

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

На правах рукописи

ЯТИМОВ ПАРВИЗ МАДАМИНОВИЧ

ХЛОРНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ
БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД ТАДЖИКИСТАН

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 РТ д.х.н., профессор

У.М.Мирсаидов

Душанбе – 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.	
ХАРАКТЕРИСТИКА МИНЕРАЛОВ И СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ ША ГРУППЫ	8
1.1. Характеристика борных соединений и минералов.....	8
1.2. Характеристика алюминиевых соединений и минералов.....	11
1.3. Характеристика минералов и соединений галлия.....	15
1.4. Характеристика минералов и соединений индия.....	17
1.5. Характеристика минералов и соединений таллия.....	19
1.6. Получение хлорных соединений бора.....	21
1.7. Получение хлорида алюминия из алюмосиликатных руд.....	28
1.8. Получение хлоридов галлия, индия и таллия.....	34
1.9. Переработка боросиликатных руд кислотными методами.....	35
1.10. Заключение по литературному обзору и основные задачи настоящей работы.....	40
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.	
МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.	
ХАРАКТЕРИСТИКА БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД И БОРОСИЛИКАТНОГО КОНЦЕНТРАТА АК-АРХАРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТАДЖИКИСТАНА	42
2.1. Характеристики боросиликатных руд месторождения Ак-Архар.....	42
2.2. Методика химического анализа.....	43
2.3. Дифференциально-термический и рентгенофазовый анализы.....	46
2.3.1. Рентгенофазовый анализ (РФА) боросиликатного сырья.....	48
2.4. Краткая характеристика хлора.....	51
2.5. Расчет термодинамических величин ΔH , ΔS и ΔG реакций хлорного разложения боросиликатных руд и его концентрата	53

ГЛАВА 3. ХЛОРНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ БОРОСИЛИКАТНОЙ РУДЫ И ЕГО КОНЦЕНТРАТА.....	56
3.1. Низкотемпературное хлорирование боросиликатных руд.....	56
3.2. Хлорное разложение боросиликатных руд.....	59
3.2.1. Хлорирование борного сырья месторождения Ак-Архар.....	60
3.2.2. Хлорирование предварительно обожженного боросиликатных руд в присутствии восстановителя.....	62
3.2.3. Кинетика разложения предварительно обожженного боросиликатного сырья месторождения Ак-Архар.....	67
3.2.4. Хлорирование борного концентрата.....	74
3.2.5. Кинетика хлорного разложения предварительно обожженного боросиликатного концентрата Ак-Архарского месторождения....	80
3.2.6. Разработка принципиальной технологической схемы хлорной переработки боросиликатных руд месторождения Ак-Архар.....	83
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	85
ВЫВОДЫ.....	89
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	90
ЛИТЕРАТУРА.....	91

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Развитие народного хозяйства Республики Таджикистан и его высокие темпы тесно связаны с ростом потребностей материально-сырьевых ресурсов, в частности, сырья для производства алюминия и бора. Бор широко используется в машиностроительной, авиационной и других отраслях промышленности, а также в сельском хозяйстве.

Производство чистого бора, а также борных солей из боратных руд предполагает разработку принципиально новых технологических способов, так как эффективная переработка боратных руд с большим содержанием кремнезёма щелочным и кислотным способами не эффективна.

Разработка рациональной технологии переработки высококремнистого борного сырья, предусматривающая его разложение с извлечением полезных составляющих и отделение кремнезёмистого остатка, представляется весьма важной, что и предопределило постановку данного исследования.

На предприятиях Производственного объединения «Таджикхимпром» образуются большие количества хлора. Применение хлора для получения соединений бора, алюминия и железа из боросиликатной руды позволит получить не только значительный экономический эффект, но и решит экологические проблемы региона.

Комплексное использование боратных руд позволит значительно расширить сырьевую базу республики, ликвидировать в среднеазиатском регионе имеющийся дефицит таких ценных продуктов, как коагулянты для очистки воды, бура и др. Разработка эффективных хлорных способов переработки боратных руд значительно расширит сырьевую базу для производства борных соединений.

Цель работы заключается в разработке технологии получения борных соединений из боросиликатных руд месторождений Таджикистана.

В соответствии с поставленной целью в диссертационной работе решены следующие **задачи**:

- изучены физические и химические свойства боросиликатных руд;
- с помощью РФА, ДТА и химического анализа исследованы исходные вещества, полупродукты и конечные продукты;
- определены наиболее рациональные параметры низкотемпературного хлорного разложения;
- исследовано хлорное разложение данбурита и данбуритового концентрата;
- изучена кинетика процессов хлорного разложения;
- разработаны принципиальные технологические схемы переработки борного сырья и его концентрата методом хлорирования;
- дана сравнительная оценка кислотного и хлорного разложения борного сырья.

Научная новизна. Разработаны новые способы технологии переработки боросиликатных руд и их концентратов хлорным методом разложения. Исследована кинетика хлорирования борной руды и её концентрата. Используя полученные кинетические данные, установлен механизм протекания процесса хлорирования и разработана принципиальная технологическая схема переработки боросиликатных руд.

Практическая значимость работы:

- разработан хлорный способ переработки боросиликатных руд с получением хлоридов бора, железа и алюминия;
- разработана принципиальная технологическая схема переработки боросиликатного сырья хлорным способом.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования хлорного разложения боросиликатных руд Ак-Архарского месторождения Таджикистана;
- результаты хлорного разложения боросиликатного концентрата;

- кинетика извлечения B_2O_3 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 из состава боросиликатных руд;
- результаты исследования физико-химических свойств сырья и продуктов его разложения химическим, рентгенофазовым, дифференциально-термическим методами;
- разработка принципиальной технологической схемы переработки боросиликатных руд хлорным методом.

Публикации. Результаты диссертационной работы отражены в 12 научных публикациях, из которых 5 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, а также в материалах 7 международных и республиканских конференций.

Апробация работы.

Основные результаты работы обсуждались на: республиканской научно-практической конференции «Горные, геологические, экологические аспекты развития горнорудной промышленности в XXI веке», посвященной 100-летию академика АН РТ С.М.Юсуповой (Душанбе, 2010); республиканской конференции: «Новые теоретические и прикладные исследования химии в высших учебных заведениях Республики Таджикистан» (Душанбе, 2010); семинарах «2011 год - Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана» (Душанбе, 2011); V Международной научно-практической конференции «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ» (Душанбе, 2011); республиканской научно-практической конференции, посвященной 16 сессии Верховного Совета и 2012 году - году развития энергетики (Курган-Тюбе, 2012); Международной научно-практической конференции «От кризиса к модернизации: мировой опыт и российская практика фундаментальных и прикладных научных разработок в экономике, проектном менеджменте, образовании, юриспруденции, языкознании, культурологии, экологии,

зоологии, химии, биологии, филологии, философии, медицине, психологии, политологии, социологии, градостроительстве, информатике, технике, математике, физике, истории, растениеводстве» (Санкт-Петербург, 2014); республиканская конференция «Ядерно-физические методы анализа состава биологических, геологических, химических и медицинских объектов» (Душанбе, 2014).

Вклад автора заключается в нахождении способов и решении поставленных задач, применении экспериментальных и расчётных методов для достижения намеченной цели, обработке, анализе и обобщении полученных экспериментальных и расчётных результатов работы, также их публикации. Формулировке и составлении основных положений и выводов диссертации.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трёх основных глав, заключения, выводов и списка цитированной литературы из 113 наименований, изложена на 102 страницах компьютерного набора, включает 24 рисунка и 9 таблиц.

ГЛАВА 1.

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.

ХАРАКТЕРИСТИКА МИНЕРАЛОВ И СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ ША ГРУППЫ

Своеобразие природных элементов ША группы – бора, алюминия, галлия, индия и таллия, их универсальная способность к образованию различных соединений и разнообразие типов связей, от ионных и ковалентных до металлических, ставит перед исследователями различные задачи.

Сходство аналогов элементов ША группы Периодической системы, особенно бора, алюминия и галлия, в значительной мере проявляется в их уникальной способности к образованию различных комплексов, и многие соединения этих элементов являются летучими, что даёт возможность легко выделять их из руды.

1.1. Характеристика борных соединений и минералов

Содержание бора в земной коре составляет в среднем 4 г/т. Несмотря на это, в настоящее время известно более 100 собственных минералов бора; в «чужих» минералах бор практически не встречается. Это можно объяснить, прежде всего тем, что комплексные анионы бора (а именно в виде комплексных анионов бор присутствует в большинстве минералов) не имеют достаточно распространенных аналогов. Практически во всех минералах бор взаимосвязан с кислородом, и совсем малочисленна группа фторсодержащих соединений бора. Не встречается в природе бор и в виде элементарного бора, а только в виде различных соединений. Он входит в состав многочисленных соединений и в небольших концентрациях распространён широко, чаще всего встречается в виде боратов и боросиликатов, а также входит в состав многих осадочных и изверженных пород в виде изоморфной примеси в

минералах. Бор присутствует известен в морских и нефтяных и водах (в морской воде его количество равно в среднем 4,6 мг/л), в водах горячих источников, грязевых вулканов и соляных озёр.

Основными минеральными формами бора являются:

- боросиликаты: датолит $CaBSiO_4OH$, данбурит $CaB_2Si_2O_8$.
- бораты: бура - $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, ашарит - $MgBO_2(OH)$, гидроборацит - $(Ca, Mg)B_6O_{11} \cdot 6H_2O$, иниоит - $Ca_2B_6O_{11} \cdot 13H_2O$, калиборит - $KMg_2B_{11}O_{19} \cdot 9H_2O$.



Рисунок 1.1. Образец борного сырья Ак-Архарского месторождения Республики Таджикистан.

Также различают различные типы типов месторождений бора:

- месторождения боратов в магнезиальных скарнах:
 - людвигито-магнетитовые и людвигитовые руды;
 - в кальцифирах и доломитовых мраморах котоитовые руды;
 - ашарито-магнетитовые и ашаритовые руды.
- боросиликатные месторождения в известковых скарнах (данбуритовые и датолитовые руды);
- боросиликатные месторождения в гидротермальных жилах (турмалиновые концентрации), вторичных кварцитах и грейзенах;
- вулканогенно-осадочные:
 - борные руды, отложенные из продуктов жизнедеятельности вулканов;
 - вторично переотложенные в озёрных осадках боратовые руды;

- погребённые боратовые руды в осадочных отложениях.
- галогенно-осадочные месторождения:
- боратные месторождения в осадках галогенных пород;
 - боратные месторождения в гипсовых шляпах над соляными куполами.

Крупнейшим месторождением боратных руд в России считается месторождение бора в Дальнегорске (Приморье). Данное месторождение относится к боросиликатному типу. По размеру оно не большое, компактное, однако в этом месторождении находится не менее 3% всех мировых запасов бора. На горно-химическом предприятии, действующем при Дальнегорском месторождении, выпускается различная борсодержащая продукция, удовлетворяющая потребности отечественной промышленности. Кроме того, 75% продукции Дальнегорского месторождения идёт на экспорт в Китай, Японию и Корею [1, 2].

В Республике Таджикистан находится крупное месторождение боратных руд - месторождение Ак-Архар, которое расположено на Памире на высоте 4400 м над уровнем моря. Ак-Архарское месторождение относится также к боросиликатному типу. В составе месторождения имеется большое количество данбурита. Содержание B_2O_3 колеблется от 7 до 11% [5, 6].

Известно 14 изотопов бора, из них только два - ^{10}B и ^{11}B стабильны и входят в состав природного бора с концентрациями 19 и 81 ат.% соответственно. Все остальные изотопы бора нестабильны, из них самым долгоживущим является 8B с периодом полураспада 0,77 с [3].

Бор в составе борной кислоты (H_3BO_3) нашёл широкое применение в атомной энергетике в качестве поглотителя нейтронов в ядерных реакторах типа ВВЭР (PWR) на «тепловых» («медленных») нейтронах. Благодаря возможности растворяться в воде, а также своим нейтронно-физическим характеристикам, применение борной кислоты даёт возможность плавному (не ступенчатому) регулированию мощности ядерного реактора путем

изменения концентрации борной кислоты в теплоносителе - так называемое «борное регулирование».

Бороводороды (ряд производных бора) являются чрезвычайно эффективными составляющими ракетного топлива (тетраборан, пентаборан, диборан - B_2H_6 и др.), а у некоторых борных полимерных соединений с углеродом и водородом выявлена чрезвычайная стойкость к высоким температурам и химическим воздействиям (как широко известный пластик Карборан-22) [7].

Бор широко применяется в сельском хозяйстве, он является важным микроэлементом, который необходим растениям для нормальной жизнедеятельности. Развитие растений при недостатке бора значительно замедляется или останавливается совсем, возможно возникновение различных болезней у культурных растений. Недостаток бора в почве вызывает нарушения в тканях растений энергетических и окислительных процессов, снижение и нарушение биосинтеза различных необходимых веществ. В сельском хозяйстве при дефиците бора в почве широко применяют борные микроудобрения (бура, борная кислота и другие), предотвращающие ряд заболеваний растений, способствующие повышению урожайности растений, улучшающие качество сельскохозяйственной продукции. Одно из редких заболеваний человека - дистрофия роговицы глаза, связано с геном, отвечающим за кодирование белка--транспортера, предположительно регулирующего концентрацию бора внутри клеток организма человека [4].

1.2. Характеристика алюминиевых соединений и минералов

В составе земной коры Земли по распространенности алюминий занимает первое место среди металлов и третье место среди других химических элементов, уступая только кремнию и кислороду. Концентрация

алюминия в земной коре, по данным различных исследователей, составляет от 7,45 до 8,14%.

Алюминий в природе почти не встречается в чистом виде, а в основном исключительно в виде соединений, что связано с его высокой химической активностью. Основными минералами, в составе которых встречается алюминий, являются: [2, 5, 35]:

- бокситы - $Al_2O_3 \cdot H_2O$ (с примесями SiO_2 , Fe_2O_3 , $CaCO_3$);
- нефелины - $KNa_3[AlSiO_4]_4$;
- алуниты - $(Na, K)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$;
- глинозёмы (смеси каолинов с песком SiO_2 , известняком $CaCO_3$, магнезитом $MgCO_3$);
- корунд (сапфир, рубин, наждак) - Al_2O_3 ;
- полевые шпаты - $(K, Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, $Ca[Al_2Si_2O_8]$;
- каолинит - $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$;
- берилл (изумруд, аквамарин) - $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$;
- хризоберилл (александрит) - $BeAl_2O_4$.

Однако иногда в отдельных специфических условиях сверхвысоких температур и высоких давлений (жерла вулканов) найдены ничтожные количества самородного металлического алюминия.

Алюминий в природных водах встречается в виде слаботоксичных химических соединений, например таких, как фторид алюминия. Здесь большое влияние оказывает кислотность водной среды, именно от нее зависит, в виде катионов или анионов присутствует алюминий. Вид катиона или аниона зависит, в первую очередь, от кислотности водной среды. Исследованиями установлено, что в водоёмах Российской Федерации концентрации алюминия колеблются от 0,001 до 10 мг/л. В морской воде в среднем концентрация алюминия составляет около 0,01 мг/л.

Алюминий природный практически полностью состоит из единственного стабильного изотопа ^{27}Al с незначительными следами ^{26}Al , являющимся наиболее долгоживущим радиоактивным изотопом с периодом полураспада 720 тысяч лет, который образуется в атмосфере Земли при расщеплении протонами космических лучей с высокими энергиями ядер аргона ^{40}Ar [2, 21, 22].

В 1885 г. В Германии в городе Гмелингеме был построен завод по получению алюминия, который работал по технологической схеме, разработанной Николаем Бекетовым. Одновременно с технологией получения алюминия Н.Бекетовым была разработана технология получения Девиля. Две этих технологии имели много общего, однако технология Бекетова была проще в технологическом цикле и заключалась во взаимодействии между магнием и криолитом (Na_3AlF_6). В течение пяти лет на данном заводе в г.Глемингеме было получено порядка 58 тонн алюминия - более четверти всего мирового производства алюминия, полученного химическим путем в период с 1855 по 1890 годы.

Начало современному способу получения алюминия положил метод, разработанный почти одновременно исследователем США Чарльзом Холлом и металлургом Франции Полем Эру (1886 г.). По данной методике алюминий был получен электролизом глинозема, который предварительно растворяли в расплавленном криолите. В дальнейшем с развитием электротехники производство алюминия намного усовершенствовалось. Русские учёные Е.И.Жуковский, Д.А.Пеняков, А.А.Яковкин К.И.Байер, А.Н.Кузнецов, и др. внесли весомый вклад в развитие и усовершенствование производства глинозема.

В России в 1932 г. был построен первый алюминиевый завод в городе Волхов. В СССР в 30-40-х годах 20 века металлургическая промышленность производила порядка 47,7 тыс. тонн алюминия в год, около двух тысяч тонн импортировалось.

Мировое производство алюминия резко возросло в время Второй мировой войны, которая стимулировала данное производство. Общемировое производство алюминия в 1939 г., без учёта СССР, возросло до 620 тысяч тонн, однако уже в 1943 году производство алюминия уже составляло около 1,9 млн. тонн.

В 1956 году мировое производство алюминия достигло 3,4 млн. тонн первичного алюминия, в 1965 г. - 5,4 млн. т, в 1980 г. - 16,1 млн. т, в 1990 г. - 18 млн. т.

В 2007 году в на заводах различных стран мира производилось уже 38 млн. тонн первичного алюминия, а в 2008 году это количество выросло еще на два миллиона тонн. Главенствующее место по производству алюминия в мире занимают Китай, Россия, Канада, США. Таджикистан, как производитель алюминия, занимает 16 место в мире.

Исследованные мировые запасы бокситов огромны, они полностью смогут перекрыть потребности в алюминии различных отраслей народного хозяйства. Существующие заводские мощности различных стран могут производить в год до 44,3 млн. тонн первичного алюминия. Однако в дальнейшем потребность в алюминии может сократиться ввиду переориентирования производств на другие материалы с более усовершенствованными свойствами, например, композитные материалы.

Алюминий входит в состав многих сплавов, как основной и второстепенный элемент. Например, в алюминиевых бронзах основные компоненты – алюминий и медь. Алюминий часто используется в качестве добавки в магниевых сплавах. Сплав алюминия фехраль (*Fe, Cr, Al*) используется для изготовления спиралей в электронагревательных приборах, наряду с другими сплавами [2, 35].

Соединения алюминия используются в производстве твёрдых ракетных топлив в качестве горючего компонента, а также в двухкомпонентных ракетных топливах в качестве высокоэффективного ракетного горючего. Как

ракетное горючее, наибольший практический интерес представляют следующие соединения алюминия:

- гидрид алюминия;
- триметилалюминий;
- триэтилалюминий;
- трипропилалюминий;
- боранат алюминия;
- алюминий в виде порошка, применяемый как горючее в твердых ракетных топливах. Используется в производстве также в виде суспензий и порошка в углеводородах.

1.3. Характеристика минералов и соединений галлия

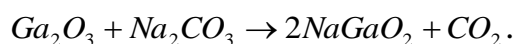
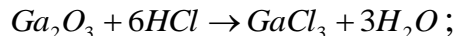
В земной коре среднее содержание галлия составляет около 19 г/т. Галлий является типичным рассеянным элементом, он обладает двойной геохимической природой. Галлий, несмотря на значительную величину кларка, не образует больших скоплений, часто в месторождениях является попутным соединением ввиду своих малых количеств. Это связано с близостью его кристаллохимических свойств с основными породообразующими элементами (*Al*, *Fe* и др.) и широким диапазоном изоморфизма с ними. Можно выделить следующие минералы с высоким содержанием галлия: нефелин (0-0,1%), гранат (0-0,003%), турмалин (0-0,01%), мусковит (0-0,01%), полевые шпаты (0-0,01%), берилл (0-0,003%), биотит (0-0,1%) и другие. В морской воде концентрация галлия ничтожно мала и составляет в среднем $3 \cdot 10^{-5}$ мг/л [2, 36].

Основными соединениями галлия являются:

- Ga_2H_6 - летучая жидкость, $t_{пл}$ - 21,4°C, $t_{кип}$ - 139°C. С гидридом таллия или лития в эфирной суспензии легко образуются соединения $TlGaH_4$ и $LiGaH_4$. В данном соединении, как и в диборане, присутствуют банановые

связи. Ga_2H_6 образуется после обработки тетраметилдигаллана триэтиламиноном;

- Ga_2O_3 - по внешнему виду представляет собой жёлтый или белый порошок с температурой плавления, равной 1795°C . В природе встречается в виде α - и β -модификаций. $\alpha - Ga_2O_3$ - тригональные бесцветные кристаллы с плотностью $6,48 \text{ г/см}^3$, в воде растворимы слабо, но хорошо растворимы в кислотах. $\beta - Ga_2O_3$ - моноклинные бесцветные кристаллы с плотностью $5,88 \text{ г/см}^3$, в воде, щелочах и кислотах слабо растворимы. Ga_2O_3 получают или прокаливанием сульфата или нитрата галлия, а также нагреванием металлического галлия в атмосфере кислорода или на воздухе при температуре 260°C . Основные термодинамические характеристики Ga_2O_3 : $\Delta H_{298(\text{обр})}^0$ - $1089,10 \text{ кДж/моль}$; $\Delta G_{298(\text{обр})}^0$ - $998,24 \text{ кДж/моль}$; S_{298}^0 - $84,98 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$. Ga_2O_3 проявляет амфотерные свойства, хотя основные свойства усилены по сравнению с алюминием:



- $Ga(OH)_3$ - образуется при обработке растворов солей трёхвалентного галлия карбонатами и гидроксидами щелочных металлов ($\text{pH}=9,7$), представляет собой желеобразный осадок. Хорошо растворим в концентрированном растворе карбоната аммония и концентрированном аммиаке, осаждается при кипячении. Гидроксид галлия можно перевести в $GaOOH$ нагреванием, затем в $Ga_2O_3 \cdot H_2O$, и, наконец, в Ga_2O_3 . Можно получить гидролизом солей трёхвалентного галлия.

- GaF_3 - белый порошок. $t_{\text{пл}} > 950^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}}$ равна 1000°C , плотность фторида галлия - $4,47 \text{ г/см}^3$. В воде GaF_3 малорастворим. Встречается в форме кристаллогидрата $GaF_3 \cdot 3H_2O$. Получают нагреванием в атмосфере фтора оксида галлия.

- $GaCl_3$ - хлорид галлия, представляет собой гигроскопичные бесцветные кристаллы, которые начинают плавиться уже при температуре $78^\circ C$, температура кипения $GaCl_3$ равна $215^\circ C$, плотность - $2,47 \text{ г/см}^3$. Хлорид галлия в воде хорошо растворим. В водных растворах подвержен процессу гидролиза. Применяется в качестве катализатора в органических синтезах. Безводный $GaCl_3$, подобно $AlCl_3$, дымит на влажном воздухе.

Галлий является превосходным смазочным материалом. На основе скандия и галлия, никеля и галлия созданы металлические клеи, нашедшее широкое применение в практическом плане.

Металлический галлий широко применяется для измерения высоких температур – им вместо ртути заполняют кварцевые термометры, поскольку галлий по сравнению с ртутью имеет значительно более высокую температуру кипения.

Оксид галлия присутствует в составе многих стратегически важных лазерных материалов группы гранатов – ИСГГ, ИАГ, ГСГГ и др. [2, 56, 57].

1.4. Характеристика минералов и соединений индия

Согласно электронной структуре атома индия, его можно отнести к халькофильным элементам (в электронной оболочке атома в предпоследнем слое находятся 18 электронов). Индий входит в состав малого количества минералов. В настоящее время известны менее 10 индиевых минералов: самородный индий, индит - $FeIn_2S_4$, кадмоиндит - $CdIn_2S_4$, джалиндит - $In(OH)_3$, сакуранит - $(CuZnFe)_3InS_4$, патрукит - $(Cu, Fe, Zn)_2(Sn, In)S_4$ и др. В природных условиях индий чаще всего представлен в раннем высокожелезистом сфалерите в виде изоморфной примеси, однако его содержание крайне мало и достигает всего десятых долей процента. В нескольких разновидностях минералов станнина и халькопирита содержание индия равно сотым-десятым процента, а в минералах пирротине и

касситерите индий содержится в тысячных долях процента. В минералах вольфрамите, арсенопирите, пирите и некоторых других концентрация индия составляет несколько грамм на тонну руды. Для промышленной переработки руд с получением индия важными являются минералы, которые содержат не менее 0,1% индия, это минерал сфалерит и некоторые другие минералы индия. Индий не образует самостоятельных месторождений, а добывается попутным методом из индийсодержащих руд месторождений других металлов. В рудах касситеритово-сульфидных месторождений различных типов и касситеритоносных скарнов отмечается более высокое содержание индия. В земной коре (кларке) содержание индия равно в среднем 0,25 г/тонну, в морской воде содержится примерно 0,018 мг/л индия [2, 56-58].

Китай является главным производителем индия (в 2012 году было добыто 390 тонн индия), он также производится Южной Кореей, Японией и Канадой (примерно по 70 тонн в год).

Индий может быть использован в атомной энергетике для управления работой атомного реактора, так как он имеет широкое сечение захвата тепловых нейтронов. Чаще всего используют соединения индия в комбинации с различными химическими элементами, обладающими способностью хорошо захватывать нейтроны. Например, оксид индия применяется в атомной технике, входит в состав стекла, которое используется для поглощения тепловых нейтронов. Наиболее широко используется следующий состав данного стекла: оксид индия (12%), оксид бора (33%) и оксид кадмия (55%).

