

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

На правах рукописи

**НАЗАРОВ ФАРИДУН АБДУЛХАМИДОВИЧ**

**СПЕКАТЕЛЬНО-ЩЕЛОЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА БОРОСИЛИКАТНЫХ  
РУД ТАДЖИКИСТАНА**

Специальность: 05.17.01 – технология неорганических веществ

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Научные руководители:**

доктор химических наук

Ш.Б.Назаров;

кандидат химических наук

А.С.Курбонов

Душанбе – 2017

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>ГЛАВА 1. КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА БОР- И АЛЮМОСОДЕРЖАЩИХ РУД ЩЕЛОЧНЫМИ СПОСОБАМИ (обзор литературы)</b>	
1.1. Краткая характеристика кислотного и хлорного разложения бор- и алюмосиликатных руд.....	9
1.2. Переработка боросиликатных руд щелочным способом и методом спекания.....	11
1.3. Переработка алюмосиликатных руд щелочным способом и методом спекания.....	20
1.3.1. Использование неорганических солей при переработке алюмосодержащих руд методом спекания.....	20
1.3.2. Щелочные методы переработки алюминийсодержащих руд .....	23
1.4. Заключение по обзору литературы и задачи настоящей работы.....	28
<b>ГЛАВА 2. ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД АК-АРХАРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТАДЖИКИСТАНА, ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА, РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ И КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ</b>	
2.1 Дифференциально-термический анализ (ДТА) боросиликатных руд.....	30
2.2. Рентгенофазовый анализ (РФА) боросиликатного сырья .....	32
2.3. Разработка методик химического анализа.....	34
2.4. Стехиометрический расчет гидроксида натрия при разложении исходной борсодержащей руды.....	35
2.5. Стехиометрический расчет гидроксида натрия при разложении концентрата борсодержащей руды.....	37
2.6. Термодинамический анализ процессов, протекающих при спекании боросиликатных руд со щелочью.....	39

## **ГЛАВА 3. СПЕКАТЕЛЬНЫЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД ТАДЖИКИСТАНА**

3.1. Переработка исходной боросиликатной руды методом спекания с NaOH.....	43
3.2. Спекательный способ переработки концентрата борсодержащей руды Таджикистана в присутствии гидроксида натрия.....	50
3.3. Кинетика процесса спекания исходной боросиликатной руды в присутствии NaOH.....	56
3.4. Кинетика процесса спекания боросиликатного концентрата с NaOH.....	62
3.5. Кинетика процесса спекания обожжённой исходной боросиликатной руды в присутствии NaOH.....	67
3.6. Кинетика процесса спекания обожжённого боросиликатного концентрата с NaOH.....	72

## **ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ПРИНЦИПИАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ БОРНОГО СЫРЬЯ СПЕКАТЕЛЬНЫМ СПОСОБОМ С NaOH.....**

77	
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	80
<b>ВЫВОДЫ.....</b>	94
<b>ЛИТЕРАТУРА.....</b>	96

## ВВЕДЕНИЕ

Разработка и освоение технологии переработки минерального сырья имеет важное значение для промышленности независимого Таджикистана.

Ещё в 1987 г. по заданию Правительства республики в Институте химии им.В.И.Никитина АН РТ была организована лаборатория по переработке минерального сырья и отходов.

В настоящее время переработка минерального сырья имеет важное значение, так как она связана с решением проблем создания новых безотходных и импортозамещающих продуктов.

Одной из основных целей создания в Институте химии им.В.И.Никитина АН РТ лаборатории являлась разработка физико-химических основ переработки минерального сырья для нужд республики.

В настоящее время все борсодержащие продукты в республику завозятся из других стран. Хотя по запасам борного сырья Таджикистан занимает одно из ведущих мест в мире.

Поэтому рассмотрение изучение переработки боросиликатных руд Архарского месторождения Таджикистана с использованием физико-химических методов является актуальной задачей.

Ранее в лаборатории по заданию государства была выполнена тема: «Физико-химические и технологические основы переработки минерального сырья и промышленных отходов (2011-2015 гг.)», где были рассмотрены кислотные переработки борного сырья. В настоящее время выполняется тема: «Разработка селективных методов переработки различных высококремнистых бор- и алюмосодержащих руд Таджикистана»

Настоящая работа направлена на выполнение одного из разделов этой темы и рассмотрены вопросы переработки боратных руд Таджикистана методами спекания со щёлочью.

Данные исследования дадут возможность описать развитие получения борных продуктов спекательным способом, что в перспективе увеличит

экспортный потенциал страны путём создания новых производств на основе бора.

Бораты или борные соединения нашли широкое применение во многих промышленных отраслях. Широкий спектр применения соединений на основе бора связан с их способностью образовывать устойчивые комплексные соединения, с поведением в водной среде ионов бора, особыми свойствами борокислородной группы, а также другими специфическими свойствами.

Соединения на основе бора нашли свое применение в производстве стекол, моющих и отбеливающих средств, борные соединения используются для получения стекловолокна, стеклоподобных материалов, эмалей, глазурей и др. Они также широко применяются при производстве строительных материалов для придания огнеустойчивости, производстве различных видов бумаги, включая ткани и материалы на основе целлюлозы. Бура и борат аммония применяется для придания огнестойкости составам при производстве древесностружечных плит, ими пропитывают пенопласты, текстильные изделия, деревянные и другие легковоспламеняющиеся материалы. Бура часто используется в составе огнегасящих средств при тушении пожаров.

Кроме того, бор нашел широкое применение в растениеводстве, он необходим для подкормки растений в качестве микроудобрения. При недостаточном содержании в почвенном слое бора на плодовых культурах (персиках, грушах, яблонях) происходит формирование пробкового слоя; снижаются урожаи многих технических культур, в частности, сахарной свеклы и льна; ухудшаются пищевые характеристики арахиса; происходит задержка в росте клевера, кукурузы, люцерны. В сельском хозяйстве широко используют важное качество бора - при необходимом его количестве в почве увеличивается морозостойкость фруктов и овощей.

Поэтому, учитывая важность борсодержащих продуктов для страны, представляется целесообразным рассмотреть комплексное использование борных продуктов в одном технологическом цикле.

В перспективе в производство борных продуктов можно включить производство борной кислоты, которая является ключевым продуктом для получения других борных продуктов. Важное значение имеет  $\text{BCl}_3$  – три хлорид бора, который является исходным продуктом для многих промышленных товаров.

Особое значение имеет производство борных удобрений в сочетании с другими химическими удобрениями.

В цикл производства бора можно включить получение пербората натрия, эмалей, борогидридов металлов, карбида бора и др.

Ранее в Институте химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан исследовалось разложение борсодержащего сырья с применением минеральных кислот, а также хлорированием. Однако практически не изучен спекательный метод переработки боросиликатных руд.

Поэтому поиск эффективных способов по переработке боросиликатных руд спекательным методом имеет определённое значение.

**Цель настоящей работы** заключается в исследовании процессов, протекающих при разложении борсодержащей руды методом спекания с  $\text{NaOH}$ , поиске наиболее рациональных параметров протекания процесса разложения, исследовании кинетических параметров протекающих процессов и разработке технологических основ переработки руды.

**Основными задачами исследования являются:**

- анализ борсодержащего сырья Ак-Архарского месторождения Таджикистана - химического и минералогического составов;
- исследование физико-химических свойств боросиликатных руд до обжига и после обжига;
- анализ влияния процесса обжига на процесс спекания боросиликатной руд;
- исследование кинетических параметров процесса разложения обожжённого и необожжённого борного сырья методом спекания с  $\text{NaOH}$ ;

- разработка принципиальной технологической схемы по переработке борсодержащей руды с применением гидроксида натрия.

#### **Научная новизна работы:**

Исследована переработка борсодержащего сырья методом спекания с NaOH. Для процесса спекательно-щелочного разложения борсодержащего сырья выявлены механизмы протекания химических реакций, которые подтверждены результатами физико-химических методов анализа. Для переработки боросиликатного сырья разработана принципиальная технологическая схема с использованием спекательно-щелочного метода.

#### **Практическая значимость работы.**

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

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

- результаты химических, физико-химических и минералогических исследований боросиликатного сырья, а также продуктов его разложения с помощью NaOH;
- результаты разложения исходной и обожжённой исходной боросиликатной руды спекательным методом;
- результаты разложения борного концентрата и обожжённого концентрата спеканием с NaOH;
- найденные наиболее рациональные условия процесса разложения боросиликатной руды (соотношение реагентов, продолжительность процесса и температура);
- результаты изучения кинетических процессов, протекающих при спекательном разложении боросиликатного сырья;
- результаты разработки принципиальной технологической схемы по переработке спекательным методом минерального сырья.

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 15 работ, в том числе 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК при Президента

Республики Таджикистан, а также в материалах 8 международных и республиканских конференций.

#### **Апробация работы.**

Основные результаты работы обсуждались на: Республиканской научно-практической конференции - XII Нумановские чтения «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан» (Душанбе, 2015); Республиканской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан» (Душанбе, 2016); VII Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования» (Душанбе, Таджикский технический университет, 2016); II Международной научно-практической конференции «Роль молодых ученых в развитии науки, инновации и технологий» (Душанбе, 2017).

**Объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из четырех глав, включает введение, литературный обзор, методики химического анализа и эксперимента, результаты разложения боросиликатных руд щёлочью, представляет собой рукопись, изложенную на 104 страницах компьютерного набора, включает 13 таблиц, 41 рисунок, а также список литературы из 92 библиографических названий.



# **ГЛАВА 1. КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА БОР- И АЛЮМОСОДЕРЖАЩИХ РУД ЩЕЛОЧНЫМИ СПОСОБАМИ**

## **(обзор литературы)**

В настоящем обзоре литературы рассмотрен вопрос переработки бор- и алюмосиликатных руд. Эти виды сырья приобретают всё большее значение в связи с наличием в Таджикистане их больших запасов.

В литературном обзоре рассмотрение бор- и алюмосиликатных руд имеет своё логическое обоснование, так как бор и алюминий находятся в одной группе Периодической системы элементов Д.И.Менделеева и способы их переработки практически совпадают.

Исследования по разработке методов переработки бор- и алюмосиликатных руд кислотными и хлорным методами позволили исследователям найти оптимальные условия переработки минерального сырья.

### **1.1. Краткая характеристика кислотного и хлорного разложения бор- и алюмосиликатных руд**

В литературе подробно описаны кислотные способы переработки бор- и алюмосиликатных руд.

В монографиях и работах [1-6] систематизированы химические основы кислотного разложения борсодержащих руд. Описан процесс разложения боратных руд месторождения Ак-Архар Республики Таджикистан. Установлены оптимизированные условия процесса разложения различными кислотами [6]. Показаны наиболее приемлемые кислоты для процесса разложения борсодержащих руд [7-9].

Предложены принципиальные технологические процессы переработки борного сырья [1, 6].

В работах [10-12] также систематизированы результаты исследований кислотных способов алюмосодержащих руд, представлены теории и техно-

логия их комплексной переработки. Авторы [10, 11] изучали механизмы разложения пород и минералов минеральными кислотами, а также кинетику протекающих процессов, теоретические основы очищения растворов от кремнезёма и железа, а также физико-химические свойства полученных нитратных и сульфатных растворов. Исследования, проведенные в работах [13-16], посвящены вопросам извлечения из кислых растворов соединений алюминия. В [16-19] изучено получение алюминатов и процессы взаимодействия в них сульфатов калия, натрия и алюминия.

Проведён анализ способов переработки алюмосодержащих руд [15, 16, 19].

В работах [11, 20-24] описаны химические основы хлорного метода переработки бор- и алюминийсодержащего сырья. В [25-29] описано хлорное разложение борного сырья, найдены оптимальные параметры хлорного процесса. Предложены технологические схемы по переработке боросиликатных руд с применением хлорного метода.