Один из изотопов индия - ^{115}In предложен для детектирования низкоэнергетических электронных нейтрино: $^{115}\text{In} + \nu_e \rightarrow ^{115}\text{Sn} + e^- + 2\gamma$.

В природе индий представлен двумя изотопами – стабильным индием ^{113}In (с изотопной распространённостью 4,29%) и бета-радиоактивным ^{115}In (95,71%; период полураспада составляет $4,41 \cdot 10^{14}$ лет) [2, 56-58].

1.5. Характеристика минералов и соединений таллия

Таллий является рассеянным элементом. Содержится в колчеданах железа, цинка и меди, а также в калийных слюдах и солях. Таллий является тяжёлым металлом. Известно лишь семь минералов таллия (круксит $(Cu, Tl, Ag)_2Se$, лорандит $TlAsS_2$, врбаит $Tl_4Hg_3Sb_2As_8S_2O$, гутчинсонит $(Pb, Tl)S \cdot Ag_2S \cdot 5As_2S_5$, авиценнит Tl_2O_3), минералы таллия являются крайне редкими. В основном таллий в минералах представлен в соединениях с дисульфидами и сульфидами железа. В пирите из 100 проанализированных образцов он был установлен в 25% образцов. В дисульфидах железа содержание таллия часто составляет около 0,1-0,2%, редко встречается 0,5%. В минерале галените количество таллия колеблется от 0,003 до 0,1% и редко превышает это содержание. В известняках и низкотемпературных свинцово-цинковых месторождениях отмечены более высокие концентрации таллия в галенитах и дисульфидах. В некоторых сульфосолях отмечается содержание таллия, равное 0,4-0,5%. Во многих других сульфидах, например в халькопиритах и сфалеритах некоторых месторождений меди и колчедана встречаются небольшие количества таллия. В этих месторождениях он встречается в количестве от 25 до 50 г/тонну. В месторождениях таллий чаще всего встречается с химическими элементами Cs , K , Rb , , а также с Bi , Ag , Pb и Cu . В биосфере таллий мигрирует легко. Он сорбируется из природных вод глинами, углями, гидроксидами марганца, однако при испарении воды из озер он накапливается в самих чашах озер (например, в озере Сиваш концентрация таллия достигает до $5 \cdot 10^{-8}$ г/л). Таллий содержится в полевых шпатах, слюде и других калиевых минералах, а также в сульфидных рудах: киновари, маркезите (до 0,5%), сфалерите, галените. В качестве примесей встречается в природных оксидах железа и марганца.

В природе таллий представлен в виде двух стабильных изотопов: ^{203}Tl (содержание по массе 29,5%) и ^{205}Tl (70,5%). Другие радиоактивные изотопы таллия встречаются в природе в ничтожных количествах: ^{201}Tl , ^{204}Tl ($T_{1/2} =$

3,56 года), ^{206}Tl ($T_{1/2} = 4,19$ мин), ^{207}Tl ($T_{1/2} = 4,78$ мин), ^{208}Tl ($T_{1/2} = 3,1$ мин) и ^{210}Tl ($T_{1/2} = 1,32$ мин), они являются промежуточными членами рядов распада нептуния, урана и тория [2, 56-58].

В промышленности технически чистый таллий получают очисткой от других элементов, содержащихся в колошниковой пыли (*Se, In, As, Ni, Ge, Zn, Cd, Pb, Te*), с последующим растворением в подогретой разбавленной минеральной кислоте. Из полученных растворов осаждают нерастворимый сульфата свинца, затем добавляют определенное количество соляной кислоты для осаждения хлорида таллия (*TlCl*). Следующей стадией получения таллия является дальнейшая его очистка путём электролиза сульфата таллия в серной кислоте (разбавленной) с использованием платиновой проволоки. Затем следует стадия плавления выделившегося таллия в атмосфере водорода при температуре 350-400°C.

Среди всех известных сплавов и металлов амальгама таллия имеет наименьшую температуру плавления, равную -61°C . Это свойство амальгамы таллия нашло широкое использование, ее применяют в качестве теплоносителя и для заполнения низкотемпературных термометров. Нуклид ^{201}Tl используется для кардиологических исследований в медицине. Также таллий используют для регистрации ионизирующих излучений в качестве сцинтиллятора, он вводится в кристаллы иодида натрия в качестве активатора. В оптической технике применяются йодид и бромид таллия в качестве материалов линз. Кроме того оксисульфид таллия (таллофид) применялся в приборах ночного видения в качестве чувствительного элемента в годы Великой Отечественной войны.

В осветительных металлогалогеновых лампах используют иодид таллия.

В минералогии для определения свойств минералов используется раствор Клеричи, который состоит из малоната таллия ($\text{CH}_2(\text{COOTl})_2$) и формиата таллия (*HCOOTl*). В органическом синтезе используют

трёхвалентный таллий, который является главным компонентом некоторых относительно сильных окислительных реагентов:

- трис(трифторацетат) таллия или трифторацетат таллия (III) или ТТФА ($Tl(Otfac)_3$);
- тринитрат таллия, ТТН ($Tl(NO_3)_3$);
- триацетат таллия, ТТА ($Tl(OAc)_3$).

1.6. Получение хлорных соединений бора

Хлористый бор в больших количествах удобнее всего получать хлорированием смеси борного ангидрида (или буры) с углеродом [8].

Меньшие количества хлористого бора получают:

- 1) хлорированием аморфного бора [9] или боридов металлов [10];
- 2) при реакции между борным ангидридом и пятихлористым фосфором в запаянной трубке [11].

Более удобный лабораторный метод получения хлористого бора основан на реакции фтористого бора с хлористым алюминием [12]. Для получения бромистого бора соответственно применяют бромистый алюминий. Эта реакция рекомендуется, как наиболее простая и надёжная по сравнению со всеми другими методами. Вместо фторида бора в каждом из этих синтезов может применяться борофторид калий [13, 14].

В патенте [15] описана технология получения трёххлористого бора, включающая хлорирование карбида бора газообразным хлором в псевдосжиженном слое в присутствии углеродсодержащего восстановителя. Хлорирование ведут при уменьшающемся числе псевдосжижения по высоте псевдосжиженного слоя от 2,8-2,0 на нижней границе псевдосжиженного слоя, до 1,5-1,0 – на верхней границе. Карбид бора подают с верха реактора противотоком хлору. Технический результат заключается в получении высококачественного трёххлористого бора, в значительном снижении

себестоимости целевого продукта и реализации в промышленных условиях простой и экономически эффективной технологии.

Возможно, получение BCl_3 хлорированием сплавов бора, например, ферробората (при 500°C), сплава бора с танталом при 800°C , а также хлорированием сульфата бора или борида кальция [16, 17].

Действием хлористого водорода на борид титана выше 500°C получают смесь хлоридов бора и титана. Выделение BCl_3 из этой смеси не представляет трудности.

Трихлорид бора может быть получен реакцией бора с хлоридами других элементов: при взаимодействии $GeCl_4$ с бором до 700°C образуется BCl_3 и $GeCl_2$, а при $750-1100^\circ\text{C}$ - BCl_3 и $GeCl$.

Большинство методов основано на хлорировании борного ангидрида, безводной буры или борсодержащих руд в присутствии восстановителя. Хлорид бора можно получить также действием на кислородсодержащие соединения бора пентахлоридом фосфора при 150°C , хлоридом алюминия при 350°C , тетрахлоридом кремния при 700°C , тионилхлоридом при 300°C .

Известны обменные реакции, приводящие к образованию трихлорида бора, например, между BF_3 и $AlCl_3$, KBF_4 и $AlCl_3$, BBr_3 и $AsCl_3$ [18, 19].

Для препаративного получения BCl_3 в общих руководствах рекомендуется реакция между хлоридом алюминия и фторидом бора. Безводный $AlCl_3$, помещенный в круглодонную колбу, нагревают в пламени горелки и пропускают через него газообразный BF_3 (в четырёхкратном избытке). Продукты реакции проходят через расширительный сосуд, предназначенный для сублимации уносимых газов $AlCl_3$. Трихлорид бора конденсируют в U-образной трубке, помещенной в смесь сухого льда и ацетона (выход – около 80%) [16].

Значительно меньший выход (около 13%) достигается хлорированием аморфного бора при температуре не выше 450°C . В конденсате обычно содержится растворенный хлор, от которого освобождаются, пропуская

конденсат над медными стружками или встряхивая его с ртутью. Предпочтительнее получать BCl_3 из борного ангидрида [18, 19].

Смесь B_2O_3 из мелкоизмельченного угля (в массовом соотношении 2:1) помещают в кварцевую трубку и хлорируют при 800-900°C. Для предотвращения уноса угля и лучшего контакта реагентов можно приготовить брикеты в специальной матрице под давлением. В качестве связующего при формировании брикетов добавляют глюкозу или каменноугольный пек (10% от массы шихты). Перед хлорированием брикеты прокаливают при 600-700°C (выход 90%) [19].

Если источника хлора нет, используют реакцию между B_2O_3 и $SiCl_4$ или $TiCl_4$. В вертикальную, запаянную снизу кварцевую трубку помещают оба реагента. Снизу трубку нагревают (до 800°C), в верхней части устанавливают обратный холодильник для возвращения непрореагировавшего $SiCl_4$ ($TiCl_4$). Рекомендуется примерно двукратный избыток B_2O_3 для полноты реакции [19].

Заслуживают внимания способы избирательного извлечения BCl_3 из парогазовой смеси (BCl_3 , CO , CO_2 , $CoCl_2$, HCl) с помощью органических растворителей - трихлорбензола, дифенила, алифатических углеводородов. Из органического раствора, содержащего до 15 мас% BCl_3 отгоняют при низком давлении чистый трихлорид бора.

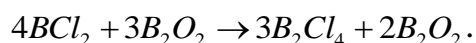
Возможно также улавливание BCl_3 из парогазовой смеси с помощью расплавленных хлоридов металлов, образующих с BCl_3 комплексные соединения. Полученные комплексные соединения затем нагревают до разложения и выделения хлорида бора [13, 16].

Дибортетрахлорид B_2Cl_4 - был впервые получен в 1925 г. пропусканием паров BCl_3 в электрической дуге между цинковым анодом и алюминиевым катодом.

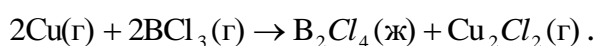
В последствии способы синтеза B_2Cl_4 в электрическом разряде значительно видоизменились. Пары BCl_3 пропускают через разряд переменного или постоянного тока над ртутными электродами при низком давлении. Полученные пары B_2Cl_4 , не прореагировавших BCl_3 и Cl_2 собирают в ловушке при низкой температуре ($-111,9^\circ C$). Хлор при этой температуре отгоняют, а затем фракционной разгонкой при $-78,5^\circ C$ выделяют чистый B_2Cl_4 .

Выход дибортетрахлорида во всех синтезах с использованием электрического разряда очень низкий и составляет примерно 0,08 г в 1 ч в одной ячейке. Экспериментаторам удалось повысить выход всего до 0,1 г в час.

Интенсивнее идёт синтез дибортетрахлорида при взаимодействии BCl_3 и монооксида бора при $250^\circ C$:



Описан синтез B_2Cl_4 при взаимодействии паров меди и BCl_3 из охлаждённой жидким азотом поверхности (оптимальное соотношение $BCl_3 : Cu$ равно 9:1):



Запатентованы способы получения дибортетрахлорида в электрическом разряде действием BCl_3 на монооксид бора.

В настоящее время BCl_3 в основном получают в промышленном масштабе нагреванием безводной буры с углями при $400-700^\circ C$ в токе хлора [13, 16, 17].

Препаративным методом получения BCl_3 является также хлорирование B_2O_3 в расплаве хлоридов при $400-600^\circ C$.

Развитию промышленных способов получения трихлорида бора способствовало применение соединений бора для производства высокоэнергетических реактивных топлив.

Следует отметить, что при хлорировании борного ангидрида в промышленных условиях возникают серьёзные трудности. Как указывалось выше, реакция B_2O_3 с углеродом эндотермическая, что ограничивает возможность создания традиционных промышленных аппаратов.

В отличие от хлорирования других оксидов наблюдается заметная разница в скоростях реакций при использовании газообразного восстановителя (например, оксида углерода) или твёрдого (кокс, древесный уголь). Это можно объяснить изменением агрегатного состояния борного ангидрида при температуре хлорирования. Расплавленный B_2O_3 обладает значительной вязкостью, имеет неизмеримо меньшую удельную поверхность, чем высокодисперсный твёрдый оксид, вследствие чего ухудшаются условия контакта между газообразным оксидом углерода и борным ангидридом. Твёрдый восстановитель (размер частиц $\approx 0,1$ мм) способствует хорошему контактированию хлора и расплавленного оксида бора. Функцию центра встречи трёх компонентов принимает на себя восстановитель с высокоразвитой поверхностью.

Резко отличаются и тепловые эффекты реакций. Если процесс идёт только до образования CO , реакция эндотермична. Хлорирование в присутствии твёрдого восстановителя обуславливается в определённой мере степенью достижения равновесия реакции Будуара. Обычно при температуре хлорирования $700-800^\circ C$ соотношение $CO:CO_2$ в реакционных газах составляет 4:1. Общий тепловой эффект при этом остаётся отрицательным (около $-41,9$ кДж/моль BCl_3). Хлорирование с газообразным восстановителем (оксид углерода) сопровождается значительным выделением тепла ($+192,2$ кДж/моль BCl_3) [16, 17].

Температура начала хлорирования смеси борного ангидрида и углерода составляет $350-400^\circ C$.

На степень хлорирования B_2O_3 , кроме температуры, влияют количество восстановителя, его дисперсность, а также другие факторы (таблица 1.1).

При использовании в качестве восстановителя газообразного оксида углерода взаимодействие B_2O_3 с хлором происходит только при температуре выше 850°C [18, 19].

Возможным вариантом хлорирования борного ангидрида является реакция в расплаве солей. В этом случае значительно легче осуществить подвод тепла, что особенно важно при использовании твёрдого восстановителя.

Обнаружено полное расслоение расплавленных хлоридов щелочных металлов с борным ангидридом. Поэтому предпочтительнее применять смесь хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов. В таблице 1.2 приведены результаты хлорирования B_2O_3 в эквимольной смеси $CaCl_2 - NaCl$ при 800°C .

Таблица 1.1

Хлорирование борного ангидрида в присутствии твёрдого восстановителя

Температура, $^\circ\text{C}$	B_2O_3 , г	Древесный уголь, % от теоретического	Продолжительность хлорирования, мин	Хлор		Степень извлечения B_2O_3 , %
				мл/мин	% от теоретического	
500	0,5	200	30	84	125	66
600	0,5	200	30	84	125	93
700	0,5	200	30	84	125	99
500	0,5	200	30	69	100	42
600	0,5	200	30	69	100	95
700	0,5	200	30	69	100	99
600	0,5	200	15	168	125	90
600	0,5	100	30	84	125	54
600	0,5	50	30	84	125	27

Таблица 1.2

Хлорирование борного ангидрида в эквимольной смеси $CaCl_2 - NaCl$ *

B_2O_3 , г	Плав, г	Древесный уголь, % от теоретического	Продолжительность хлорирования, ч	Степень извлечения B_2O_3 , г
4,6	120	125	3	95,4
4,6	120	125	3	87,6
9,2	120	125	6	89,0

* По экспериментальным данным А.А. Фурмана. И В.В. Грановской (1956 г.).

Исследованиями, проведёнными в тройной смеси (49,3% $CaCl_2$, 28,9% $BaCl_2$ и 21,8% $NaCl$) установлено, что увеличение содержания B_2O_3 в плаве оказывает влияние на выход BCl_3 при концентрациях до 5%, а затем процесс стабилизируется. Однако значительное повышение концентрации B_2O_3 (например, до 10%) приводит к резкому увеличению вязкости суспензии.

На хлорирование в расплавленной среде не влияет тип восстановителя. Так, не обнаруживается преимущество древесного угля по сравнению с коксом или графитом (при одинаковой степени помола).

В случае использования борсодержащих руд значительно меняются условия процесса по сравнению с хлорированием борного ангидрида. Все содержащиеся в руде примесные оксиды хлорируются [16, 18, 19].

Как видно из приведенных литературных источников, минеральное сырьё, содержащее B_2O_3 (данбурит, датолит и др.), практически не подвергается хлорированию.

Трёххлорид бора является стержневым веществом для синтеза многих новых химических соединений. Ниже схематически приводим некоторые реакции с участием BCl_3 (рисунок 1.2).

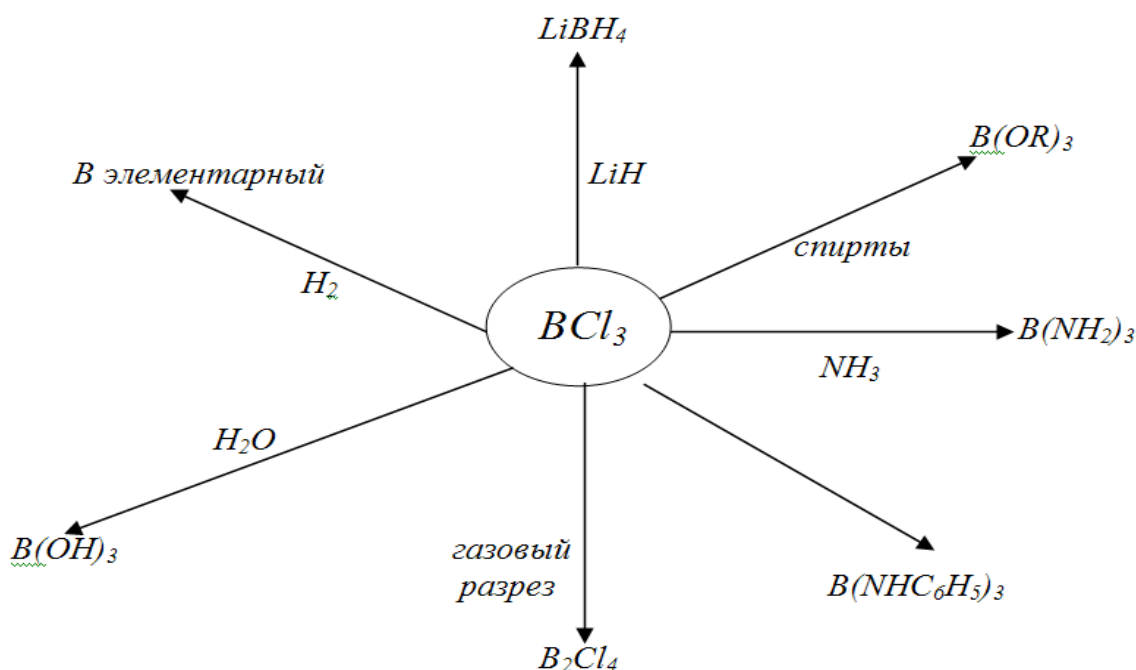


Рисунок 1.2. Реакции с участием BCl_3 .

1.7. Получение хлорида алюминия из алюмосиликатных руд

В работах [6-19] подробно описано получение безводных хлоридов металлов.

В [16] описан ряд способов хлорирования алюминия в кипящем слое, который создается инертным газом, а затем приводится технологический процесс получения $AlCl_3$.

Для алюмосиликатных руд скорость хлорирования SiO_2 и Al_2O_3 выше скорости хлорирования индивидуальных оксидов [19]. В работах [20, 21] описано опытное хлорирование глинозема и кремнезема при 550-800 °С.

Процесс хлорирования различных алюмосодержащих руд приведен в работах [22-30]. Хлорирование бокситов в кипящем слое описано в работах [22, 23]. Установлено, что при хлорировании бокситов в кипящем слое хлорируются в основном все оксиды, которые имеются в составе боксита.

Возможность селективного хлорирования оксида алюминия в кипящем слое при температуре 900 °С показана в работе [24]. В [25] изучено хлорирование в фильтрующем слое.

Получение $AlCl_3$ из углистой породы Экибастуза изучено в работах [26-28].

Получение хлорида алюминия из каолиновых глин изучено в [30]. В авторском свидетельстве СССР [31] предлагается способ очистки глиноземсодержащего сырья от железа путем термообработки при 400-500 °С в присутствии хлора.

Предлагается способ очистки алюминиевых руд от железа путем восстановительно-сульфидированного обжига, хлорирования и возгонки хлорного железа [32].

Как известно, для выбора оптимальных параметров протекания химических реакций в процессах получения необходимых полезных продуктов необходимо нахождение термодинамических характеристик протекания процесса. Поэтому в работах [33, 34] рассматриваются вопросы термодинамического анализа процессов, протекающих при хлорном способе переработки алюмосиликатных руд.

У.М.Мирсаидовым, Х.С.Сафиевым и сотр. [35-38] изучены процессы хлорирования оксидов, составляющих нефелиновые сиениты месторождения Турпи Республики Таджикистан и определены термодинамические параметры протекания процесса хлорирования основных минералов, входящих в состав нефелиновых сиенитов.

Исходя из значений энергии Гиббса, авторы [35-38] предположили, что более энергично должны хлорироваться в присутствии угля полевые шпаты и гематит. При использовании в качестве восстановителя оксида углерода хлорирование минералов термодинамически невозможно. Проведённые исследования позволили прогнозировать возможность проведения селективного хлорирования нефелиновых сиенитов месторождения Турпи. При хлорировании нефелиновых сиенитов в присутствии угля достигается достаточно высокая степень извлечения алюминия и железа [38]. В процессе хлорирования в хлориды переходят и другие оксиды: натрия, кальция, калия и кремния.

Разработан двухстадийный способ хлорирования нефелиновых сиенитов в присутствии метана [39]. На первой стадии проводится обезвоживание, затем на второй стадии проводится хлорирование алюминия.

В работах [40, 41] изучен процесс хлорирования нефелиновых сиенитов различными хлорирующими агентами в присутствии восстановителя.

Хлорирование газообразным хлором нефелиновых сиенитов Турпи в присутствии угля изучено в [39-41]. Установлены наиболее рациональные условия процесса хлорирования нефелиновых сиенитов. Определено, что при температуре 800-850 °С, длительности процесса 1,5-2 ч и соотношении нефелина и угля 1:1. достигается максимальное извлечение оксида алюминия (98,8%). Быстрее и легче хлорируются оксиды железа, калия и натрия. Изучено влияние температуры, дозировки угля, крупности частиц и продолжительности на процесс хлорирования и определены зависимости степени хлорирования оксидов нефелиновых сиенитов от указанных параметров процесса [35, 40, 41].

Ряд работ сотрудников Института химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан посвящен хлорированию в присутствии природного газа, стеблей хлопчатника и смеси хлора с хлоридом серы [42-45].

Из результатов проведенных опытов следует, что полная вскрываемость нефелинового сиенита месторождения Турпи при хлорировании в присутствии природного газа в качестве восстановителя достигается при следующих условиях углероживания: температура - 850 °С, расход газа – 120 мл/мин и длительность – 2 часа.

Разработан двухстадийный способ хлорирования нефелиновых сиенитов в присутствии природного газа [39, 42]. Сущность способа заключается в том, что на первой стадии нефелиновое сырье подвергается обработке природным газом при 600-850 °С до получения на поверхности сырья углерода в количестве 0,1-1,0% от общей массы сырья.

Науглероженное сырьё подвергают очистке от железа обработкой газообразным хлором при 400-850 °С. На второй стадии обезжелезненное сырьё повторно обрабатывают природным газом до содержания на поверхности сырья углерода в количестве 1,5-50,0 мас% с последующей обработкой газообразным хлором при 400-850 °С с получением смеси хлоридов алюминия, калия, натрия и кальция. Полученная смесь хлоридов используется в качестве электролита для получения алюминия.

В работах [35, 41, 43] изучен процесс хлорирования нефелиновых сиенитов в присутствии стеблей хлопчатника. Изучено влияние различных факторов на разложение нефелиновых сиенитов хлором в присутствии стеблей хлопчатника и определены оптимальные условия проведения процесса.

Х.С.Сафиев и сотр. [41, 46, 47] изучили хлорирование отдельных минералов, которые входят в состав сырья. Найдены степени хлорирования минералов: канкринита, микроклина, альбита, амфибола и биотита от температуры.

Процесс хлорирования полевых шпатов, состоящих из смеси минералов альбита и микроклина, начинается при более высоких температурах – 700-850 °С. При 950 °С степень извлечения составляет (в %): Na_2O – 80-83, K_2O – 60-63, Al_2O_3 – 78-80. Полевые шпаты в отличие от других минералов, входящих в состав нефелиновых сиенитов, являются трудно вскрываемыми минералами, так как имеют более жесткую кристаллическую структуру.

Амфибол начинает хлорироваться при 550 °С, а при 950 °С степень извлечения оксидов составляет (в %): Na_2O – 98-99, Fe_2O_3 – 95-96, Al_2O_3 – 88-90, K_2O – 78-80. Вскрываемость минерала амфибола идет легче, чем минералов полевых шпатов, что, видимо, находится в прямой зависимости от структурных состояний компонентов, входящих в состав амфибола.

Хлорирование биотита также начинается при 550 °С, а при 950 °С степень хлорирования достигает значений (в %): Fe_2O_3 – 96-98, Al_2O_3 – 85-86, K_2O – 85-85,5.

При исследовании процесса хлорирования минералов, входящих в состав сиенита, выявлено, что минералы амфибола, биотита и нефелина вскрываются более легко по сравнению с минералами альбита и микроклина, однако при увеличении температуры обработки до 950 °С достигаются высокие значения степени извлечения компонентов [46, 47].

На степень хлорирования компонентов, входящих в состав минералов, вероятно, оказывают влияние не только фазовый состав и кристаллическая структура исходного минерала, но и физико-химические свойства образующихся хлоридов металлов.

Авторами работ [35, 40, 41] разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки нефелиновых сиенитов хлорным методом.

В работах [41, 43] разработаны два способа комплексной переработки нефелиновых сиенитов месторождения Турпи: хлорный и солянокислотный. Сущность обоих способов заключается в получении смеси хлоридов составляющих компонентов и ее разделение на отдельные продукты.

Э.Д.Маматовым и сотр. [47-52] исследовано влияние различных факторов (температуры и продолжительности процесса, размера частиц и дозировки угля) на степень разложения каолинитсодержащих руд, изучены химический и минералогический составы этих руд. В таблице 1.3 приведен химический состав исследованных руд.

В результате проведенных физико-химических исследований выявлено, что исходные каолинитсодержащие руды и сиаллиты и отличаются друг от друга, как по минералогическому, так и по химическому составу, что послужило основой изучения вскрываемости пород, содержащих каолинит месторождений Миёнаду (проба 25) и Зидды (проба 49) методом хлорирования [48-52].

Химический состав каолиновых глин (пробы 49 и 25)
и сиаллитов (проба 74)

№	Наименование месторождений	№ пробы	Содержание компонентов, мас%										
			SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	H ₂ O	п/п
1	Миёнаду	25	56,9	0,95	20,1	6,0	1,72	0,6	1,7	1,14	1,2	1,0	8,76
2	Зидды	49	53,2	0,98	23,2	3,2	0,54	0,7	2,8	1,02	0,3	2,0	12,0
3	Восточно-Зиддинское	74	39,8	1,17	30,05	13,9	0,29	0,56	0,4	0,1	0,2	1,0	12,9

В результате проведенных исследований обнаружены следующие наиболее рациональные условия процесса хлорирования сиаллитов в присутствии угля в качестве восстановителя: продолжительность процесса - 120 мин, количество восстановителя в шихте - 50%, крупность размера частиц сиаллита 0,1 мм и температура - 800°C. При этом получается смесь хлоридов железа и алюминия [50, 52].

В работах [49, 52] разработан двухстадийный хлорный метод переработки каолиновых глин и сиаллитов. На первой стадии без восстановителя удаляется $FeCl_3$, на второй стадии идёт хлорирование $AlCl_3$.

Д.Д.Расулов и др. [53-55] провели процесс хлорирования аргиллитов месторождения Зидды. Найдены оптимальные условия хлорирования и предложена принципиальная технологическая схема переработки аргиллитов.

Ниже схематически приводим некоторые реакции с участием $AlCl_3$ (рисунок 1.3).

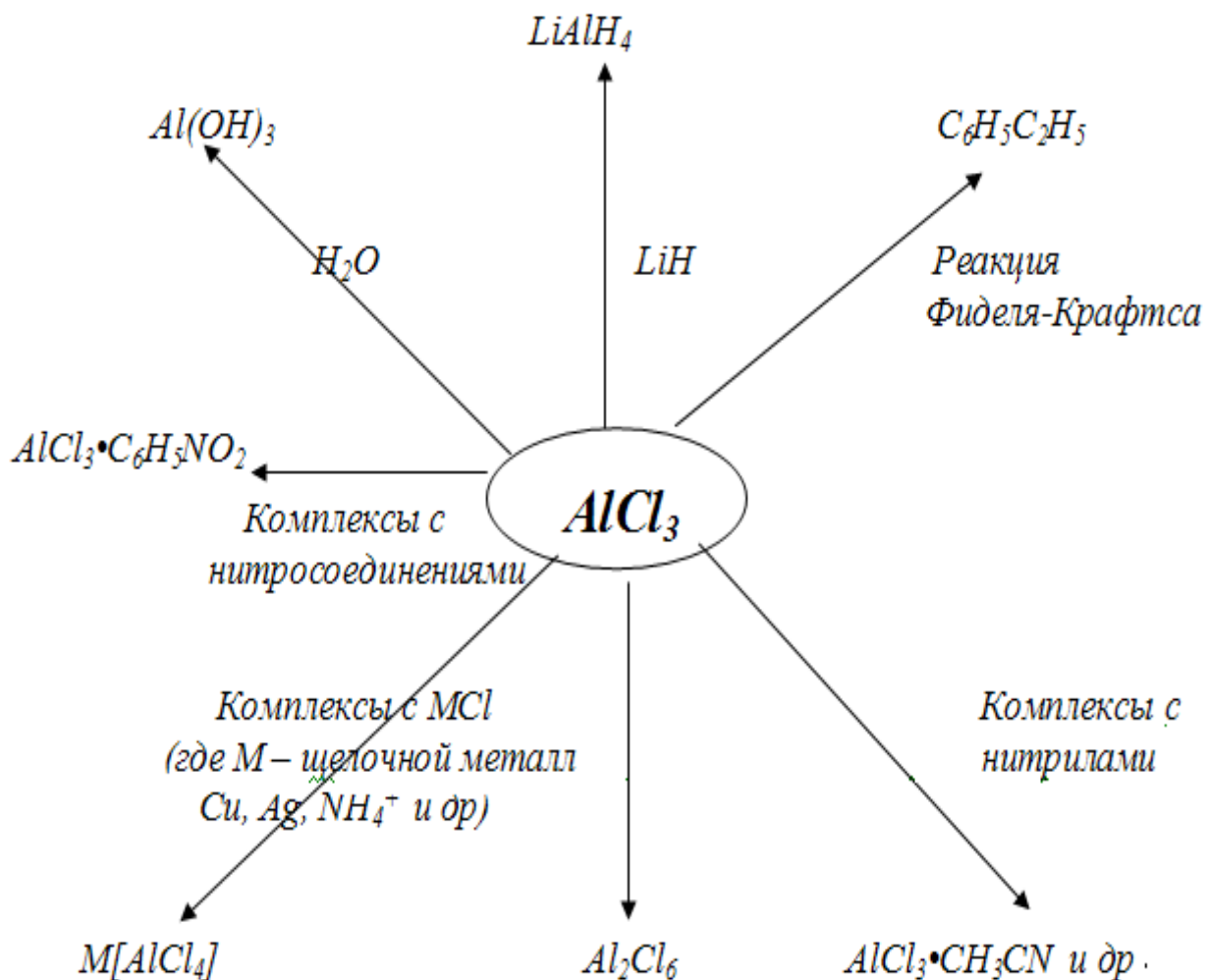
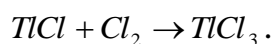


Рисунок 1.3. Некоторые реакции с $AlCl_3$.

1.8. Получение хлоридов галлия, индия и таллия

В литературе неизвестно получение хлоридов галлия, индия и таллия непосредственно из минеральных руд.

Традиционно хлориды галлия и индия получают взаимодействием оксидов этих металлов с соляной кислотой, а трихлорид таллия – пропусканием хлора через суспензию одновалентного таллия [56-58]:



Ниже приводим некоторые реакции хлоридов галлия с другими соединениями (рисунок 1.4).

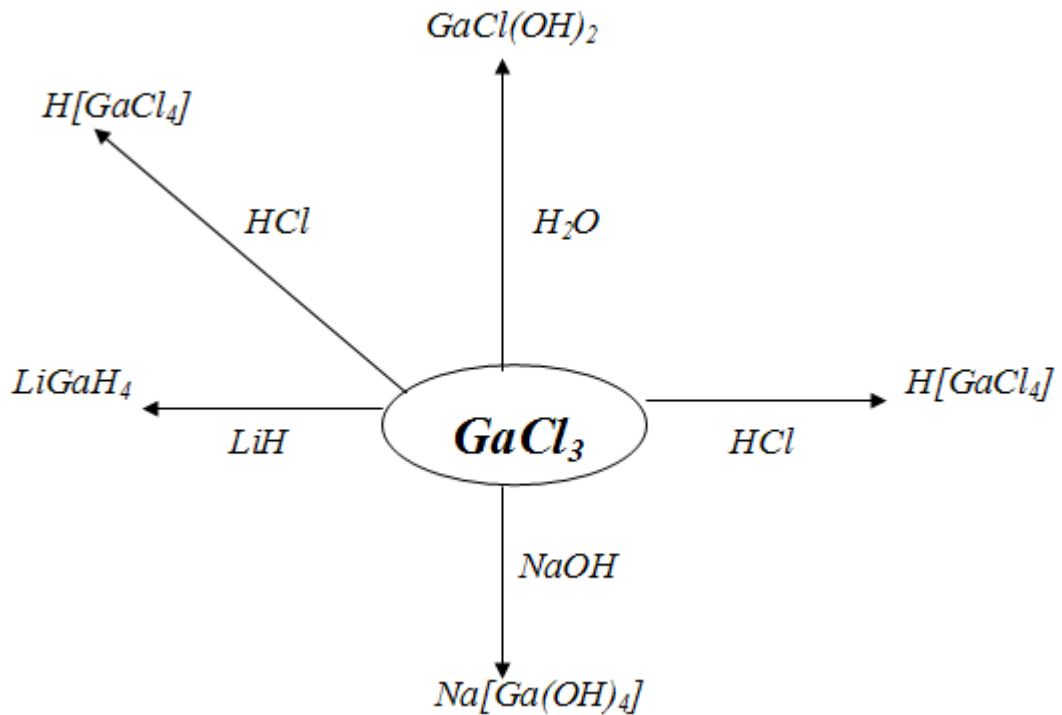


Рисунок 1.4. Некоторые реакции с участием $GaCl_3$.

Как видно из литературных источников, при переработке бор- и алюмосиликатных руд получают соответствующие хлориды - BCl_3 и $AlCl_3$.

Для галлия, индия и таллия из-за незначительного содержания этих элементов в руде трудно получить непосредственно их хлориды (MCl_3).

1.9. Переработка боросиликатных руд кислотными методами

Настоящая работа посвящена хлорированию боросиликатных руд. Поэтому кислотные методы переработки не рассматриваются. В данном подразделе мы кратко рассмотрим работы сотрудников Института химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан по кислотному разложению данбуритовых руд месторождения Ак-Архар Таджикистана.

В работах [59-62] исследовано разложение борного концентрата Ак-Архарского месторождения соляной кислотой, определены рациональные условия извлечения из состава данбурита полезных компонентов.

В таблице 1.4 представлен химический состав боросиликатного концентрата Ак-Архарского месторождения Таджикистана.

Таблица 1.4

Химический состав боросиликатного концентрата
месторождения Ак-Архар

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	

При разложении боросиликатного концентрата соляной кислотой происходит химическое обогащение руды, в результате чего из технологического потока выводится балластная примесь SiO₂, а из полученного солянокислого раствора извлекают полезные компоненты.

Для разложения боросиликатного концентрата соляная кислота дозировалась из расчета образования хлоридов бора, алюминия, железа и кальция. Данбуритовая проба измельчалась, и процесс разложения проводился в термостатированном реакторе с мешалкой. Полученную пульпу после фильтрации промывали водой. В растворе по вышеописанным методикам определяли содержание бора, алюминия, железа и кальция.

В результате выполненных исследований были выявлены следующие рациональные условия процесса обработки данбуритового концентрата соляной кислотой: дозировка кислоты – стехиометрическая; концентрация кислоты - 18÷20%; длительность процесса – 60 мин; температура – 80°C; размер частиц исходной руды – 0,1-0,3 мм [59, 61].

В работах [59, 62, 63] представлены результаты исследований разложения предварительно обожженного концентрата данбурита Ак-Архарского месторождения соляной кислотой.

Исследованиями выявлено, что соляная кислота практически не реагирует с основным составляющим – диоксидом кремния (SiO_2) многих минералов. Поэтому при солянокислотном разложении предварительно обожженного концентрата данбурита возможно в начале технологического процесса проводить селективное разделение от кремнезёма [63].

Диоксид кремния также не реагирует с серной кислотой, что даёт возможность в начале технологического процесса осуществить селективное разделение $CaSO_4$, кремнезёма, а также других сульфатов, входящих в состав данбуритового концентрата. При обработке концентрата данбурита серной кислотой происходит химическая реакция, по окончании которой полезные компоненты - борная кислота, сульфаты алюминия и железа переходят в раствор [64].

В работах [64-67] исследовано разложение предварительно обожжённого данбурита серной кислотой. Отмечается, что предварительный обжиг данбурита является одной из основных стадий данного процесса. Из проведенных опытов очевидно, что данбурит до температуры $600^\circ C$ практически не претерпевает никаких изменений. Затем при последующем повышении температуры выше $600^\circ C$ происходят изменения данбурита, связанные с удалением воды. Однако кристаллическая структура данбурита при этом не претерпевает изменений. Это связано с тем, что при обезвоживании данбурита образуются соединения, которые обладают большей реакционной химической способностью, чем не обезвоженный минерал.

На рисунке 1.5 представлены результаты изучения влияния температуры обжига боросиликатных руд на разложение оксидов железа и бора.

В результате проведенных опытов выявлено, что при температуре свыше $950-1000^\circ C$ данбурит начинает постепенно расплавляться одновременно с образованием дибората кальция и изменением структуры боросиликатных руд.

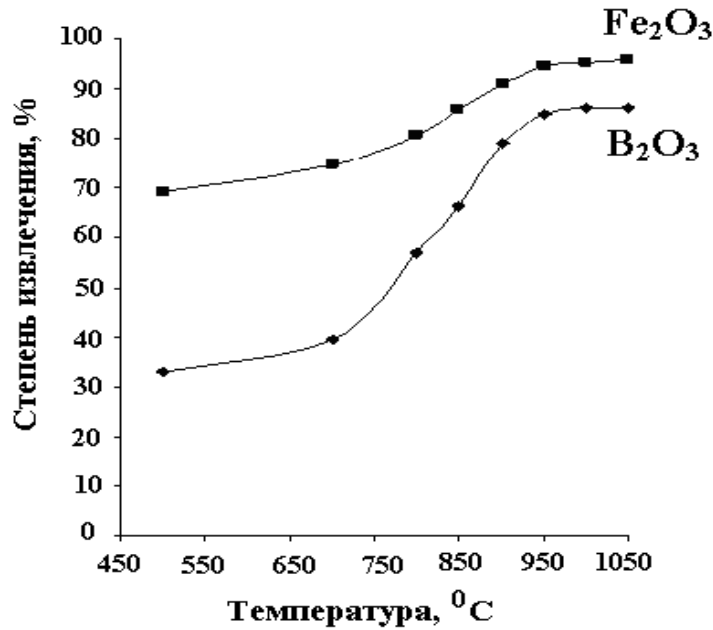


Рисунок 1.5. Влияние температуры обжига боросиликатных руд на степень извлечения оксидов железа и бора (продолжительность процесса - 90 мин; концентрация серной кислоты – 45-50%; температура кислотной обработки – 80-90°C).

Из рисунка 1.5 видно, что исследования проводились в температурном интервале от 500 до 1050°C. При обжиге температурой 950-1000°C степень извлечения оксидов железа и бора значительно возрастает и составляет: Fe₂O₃ – 94,7%, B₂O₃ – 84,97%, в отличие от разложения данбурита без предварительного обжига.

После проведения исследований по разложению данбурита с предварительным обжигом серной кислотой были выявлены следующие оптимальные условия разложения: концентрация серной кислоты - 45 мас%; длительность термической обработки – 60 мин; продолжительность кислотного разложения – 90 мин при температуре 90°C; температура обжига – 950-1000°C; дозирование кислоты – 80-100% от стехиометрического количества [64-66].

В работах [68-70] изучено азотнокислотное разложение данбурита Ак-Архарского с целью выявления наиболее рациональных условий проведения процесса и получения полезных продуктов.

В таблице 1.5 представлен химический состав исходной данбуритовой руды Ак-Архарского месторождения Таджикистана.

Таблица 1.5

Химический состав исходной боросиликатной руды месторождения
Ак-Архар Таджикистана

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	Ппп.
	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

В работах [68-70] исследован азотнокислотный способ разложения исходного данбурита и определены оптимальные условия процесса разложения: предварительный обжиг исходного данбурита при температуре 950-1000°С в течение 60 мин; кислотное разложение: температура - 95°С, продолжительность – 60 мин, концентрация кислоты – 15-20%; дозировка кислоты – 140% от стехиометрического расчёта с получением солей кальция, железа, алюминия, а также борной кислоты.

Изучено также азотнокислотное разложение данбуритового концентрата месторождения Ак-Архар [67, 70].

Исследована кинетика разложения обожженного исходного данбурита Ак-Архарского месторождения азотной кислотой. Была вычислена кажущаяся энергия активации процесса, которая составила 21,19 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса разложения в кинетической области.

А.С.Курбанов в работе [70] изучал азотнокислотное разложение данбурита и разработал принципиальную технологическую схему получения азотнокислотным способом борной кислоты и продуктов на основе бора. Предложено обжигать данбуриты до начала кислотного разложения в течение 60 мин при температуре 950-980°C. После температурной обработки данбуриты измельчали в шаровой мельнице до размера частиц 0,2-0,3 мм и выщелачивали азотной кислотой в концентрации 15-20%.

В работе [8] исследовано щелочное разложение предварительно обожжённого концентрата данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана. В процессе исследований найдены рациональные условия разложения концентрата данбурита.

1.10. Заключение по литературному обзору и основные задачи настоящей работы

Из приведенных литературных источников можно заключить, что борные соединения IIIA группы Периодической системы занимают особое место, чем алюминий, галлий, индий и таллий. Хлорные процессы выделения алюминия изучены подробно [22-38]. Предложены технологические схемы выделения хлоридных соединений из алюмосиликатных руд. Хлоридные соединения галлия, индия и таллия получают взаимодействием соответствующих оксидов с соляной кислотой. В литературе неизвестно получение MCl_3 (где М - Ga, In, Tl) из минеральных руд.

В Институте химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан до начала данной работы было изучено разложение боросиликатного концентрата и боросиликатных руд минеральными кислотами – соляной, серной, азотной и уксусной. Найдены наиболее рациональные условия разложения боратных руд [59-70].

Предложены принципиальные технологические схемы выщелачивания данбурита и данбуритового концентрата минеральными кислотами.

Как видно из литературного обзора, наблюдается сходство аналогов соединений элементов IIIA группы. Анализированы некоторые реакции MCl_3 (M – элементы IIIA группы) с другими соединениями. Как показывают результаты исследований по хлорированию алюмосиликатных руд, основными продуктами процесса являются $AlCl_3$ и $FeCl_3$. Эти хлориды – важнейшие соединения для синтеза многих других химических соединений.

Хлорное разложение боросиликатных руд Таджикистана практически не изучено.

При разложении боратных руд минеральными кислотами важным аспектом является то, что при разложении руды в раствор, одновременно с H_3BO_3 , переходят соединения алюминия и железа. Поэтому при разложении боратных руд необходим правильный выбор выделения H_3BO_3 , температурного режима и других параметров, так как указанные компоненты обладают совместной растворимостью в условиях охлаждения, когда дальнейший процесс кристаллизации идет при неизменном составе жидкой и твердой фаз – то есть до эвтонической точки.

Исходя из вышеизложенного, нами выбран хлорный метод разложения боросиликатных руд и его концентрата и решены следующие задачи:

- изучены физические и химические свойства боросиликатных руд;
- с помощью РФА, ДТА и химического анализа исследованы исходные вещества, полупродукты и конечные продукты;
- определены наиболее рациональные параметры низкотемпературного хлорного разложения;
- исследовано хлорное разложение боросиликатных руд и боросиликатного концентрата;
- изучена кинетика процессов хлорного разложения;
- разработаны принципиальные технологические схемы переработки борного сырья и его концентрата методом хлорирования;
- дана сравнительная оценка кислотного и хлорного разложения борного сырья.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.
МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.
ХАРАКТЕРИСТИКА БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД И
БОРОСИЛИКАТНОГО КОНЦЕНТРАТА АК-АРХАРСКОГО
МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТАДЖИКИСТАНА

2.1. Характеристики боросиликатных руд месторождения Ак-Архар

Несколько крупных месторождений бора находятся на территории бывшего Советского Союза. В Российской Федерации наибольший интерес представляет месторождение Дальнегорска – боросиликатное, в Республике Таджикистан крупнейшим боросиликатным месторождением является Ак-Архарское месторождение.

Кроме Ак-Архарского месторождения на территории Таджикистана имеются большие запасы данбуритов, борсодержащих руд, которые отличаются структурой, минералогическим и химическим составами от других борсодержащих руд - коллеманита, улексита, ашарита, иньюита, датолитов и других руд.

Условия разложения вышеназванных руд минеральными кислотами изучены в работах сотрудников Института химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан [59-70].

В настоящей главе мы, в основном, рассматриваем характеристики исходных веществ, методики эксперимента, химический анализ.

Минералогический и химический составы боросиликатного концентрата и боросиликатных руд определялись пламенно-фотометрическим, рентгенофазовым, объемным методами анализов. Химический состав боросиликатного концентрата и боросиликатных руд приведены в таблицах 1.4-1.5 (см. стр. 35, 38).

2.2. Методика химического анализа

В настоящее время используется множество методик химического анализа различных руд, в этом подразделе используется методика, усовершенствованная нами применительно к данбуриту и данбуритовым рудам.

В настоящей работе были использованы следующие различные методы химического анализа: пламенная фотометрия, перманганатометрия, комплексонометрия, аргентометрия.

В исходном сырье комплексонометрическим, и весовым методами определяли содержание оксидов $Si, Al, Fe, Mg, Ca, B, P, Na, Ti, K$ и CO_2 . На установке ПФМ-2 методом пламенной фотометрии определяли содержание щелочных металлов K и Na . Содержание хлора определяли аргентометрическим методом (метод Фольгарда). Определение проводили путём связывания Cl^- -иона азотнокислым серебром и оттитровывания избытка реагента роданидом аммиака в присутствии солей трёхвалентного железа [71].

Определение бора

Возможность взаимодействия борной кислоты с многоатомными спиртами (инвертный сахар, маннит, глицерин, сорбит, дульцит) является важным свойством борной кислоты. В результате реакций образуются более сильные комплексные кислоты, чем сама исходная кислота. Так, например, константы диссоциации глицериноборной и маннитоборной кислот равны соответственно $3 \cdot 10^{-7}$ и $6 \cdot 10^{-6}$. В аналитической практике широко используется способность борной кислоты химически реагировать с многоатомными спиртами, образуя более сильные комплексные кислоты, образование которых можно подтвердить потенциометрическим методом или титрованием растворами едкого калия или натрия с применением индикаторов (фенолфталеин или бромфеноловый синий) [72, 73].

Борная кислота обладает интересным свойством - в присутствии малых количеств различных органических веществ, вводимых в реакцию при кристаллизации борной кислоты, интенсивно проявляются свойства фосфоресценции и флуоресценции. Эти специфические свойства наиболее интенсивно проявляются при введении в растворы борной кислоты многих гетероциклических и ароматических соединений (терефталевая кислота, ангидрид фталевой кислоты, ангидрид нафтойной кислоты, уранин, фенантрен) [74, 75].

Определение кальция

Определение кальция проводили следующим образом. Поскольку в испытуемом растворе параллельно с кальцием находится алюминий, то первоначально в растворе связывали алюминий комплексном, а затем проводили осаждение кальция в виде оксалата.

Полученное количество исследуемого раствора довели дистиллированной водой до объема 200 мл, а затем аммиаком нейтрализовали до pH=4. В колбу с раствором добавляют 15-25 мл ацетатного буферного раствора и трилона Б (2-5 г), полученную смесь доводят до кипения и добавляют в неё также доведенный до кипения раствор оксалата аммония (4%). После выдержки раствора в течение 3-6 часов через стеклянный фильтр №4 фильтруют выпавший осадок оксалата кальция.

Осадок оксалата кальция (CaC_2O_4) помещают в тигель, а затем тигель – в стакан, осадок обрабатывают подогретой 4н серной кислотой в количестве 100 мл при постоянном перемешивании до полного растворения выпавшего осадка, затем полученный раствор нагревают до температуры 65-75°C и оттитровывают ионы оксалата перманганатом калия до появления устойчивой розовой окраски, не исчезающей в течение 1,5 мин.

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

где: V – объем перманганата калия, израсходованного на титрование, мл;

N – нормальность перманганатного раствора;

20,04 – г-экв кальция;

a – навеска вещества, г.

Определение алюминия

Для определения алюминия использовали комплексонометрический метод анализа. Сущность метода заключается в способности алюминия образовывать наиболее прочные комплексные соединения с производными ЭДТА, в том числе с её двух замещённой натриевой солью – трилоном Б [76, 77].

К аликвотной части испытуемого раствора с $pH=4,5$, добавляют 0,1н раствор трилона Б, взятый в избытке (около 10-20 мл), содержимое колбы тщательно перемешивают и для полноты связывания алюминия нагревают до кипения. Затем раствор охлаждают, добавляют 20-25 мл ацетатного буферного раствора, 100-150 мл воды, 5-7 капель ксиленолового оранжевого и оттитровывают избыток трилона Б раствором стандартного уксуснокислого цинка до перехода окраски раствора из лимонно-желтой в розовую.

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

где: $V_{\delta\delta}$ и V_{zn}^{2+} - объемы трилона Б и уксуснокислого цинка

$Zn(CH_3COO)_2$, мл;

$N_{\delta\delta}$ и N_{zn}^{2+} - нормальность растворов трилона Б и $Zn(CH_3COO)_2$, мл;

a – навеска вещества, г;

ϵ – разведение;

13,49 – г-экв алюминия.