В монографии и работах [11, 20] приведены хлорные методы переработки алюминийсодержащих руд. Найдены также оптимальные условия хлорного разложения в присутствии восстановителей.

Авторами работ [23, 30, 31] изучено разложение нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикистана методом хлорирования. Предложена технологическая схема по переработке нефелиновых сиенитов методом хлорирования. В [32] дан анализ термодинамическим характеристикам процесса хлорирования отдельных минералов нефелиновых сиенитов.

Д.Д. Расулов и др. [22, 23] изучали разложение аргиллитов Зиддинского и Чашма-Сангского месторождений методом хлорирования.

Хлорирование сиалитов месторождения Зидды Таджикистана изучено в работах [33-36].

Как видно из краткой характеристики борного и алюмосиликатного сырья, в литературе имеется много сведений по кислотному и хлорному разложению бор- и алюмосиликатных руд.

## 1.2. Переработка боросиликатных руд щелочным способом и методом спекания

Для получения борных соединений боросиликатную руду представляется рациональным перерабатывать с применением щелочных методов. Переработка руды щелочным методом является простой в исполнении и выгодной, но необходимо подчеркнуть, что щелочами некоторые руды разлагаются трудно. Спекательные и щелочные способы в основном используют для получения буры.

Авторами [37] отмечается, что в процессе разложения руды с целью получения буры наиболее важными являются исследования, направленные на изучение растворимости солей в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ . В данной системе твердые фазы были изучены на основании результатов дилатометрического, дифференциально-термического и рентгенофазового методов анализа. Для данных фаз найдены интервалы температур стабильности, изучен характер фаз, а также исследована растворимость гидратов тетрабората натрия, образующихся при давлении в данной системе. В указанной системе найдены изотермы растворимости, соответствующие областям кристаллизации гидратной буры.

Авторами [38, 39] получены результаты, позволяющие определить в насыщенных растворах качественные составы, необходимые для проведения технологического процесса по выделению буры из растворов.

Исследования, проведенные в [40], показали, что взаимодействием соды с природным борсодержащим сырьём, в частности, с боратом кальция, образуется метаборат натрия. В УНИХИМе была изучена трехкомпонентная система  $\text{Na}_3\text{BO}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$  при температуре 25-90°C, а также ее химическое равновесие. Полученные изотермы растворимости соответствуют областям кристаллизации буры. Также показано, что двойные соли в трёхкомпонентных системах не образуются в указанном интервале температур, а при

температуре 25°C растворимость метабората и карбоната натрия значительно выше растворимости буры.

Авторами работ [41-43] представлены результаты, полученные при изучении растворимости водно-солевых систем, изучены химические составы примесей, найдены оптимальные параметры получения буры. Полученные результаты представляются чрезвычайно важными при определении температуры разложения сырья и кристаллизации готовых продуктов, допустимых концентраций растворов по основным веществам и примесям, а также для оптимизации процесса получения буры.

Изучение характеристик исследуемого процесса и кинетических параметров является необходимым условием для выбора технологического оборудования и наиболее рациональных параметров процесса разложения.

Кинетика разложения борного сырья щелочными растворами изучена недостаточно. Кинетика разложения борсодержащих руд в водных растворах с использованием соды и щелочи при температурах, близких к производственным, изучена в УНИХИМ [44-46]. В лаборатории Института химии Академии наук Республики Казахстан в условиях вынужденной и естественной конвекции изучался процесс растворения боратов в растворах электролитов [47-51].

Авторами [21, 25] разработан метод получения боросиликатной руды боратных продуктов, в частности буры, который включает следующие стадии: прокаливание руды, разложение руды щёлочью и содой.

В работах [21, 44] отмечается, что для щелочной обработки борсодержащей руды стадия прокаливания имеет важное значение, так как при этом резко увеличивается степень извлечения буры.

При переработке боратных руд большое внимание уделяется степени извлечения полезных компонентов. Минералы, находящиеся в составе борной руды, минеральными кислотами разлагаются трудно, поэтому процесс активации борсодержащих руд был исследован в работах [3, 42], где в технологическую схему процесса разложения было включено спекание датолита с

растворами минеральных солей. Активаторами, разрушающими внутреннюю структуру минералов борного сырья, являлись хлориды щелочноземельных и щелочных металлов.

В процессе разложения борсодержащего сырья возможно использование хлоридов металлов, далее полученный спёк разлагается горячей водой и минеральными кислотами [4, 21].

В работах [52-58] с использованием различных физико-химических методов исследования (дифференциально-термического, химического и рентгенофазового) определены химико-минералогические составы боратного сырья месторождения Ак-Архар Таджикистана. Изучены физические и химические свойства боратных руд (исходной и обожжённой), а также продуктов, полученных в результате щелочной обработки сырья.

В работах [55, 56] изучено разложение боросиликатного сырья щелочью (исходного и после предварительного обжига), найдены оптимальные условия процесса разложения: длительность разложения - 1 час при температуре 95°C, концентрация щёлочи – 20% (рисунок 1.1).