Если в титруемом растворе кроме алюминия находятся другие катионы (например, Ca^{2+}), подобно ионам алюминия реагирующие с комплексоном, предварительно необходимо установить, какое количество комплексона III

связано с ионами алюминия непосредственно. Для этого после связывания ионами цинка всего избытка комплексона к полученному раствору необходимо добавить 30 мл концентрированного раствора фторида натрия и кипятить в течение 5 мин. Поскольку комплекс алюминия с комплексоном III не является термостойким, то под влиянием высокой температуры он разрушается с выделением эквивалентного количества комплексона, который был ранее связан с ионами алюминия. При кипячении не разлагается внутрикомплексное соединение кальция. Полученный раствор охлаждают, вновь прибавляют вышеуказанный индикатор и титруют выделившийся комплексон III раствором соли цинка (стандартным). Относительная ошибка данного химического анализа составляет около $\pm 0,25\%$.

Пламенная фотометрия. В породах образцах содержание натрия и калия определяли методом пламенной фотометрии (ПФМ) [78].

Наиболее мощная, характерная для натрия линия спектра выделялась при помощи интерференциального светового фильтра и регистрировалась приемником. Была построена градуировочная кривая в координатах содержание натрия в стандартных образцах - интенсивность излучения, по которой было определено содержание натрия в образцах по формуле.

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

где: а – навеска вещества, г;

v - разведение;

c – содержание натрия в навеске, г.

2.3. Дифференциально-термический и рентгенофазовый анализы

Дифференциально-термический анализ (ДТА), как известно, это метод исследования, который заключается в последовательном нагревании или охлаждении образца с определённой фиксированной скоростью, когда временная зависимость разницы температур между эталонным образцом

сравнения и определяемым образцом в рассматриваемом температурном интервале не претерпевает никаких изменений [79, 81].

Для боросиликатных руд метод использован для регистрации фазовых превращений и разложения некоторых компонентов, входящих в состав боросиликатной руды.

ДТА нами был проведён на дериватографе Q-1000 системы Паулик-Эрдей. Одним из важных факторов для проведения ДТА является скорость нагрева. Нами была использована скорость подъёма температуры, которая составляла $7^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

На рисунке 2.1 представлена термограмма исходного борного сырья, где имеется эндоэффект при 780°C , который, по-видимому, связан с удалением связанной воды, и при 950°C - с разложением основного данбурита.

На рисунке 2.2 приведена термограмма боросиликатного концентрата при более медленной скорости нагрева ($5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$), где были выявлены небольшие эндоэффекты при 860 , 950 и 1020°C , природу которых трудно определить. По-видимому, при 735°C происходит удаление связанной воды и затем плавление и фазовое превращение компонентов борного сырья.

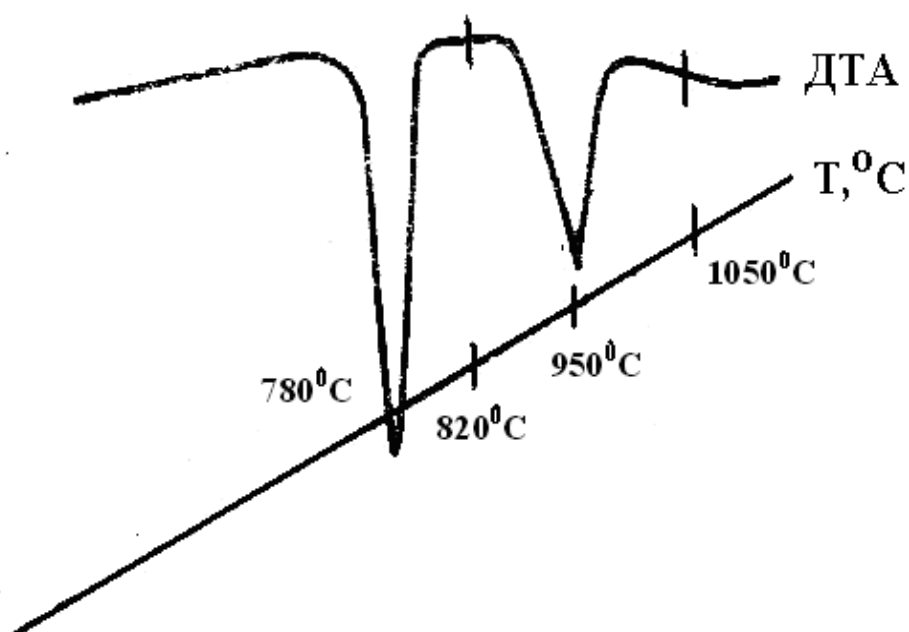


Рисунок 2.1. Термограмма борного сырья – исходного данбурита.

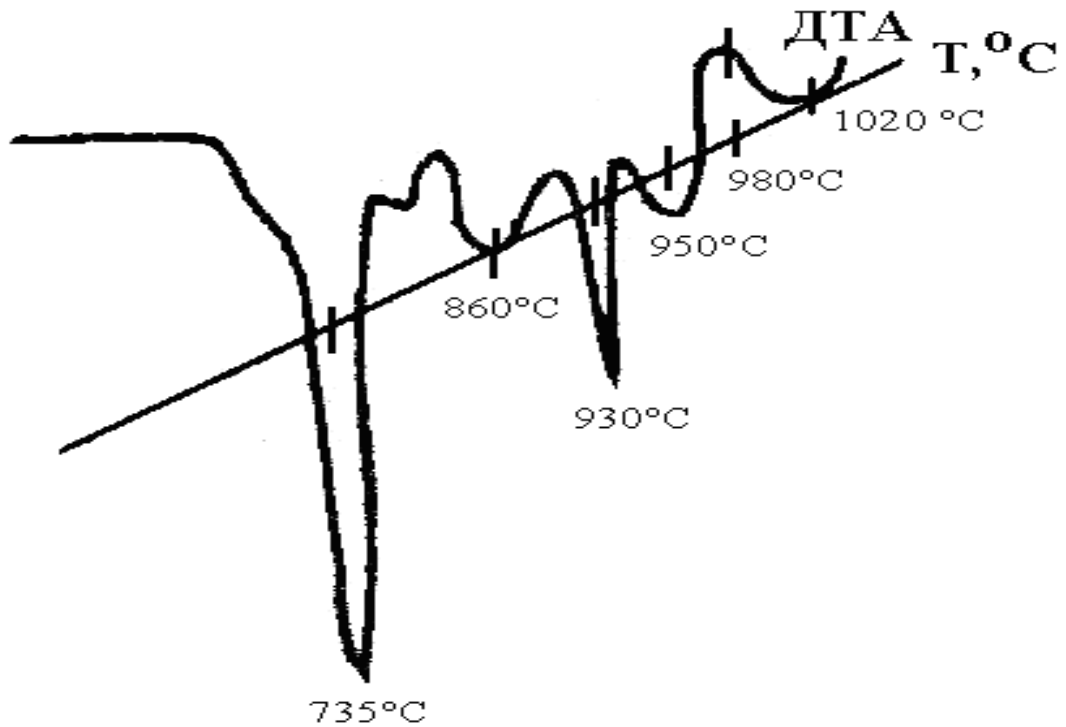


Рисунок 2.2. Термограмма боросиликатного концентрата.

2.3.1. Рентгенофазовый анализ (РФА) боросиликатного сырья

Как известно, РФА – метод исследования структурных характеристик материалов при помощи дифракции рентгеновских лучей на порошковые и полукристаллические образцы.

Исходный борного сырья был исследован методом РФА и установлено, основными рудообразующими минералами данбурита Ак-Архарского месторождения являются: кварц, данбурит, монтмориллонит, датолит, пироксены, гранат, гидроборациит, гидрослюда (или геденбергит), кальцит и др.

На рисунках 2.3 и 2.4 приведены результаты РФА исходного данбурита и данбурита, предварительно обожженного. Методом РФА был также исследован исходный данбуритовый концентрат до и после прокалки при температуре 950-980°C, результаты исследования представлены на рисунках 2.5 и 2.6.

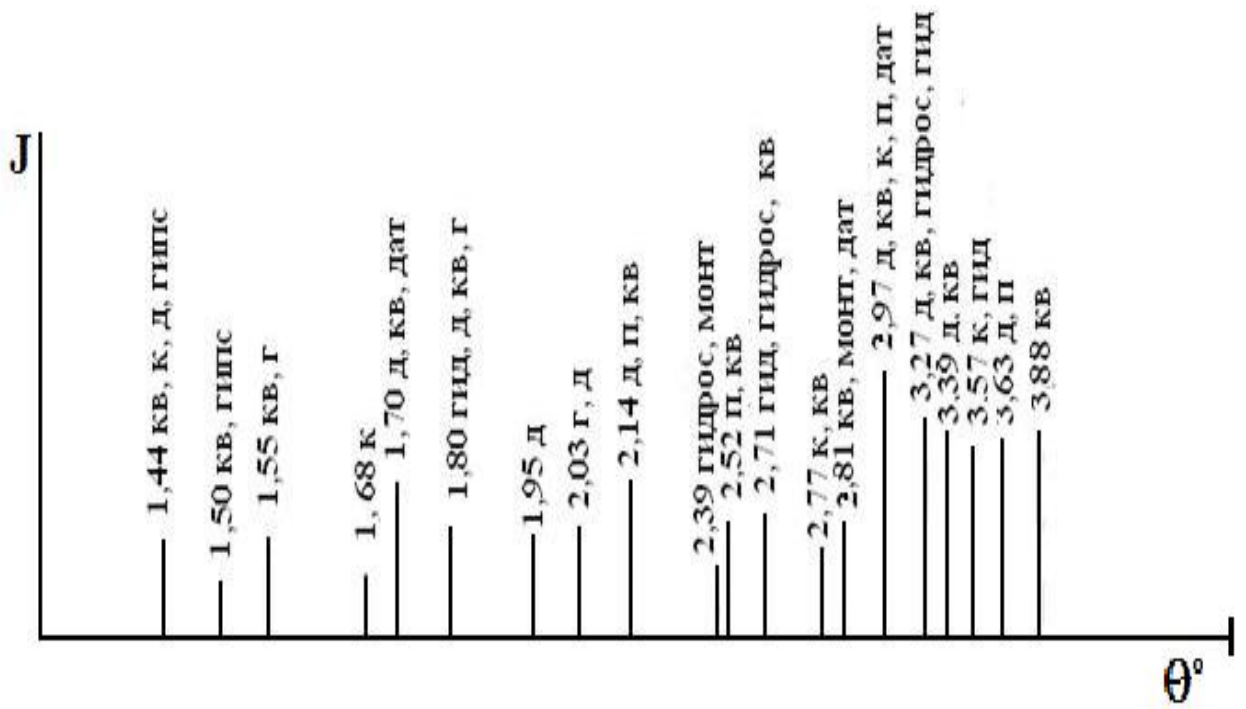


Рисунок 2.3. Штрих-диаграмма исходного данбурита Ак-Архарского месторождения: монт – монтмориллонит, гид – гидроборацит, дат - датолит, д – данбурит, кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, п – пироксены, г – гидрослюда.

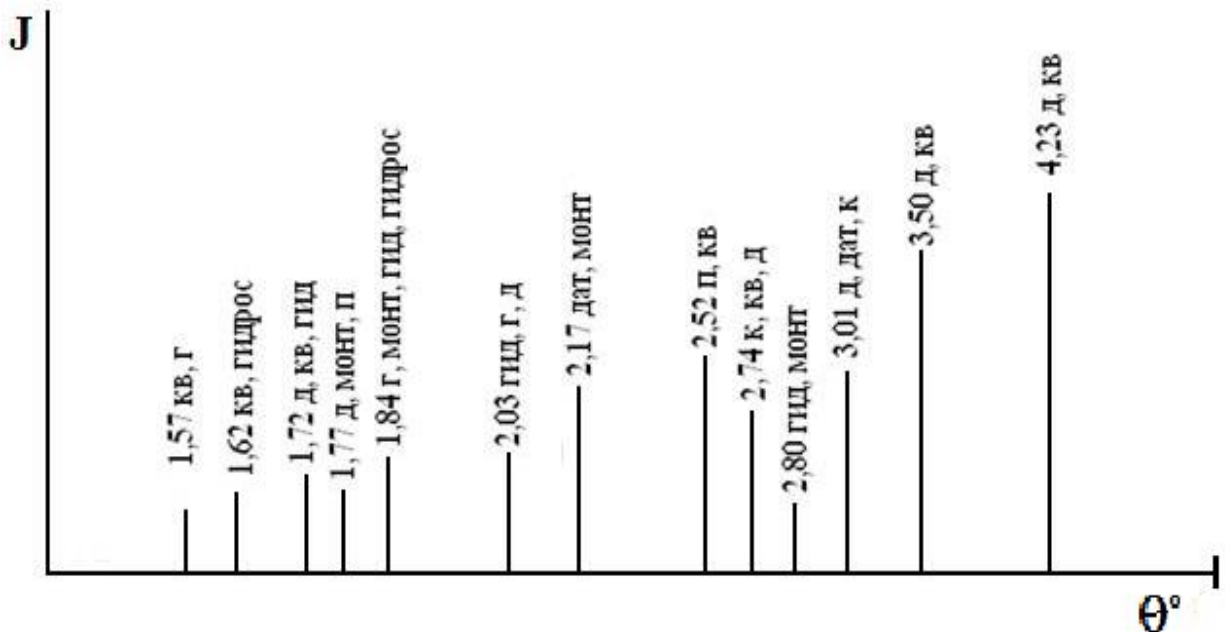


Рисунок 2.4. Штрих-диаграмма данбурита Ак-Архарского месторождения после предварительного обжига: монт – монтмориллонит,

гид – гидроборацит, дат - датолит, д – данбурит, кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, п – пироксены, гидрос – гидрослюда.

Из рентгенограмм исходного данбурита (рисунок 2.5) данбуритового концентрата (рисунок 2.6) видно, что пики, относящиеся к борсодержащим, алюминийсодержащим и железосодержащим минералам, идентичны. Выявлено, что алюминийсодержащие минералы монтмориллонит и гидрослюда после обжига при высоких температурах, равных 950-1000°С, превращаются частично в муллит.

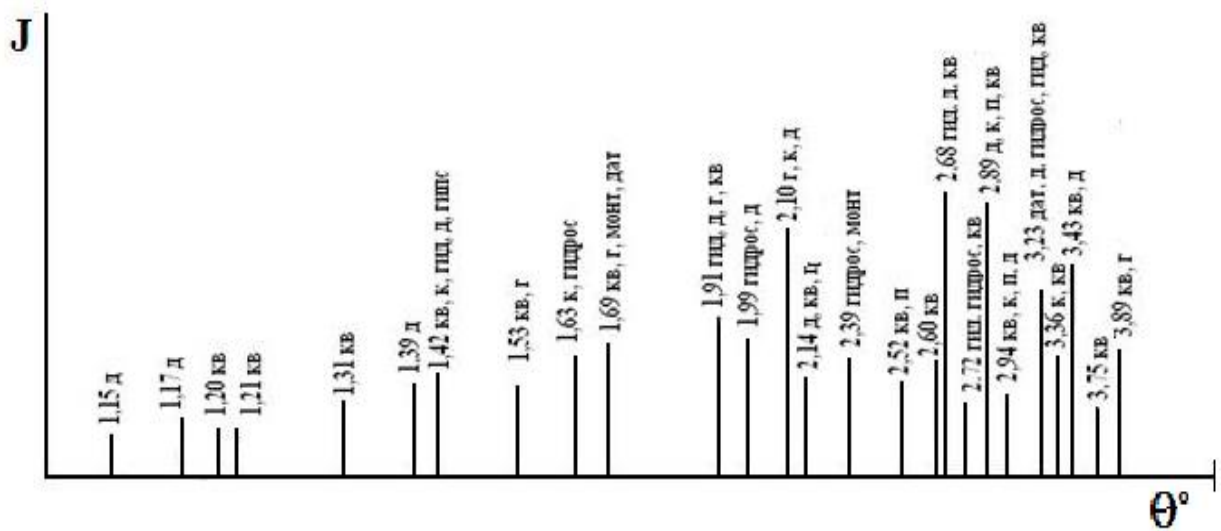


Рисунок 2.5. Штрих-диаграмма исходного концентрата данбурита:

монт - монтмориллонит, гид – гидроборацит, дат - датолит, д – данбурит, кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, п – пироксены, гидрос – гидрослюда.

При проведении РФА предварительно обожжённого при температуре 950°С исходного борного сырья выявлено, что при предварительном обжиге в составе данбурита происходят значительные изменения. При сравнении рентгенограмм исходного и обожжённого данбуритов отмечается, что в первую очередь удаляется химически и механически связанная вода, при этом кристаллическая структура руды не претерпевает изменений, кроме того, при обезвоживании данбурита образуется более реакционно способное соединение, чем необожжённая руда. Очевидно, что при высоких температурах прокаливании происходит термодеструкция этих минералов и

кристаллическая структура минералов перестраивается из α -модификаций в β - или γ -формы, которые обладают большей растворимостью. Эти явления особенно часто проявляется для кварца, при высоких температурах он способен к превращению в более активную аморфную форму, которая частично взаимодействует с оксидом кальция.

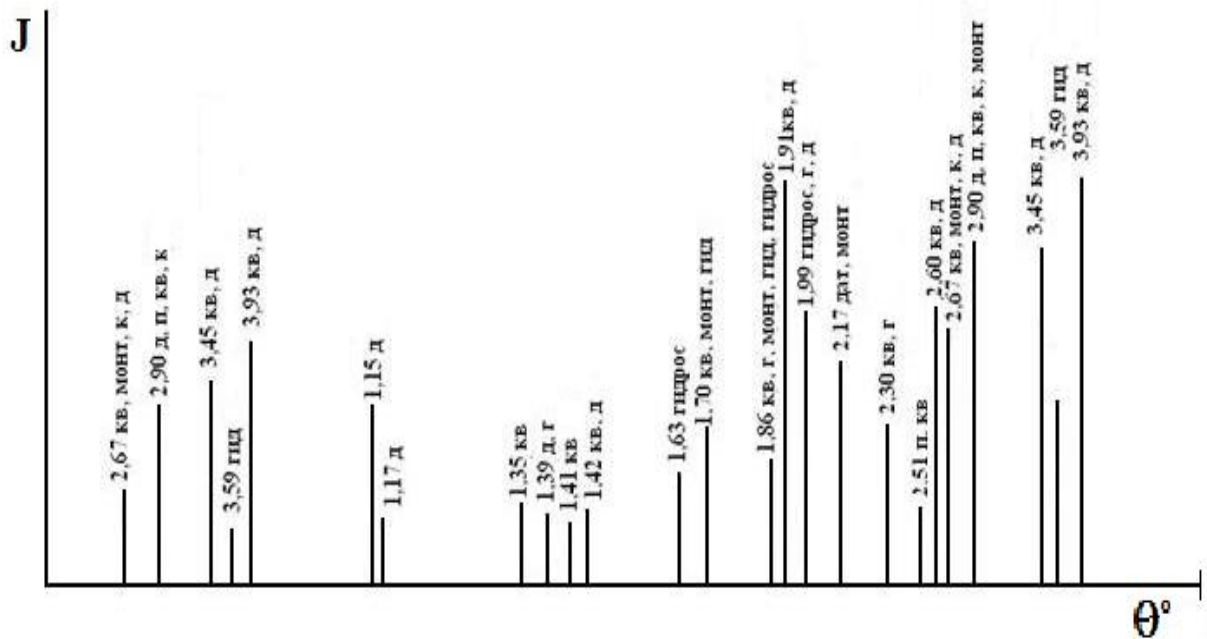


Рисунок 2.6. Штрих-диаграмма концентрата данбурита после предварительного обжига: монт - монтмориллонит, гид – гидроборацит, дат - датолит, д – данбурит, кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, п – пироксены, гидрос – гидрослюда.

2.4. Краткая характеристика хлора

В Таджикистане на заводе «Таджикхимпром» методом электролиза производят наряду с $NaOH$ и H_2 хлор. Поэтому в настоящей работе мы использовали хлор, полученный на заводе «Таджикхимпром». Ниже приводим характеристики газообразного хлора [83, 84].

В земной коре самым распространенным галогеном является хлор. В природе хлор представлен в виде двух изотопов - ^{35}Cl и ^{37}Cl . В силу своего химического строения хлор является очень активным элементом - он

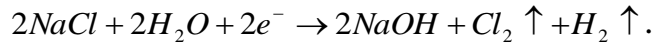
непосредственно вступает в реакции почти со всеми химическими элементами Периодической системы. Поэтому в природе хлор практически не встречается в чистом виде, а только в виде различных соединений в составе следующих минералов: галита $NaCl$, сильвина KCl , сильвинита $KCl \cdot NaCl$, бишофита $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, карналлита $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, каинита $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$. В составе солей вод океанов и морей содержатся самые большие запасы хлора (в среднем содержание хлора в морской воде равно 19 г/л). От общего числа атомов земной коры на долю хлора приходится 0,025%; кларковое число хлора - 0,017%. В организме человека по массе содержится 0,25% ионов хлора. В организме животных и человека хлор входит в основном в состав межклеточных жидкостей (в том числе, крови, лимфы и др.) и играет важную роль в процессах, связанных с работой нервных клеток, а также в регуляции осмотических процессов.

Изотопы хлора, встречающиеся в природе, стабильны, обладают массовыми числами 35 и 37. Массовая доля ^{35}Cl равна 75,78%, а ^{37}Cl - 24,22%.

Хлор в газообразном состоянии легко сжижается. Начиная с давления в 8 атмосфер (0,8 МПа), уже при комнатной температуре хлор становится жидким. При нормальном атмосферном давлении хлор сжижается при понижении температуры до $-34^\circ C$. Жидкий хлор представляет собой жёлто-зелёную жидкость, которая за счёт высокой концентрации молекул является чрезвычайно коррозионной. Увеличивая давление до критического 7,6 МПа., возможно получить жидкий хлор вплоть до критической температуры $+144^\circ C$.

Жидкий хлор при температуре ниже $-101^\circ C$ кристаллизуется в орторомбическую решётку с параметрами: $a=6,29$, $b=4,50$ и $c=8,21$ Å. При понижении температуры ниже 100 К кристаллический хлор орторомбической модификации переходит в тетрагональную модификацию, имеющую параметры решётки: $a=8,56$ Å и $c=6,12$ Å.

В настоящее время в промышленных масштабах хлор получают вместе с водородом и гидроксидом натрия путём электролиза раствора поваренной соли, суть процесса получения хлора можно выразить следующей суммарной формулой:



В промышленности хлор получают тремя вариантами электрохимического метода, представленными в таблице 2.1. В двух методах - диафрагменном и мембранном - используется электролиз с твердым катодом, в третьем - ртутном методе производства хлора применяется электролиз с жидким ртутным катодом. Все три метода получения хлора по выходу готового продукта, энергетическим затратам и другим характеристикам практически не отличаются друг от друга.

Таблица 2.1

Методы получения хлора

	Метод		
	ртутный	диафрагменный	мембранный
Выход хлора, %	99	96	98,5
Электроэнергия, кВт·ч	3150	3260	2520
Чистота хлора, %	99,2	98	99,3
Массовая доля O_2 в хлоре, %	0,1	1-2	0,3

2.5. Расчет термодинамических величин ΔH , ΔS и ΔG реакций хлорного разложения боросиликатных руд и его концентрата

При исследованиях различных химических превращений выявлено, что новые вещества образуются, когда электронные структуры молекул, атомов и ионов изменяются. Процесс изменения электронной структуры сопровождается поглощением или выделением теплоты или превращением

энергии химических связей в другой вид энергии. Для установления механизмов процессов, расчётов реакционной способности веществ, энергий межмолекулярных связей, рассчитываются энергетические и термодинамические характеристики необходимых процессов. Для исследования состояния химической системы, происходящих в ней изменений применяются такие термические и термодинамические характеристики свойств системы, как энергии Гиббса (G), энтальпия (H) и энтропия (S).

По изменению величин энергии Гиббса возможно определить возможность или невозможность протекания химического процесса. Установлено, что неравенство $\Delta G < 0$ является условием принципиальной возможности протекания процесса. На величину ΔG оказывает влияние температура, которая определяется величиной и знаком ΔS , согласно уравнению $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Величина $\Delta G > 0$ показывает на невозможность осуществления процесса, когда $\Delta G = 0$, то химическая система находится в равновесии.

Для установления возможности протекания химических реакций хлорного разложения оксидов, входящих в состав боросиликатных руд и его концентрата рассчитаны стандартные термодинамические величины, которые приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2.

Термодинамический анализ возможности протекания химических реакций хлорного разложения оксидов, входящих в состав боросиликатных руд и его концентрата

	$\Delta H_{298,15}^0$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta S_{298,15}^0$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$\Delta G_{298,15}^0$, кДж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$\Delta G_{923,15}^0$, кДж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
$B_2O_3+3C+3Cl_2=2BCl_3+3CO$	133.7	431.5	5.1	-264.5
$Al_2O_3+3C+3Cl_2=2AlCl_3+3CO$	-64.3	72.1	-85.8	-130.9
$Fe_2O_3+3C+3Cl_2=2FeCl_3+3CO$	-308.4	79.7	-332.1	-381.9
$CaO+C+Cl_2=CaCl_2+CO$	-271.3	39.1	-283,0	-307.4
$SiO_2+2C+2Cl_2=SiCl_4+2CO$	32.4	226.8	-35.2	-177,0
$FeO+2C+3Cl_2=2FeCl_3+2CO$	-489.8	-146.9	-446.0	-354.3
$MgO+ C+Cl_2=MgCl_2+CO$	-153.8	31.3	-163.2	-182.7
$TiO_2+C+2Cl_2=TiCl_4+CO_2$	-253.6	-36.3	-242.8	-220.1
$MnO+C+Cl_2=MnCl_2+CO$	-206.1	25.3	-213.6	-229.4
$K_2O+C+Cl_2=2KCl+CO$	-621.5	37.9	-632.8	-656.5
$Na_2O+C+Cl_2=2NaCl+CO$	-518.5	38,0	-529.8	-553.5
$P_2O_5+5C+5Cl_2=2PCl_5+5CO$	63.3	44.1	50.1	22.5

ГЛАВА 3. ХЛОРНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ БОРОСИЛИКАТНОЙ РУДЫ И ЕГО КОНЦЕНТРАТА

Как было отмечено во второй главе диссертации, газообразный хлор является высоко реакционным реагентом. При определенных температурах он способен хлорировать различные металлы из борсодержащих руд.