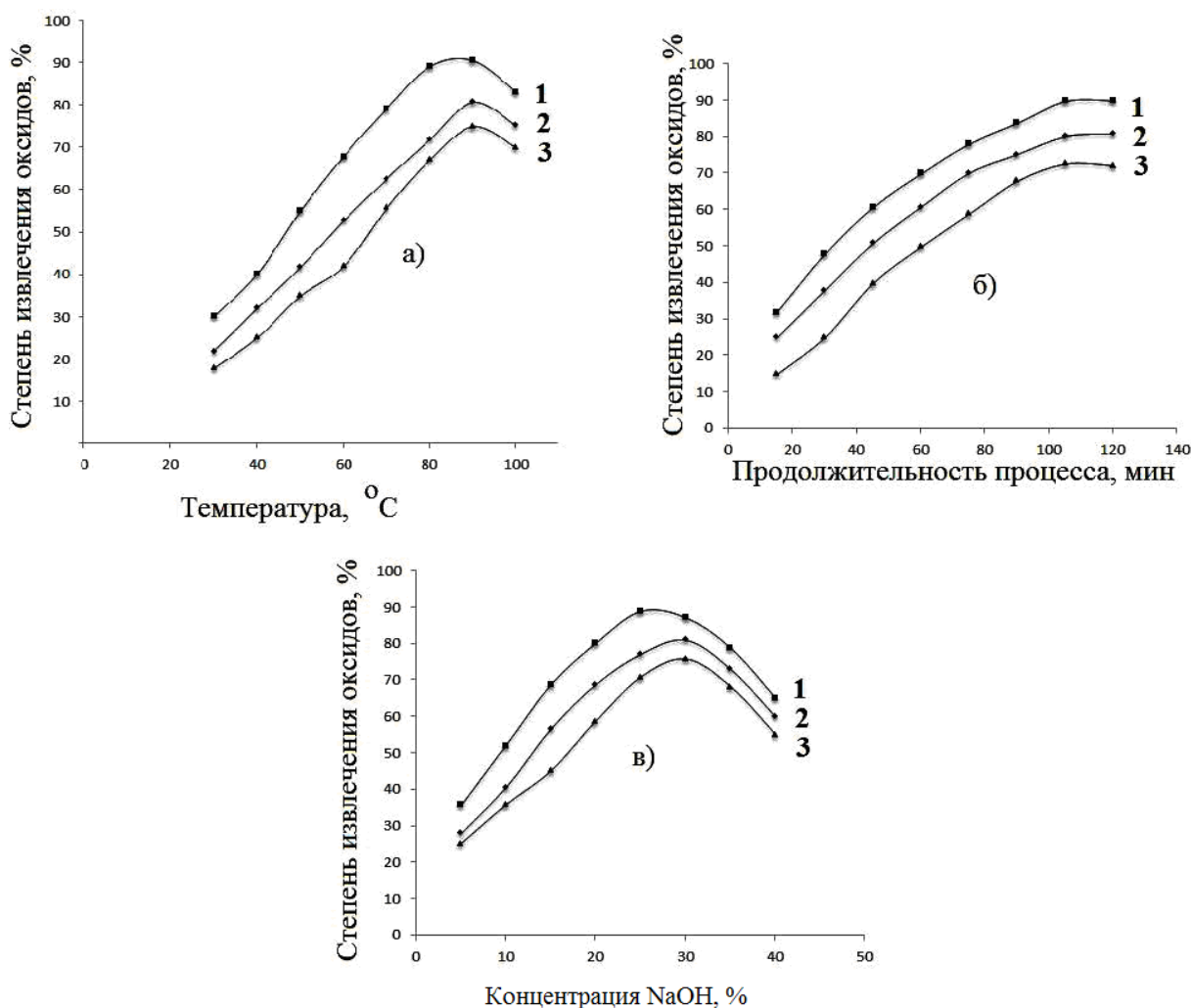
В работах [53, 55] представлены результаты исследования по выщелачиванию концентрата боросиликатного сырья, определены наиболее рациональные параметры протекания процесса выщелачивания: продолжительность процесса - 2 часа при температуре 95°C, концентрация NaOH – 15-20%, при данных условиях в раствор извлекается максимальное количество борного продукта, которое составляет 94,6%.

В работе [56] представлены результаты изучения кинетики разложения обожжённой боросиликатного сырья щелочью. Для данного процесса вычислено значение кажущейся энергии активации, которое равно 29,3 кДж/моль, что свидетельствует о том, что процесс протекает в кинетической области.

Авторами [54] приведены результаты исследования кинетики щелочного разложения концентрата борного сырья (предварительно обожжённого) и найдено значение кажущейся энергии активации процесса, составившее

24,62 кДж/моль, что свидетельствует о диффузионной области протекания процесса.

На рисунке 1.2 представлена разработанная принципиальная технологическая схема по получению борных продуктов из борсодержащего сырья Ак-Архарского месторождения Ак-Архар методом выщелачивания, состоящая из следующих основных стадий: обжиг сырья при температуре 950°C, разложение щелочью, фильтрация, кристаллизация полученных продуктов, их разделение с последующей сушкой [59].



**Рисунок 1.1** - Зависимость степени извлечения оксидов Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из состава исходной обожжённой борсодержащей руды от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации NaOH (размер частиц < 0.1 мм; температура – 90°C; продолжительность процесса – 120 мин; C<sub>NaOH</sub> – 25 мас%). 1 - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Рисунок 1.2** - Принципиальная технологическая схема переработки борного сырья щелочным способом.

Результаты разложения боросиликатного сырья растворами NaOH, полученные в работах [52-56], позволили разработать технологические основы переработки сырья щелочным методом. В таблице 1.1 нами обобщены результаты разложения борного сырья щёлочью и различными кислотами. Из таблицы 1.1 видно, что при использовании азотной кислоты достигается максимальное извлечение оксида бора, составляющее 93,9 мас%, при обработке борного сырья щелочью извлечение оксида бора составляет 94,8 мас%.

**Таблица 1.1 – Разложение боросиликатных руд кислотами и NaOH при оптимальных параметрах**

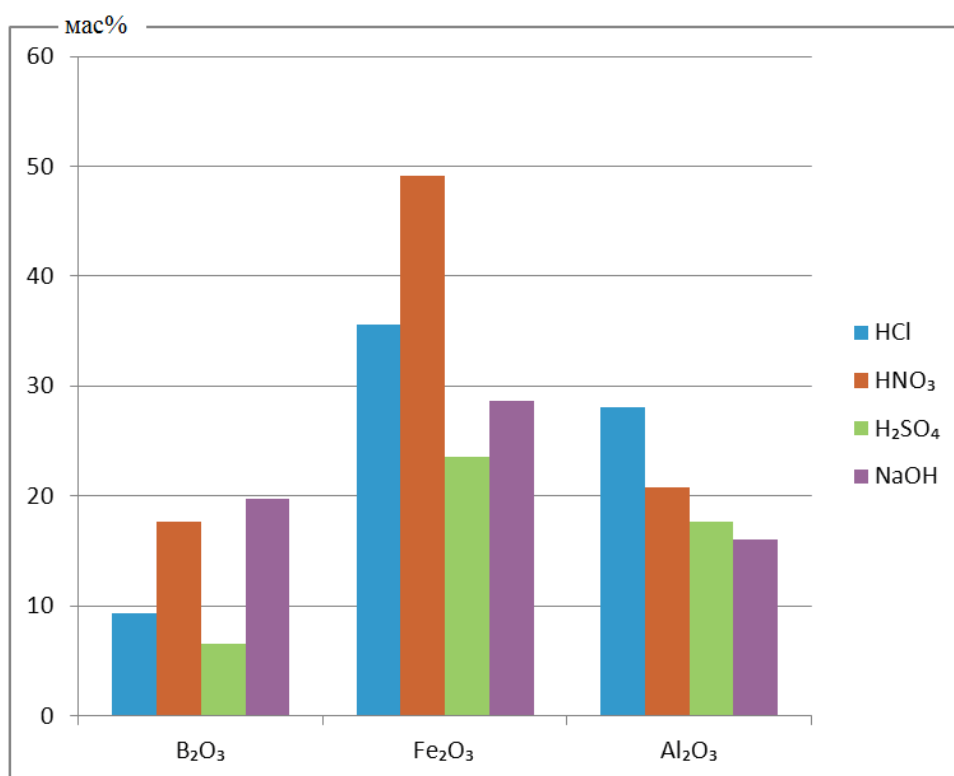
Кислоты	Боросиликатная руда, мас%											
	исходная боросиликатная руда			обоженная боросиликатная руда			концентрат боросиликатного сырья			обоженный концентрат боросиликатного сырья		
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>HCl</b> , оптимальные параметры разложения: t=80-90°C, τ=60 мин, C <sub>HCl</sub> =20%	9.28	35.6	28.1	53.2	64.7	42.2	48.6	79.4	-	86.7	96.2	86.4
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> , оптимальные параметры разложения: t=90-95°C, τ=60 мин, C <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 30-40%	6.5	23.6	17.6	34.1	56.8	41.9	35.1	73.6	-	85.2	94.6	-
<b>HNO<sub>3</sub></b> , оптимальные параметры разложения: t=95°C, τ=60 мин, C <sub>HNO<sub>3</sub></sub> =15%	17.7	49.1	20.8	75.4	86.7	68.9	28.5	59.6	34.2	93.9	98.2	84.1
<b>NaOH</b> , , оптимальные параметры разложения: t=95°C, τ=120 мин, C <sub>NaOH</sub> =20%	19,7	28,7	16,0	81,1	82,2	75,9	30,2	48,9	28,5	94,8	96,5	83,6



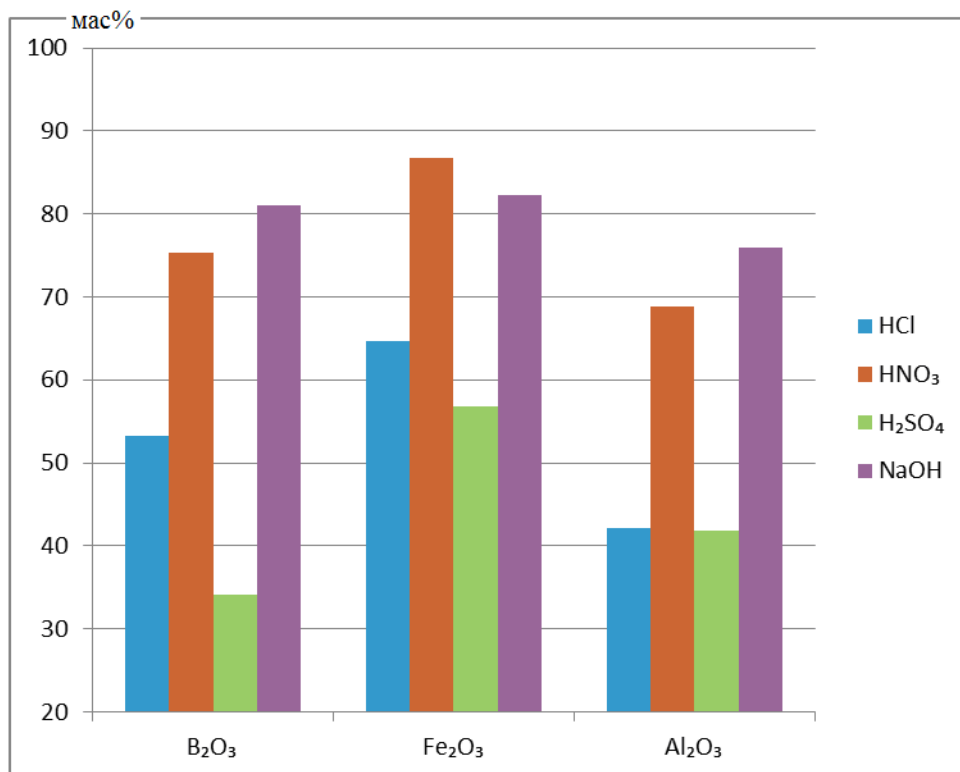
Обобщая данные по разложению боросиликатного сырья Таджикистана кислотами и щелочью, отмечается, что обожжённый боросиликатный концентрат является наиболее подходящим сырьём для переработки.

На рисунках 1.3-1.5 нами представлена сравнительная оценка по извлечению оксидов бора, алюминия и железа из исходной и обожжённой боросиликатной руды, а также концентрата руды. Сравнительная оценка показывает, что максимальное извлечение компонентов отмечается из предварительно обожжённого боросиликатного концентрата при разложении азотной кислотой и растворами щёлочи.

А.С. Курбоновым и др. [60] изучено разложение концентрата боросиликатной руды методом спекания с хлористым кальцием. В работе определены оптимальные параметры разложения борного сырья при совместном спекании с хлоридом кальция.