3.1. Низкотемпературное хлорирование боросиликатных руд

В конце 50-х годов 20 века в Институте химии им.В.И.Никитина АН Таджикской ССР Г.А.Бехтле был разработан метод низкотемпературного хлорирования [85, 86]. В дальнейшем метод низкотемпературного хлорирования был усовершенствован в работах И.А.Глухова и сотр. [87-97]. Были разработаны научные основы технологии низкотемпературного хлорирования редкометалльных руд.

Исследуя различные обменные реакции между хлоридами, оксидами и оксохлоридами титана, молибдена, вольфрама, ниобия, тантала, рения и других элементов, было получено множество новых, практически неизученных соединений этих металлов, разработаны и усовершенствованы методы направленного синтеза их хлоридных соединений, исследованы превращения указанных соединений и их природа, а также их способности к образованию комплексов [87-97].

Процесс низкотемпературного хлорирования природных борсодержащих руд изучали на исходном сырье – данбуритах месторождения Ак-Архар [98].

На рисунке 3.1 представлена схема установки для исследования процесса низкотемпературного хлорирования оксидов из состава исходного борного сырья. Из баллона (1) через осушительные склянки (2, 3) подавался газообразный хлор. Подача хлора регулировалась реометром (4), предварительно отградуированным по сухому хлору. Затем через барботёр

(5) с насыщенными хлоридами серы проходил газообразный хлор. Далее насыщали порошкообразную серу газообразным хлором для получения хлоридов серы. Полученную жидкую смесь хлоридов серы помещали в барботёр, который затем устанавливали в термостат для дополнительного насыщения хлором. Взвешивание барботёра с хлористой серой проводилось через каждый час. Вес барботёра с хлором увеличивался по мере насыщения хлором. Эту операцию проводили во временном промежутке до тех пор, пока не достигалось равновесие. Затем барботёр с хлористой серой устанавливали в электрическую баню (6) и присоединяли вплотную к входной части стеклянного реактора (7), длина которого составляла около 60 см.

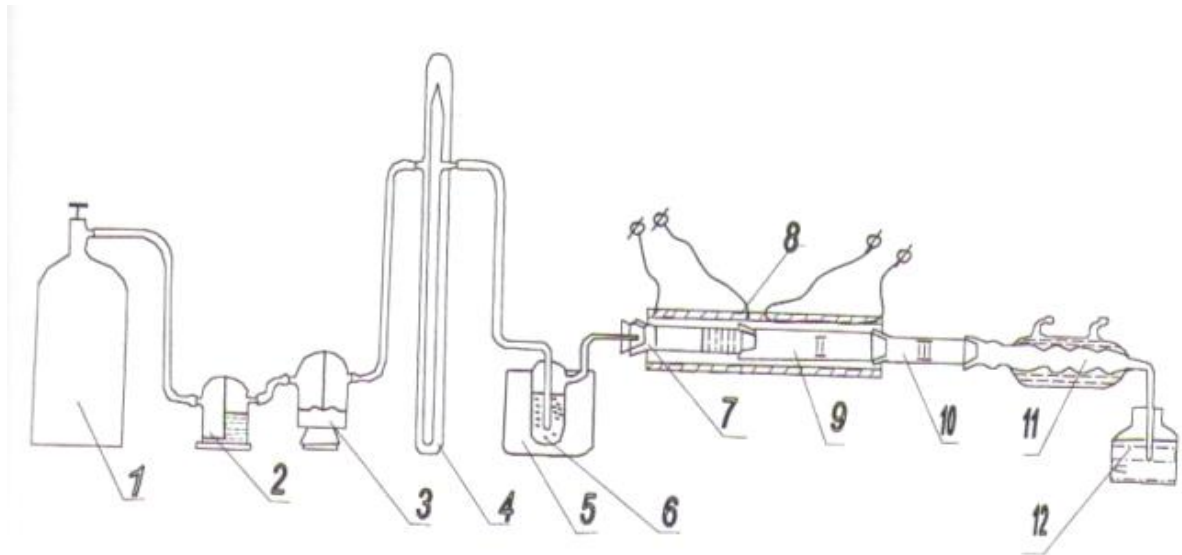


Рисунок 3.1. Схема установки для изучения низкотемпературного хлорирования боросиликатных руд месторождения Ак-Архар. 1 – баллон с хлором; 2 – склянка Тищенко для жидких поглотителей (концентрированная H_2SO_4); 3 – склянка Тищенко для твердых поглотителей; 4 – реометр; 5 – электрическая баня; 6 – барботёр с хлористой серой; 7 – реактор; 8 – электрическая печь; 9 – термопара; 10 – двухсекционная печь; 11 – холодильник; 12 – поглотитель с 10% раствором щелочи ($NaOH$).

Навеска исходного борного сырья и его концентрата помещалась между двумя асбестовыми прокладками в реактор. Реактор (7) помещался в

электрическую печь сопротивления (8). Термометром (9) измерялась температура в зоне реакции и в печи, электрическая нагрузка регулировалась с помощью автотрансформатора.

Хлориды серы в виде газообразной смеси поступали в нижнюю часть реактора (7), далее проходили через навеску данбурита и вступали в реакцию с оксидами, входящими в состав данбурита. На выходе реактора в холодной его части конденсировались продукты возгона. После проведения реакции отходящие газы улавливались в поглотителях (12) с 10% раствором щелочи.

На установке (рисунок 3.1) был проведен процесс хлорирования исходного боросиликатных руд, где смесь хлоридов серы с газообразным хлором являлась хлорирующим агентом.

Для выявления оптимальных параметров проведения процесса хлорирования данбурита были исследованы зависимости степени хлорирования оксидов, входящих в состав боросиликатных руд от температуры процесса хлорирования и от продолжительности процесса. Результаты исследования представлены на рисунке 3.2.

Влияние температуры. Влияние температуры на хлорирование данбурита изучали в интервале от 50 до 350°C при длительности процесса хлорирования 60 минут.

Максимальное извлечение оксидов достигается при повышении температуры до 250-300°C и составляет, в %: Fe_2O_3 – 38.9; B_2O_3 – 18.7; Al_2O_3 – 21.7 и CaO – 11.29. При повышении температуры процесса выше 300°C степень извлечения оксидов из состава данбурита остается неизменной (рисунок 3.2а).

Продолжительность процесса. Результаты влияния продолжительности процесса на хлорирование оксидов (Fe_2O_3 , B_2O_3 , Al_2O_3 и CaO), входящих в состав боросиликатных руд, приведены на рисунке 3.2б. Интервал времени менялся от 30 до 120 мин. Постоянными параметрами были: размер частиц - 0.1 мм, температура - 250-300°C. Как показывают результаты опытов, через 20 мин после начала хлорирования степень

извлечения оксидов Fe_2O_3 , B_2O_3 , Al_2O_3 и CaO составляет (в %): 39.05; 19.36; 21.4 и 10.02 соответственно.

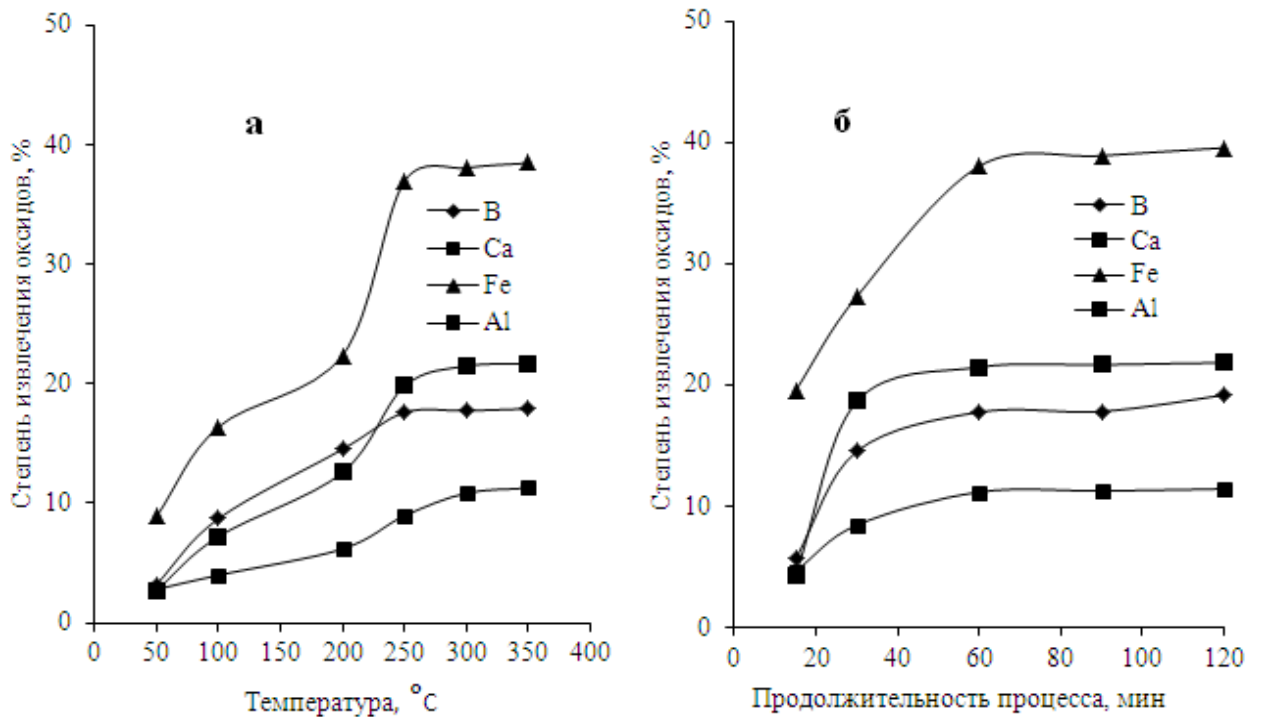


Рисунок 3.2. Зависимость степени хлорирования оксидов (Fe_2O_3 , B_2O_3 , Al_2O_3 и CaO), входящих в состав боросиликатных руд, от температуры (а) и продолжительности процесса (б) при низкотемпературном хлорировании.

Таким образом, в результате проведенных исследований для хлорирования борного сырья можно рекомендовать следующее условия: продолжительность процесса хлорирования – 60 мин, размер частиц – 0.1 мм при температуре хлорирования – 250-300°C [98].

3.2. Хлорное разложение боросиликатных руд

При переработке боросиликатных руд хлорным методом предусматривается получение треххлористого бора с последующим выделением из BCl_3 ряда ценных продуктов и, в первую очередь, борной кислоты, буры и борных удобрений.

Из треххлористого бора легко можно получить ценные энергоемкие вещества - дибазол и борогидриды металлов.

Хлорирование боросиликатного сырья в присутствии восстановителя протекает с лучшими показателями выхода конечного продукта. Наряду с углем в качестве восстановителя можно использовать метан, окись углерода, кокс и др.

Часто наряду с хлором в качестве хлорирующих агентов применяют четыреххлористый углерод, хлористый водород и др..

Для боросиликатных руд хлорирующими агентами в присутствии восстановителя могут служить также хлориды кальция и натрия.

Работы по хлорированию боросиликатных руд республики в Институте химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан начали проводить с 2006 года.

3.2.1. Хлорирование борного сырья месторождения Ак-Архар

Основными рудообразующими минералами данбурита, как отмечалось выше, по данным РФА, являются: кварц (SiO_2), монтмориллонит, датолит ($CaO \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$), аксинит, пироксены (или геденбергит) ($CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 2SiO_2$), гидроборацит ($CaO \cdot MgO \cdot B_2O_3 \cdot 6H_2O$), гранат ($3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$), данбурит ($CaO \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2$), гидрослюда и кальцит ($CaCO_3$).

В пустой породе находятся минералы: монтмориллонит, гидрослюда (глинистые минералы), кварц, карбонаты кальция. Содержание минералов в данбуритовой породе подтверждено рентгенограммой, которая приведена на рисунке 2.3.

Хлорирование боросиликатной руды проводилось в серии опытов без предварительного обжига и с обжигом при различных параметрах процесса хлорирования.

Проведена серия опытов хлорирования боросиликатных руд без обжига и с обжигом.

Нами изучено взаимодействие борной руды с газообразным хлором и установлено влияние различных параметров на извлечение оксида бора и других компонентов.

Газообразный хлор для разложения борной руды использовали в расчетных дозировках образования хлоридов алюминия, железа, бора и кальция. Химический состав боросиликатной руды приведен в таблице 1.5.

При разложении породы борной руды без предварительного обжига результатами исследования было показано, что извлечение оксида бора B_2O_3 из породы не высокое и не превышает 29.9%.

При этом руда в реакционной смеси должна быть измельчена до размера частиц 0.1-0.3 мм. Исследованиями выявлено, что руда, с размером частиц более 0.1 мм, вскрывается плохо, особенно ее железосодержащая часть.

Результаты опытов по хлорированию породы борной руды без восстановителя (угля) приведены на рисунке 3.3.

Влияние температуры на хлорирование борной руды изучали в интервале температуры 200-800°C при длительности процесса хлорирования 60 минут (рисунок 3.3а). В интервале температур 200-400°C степень извлечения оксидов железа, бора и кальция составляет, в %: Fe_2O_3 – 18.3-34.1; B_2O_3 – 2.2-9.92 и CaO – 3.8-6.8, соответственно.

Максимальное извлечение оксидов достигается при повышении температуры до 600-750°C и составляет, в %: Fe_2O_3 – 47.9; B_2O_3 – 26.7 и CaO – 14.28. При дальнейшем увеличении температуры степень извлечения оксидов, входящих в состав боросиликатной руды, существенно не меняется.

Продолжительность процесса. Интервал времени менялся от 20 до 120 мин (рисунок 3.3б). Постоянными параметрами были: размер частиц - 0.1 мм, температура - 650-750°C. Как показывают результаты опытов, через 20 мин после начала хлорирования извлечение оксидов из руды составило: CaO

– 7.56%, B_2O_3 – 7.22% и Fe_2O_3 – 22.25%. Максимальное извлечение оксидов из состава боросиликата наблюдается при продолжительности хлорирования 120 мин и составляет (в %): Fe_2O_3 – 47.96; B_2O_3 – 30.6 и CaO – 16.75, соответственно, температура при этом должна составлять не менее 750-800°C. Следует, отметить, что алюмосодержащие минералы при этом не разлагаются.

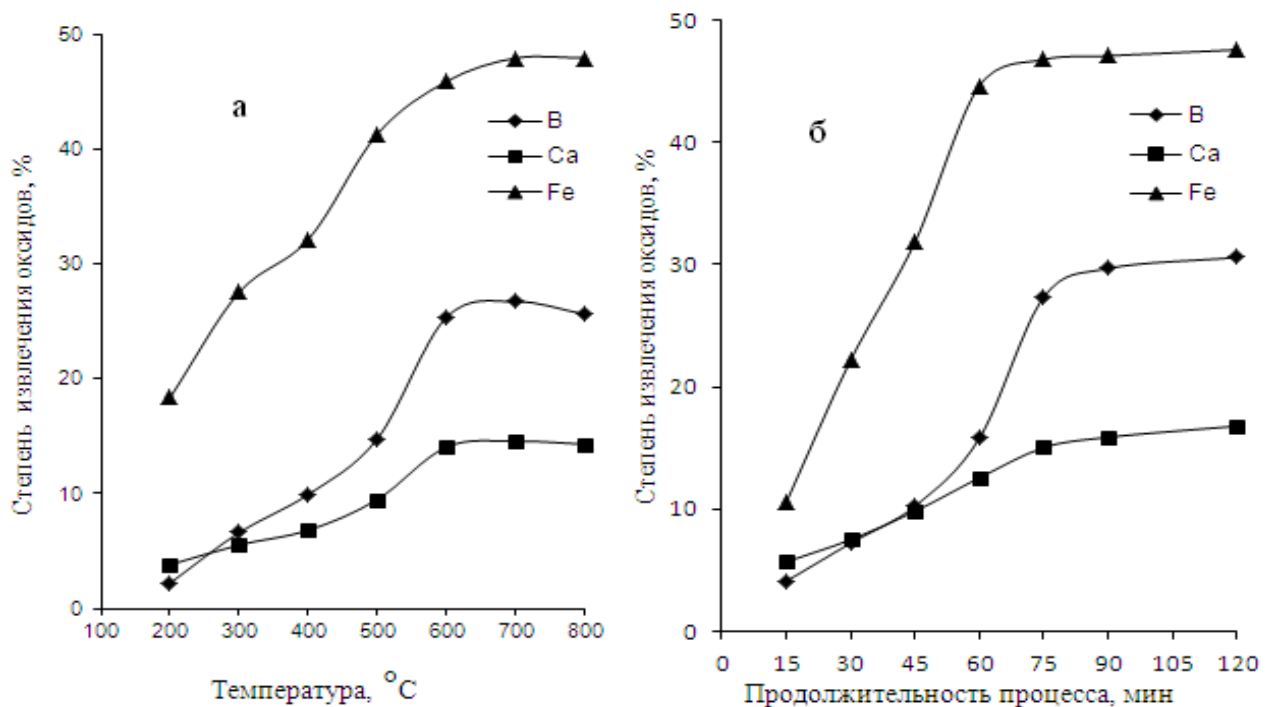
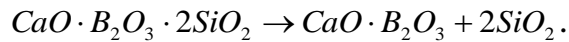


Рисунок 3.3. Зависимость степени извлечения оксидов (Fe_2O_3 , B_2O_3 и CaO) от температуры (а) и продолжительности процесса (б) в процессе хлорирования боросиликатной руды без восстановителя.

3.2.2. Хлорирование предварительно обожженного боросиликатных руд в присутствии восстановителя

Известно, что при термической обработке минералы существенно активизируются.

Нами показано, что газообразный хлор увеличивает реакционную способность боросиликатной породы и после термической обработки происходит разложение данбурита:



В результате исследований также выявлена зависимость степени извлечения оксида бора от содержания восстановителя (угля) продолжительности процесса, температуры и размера частиц данбуритовой породы. Как показали результаты анализа, после обжига степень извлечения оксида бора из борного сырья достигает максимального значения, составляя в среднем 80%.

Выявлено, что при предварительном обжиге происходит ряд изменений в минералогическом и химическом составе боросиликатных руд. Из рентгенограмм данбуритовой породы до и после обжига видно, что руда образует соединения, которые обладают большей реакционной способностью. На рисунке 2.4 приведена рентгенограмма предварительно обожженной данбуритовой породы месторождения Ак-Архар.

Выявлено, что в процессе термической обработки до 900°C в составе железосодержащих минералов не происходит значительных изменений, с увеличением температуры до 950°C и выше они постепенно превращаются в легкоокисляемую форму.

Влияние предварительного обжига на хлорирование руды изучали в интервалах 400-800°C при длительности процесса хлорирования 60 мин в присутствии восстановителя.

На рисунке 3.4 и в таблице 3.1 приводятся результаты исследования зависимости степени извлечения оксидов железа, бора и кальция от продолжительности процесса, температуры и содержания восстановителя при хлорировании предварительно обожженного борного сырья.

Как видно из рисунка 3.4, оптимальными параметрами для процесса хлорирования обожженного сырья являются: температура процесса - 800°C,

содержание восстановителя (угля) в шихте 130% от теоретического расчёта при продолжительности процесса 60 мин.

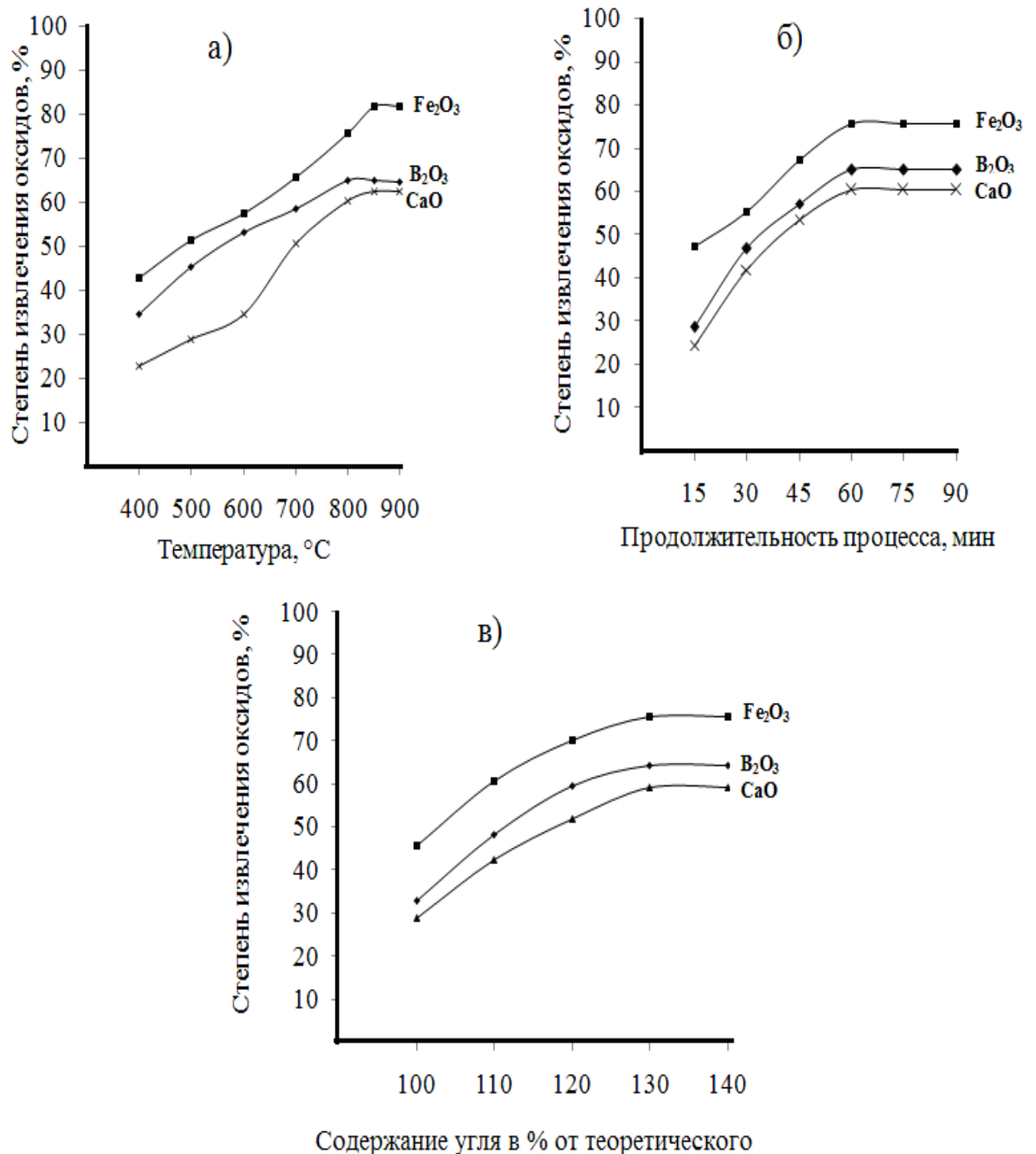


Рисунок 3.4. Зависимость степени извлечения оксидов Fe_2O_3 , B_2O_3 и CaO от температуры (а), продолжительности процесса (б) и содержания восстановителя (в) при хлорировании обожженного борного сырья.

Зависимость степени извлечения оксидов Fe_2O_3 , B_2O_3 и CaO от различных параметров при хлорировании обожженного боросиликатных руд

№ п/п	Условия хлорного разложения обоженного боросиликатных руд					Степень извлечения оксидов, мас%		
	температура, °C	продолжительность, мин	расход хлора, мл/мин	размер частиц, мм	дозировка, угля % от теоретического	Fe_2O_3	CaO	B_2O_3
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	400	15	300	0,1	130	12,54	9,12	13,96
2	400	30	300	0,1	130	18,26	15,87	22,54
3	400	45	300	0,1	130	29,68	19,23	34,42
4	400	60	300	0,1	130	38,42	22,86	40,87
5	450	15	300	0,1	130	18,24	11,54	15,12
6	450	30	300	0,1	130	30,78	17,22	25,57
7	450	45	300	0,1	130	40,74	21,44	31,63
8	450	60	300	0,1	130	47,92	25,12	42,56
9	500	15	300	0,1	130	25,89	13,17	15,29
10	500	30	300	0,1	130	36,23	19,23	27,14
11	500	45	300	0,1	130	40,17	23,57	36,53
12	500	60	300	0,1	130	49,54	28,62	45,12
13	550	15	300	0,1	130	30,27	15,13	17,12
14	550	30	300	0,1	130	38,54	20,67	29,25
15	550	45	300	0,1	130	43,72	26,44	38,42
16	550	60	300	0,1	130	52,64	30,53	49,63
17	600	15	300	0,1	130	33,78	17,84	17,67

Продолжение таблицы 3.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
18	600	30	300	0,1	130	40,27	22,63	30,52
19	600	45	300	0,1	130	49,17	29,54	39,92
20	600	60	300	0,1	130	57,43	34,48	53,17
21	650	15	300	0,1	130	35,12	20,57	19,25
22	650	30	300	0,1	130	44,72	29,43	32,87
23	650	45	300	0,1	130	52,89	38,65	42,56
24	650	60	300	0,1	130	60,27	42,96	56,23
25	700	15	300	0,1	130	37,47	25,62	22,46
26	700	30	300	0,1	130	49,66	34,72	36,95
27	700	45	300	0,1	130	55,32	43,64	48,52
28	700	60	300	0,1	130	63,36	50,38	55,89
29	750	15	300	0,1	130	40,22	28,34	25,72
30	750	30	300	0,1	130	51,27	37,82	39,32
31	750	45	300	0,1	130	60,54	49,37	51,87
32	750	60	300	0,1	130	69,59	56,83	60,27
33	800	15	300	0,1	130	47,34	34,44	28,74
34	800	30	300	0,1	130	59,17	41,87	46,87
35	800	45	300	0,1	130	67,22	53,49	57,12
36	800	60	300	0,1	130	75,59	60,11	64,87
37	850	15	300	0,1	130	54,72	40,54	25,54
38	850	30	300	0,1	130	65,52	48,76	40,62
39	850	45	300	0,1	130	74,23	52,42	54,55
40	850	60	300	0,1	130	81,54	60,78	62,78

При хлорировании данбурита данбуритовая руда химически обогащается, балластные примеси выводятся из технологического цикла, с извлечением в раствор полезных компонентов.