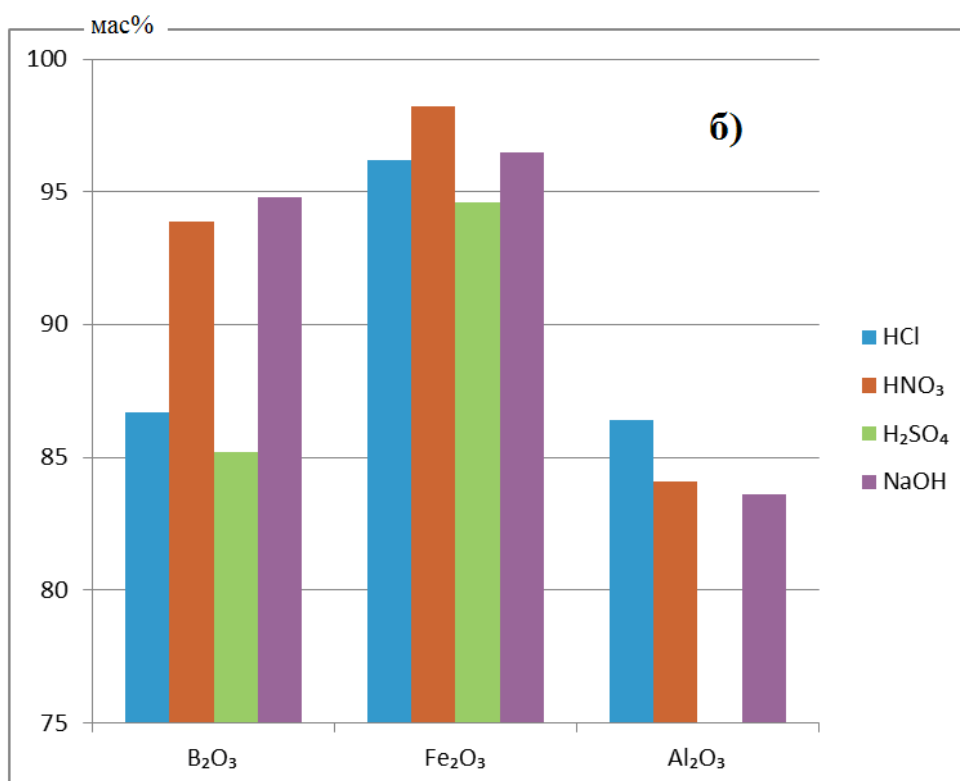
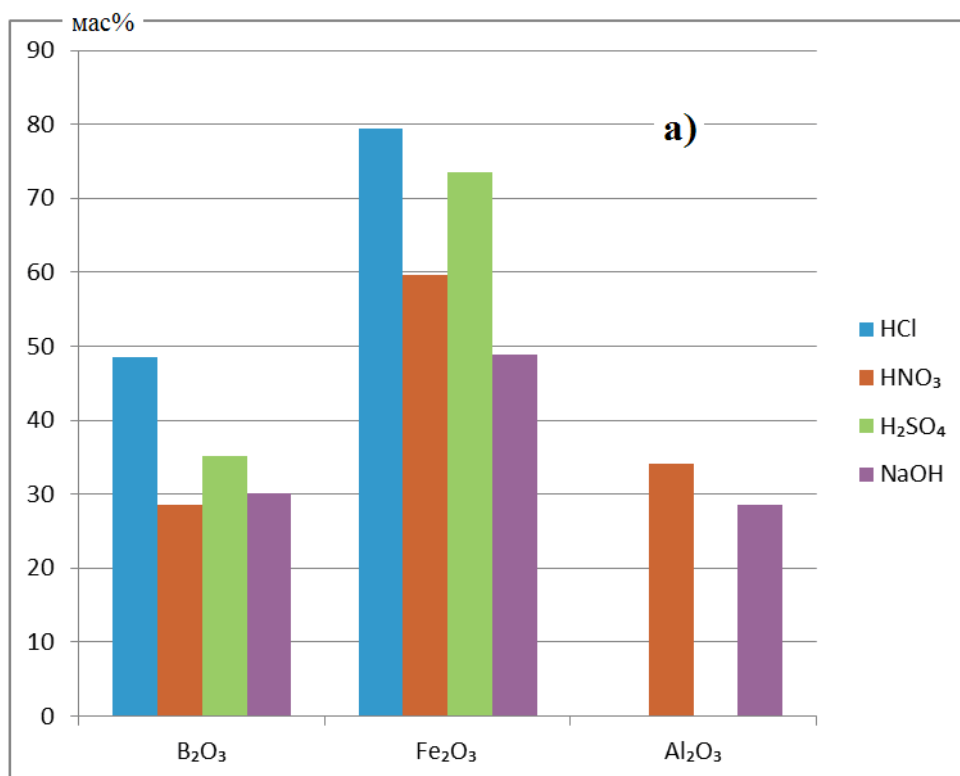


**Рисунок 1.3** - Извлечение полезных компонентов из исходной боросиликатной руды.



**Рисунок 1.4** -Извлечение полезных компонентов из обожжённой боросиликатной руды.

Согласно проведённым опытам и полученным результатам, наиболее эффективными условиями разложения руд при спекании с  $\text{CaCl}_2$  можно рекомендовать: температура спекания –  $800-850^\circ\text{C}$ , продолжительность процесса спекания – 90 мин, массовое соотношение руды и  $\text{CaCl}_2$  - 1:2. При таких условиях извлечение составляет (в %):  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 89,6;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 92,2 и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 96,9 [60].

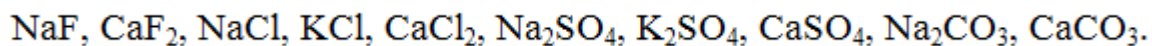


**Рисунок 1.5** - Извлечение полезных компонентов из концентрата боросиликатной руды: а) исходный концентрат; б) обожжённый концентрат.