Исследуя результаты химического анализа, выявлено, что при хлорном разложении степень извлечения оксидов Fe_2O_3 , B_2O_3 и CaO достигает максимальных значений. Результаты химических анализов были подтверждены исследованием штрих-диаграммы остатка данбурита после проведения хлорного разложения (рисунок 3.5).

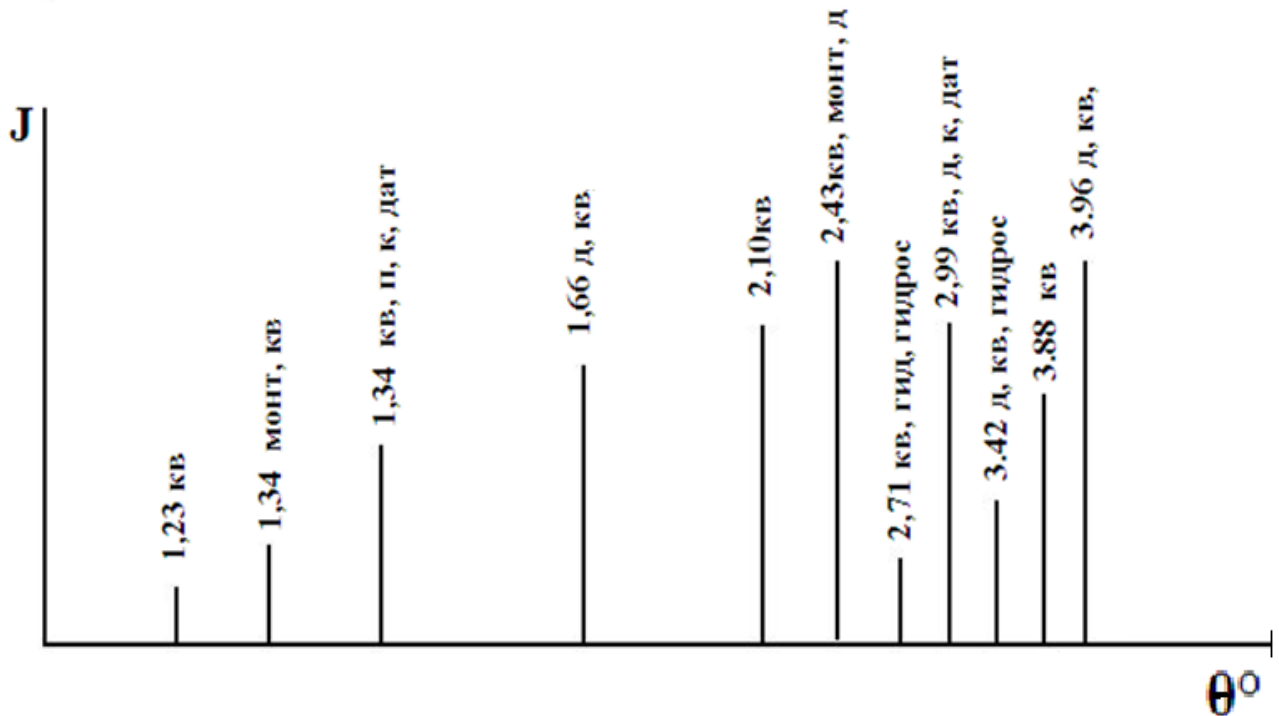


Рисунок 3.5. Штрих-диаграмма остатка данбуритовой руды после хлорирования: кв – кварц, д - данбурит, дат – датолит, к - кальцит, п - пироксен, гид - гидроборатит, гидрос – гидрослюда, м –монтмориллонит.

3.2.3. Кинетика разложения предварительно обожженного боросиликатного сырья месторождения Ак-Архар

В результате исследований, приведенных выше, было выявлено, что на течение реакций хлорного разложения оксидов железа, алюминия, бора и кальция, основное влияние оказывают температура процесса и продолжительность. Для более подробного изучения поведения этих закономерностей необходимо изучить кинетику реакций разложения

боросиликатных руд с хлором, чтобы получить определенную информацию о механизме реакций хлорного разложения борного сырья.

В настоящее время проблемы кинетики неоднородных гетерогенных реакций, в которых участвует более двух фаз (из которых одна фаза – твёрдая), выдвигаются среди проблем химической кинетики на одно из ведущих мест.

Главной особенностью таких реакций является то, чтобы установить закономерности переноса веществ на поверхности раздела фаз из реакционной зоны.

Имеется большое количество работ, посвященных исследованиям общих закономерностей гетерогенной кинетики, работы [99-103] непосредственно посвящены изучению проблем разложения различных оксидов химических элементов.

Кинетика хлорного разложения боросиликатных руд Ак-Архарского месторождения исследовалась после прокаливания пород при температуре от 950 до 980°C. Была исследована зависимость ($\lg K$) логарифма константы скорости реакции от обратной температуры ($\frac{1}{T} \cdot 10^3$), представляющая собой прямую линию, далее графическим методом по тангенсу угла наклона этой прямой на линии были найдены энергии активации (E) процессов разложения.

Обменная реакция между хлором и оксидом бора относится к кинетическим реакциям неоднородных гетерогенных процессов, скорость которых зависит от различных факторов, изменяется по довольно сложному закону во времени и поэтому часто весьма затруднительно учесть зависимость влияния этих факторов на скорость проведения реакции. Поэтому одной из наиболее трудных задач химической кинетики является кинетический анализ именно гетерогенных, неоднородных реакций.

Исследуя кинетику разложения соединений бора хлором, были получены исчерпывающие кинетические данные, однако для подробного

изучения кинетики данного процесса необходимо проведение целого цикла работ. Нами были найдены кинетические закономерности хлорного разложения оксида бора, изучен механизм протекания реакций хлорного разложения, установлены последовательные стадии протекания данного процесса.

Часто определения кинетических закономерностей необходимо знать конкретные параметры процесса и вычислить зависимость скорости реакции от этих параметров.

Для проведения реакции в условиях, наиболее рациональных с технологической точки зрения, и для получения полных данных для количественных измерений необходимо уточнение значений различных параметров, влияющих на ход протекания реакции, в частности временного параметра.

В природе или технике при протекании гетерогенной реакции в реальном времени скорость протекания реакции определяется, во-первых, истинной кинетикой на поверхности реагирующих веществ, во-вторых, конвективной или молекулярной диффузией, от которых зависит скорость транспорта на эту поверхность реагирующих веществ. Обычно процесс протекает в несколько стадий и его скорость лимитируется скоростью самой медленной стадии.

На скорость реакции оказывает влияние скорость химического взаимодействия и процессы переноса веществ. Если они достаточно быстры, то скорость общего суммарного процесса реакции полностью определяется химической кинетической реакцией на поверхности вещества и не испытывает зависимости от диффузных условий.

Исходя из этого, принято называть ту предельную область, где возможно измерение истинной кинетики реакций, кинетической областью. Кинетическая область обычно отмечается в реакциях при больших скоростях газового потока и низких давлениях.

В диффузионной области скорости химического взаимодействия во много раз больше скорости диффузии, поэтому величина скорости всего диффузионного процесса в целом определяется скоростью подвода к поверхности руды реагирующих веществ. В диффузионной области коэффициент диффузии и скорость реакции очень низкие, они не зависят от химизма процесса, однако полностью зависят от температуры протекающего процесса и скорости газового потока. Между диффузионной и кинетической областями находится переходная область.

При протекании различных процессов необходимо знать, в какой из областей протекает данный процесс. Чтобы выяснить, находится процесс в диффузионной или кинетической области, необходимо выявить зависимость скорости протекания процесса от температуры, согласно закону Аррениусу, или зависимость от скорости газового потока.

В настоящей работе мы использовали метод термогравиметрического анализа для исследования кинетических характеристик хлорного разложения борного сырья и выделения из состава боросиликатных руд оксида бора. Была взята навеска боросиликатных руд, которая в процессе разложения постоянно взвешивалась. По изменению степени извлечения оксида бора и массы навески руды во времени определялась скорость процесса при определенной температуре. После каждого опыта при разложении боросиликатной руды и боросиликатного концентрата остаток непрерывно взвешивали.

Для определения кинетических характеристик хлорного разложения исходного боросиликатных руд использовали прерывное измерение, то есть взвешивание остатка, поскольку состав исходного борного сырья является сложным, и его разложение сопровождается выделением ряда других продуктов и протеканием попутных процессов, например, образованием ряда нелетучих и летучих компонентов, сопутствующих оксидов элементов, из-за чего вес первоначальной навески борного сырья изменяется не равномерно, а скачкообразно.

В работах [100-103] были приведены методы по изучению гетерогенных реакций различных оксидных материалов. В своих исследованиях и обработке результатов мы опирались на них. В работах, опубликованных большинством авторов, результаты опытов описаны с применением уравнений, когда преимущественно фронтальное проникновение реакции с поверхности вглубь разлагаемого материала не учитывалось.

Мы применили эти методы в несколько измененном виде для изучения кинетических процессов, протекающих при хлорном разложении исходного боросиликатных руд в интервале температур от 400 до 800°C. Используемые методы позволили нам получить характеристики механизма обменной реакции между оксидами данбурита, в частности, оксида бора и газообразного хлора, лежащих в основе хлорного разложения боросиликатных руд месторождения Ак-Архар.

В литературе отсутствуют данные о кинетике хлорного разложения борного сырья, поэтому нами была изучена кинетика разложения хлором боросиликатных руд Ак-Архарского месторождения.

Зависимость степени разложения оксида бора от времени и $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени при хлорном разложении предварительно обожженного борного сырья изучена в интервале температур от 400 до 800°C в течение длительности процесса от 15 до 60 минут. Результаты исследования представлены на рисунке 3.6. Из рисунка 3.6 видно, что извлечение оксида бора из состава предварительно обожженного боросиликатных руд с повышением температуры возрастает значительно, увеличиваясь от 34,5 до 64,9%. После построения кинетических кривых данного процесса видно, что они имеют параболический характер в исследованном интервале температур. Данные кинетические кривые можно описать уравнением первого порядка:

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

где: α - степень извлечения;

τ - время в минутах;

K - константа скорости разложения, мин.

Между константой скорости реакции (K), температурой (T) и энергией активации (E) прослеживается зависимость, которую можно выразить 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.

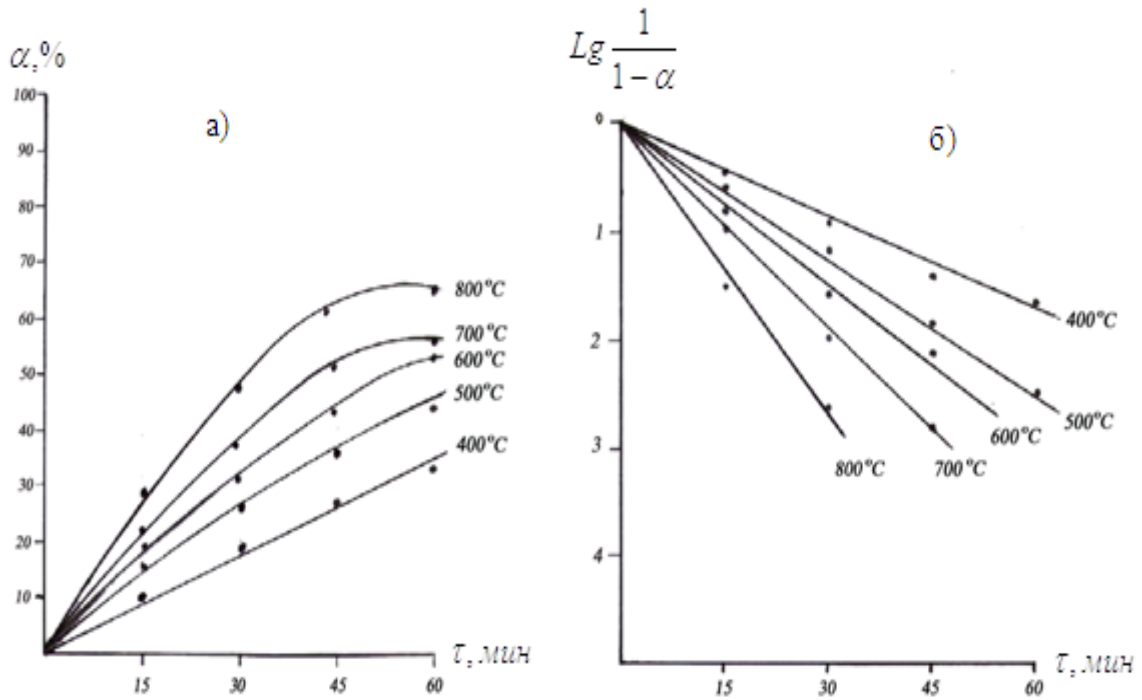


Рисунок 3.6. Зависимость степени разложения (α) оксида бора от: а) времени и б) $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени процесса хлорного разложения обожженного борного сырья.

Используя несложные математические преобразования, данное уравнение принимает вид:

$$\lg(1-\alpha) = \frac{K_\tau}{2.303}.$$

На рисунке 3.6б представлена зависимость $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени. При различных температурах рассчитанные экспериментальные точки представляют собой прямую линию с отрицательным наклоном.

Предэкспоненциальный множитель K_0 и кажущуюся энергию активации (E) процесса рассчитывали графическим методом с применением уравнения Аррениуса:

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

или:

$$\lg K = -\lg K_0 - \frac{E}{2.303 RT},$$

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

T – абсолютная температура, К.

Также была исследована зависимость логарифма константы скорости протекания хлорного разложения обожженного борного сырья от величины абсолютной обратной температуры. Был построен график зависимости $\lg K$ от $(1/T \cdot 10^3)$, представляющий собой прямую линию (рисунок 3.7).

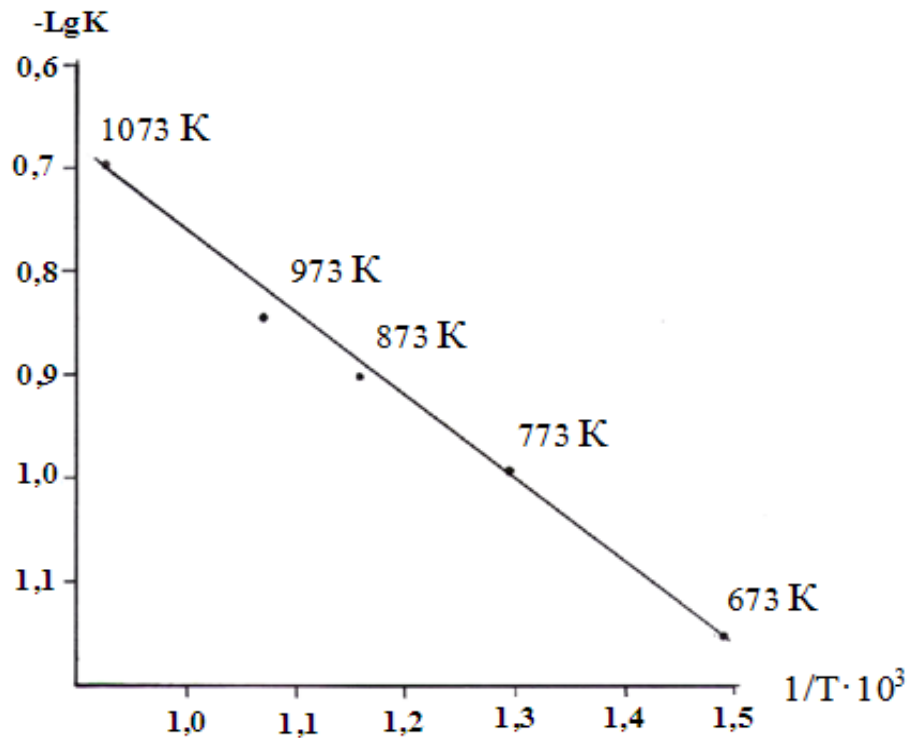


Рисунок 3.7. Зависимость LgK от абсолютной обратной температуры при хлорном разложении обожженного борного сырья месторождения Ак-Архар.

Из рисунка 3.7 видно, рассчитанные точки хорошо укладываются на прямую линию Аррениуса, по наклону прямой была рассчитана величина кажущейся энергии активации хлорного разложения обожженного борного сырья Ак-Архарского месторождения, которая равна 15,22 кДж/моль. Рассчитанная величина энергии активации E совпадает со значениями, найденными графическим методом. Численные значения энергии активации и зависимость скорости при хлорном разложении боросиликатных руд от температуры и концентрации хлора и восстановителей свидетельствуют о его протекании в диффузионной области.

3.2.4. Хлорирование борного концентрата

Нами также изучено хлорирование борного концентрата месторождения Ак-Архар Таджикистана, где содержание B_2O_3 составляет более 17 мас%.

Результаты рентгенофазового анализа исходного и прокаленного при температуре 950-980°C боросиликатного концентрата представлены во второй главе на рисунках 2.5 и 2.6.

Из рентгенограмм исходного данбуритового концентрата (рисунок 2.5) и термически обработанного концентрата (рисунок 2.6) видно, что пики, относящиеся к кальций-, алюминий-, железо- и борсодержащим минералам, в исходном данбурите и его концентрате совпадают и после обжига увеличивается их интенсивность.

Для выявления оптимальных параметров проведения хлорирования данбуритового концентрата была исследована зависимость степени извлечения оксидов из концентрата от температуры, продолжительности процесса и концентрации восстановителя. Результаты исследования приведены на рисунке 3.8.

Влияние температуры на степень хлорирования оксидов, входящих в состав боросиликатного концентрата, исследовали в пределах 500-800°C при

длительности процесса 1 ч (рисунок 3.8а). Содержание восстановителя в шихте составило 130% от стехиометрического расчёта, крупность породы и угля 0,1 мм.

Продолжительность процесса. Результаты влияния продолжительности процесса на хлорирование оксидов (Fe_2O_3 , B_2O_3 , Al_2O_3 и CaO), входящих в состав боросиликатного концентрата, приведены на рисунке 3.8б. Интервал времени менялся от 15 до 120 мин. Постоянными параметрами были: размер частиц - 0.1 мм, температура - 800°C и содержание восстановителя 30%. Как показывают результаты опытов, через 30 мин после начала хлорирования степень извлечения оксидов составляла (в %): Fe_2O_3 – 42.05, B_2O_3 – 17.36, CaO – 12.02 и Al_2O_3 - 7.8. Максимальное извлечение оксидов наблюдается при продолжительности хлорирования 60 мин, которое составляет (в %): Fe_2O_3 – 70.54, B_2O_3 – 36.8, CaO – 18.52 и Al_2O_3 - 15.8.

Влияние дозировки угля в шихте на хлорирование боросиликатного концентрата изучали во временном интервале 1 час при температуре 800°C. Содержание угля дозировалось от 100 до 150% от стехиометрического расчета. При повышении количества активированного угля от 100 до 130% степень хлорирования оксидов алюминия, кальция, бора и железа резко повышается, достигая (в %): Al_2O_3 - 16.78, CaO – 18.22, B_2O_3 - 38.5 и Fe_2O_3 – 72.4 (рисунок 3.8в). Установлено, что количество угля в шихте оказывает существенное влияние на степень хлорирования оксидов. При увеличении содержания угля в шихте от 130% и выше степень хлорирования оксидов изменяется незначительно.

Для достижения максимальной степени извлечения оксидов проводили разложение предварительно обожженного концентрата данбурита хлорированием с добавлением активированного угля. Результаты исследования представлены на рисунке 3.9.

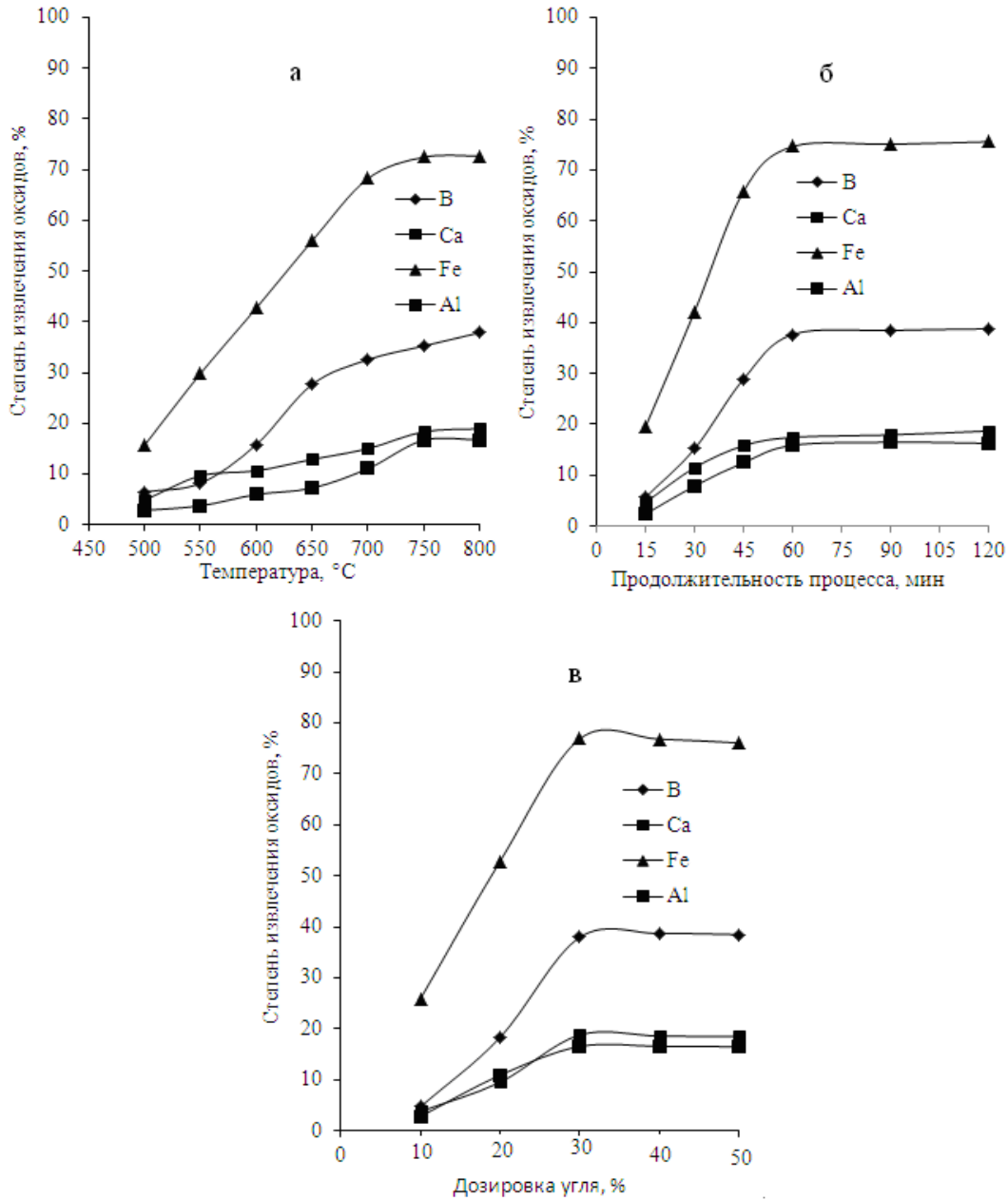


Рисунок 3.8. Зависимость степени извлечения оксидов B_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и CaO от температуры (а), продолжительности процесса (б) и концентрации восстановителя (в) при хлорировании исходного боросиликатного концентрата.

При обработке обожженного боросиликатного концентрата хлорированием степень извлечения полезных компонентов резко возрастает. Как видно из рисунка 3.9 и таблицы 3.2, при температуре $650^{\circ}C$,

длительности процесса 60 мин и дозировке угля 125% степень извлечения B_2O_3 составляет более 80%.