### 1.3. Переработка алюмосиликатных руд щелочным способом и методом спекания

#### 1.3.1. Использование неорганических солей при переработке алюмосодержащих руд методом спекания

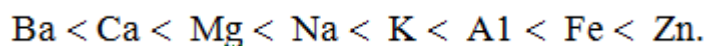
Переработка алюминиевых руд спекательным способом с использованием неорганических относится к процессам твердых фаз. В качестве минерализующих добавок используются неорганические соли, в основном такие, как галлиды щелочноземельных и щелочных металлов и их карбонаты и сульфаты:



Твердофазные реакции и их протекание определяется, в основном, скоростью диффузии в зоне контакта основных ионов, состоянием поверхности вступающих в реакцию компонентов, температурой спекообразования и энергией активации процесса реакции.

При взаимодействии боросиликатных руд с солями последние подразделяются на две группы: 1 - при спекании образуется жидкая фаза и 2 - не образуется жидкая фаза. При использовании первой группы добавок механизм действия основан на ускорении процесса диффузии ионов в жидкой фазе.

Воздействие второй группы минерализаторов заключается в том, что они внедряются в кристаллические решетки основных минералов, в результате чего в решетках происходит образование дефектов, что способствует более ускоренному протеканию процесса. При добавлении в шихту различных добавок снижается температура спекания; ускоряется скорость распада компонентов сырья; добавки влияют на структуру образующих кристаллов и состав минералов спека, на процесс кристаллизации расплава. Минерализующее воздействие хлоридов проявляется последовательно в ряду:



Однако в [61] отмечается, что  $\text{CaF}_2$  более эффективен. Эффект при  $1300^\circ\text{C}$  отмечается у  $\text{ZnCl}_2$ , который близок к эффекту плавикового шпата. Сернокислые соли обладают большим эффектом, чем хлориды, особенно закисный сульфат железа и сульфат цинка.

Эффективными катализаторами клинкообразования являются соли кремнефтористоводородной и фтористоводородной кислот, взятые в оптимальных количествах [62], в которых за счет разрыва мостиковых связей Si-O-Si анион кислорода заменяется анионом фтора. При добавлении к шихте фтора происходит разложение твердых растворов алюмоферритов кальция на железосодержащую фазу, свободный оксид кальция и пятикальциевый трехалюминат.

В работе [63] отмечается, что при выдержке 15 мин и температуре спекания  $1220\text{-}1250^\circ\text{C}$  извлечение из спеков увеличивается в сравнении с контрольным образцом без фторидов на 7-10% при добавлении до 0,2%  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  или 0,5%  $3\text{NaFAIF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$  и  $\text{NaF}$ .

Интенсификация процессов разложения исходных сырьевых веществ происходит при добавлении хлористых солей  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{LiCl}$ , которые также способствуют снижению температуры диссоциации  $\text{CaCO}_3$  и синтезу низкоосновных алюминатов и силикатов кальция. В работе [64] отмечается, что производительность печей увеличивается на 5-8% при добавках к сырьевой смеси 0,7-1,0%  $\text{NaCl}$  и  $\text{CaCl}_2$ . Также отмечается, что улучшению кристаллизации конечных фаз спека и большему извлечению глинозема способствует частичная замена соды эквивалентным количеством  $\text{KCl}$ .

Известен способ терморазложения смеси хлоридов натрия, калия, кальция, магния, алюминия и железа, в котором образование труднорастворимых в щелочи модификаций оксида алюминия ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и бемита) затормаживается при температуре  $300\text{-}350^\circ\text{C}$ . При данной температуре происходит образование гиббсита с дефектами в кристаллической решетке и аморфного слоя оксида алюминия, легко растворимых при обычных условиях в щелочах. Протекание данного процесса происходит при весовом отношении хло-

рида алюминия к хлоридам примесей, равном 1 : (0,1-0,8). Использование данного способа упрощает получение из небокситового сырья глинозема, так как в нем снижается температура, необходимая для прокаливания хлоридов, щелочное выщелачивание проводится без использования автоклавов в облегченных условиях [65].

Авторами [66] разработан способ переработки хлорида алюминия с получением глинозёма, состоящий из термического разложения кристаллов  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в присутствии паров воды при температуре 110-140°C [66]. Соотношение оксидов алюминия и паров воды составляет 1 : (5,8-7,2). Хлористый водород, выделяющийся в процессе термогидролиза, возвращается в процесс обработки сырья путем улавливания в ловушки. У данного способа существует ряд недостатков, в частности, для проведения процесса термогидролиза необходимы большие энергетические затраты при упаривании воды.

В работе [67] разработан способ «Калунит», основанный на разложении при температуре 200°C основной соли алюминия  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  с получением глинозема. Раствор соли после промывки и отделения маточного раствора подвергают прокаливанию при температуре 1000°C. Образующиеся в процессе прокаливания газы  $\text{SO}_3$  и  $\text{SO}_2$  используют при производстве серной кислоты.

Авторами [68] разработана схема «Алюмина», в которой происходит прокаливание при 400°C алуниита в присутствии серного ангидрида с последующим выщелачиванием водой. Далее из полученного раствора происходит кристаллизация квасцов с последующим их прокаливанием при 1000°C в отражательной печи и выщелачиванием водой огарков. Затем из осадка выделяют глинозем, а из раствора - сернокислые соли натрия и калия.

Разработан метод получения из азотнокислых солей алюминия оксида алюминия [69]. Метод состоит из стадий обработки азотнокислых растворов алюминия газообразным аммиаком с выходом конечных продуктов в виде аммиачной селитры, используемой в качестве удобрения и гидроксида алюминия. У данного способа имеются недостатки, выражающиеся в громоздко-

сти технологического оборудования в связи с параллельным получением аммиака.

Авторы других работ [70, 71] предлагают осуществлять обработку алюмосодержащего сырья азотной кислотой (30-40%) с последующим упариванием полученных азотнокислых растворов, полученный плава нитратов подвергать термической обработке. В зависимости от температуры термической обработки возможно получение различных полезных продуктов. При обработке плава при температуре от 400 до 500°C образуется смесь нитратов натрия и калия и черновой глинозем. При температуре 750°C происходит образование алюминатных спеков с последующей их переработкой на поташ, соду и глинозем. В процессе термообработки выделяются газы, направляемые затем на восстановление азотной кислоты. У данного метода также имеется ряд недостатков, в частности, на термическое разложение солей необходимо большое количество электроэнергии.