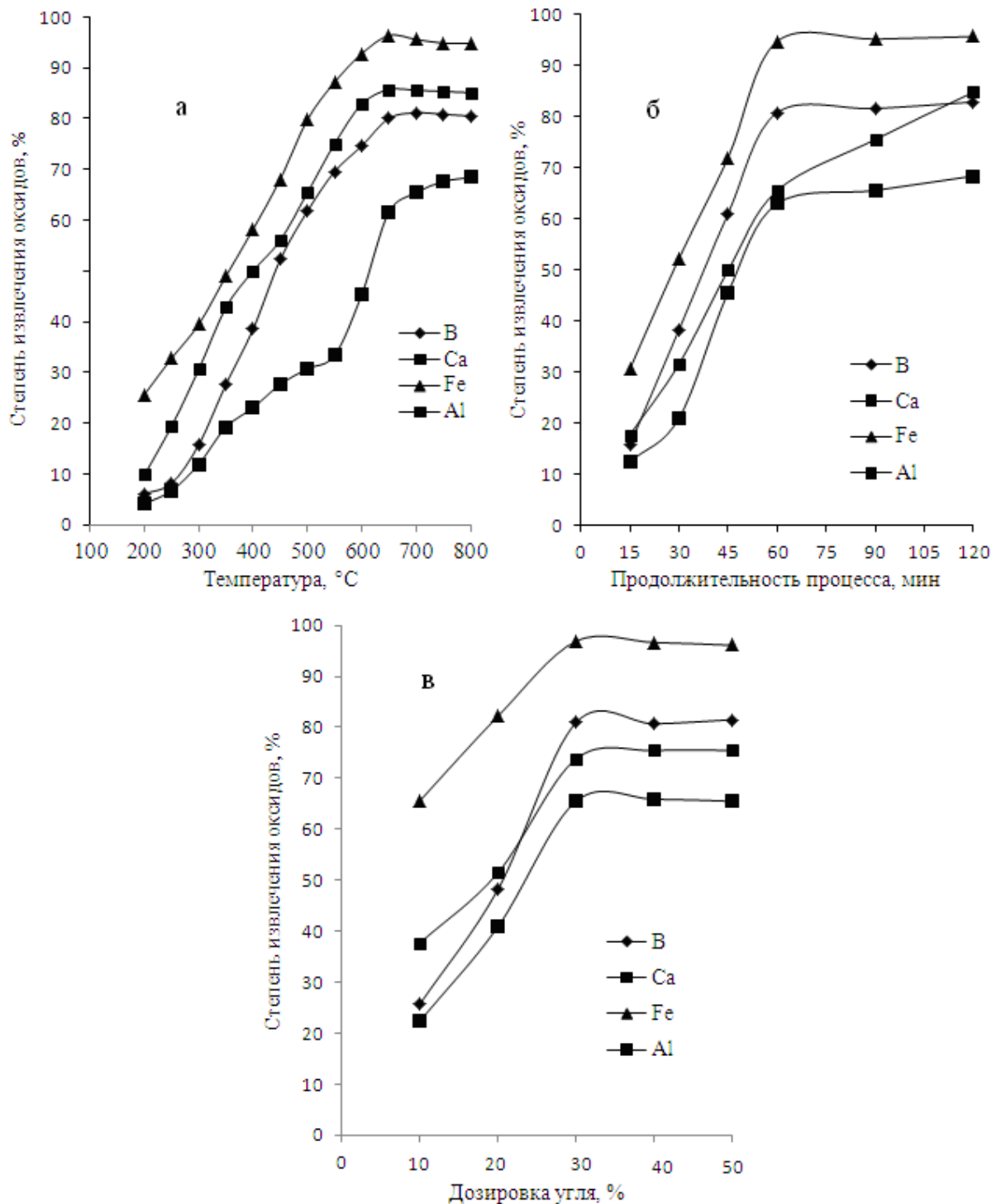


Рисунок 3.9. Зависимость степени извлечения оксидов B_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и CaO от температуры (а), продолжительности процесса (б) и концентрации восстановителя (в) при хлорировании предварительно обожженного концентрата.

Зависимость степени извлечения оксидов от различных параметров при хлорировании предварительно обожженного боросиликатного концентрата

№ п/п	Условия хлорного разложения предварительно обожженного боросиликатного концентрата					Степень извлечения оксидов, мас%			
	температура, °C	продолжительность, мин	расход хлора, мл/мин	размер частиц, мм	дозировка, угля, % от теоретического	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	B_2O_3
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	300	15	300	0,1	125	20,17		2,23	15,23
2	300	30	300	0,1	125	28,44		11,73	22,17
3	300	45	300	0,1	125	35,72		17,47	30,54
4	300	60	300	0,1	125	40,57		22,17	37,27
5	350	15	300	0,1	125	25,42		9,27	18,44
6	350	30	300	0,1	125	36,14		20,66	29,72
7	350	45	300	0,1	125	43,77		31,42	39,72
8	350	60	300	0,1	125	51,82		40,23	45,23
9	400	15	300	0,1	125	32,74	2,27	17,44	19,91
10	400	30	300	0,1	125	44,52	9,63	28,63	35,87
11	400	45	300	0,1	125	55,27	13,48	40,72	49,65
12	400	60	300	0,1	125	64,23	16,42	52,84	59,28
13	450	15	300	0,1	125	40,87	7,22	32,76	22,57
14	450	30	300	0,1	125	54,92	12,54	45,12	40,73
15	450	45	300	0,1	125	63,78	16,13	54,77	52,17
16	450	60	300	0,1	125	70,26	20,17	60,86	62,79
17	500	15	300	0,1	125	45,89	9,14	35,42	25,74

Продолжение таблицы 3.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
18	500	30	300	0,1	125	58,79	15,82	48,54	44,52
19	500	45	300	0,1	125	69,42	20,78	57,12	57,96
20	500	60	300	0,1	125	80,76	25,16	64,23	68,12
21	550	15	300	0,1	125	50,27	11,48	40,23	29,17
22	550	30	300	0,1	125	61,73	18,27	52,78	50,72
23	550	45	300	0,1	125	73,48	26,52	65,12	60,23
24	550	60	300	0,1	125	87,18	30,75	80,17	72,57
25	600	15	300	0,1	125	55,27	15,27	42,77	31,89
26	600	30	300	0,1	125	68,14	22,84	54,13	53,86
27	600	45	300	0,1	125	80,58	30,65	68,74	68,23
28	600	60	300	0,1	125	91,77	35,36	82,95	77,68
29	650	15	300	0,1	125	60,54	20,44	45,80	38,75
30	650	30	300	0,1	125	71,23	28,35	57,42	60,36
31	650	45	300	0,1	125	84,37	33,15	70,24	74,56
32	650	60	300	0,1	125	96,36	41,62	85,71	84,95
33	700	15	300	0,1	125	62,54	27,34	48,23	32,54
34	700	30	300	0,1	125	71,12	38,28	60,72	59,12
35	700	45	300	0,1	125	82,42	46,54	74,58	71,86
36	700	60	300	0,1	125	93,54	52,92	88,57	82,54

Опираясь на результаты проведенных опытов, для хлорного разложения борного концентрата с предварительным обжигом рекомендованы следующие оптимальные условия: температура обжига – 950-980°C при длительности термической обработки 60 мин; расход хлора 300 мл/мин; продолжительность хлорного разложения – 60 мин при 650°C; дозирование угля – 100-125% от стехиометрического расчета.

Достоверность результатов химических анализов подтверждает штрих-диаграмма остатка после хлорирования боросиликатного концентрата, приведенная на рисунке 3.10, из которой видно, что пики, относящиеся к железосодержащим минералам: гранату и пироксену, а также к данбуриту, исчезают, а пики, подтверждающие наличие кварца, наоборот увеличиваются. В раствор переходят бор и железосодержащие минералы – гранат, пироксены, гидроборацит и данбурит.

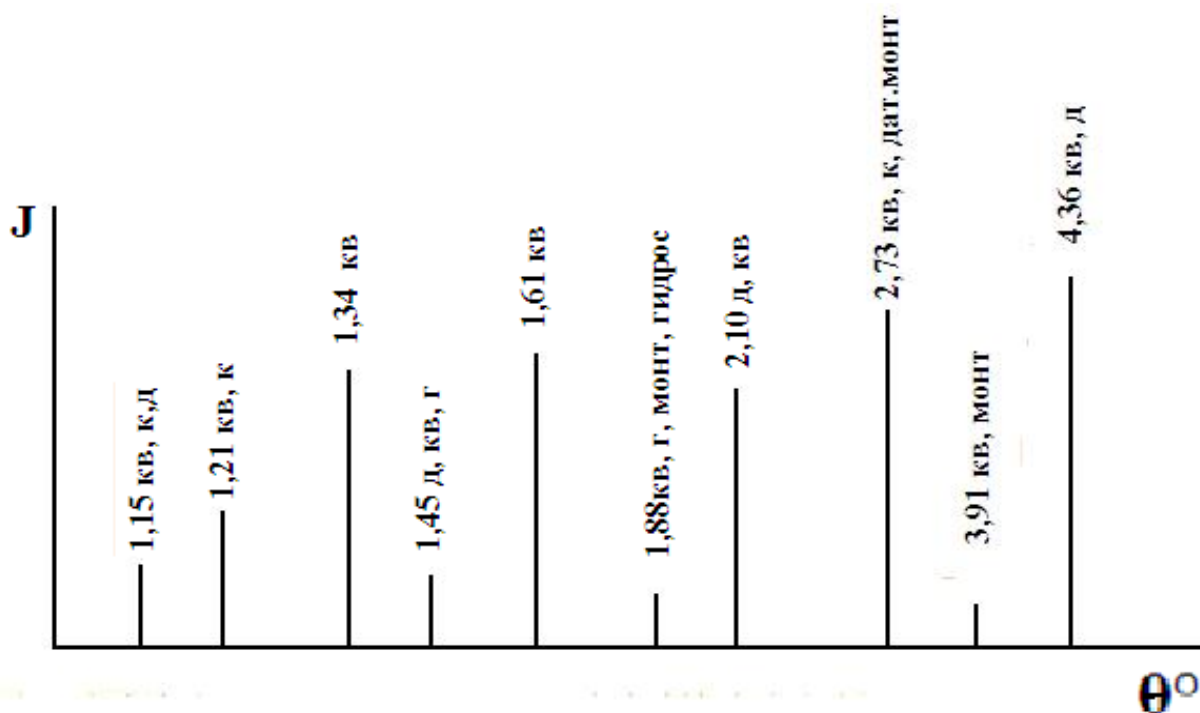


Рисунок 3.10. Штрих-диаграмма остатка боросиликатного концентрата после хлорирования: кв – кварц, д – данбурит, дат – датолит, к – кальцит, гидрос – гидрослюда, монт- монтмориллонит.

3.2.5. Кинетика хлорного разложения предварительно обожженного боросиликатного концентрата Ак-Архарского месторождения

Кинетика извлечения оксида бора из состава предварительно обожженного боросиликатного концентрата при разложении хлором исследовалась в интервале температур от 300 до 650°C в течение временного промежутка от 15 до 60 минут. Результаты кинетических исследований приведены на рисунке 3.11. Характер кинетических кривых разложения

указывает на то, что разложение происходит очень быстро и при температуре 600°C в течение 1 часа извлечение составляет 77,66%. За это же время при температуре 650°C достигнуто максимальное извлечение бора в раствор, которое составляет 84,95%.

Используя кинетическое уравнение первого порядка, были рассчитаны константы скорости разложения предварительного обожженного борного концентрата.

Из рисунка 3.11а видно, что с увеличением температуры извлечение оксида бора из состава предварительно обожженного боросиликатного концентрата резко увеличивается от 37,3 до 85,0%. Кинетические кривые данного процесса носят параболический характер. Их можно описать уравнением первого порядка:

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

где: α - степень извлечения;

τ - время в минутах;

K - константа скорости разложения, в минутах.

На рисунке 3.11б представлены зависимости $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени. Полученные в ходе эксперимента при различных температурах точки хорошо укладываются на прямой, которая имеет отрицательный наклон.

Предэкспоненциальный множитель K_0 и кажущуюся энергию активации (E) определяли с помощью уравнения Аррениуса графическим методом по формуле:

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

или:

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

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

T – абсолютная температура, К.

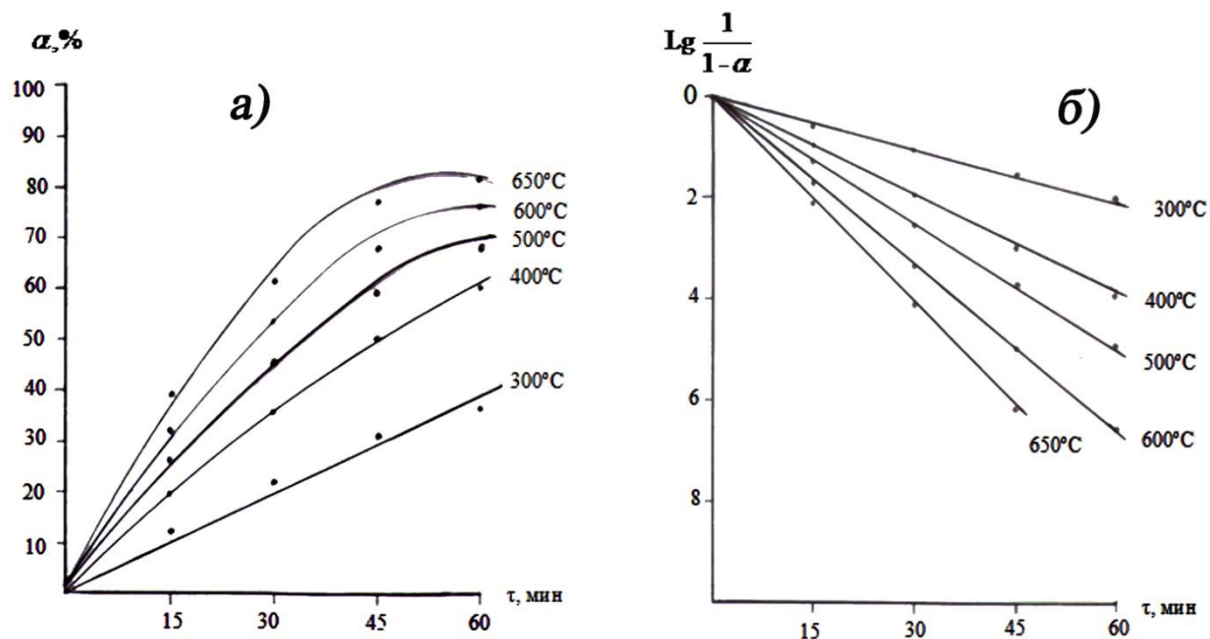


Рисунок 3.11. Зависимость степени разложения (α) оксида бора от времени (а) и $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени (б) при разложении предварительно обожженного боросиликатного концентрата хлором.

На рисунке 3.12 представлена зависимость логарифма константы скорости при разложении обожженного боросиликатного концентрата хлором от обратной абсолютной температуры. Для определения энергии активации строили график зависимости $\lg K_{cp}$ от $(1/T \cdot 10^3)$, который носит прямолинейный характер.

Из рисунка 3.12 видно, что рассчитанные точки хорошо укладываются на прямую линию Аррениуса, по наклону которой вычислена величина кажущейся энергии активации разложения обожженного боросиликатного концентрата месторождения Ак-Архар хлором, численное значение которой составляет 16,78 кДж/моль. Величина энергии активации и зависимость скорости протекания реакции от продолжительности процесса и от размера частиц свидетельствуют о протекании процесса в диффузионной области.

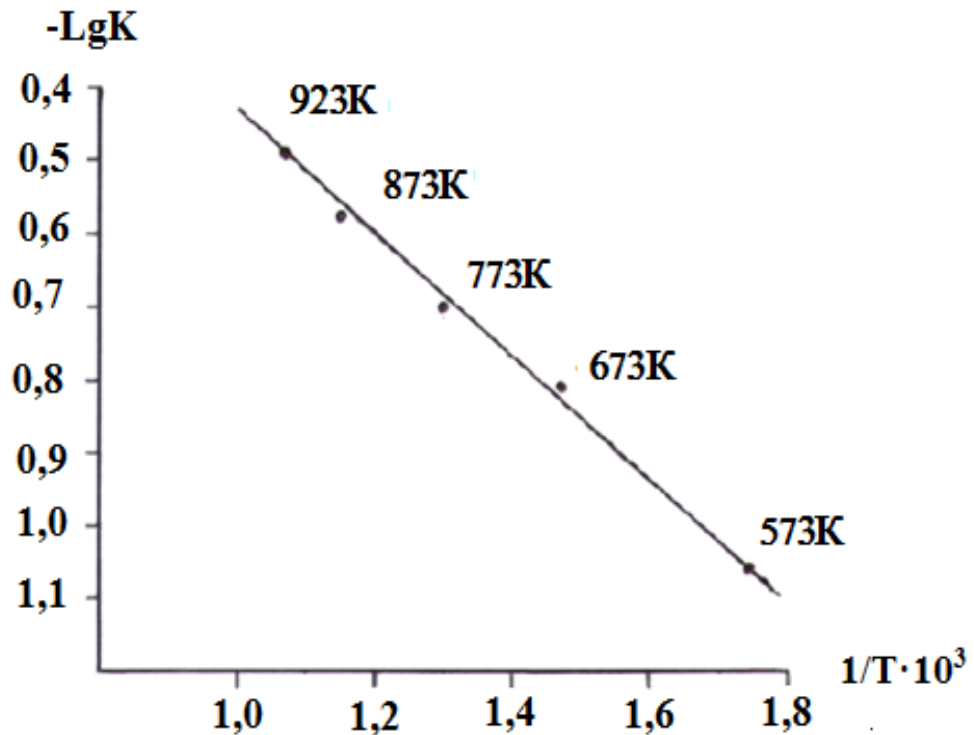


Рисунок 3.12. Зависимость LgK от обратной абсолютной температуры при хлорном разложении предварительно обожженного боросиликатного концентрата Ак-Архарского месторождения.

3.2.6. Разработка принципиальной технологической схемы хлорной переработки боросиликатных руд месторождения Ак-Архар

На основе проведенных исследований разработана принципиальная технологическая схема переработки боросиликатной руды Ак-Архарского месторождения хлорным методом с получением полезных продуктов.

Основными последовательными стадиями данного метода являются:

- предварительный обжиг боросиликатовой руды при температуре 950-980°C до начала разложения газообразным хлором;
- измельчение породы до определенного размера частиц 0,1-0,3 мм;
- хлорирование газообразным хлором в присутствии восстановителя – угля;
- выделение из цикла ценного продукта - хлорида бора;
- промывание выделившегося твердого осадка водой;

- разделением осадка фильтрованием с перекристаллизацией борной кислоты;

- сушка борной кислоты с параллельным осаждением хлоридов алюминия, кальция и железа.

Технологическая схема переработки боросиликатных руд Ак-Архарского месторождения хлорным методом приведена на рисунке 3.13. Сущностью данного способа переработки является получение борной кислоты, хлоридов бора, алюминия и железа.

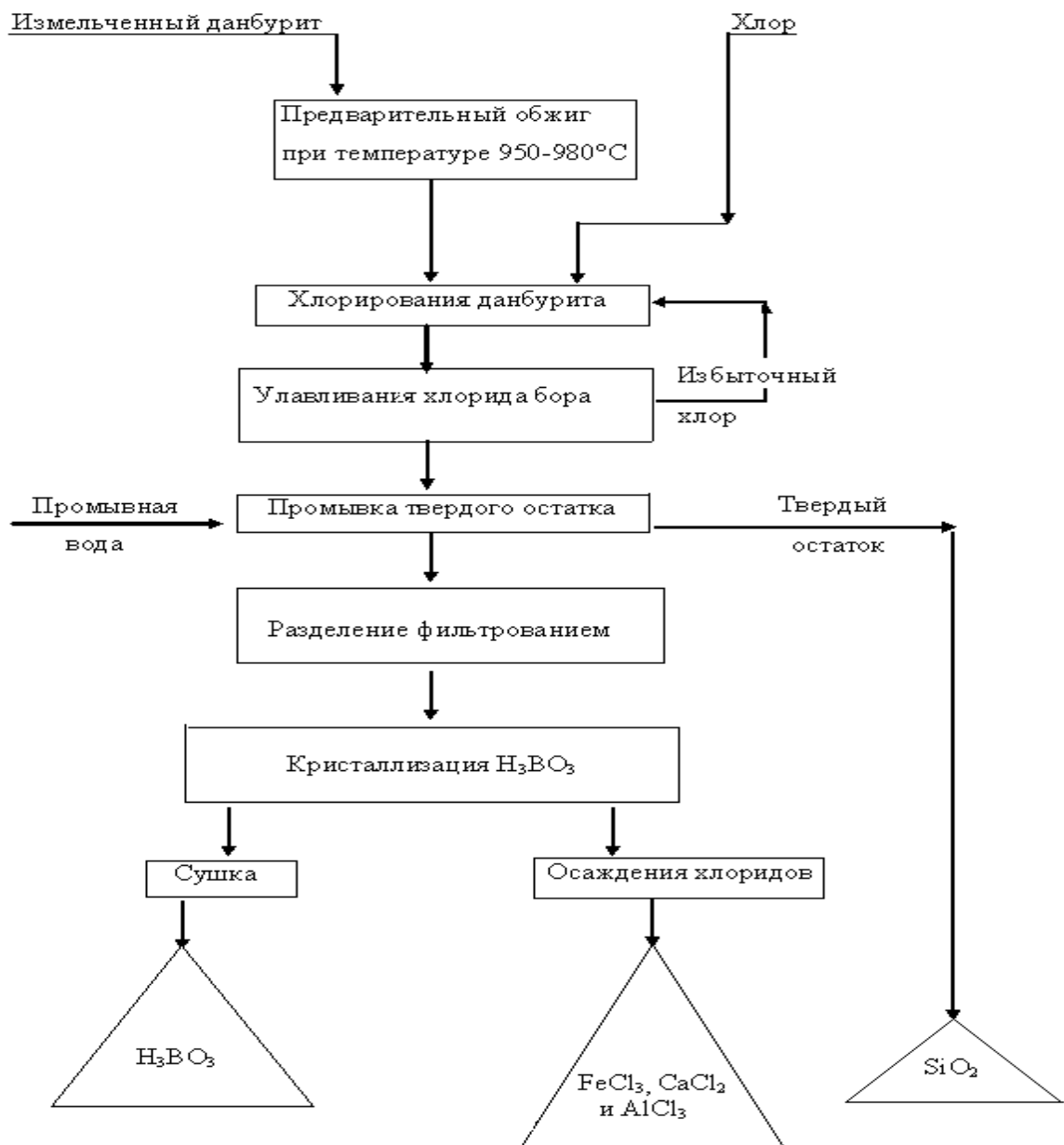


Рисунок 3.13. Принципиальная технологическая схема хлорной переработки боросиликатных руд.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Бор широко используется в машиностроительной, авиационной и других отраслях промышленности, а также в сельском хозяйстве.

Производство чистого бора, а также борных солей из боратных руд предполагает разработку принципиально новых технологических способов, так как эффективная переработка боратных руд с большим содержанием кремнезёма щелочным и кислотным способами не эффективна.

Комплексное использование боратных руд позволит значительно расширить сырьевую базу республики, ликвидировать в среднеазиатском регионе имеющийся дефицит таких ценных продуктов, как коагулянты для очистки воды, бура и др. Разработка эффективных хлорных способов переработки боратных руд значительно расширит сырьевую базу для производства борных соединений.

Кроме того, важным является то, что в Республике Таджикистан находится одно из самых крупных месторождений борсодержащих руд – Ак-Архарское месторождение данбуритовых руд.

Существует ряд исследовательских работ по оптимизации серно-, уксусно-, азотно- и солянокислотного методов переработки данбуритовых руд Таджикистана. Однако хлорный способ переработки данных руд практически не исследован, хотя на предприятиях Производственного объединения «Таджикхимпром» образуются большие количества хлора, который может быть использован для получения соединений бора, алюминия и железа из данбуритовых, что позволит получить не только значительный экономический эффект, но и решит экологические проблемы региона.

В настоящей работе исследован способ переработки боросиликатных руд (исходного данбурита и данбуритового концентрата) Ак-Архарского месторождения хлорным способом.

Исследованы физико-химические свойства исходной боросиликатной руды и конечных продуктов ее переработки с использованием хлора, на

основании ДТА, РФА и других методов анализа установлены изменения в процессе вскрытия исходного данбурита и его концентрата. Установлены оптимальные параметры проведения процесса хлорного разложения боросиликатной руды.

Изучено взаимодействие боросиликатной породы с газообразным хлором и установлено влияние различных параметров на извлечение оксида бора и других компонентов.

При разложении породы боросиликатных руд без предварительного обжига было показано, что извлечение оксида бора B_2O_3 из породы не высокое и не превышает 29.9%. Максимальное извлечение оксидов из состава данбурита наблюдается при продолжительности хлорирования 120 мин и составляет (в %): Fe_2O_3 – 47.96; B_2O_3 – 30.6 и CaO – 16.75, соответственно, температура при этом должна составлять не менее 750-800°C.

Выявлено, что в процессе термической обработки до 900°C в составе железосодержащих минералов не происходит значительных изменений, с увеличением температуры до 950°C и выше они постепенно превращаются в легкоокисляемую форму.

Влияние предварительного обжига на хлорирование боросиликатных руд изучали в интервалах 400-800°C при длительности процесса хлорирования 60 мин в присутствии восстановителя. Оптимальными параметрами для процесса хлорирования обожженного данбурита являются: температура процесса - 800°C, содержание восстановителя (угля) в шихте 130% от теоретического расчёта при продолжительности процесса 60 мин с получением солей кальция и железа и борной кислоты.

Была изучена кинетика процесса обработки предварительно обожженного борного сырья хлором. Вычисленная энергия активации процесса равна 15,22 кДж/моль, что свидетельствует о его протекании в диффузионной области.

Кроме характеристик исходного данбурита Ак-Архарского месторождения были изучены характеристики боросиликатного концентрата, где содержание B_2O_3 составляет более 17 мас%. Для выявления оптимальных параметров проведения хлорирования боросиликатного концентрата была исследована зависимость степени извлечения оксидов из концентрата от температуры, продолжительности процесса и концентрации восстановителя.

Опираясь на результаты проведенных опытов, для хлорного разложения боросиликатного концентрата с предварительным обжигом рекомендованы следующие оптимальные условия: температура обжига – 950-980°C при длительности термической обработки 60 мин; расход хлора 300 мл/мин; продолжительность хлорного разложения – 60 мин при 650°C; дозирование угля – 100-125% от стехиометрического расчета.

Кинетика извлечения оксида бора из состава предварительно обожженного боросиликатного концентрата при разложении хлором исследовалась в интервале температур от 300 до 650°C в течение временного промежутка от 15 до 60 минут. Характер кинетических кривых разложения указывает на то, что разложение происходит очень быстро и при температуре 600°C в течение 1 часа извлечение составляет 77,66%. За это же время при температуре 650°C достигнуто максимальное извлечение бора в раствор, которое составляет 84,95%

Вычисленная величина кажущейся энергии активации разложения обожженного данбуритового концентрата месторождения Ак-Архар хлором составляет 16,78 кДж/моль, что свидетельствуют о протекании процесса в диффузионной области.

На основе проведенных исследований разработана принципиальная технологическая схема переработки боросиликатной руды Ак-Архарского месторождения хлорным методом с получением полезных продуктов.

Основными последовательными стадиями данного метода являются:

- предварительный обжиг борной руды при температуре 950-980°C до начала разложения газообразным хлором;

- измельчение породы до определенного размера частиц 0,1-0,3 мм;
- хлорирование газообразным хлором в присутствии восстановителя – угля;
- выделение из цикла ценного продукта - хлорида бора;
- промывание выделившегося твердого осадка водой;
- разделением осадка фильтрованием с перекристаллизацией борной кислоты;
- сушка борной кислоты с параллельным осаждением хлоридов алюминия, кальция и железа.

ВЫВОДЫ

1. При помощи химического, дифференциально-термического и рентгенофазового методов анализа установлены химико-минералогические составы исходного данбурита, данбуритового концентрата и продуктов переработки хлорного разложения.
2. Определены условия хлорного разложения руд. Установлены наиболее рациональные параметры процесса: предварительный обжиг при температуре 950°C и продолжительность – 60 мин; температура хлорирования обожженного данбурита - 800°C , длительность процесса – 60 мин, содержание восстановителя в шихте 130%.
3. Определены условия хлорного разложения данбуритового концентрата. Найдены оптимальные параметры процесса хлорного разложения: температура обжига $950\text{--}980^{\circ}\text{C}$ при длительности термической обработки 60 мин; расход хлора 300 мл/мин; продолжительность хлорного разложения – 60 мин при 650°C ; дозирование угля – 100-125% от стехиометрического расчета.
4. Исследована кинетика процесса хлорирования предварительно обожженной данбуритовой руды хлором и вычислена энергия активации процесса, равная 15,22 кДж/моль, что свидетельствуют о его протекании в диффузионной области.
5. Изучена кинетика разложения данбуритового концентрата хлором. Вычисленная кажущаяся энергия активации составляет 16,78 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в диффузионной области.
6. Разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки данбуритовой руды месторождения Ак-Архар хлорным способом.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

1. РФА – рентгенофазовый анализ;
2. ДТА – дифференциально-термический анализ;
3. ИКС – инфракрасная спектроскопия;
4. ПФМ – пламенная фотометрия;
5. ГИПХ – Государственный институт прикладной химии;
6. п.п.п. – потери при прокаливании исходных продуктов;
7. ЩЗМ – щелочноземельные металлы;
8. УНИХИМ – Уральский научно-исследовательский институт химии;
9. ОНТИ – Отдел научно-технической информации;
10. НИИУФ – Научно-исследовательский институт удобрений и инсектофунгицидов;
11. ГХИ – Государственное химическое издательство;
12. ВНИИГ – Всесоюзный научно-исследовательский институт галлургии;
13. ВИМС – Всесоюзный институт минерального сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Львов, М.Д. Бор - химический элемент. Энциклопедический словарь Брокгауза и Эфрона; в 86 т. / М.Д. Львов. - СПб, 1890-1907.
2. Химическая энциклопедия; в 5 т. –М.: Советская энциклопедия, 1988. –Т.1. –С.299.
3. Громов, В.В. Разделение и использование стабильных изотопов бора / В.В. Громов. –М.: ВИНТИ, 1980.
4. Скальский, А.В. Борэлементы в медицине / А.В. Скальский, И.А. Рудаков. – М., 2004.
5. Мирсаидов, У.М. Комплексная переработка бор- и алюминийсиликатных руд Таджикистана / У.М. Мирсаидов, Э.Д. Маматов. – Душанбе: Дониш, 2013. – 115 с.
6. 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.
7. Жигач, А.Ф. Химия гидридов / А.Ф. Жигач, Д.С. Стасиневич. – Л.: Химия, 1969. –676 с.
8. Weber, Guyer, am пат.2097482; С.А., 32, 316 (1938).
9. Moissan, Ann. chim. phys., [7] 6, 312 (1985).
10. Mazzetti, de Carli, Atti accad, naz Lincei, [31] 11, 119 (1922).
11. Густавсон, Z. Chem., 6, 521 (1870); Jahresber. Chem., 23, 285 (1870).
12. Gamble, Gilmont, Stiff. J. Chem. Soc., 62, 1257 (1940).
13. Терентьева, Е.А. Неорганические синтезы. Сб.1 / Е.А.Терентьева. – М.: Издательство ИЛ, 1951. –С.28.
14. Терентьева, Е.А. Неорганические синтезы. Сб.1 / Е.А.Терентьева. – М.: Издательство ИЛ, 1951. – С.25.
15. Патент 2243155 RU Способ получения трёххлорного бора / Е.А. Желудев, О.В. Сучкова.

16. Фурман, А.А. Основы химии и технологии безводных хлоридов / А.А. Фурман, Б.Г. Рабовский. – М.: Химия, 1970. - 256 с.
17. Морозов, И.С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов / И.С. Морозов. – М.: Наука, 1966. - 253 с.
18. Спицын, В.И. Хлорирование окислов и природных соединений / В.И. Спицын, О.М. Гвоздева. – М.: И-т прикладной минералогии, 1931.
19. Фурман, А.А. Неорганические хлориды / А.А. Фурман. - М.: Химия, 1980. - 416 с.
20. Фурман, А.А. Хлорсодержащие окислительно-отбеливающие и дезинфицирующие вещества / А.А. Фурман. – М: Химия, 1976. - 86 с.
21. Назаров, Ю.Н. Состояние и перспективы развития хлорной металлургии / Ю.Н. Назаров, В.А. Крохин // Цветные металлы. - 1980. - №9. -С.68-70.
22. Безукладников, А.Б. Исследование хлорирования североонежского боксита / А.Б. Безукладников, Л.Д. Штилерман, М.Г. Романовская // Производство магния. – Л.: ВАМИ, 1979. - №104. -С.49-55.
23. Безукладников, А.Б. Зависимость скорости хлорирования североонежского боксита от состава хлорирующего газа / А.Б. Безукладников, Л.Д. Штилерман, М.Г. Романовская // Производство магния. – Л.: ВАМИ. -1979. -С.57-60.
24. Зотикова, А.Н. Селективное хлорирование бокситов смесью хлора и четыреххлористого кремния / А.Н. Зотикова, В.Г. Винкельберг, Л.М. Павлова, К.П. Лиенина // Производство магния. – Л.: ВАМИ. -1979. - С.62-64.
25. Ступина, А.М. Исследование хлорирования гранулированного глиноземсодержащего сырья / А.М. Ступина, В.И. Муклиев, А.Б. Безукладников // Цветные металлы. -1982. - №6. -С.62-65.
26. Получение алюминия из минеральной части углистой породы Экибастуза / Г.Н. Звиададзе, Ю.А. Лайнер, Т.Н. Ветчинкина и [др.] //

- Комплексное использование минерального сырья. -1980. - №3. -С.27-33.
27. Исследование экибастузской золы и подготовка ее к хлорированию / Н.А. Байтенов, Г.В. Мурзаева, М.Д. Кожназарова, В.И. Антонюк // Комплексное использование минерального сырья. -1981. -№8. -С.28-31.
28. О кинетике и механизме хлорирования экибастузской золы / Н.А. Байтенов, Г.В. Мурзаева, М.Д. Кожназарова, В.И. Антонюк // Комплексное использование минерального сырья. -1982. -№1. -С.15-19.
29. Ветчинкина, Т.Н. О селективном хлорировании углистой породы Экибастузского месторождения / Т.Н. Ветчинкина, Ю.А. Лайнер // Комплексное использование минерального сырья. -1984. -№5. -С.25-29.
30. Landsberg, Arne. Aluminum recovery from domestic clay / A. Landsberg // Mining Technol. and Policy. Issues Sess. pap. mining conv. a new mining. - Congr. phoenix, Sept. 24-26, 1984.
31. А.с. 127500 СССР. Способ очистки высококремнистого глиноземсодержащего сырья от железа / А.А. Мантанян, В.А. Мартиросян, Н.У. Вардесерян, А.В. Запросян (СССР). – Оpubл. в Б.И. 1986. Бюл. №45.
32. А.с. 1081124 СССР. Способ очистки алюминиевых руд от железа / М.Д. Кантемиров, В.С. Коган, А.С. Басов, О.В. Эстерло (СССР). – Оpubл. в Б.И. 1984. Бюл. №11.
33. Резниченко, В.А. Структурные превращения при хлорировании глинозема / В.А. Резниченко, Б.А. Симановский // Цветные металлы. - 1989. -№1. -С.65-66.
34. Резниченко, В.А. Структурные превращения при хлорировании глинозема / В.А. Резниченко, Б.А. Симановский // Комплексное

- использование минерального сырья. - Алма-Ата. - 1988. -№6. -С.71-74.
35. Мирсаидов, У.М. Комплексная переработка низкокачественного алюминийсодержащего сырья / У.М. Мирсаидов, Х.С. Сафиев. – Душанбе, 1998. – 238 с.
36. Хлорирование нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикской ССР / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А.К. Запольский, У. Мирсаидов // Комплексное использование минерального сырья. - 1986. - №8. -С.40-42.
37. Азизов, Б.С. Термодинамический анализ процесса хлорирования оксидов, входящих в состав нефелиновых сиенитов месторождения Турпи / Б.С. Азизов, Х. Сафиев, Б. Мирзоев // XVII научно-отчетная конференция преподавателей: тезисы докладов. – Душанбе, 1989. - Ч.1. -С.64.
38. Мирзоев, Б. Термодинамический анализ процесса хлорирования минералов, входящих в состав нефелиновых сиенитов месторождения Турпи / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, Б.С. Азизов // Известия АН Республики Таджикистан. -1992. -№1. -С.64-66.
39. А.с. 1521718 СССР. Способ очистки низкокачественного глиноземсодержащего сырья от железа / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, А.К. Запольский, У. Мирсаидов (СССР). – Оpubл. в Б.И. 1989. Бюл. №42.
40. Мирзоев, Б. Хлорное и кислотное разложение нефелиновых сиенитов: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Б. Мирзоев. – Душанбе, 1994. – 28 с.
41. Сафиев, Х.С. Физико-химические основы комплексной переработки низкокачественного алюминийсодержащего сырья: автореф. дис. ... д-ра хим. наук / Х.С. Сафиев – Душанбе, 1997. – 50 с.
42. Очистка нефелиновых сиенитов от железа термообработкой его газообразным хлором и природным газом / Б. Мирзоев, Х. Сафиев,

- А.К. Запольский, С.И. Ильина // Информационный листок ТаджикНИИТИ. – 1990. -№90-211. -Сер. 61.01.91.
43. А.с. 1668300 СССР. Способ переработки низкокачественного глиноземсодержащего сырья / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А.К. Запольский, У. Мирсаидов (СССР). – Оpubл. в Б.И. 1991. Бюл. №29.
44. Мирзоев, Б. Кинетика хлорирования нефелиновых сиенитов Таджикистана / Б. Мирзоев, Х. Сафиев // Конференция молодых ученых АН ТаджССР. – Душанбе. -1987. -С.21.
45. Мирзоев, Б. Применение кинетического уравнения Дроздова-Ротиняна для процесса хлорирования алюминийсодержащего сырья / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, Б.С. Азизов // XVII научно-отчетная конференция преподавателей: тезисы докладов. – Душанбе, 1989. - Ч.1. -С.77.
46. Сафиев, Х. Хлорирование алюмосиликатных минералов нефелиновых сиенитов Турпи / Х. Сафиев, Б. Мирзоев К. Рахимов // Изв. АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим. и геол. наук. -1995. - №3. -С.69-71.
47. Сафиев, Х. Хлорирование алюмосиликатных минералов нефелиновых сиенитов Турпи / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, У. Мирсаидов // Научная конференция, посвящ. памяти акад. И.У. Нуманова: тез. докладов. – Душанбе, 1994. -С.31.
48. Маматов, Э.Д. Кинетика обезжелезования сиаллитов Зидды / Э.Д. Маматов, Х.Э. Бобоев, Х.С. Сафиев // Докл. АН Республики Таджикистан. -2000. -Т.43. -№1-2. -С.19-22.
49. Двухстадийное хлорирование сиаллитов Зидды / Э.Д. Маматов, Х.Э. Бобоев, Х.С. Сафиев, У. Мирсаидов // Докл. АН Республики Таджикистан. - 2000. -Т.43. -№1-2. -С.23-26.
50. Маматов, Э.Д. Хлорирование сиаллитов месторождения Зидды / Э.Д. Маматов, Х.Э. Бобоев, У. Мирсаидов // Докл. АН Республики Таджикистан. 2000. -Т.43. -№1-2. -С.27-30.

51. Маматов, Э.Д. Кинетика хлорирования глинозема / Э.Д. Маматов, Х.Э. Бобоев, У. Мирсаидов // Докл. АН Республики Таджикистан. - 2001. -Т.44. -№1-2. -С.85-87.
52. Маматов, Э.Д. Переработка каолиновых глин и сиаллитов хлорным методом: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Э.Д. Маматов. – Душанбе, 2002. – 19 с.
53. Расулов, Д.Д. Кислотное и хлорное разложение аргиллитов Таджикистана: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Д.Д. Расулов. – Душанбе, 2009. – 27 с.
54. Хлорирование аргиллитов месторождения Зидды / Д.Д. Расулов, Э.Д. Маматов, А.С. Курбанов, У.М. Мирсаидов // Докл. АН Республики Таджикистан. -2008. -Т.51. -№11. -С.829-833.
55. Хлорные способы получения хлоридов алюминия и железа из низкокачественных алюминийсодержащих руд / Б. Мирзоев, Э.Д. Маматов, Д.Д. Расулов и [др.] // Материалы республиканской научно-практической конференции «Инновация – эффективный фактор связи науки с производством», 2007. -С.30-33.
56. Химические свойства неорганических веществ: учебное пособие для вузов / Р.А. Лидин и [др.] – 3-е изд., испр. –М.: Химия, 2000. – 480 с.
57. Справочник химика / Редкол.: Б.П. Никольский и [др.] – 3-е изд., испр. – Л.: Химия, 1971. –Т.2. – 1168 с.
58. Рипан, Р. Неорганическая химия. Химия металлов / Р. Рипан, И. Четяну. – М.: Мир, 1971.
59. Ашуров, Н.А. Кислотное разложение данбуритов месторождения Ак-Архар Таджикистана: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Н.А. Ашуров. – Душанбе, 2009. – 23 с.
60. 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.
61. Солянокислотное разложение данбурита месторождения Ак-Архар / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, А.С. Курбонов и [др.] // Докл. АН Республики Таджикистан. -2008. -Т.51. -№4. -С.271-273.
62. Солянокислотное разложение предварительно обожженного данбурита месторождения Ак-Архар / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, А.С. Курбонов и [др.] // Докл. АН Республики Таджикистан. -2008. -Т.51. -№5. -С.356-361.
63. 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.
64. Сернокислотное разложение данбурита / Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов, А.С. Курбонов и [др.] // Докл. АН Республики Таджикистан. -2008. -Т.51. -№6. -С.432-435.
65. Сернокислотное разложение данбурита месторождения Ак-Архар с последующим обжигом / Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов, А.С. Курбонов и [др.] // Докл. АН Республики Таджикистан. -2008. -Т.51. -№9. -С.672-676.
66. 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.
67. Кинетика сернокислотного разложения предварительно обожженного данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана / Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов, П. Ятимов, У.М. Мирсаидов // Изв. АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. -2008. -№4 (133). -С.43-47.

68. Разложение исходного данбурита азотной кислотой / А.С. Курбанов, Э.Д. Маматов, Машаллах Сулеймани Б.А., У.М. Мирсаидов // Докл. АН Республики Таджикистан. -2010. -Т.52. -№12. -С.865-869.
69. Разложение данбурита Ак-Архара азотной кислотой / А.С. Курбанов, Э.Д. Маматов, Машаллах Сулеймани Баруджерди А., У.М. Мирсаидов // Докл. АН Республики Таджикистан. -2011. -Т.54. -№1. -С.42-45.
70. Курбанов, А.С. Азотнокислотное разложение данбуритов месторождения Ак-Архар Таджикистана: автореф. дис. ... канд. хим. наук / А.С. Курбанов. – Душанбе, 2011. – 25 с.
71. Крешков, А.Н. Основы аналитической химии / А.Н. Крешков. –Т.2. – М.: Химия, 1965.
72. Практическое руководство по неорганическому анализу / В.Ф. Гиллебранд, Г.Э. Лендель, Г.А. Брайт, Д.И. Гофман. –М.: Госхимиздат, 1957.
73. Кольтгоф, И.М. Руководство по неорганическому анализу / И.М. Кольтгоф, Е.Б. Сендэл. – М.: Госхимиздат, 1948.
74. Принсгейм, П. Флуоресценция и фосфоресценция / П. Принсгейм. - М.: ИЛ, 1951.
75. Немодрук, А.А. Аналитическая химия бора / А.А. Немодрук, З.К. Каралова. – М.: Наука, 1964.
76. Пришбл, Р. Комплексоны в химическом анализе / Р. Пришбл. –М.: ИЛ, 1960.
77. Бабко, А.К. Количественный анализ / А.К. Бабко, И.В. Пятницкий. – М., 1962.
78. Полуэктов, Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени / Н.С. Полуэктов. –М.: Химия, 1967.
79. Берг, Л.Г. Введение в термографию / Л.Г. Берг. –2-е изд., доп. –М.: Наука, 1969. – 369 с.

80. Егунов, В.П. Введение в термический анализ / В.П. Егунов. –Самара, 1996. – 270 с.
81. Уэндландт, У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. –М.: Мир, 1978. – 526 с.
82. Щелочное разложение данбуритового концентрата / У.М.Мирсаидов, Д.Н.Худоёров, Э.Д.Маматов и // Докл. АН Республики Таджикистан. -2013. –Т.56. -№5. –С.395-398.
83. Химическая энциклопедия: в 5 т. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1999. –Т.5. –С.281.
84. Ходаков, Ю.В. Неорганическая химия / Ю.В. Ходаков, Д.А. Эпитейн, П.А. Глориозов. –М.: Просвещение, 1987. -240 с.
85. Бехтле, Г.А. Хлорирование вольфрамата кальция и вольфрамата железа смесью хлора и хлоридов серы / Г.А. Бехтле: труды АН ТаджССР. Институт химии.– Сталинабад, 1958. -Т.34. -Вып.2. -С.3-10.
86. Бехтле, Г.А. Влияние состава газовой фазы на процесс хлорирования вольфрамата кальция хлором, насыщенным парами хлоридов серы / Г.А. Бехтле : труды АН ТаджССР. Институт химии. – Сталинабад, 1958. -Т.34. -Вып.2. -С.11-14.
87. Глухов, И.А. Исследование оптимальных условий хлорирования пятиокисей ниобия и тантала / И.А. Глухов, Л.М. Шалухина, А. Шарипов // Изв. АН ТаджССР. Отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук. – Душанбе. - 1973. -Т.50. -№4. -С.48-51.
88. Шарипов, А.Ш. Планирование эксперимента при хлорировании лопаритового и пирохлорового концентрата / А.Ш. Шарипов, И.А. Глухов, Л.М. Шалухина // Изв. АН ТаджССР. Отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук. – Душанбе. -1975. -№1(55). -С.72-78.
89. Глухов, И.А. К кинетике низкотемпературного хлорирования пятиокисей ниобия и тантала / И.А. Глухов, Л.М. Шалухина, А. Шарипов // Изв. АН ТаджССР. Отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук. – Душанбе. -1976. -№4(62). -С.95-100.

90. Глухов, И.А. О кинетике восстановительного хлорирования молибдата свинца, молибдата кальция и трехокси молибдена / И.А. Глухов, Л.М. Шалухина // Докл. АН ТаджССР. -1969. -Т.10. -№3. -С.37-39.
91. Глухов, И.А. Кинетика хлорирования двуокиси титана и рутила / И.А. Глухов, Л.М. Шалухина // Докл. АН ТаджССР. -1969. -Т.12. -№5. -С.26-28.
92. Глухов, И.А. О реакции восстановительного хлорирования молибдата свинца и трехокси молибдена / И.А. Глухов, Л.М. Шалухина // Докл. АН ТаджССР. -1961. -Т.4. -№4. -С.19-24.
93. Глухов, И.А. Восстановительное хлорирование пятиокиси ванадия / И.А. Глухов, А. Турсунов // Докл. АН ТаджССР. -1967. -Т.10. -№4. -С.32-35.
94. Глухов, И.А. Восстановительное хлорирование вольфрамата кальция / И.А. Глухов, Л.М. Шалухина // Докл. АН ТаджССР. -1960. -Т.3. -№1. -С.23-25.
95. Глухов, И.А. Термовесовое изучение реакции восстановительного хлорирования вольфрамата и молибдата кальция / И.А. Глухов, Л.М. Шалухина, В.Я. Заграничная // Докл. АН ТаджССР. -1968. -Т.11. -№1. -С.34-35.
96. Глухов, И.А. К вопросу о механизме хлорирования молибдатов и вольфраматов / И.А. Глухов, Л.М. Шалухина // Докл. АН ТаджССР. -1963. -Т.6. -№1. -С.3-7.
97. Шалухина, Л.М. К вопросу хлорирования диоксида титана / Л.М. Шалухина, Р.М. Давыдовская, Э.А. Емельянова // Изв. АН ТаджССР. Отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук. -1962. -№2(32). -С.44-51.
98. 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: сб.: «Материалы

- семинаров: «2011 год – Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана». – Душанбе, 2011. -С.62-67.
99. Морозов, И.С. О Кинетике хлорирования двуокиси титана и пятиокиси ниобия / И.С. Морозов, С.Л. Стефанюк // Журнал неорганической химии. -1958. -Т.3. -Вып.10. -С.2366-2374.
100. Стефанюк, С.Л. О кинетике хлорирования комплексных пирохлоровых концентратов / С.Л. Стефанюк, И.С. Морозов // Журнал прикладной химии. -1964. -Т.37. -Вып.8. -С.1665-1670.
101. Стефанюк, С.Л. Некоторые особенности макрокинетики хлорирования циркона / С.Л. Стефанюк, В.А. Тверсков // Известия вузов. Цветная металлургия. -1964. -№4. -С.110-111.
102. Стефанюк, С.Л. Кинетика и механизм хлорирования минералов (лопарит, пирохлор, циркон, эвксенит) / С.Л. Стефанюк, И.С. Морозов // Журнал прикладной химии. -1965. -Т.38. -Вып.4. -С.729-735.
103. Барре, П. Кинетика гетерогенных процессов / П. Барре; пер с франц. -М.: Мир, 1976. -399 с.
104. Кондратьев, В.Н. Свободные радикалы - активная форма вещества / В.Н. Кондратьев. - М.: Изд-во АН СССР, 1960. -56 с.
105. Жежерун, А.С. Кинетика низкотемпературного хлорирования вольфрамата марганца / А.С. Жежерун, И.А. Глухов, Л.М. Шалухина // Изв. АН ТаджССР. -1988. -Т.107. -№1. -С.33-38.
106. Жежерун, А.С. Кинетика низкотемпературного хлорирования вольфрамита / А.С. Жежерун, И.А. Глухов, Л.М. Шалухина // Докл. АН ТаджССР. -1987. -Т.30. -№12. -С.798-801.
107. Топчиев, А.В. Фтористый бор и его соединения как катализатор в органической химии / А.В. Топчиев, С.В. Завгородный, Я.М. Паушкин. –М.: Изд-во АН СССР, 1956. -356 с.

108. Чижиков, Д.М. Хлорный метод переработки оловянных руд и его концентратов / Д.М. Чижиков, Г.М. Френц. – М.: Изд-во АН СССР, 1941. -72 с.
109. Химико-технологические основы и разработка новых направлений комплексной переработки и использования щелочных алюмосиликатов / В.И. Захаров и [др.]. Ч.1. – РАН, Кольский научный центр. Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья. - Апатит, 1995. -172 с.
110. Черепнёв, А.А. Проблемы хлорирования в области редких и рассеянных элементов / А.А. Черепнёв. -М.-Л.: Metallurgizdat, 1940. -104 с.
111. Коршунов, Б.Г. Введение в хлорную металлургию редких элементов / Б.Г. Коршунов, С.Л. Стефанюк. - М.: Металлургия, 1970. -344 с.
112. Проблемы применения хлорных методов в металлургии редких металлов / Д.В. Дробот и [др.]. - М.: Металлургия, 1991. - 191 с.
113. Переработка производственных отходов и вторичных сырьевых ресурсов, содержащих редкие, благородные и цветные металлы / В.И. Букин и [др.]. – М.: ООО «Издательский дом «Деловая столица», 2002. -224 с.