Выполнен ряд исследований метода спекания алюмосодержащих руд с хлоридом кальция [72, 73]. Исследовано влияние различных факторов на процесс спекания руды в присутствии  $\text{CaCl}_2$  [73].

### ***1.3.2. Щелочные методы переработки алюминийсодержащих руд***

Спекательный метод обладает рядом преимуществ, однако имеет несколько существенных недостатков: увеличение материальных потоков, большие капитальные затраты и расходы топлива.

Щелочные методы имеют ряд достоинств:

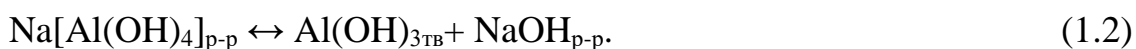
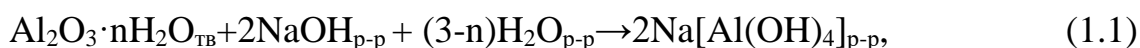
- отсутствует процесс спекания и всё, что с ним связано;
- значительно сокращаются энергетические затраты;
- увеличивается выход  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , так как нет вторичных потерь;
- можно получить глинозём ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), не содержащий кремний;
- улучшается экологическая обстановка на производстве, вокруг него, включая шламовые поля.

Как известно, глинозём в основном получают по методу Байера.

Метод Байера является гидрохимическим методом получения из бокситного сырья глинозёма. Данный метод впервые был применен в России в 1895-1898 гг. Карлом Ивановичем Байером. Большой вклад в усовершенствование метода Байера для переработки бокситов диаспор-бемитового типа выщелачиванием внесли С.И. Кузнецов, Ф.Ф. Вольф, Ф.Н. Строков, Д.П. Манойлов, И.С. Липеев, и др. В настоящее время с применением метода Байера получают более 95% глинозёма.

Метод Байера основан на выщелачивании алюминатно-щелочным раствором предварительно измельчённого бокситного сырья с дальнейшим выделением гидроксида алюминия из полученного раствора. В процессе обработки происходит взаимодействие раствора каустической щелочи (NaOH) с алюминийсодержащими минералами и в раствор переходит алюминий в виде алюмината натрия.

Метод Байера основан на следующих реакциях:



Растворение бокситосодержащих минералов (диаспора, бёмита, гиббсита) в щелочном растворе происходит по реакции (1.1). Разложение насыщенного алюминатного раствора происходит по реакции (1.2).

В зависимости от местных условий и составов бокситосодержащих руд могут применяться различные варианты этой схемы.

Благодаря другим видам глинозёмсодержащего сырья существенно расширилась сырьевая база алюминиевой, химической и фарфорово-фаянсовой промышленности. В качестве глинозёмсодержащего сырья в настоящее время используют низкокачественные бокситы, алуниты, аргиллиты, каолины, бентониты, нефелины, так как они представлены в достаточно больших количествах в месторождениях Таджикистана.

В этих видах сырья отмечается незначительное количество глинозёма, однако из них, кроме алюминия, возможно получать другие полезные про-



дукты. Поэтому для данных руд целесообразно проводить промышленную переработку комплексным методом.

Получение из указанных руд различных солей и глинозема требует разработки принципиально новых технологических схем по переработке глиноземсодержащего сырья с извлечением ряда полезных компонентов.

В работах [10-13] разработан промышленный метод комплексной переработки нефелинового сырья с получением поташа, соды и глинозёма спекательным методом. В данном методе при взаимодействии с известняком и содой при высокотемпературном спекании (от 1200 до 1350°C) диоксид кремния превращается в двухкальциевый силикат, а оксид алюминия - в алюминаты кальция или натрия. Далее известными методами из алюминатного раствора получают гидроксид алюминия, затем глинозём.

Необходимо отметить, что доля глинозема из небокситового сырья незначительна. Общий дефицит глинозема в странах СНГ составляет около 50%, что является недостаточным для алюминиевой промышленности. Поэтому возникает вопрос о широком использовании небокситового сырья.

Комплексная переработка нефелинов впервые была применена на Волховском алюминиевом заводе в 1949 г. с использованием сырья - кольских нефелиновых концентратов. Авторскому коллективу (О.Н. Захаржевский, И.Л. Талмуд, Ф.Н. Строков и др.) в 1958 г. была присуждена высшая государственная награда - Ленинская премия за разработку не имеющей аналогов в мировой практике уникальной безотходной технологии. В крупных промышленных масштабах технология по комплексной переработке кольских нефелиновых концентратов была применена на Пикалевском глиноземном комбинате (ПГК), где по сравнению с Волховским алюминиевым заводом объемы производства возросли в пятикратном размере.

Происходит непрерывное совершенствование нефелиновой технологии. В 1982 г. группа специалистов (М.В. Левин, И.М. Костин, Х.А. Бадалянец и др. под руководством В.М. Сизякова) была награждена Премией Совета Министров СССР за разработку комплексной переработки нефелинового

сырья и внедрение в цикл производства глинозема и попутной продукции автоматизированных систем управления.

На Пикалевском глиноземном комбинате (ПГК) в 90-е годы XX в. найдено решение научной проблемы мирового уровня в производстве алюминия - проведено глубокое химическое разделение несовместимых элементов Si (IV) и Al (III).

В работах [81-83] усовершенствовано производство глинозема из нефелинового сырья.

Переработка низкокачественных алюминиевых руд гидрохимическим методом включает в себя автоклавную обработку высококремнистого алюминиевого сырья при высоком молярном отношении  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\alpha_k > 9$ ) и температуре выше  $260^\circ\text{C}$  в присутствии щелочи с использованием концентрированных щелочных растворов (присутствие  $\text{Na}_2\text{O}$  более  $350 \text{ г/дм}^3$ ). При данном способе обработки происходит связывание кремнезёма в кальциево-натриевый силикат  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с дальнейшим селективным разделением глинозёма и кремнезёма. Данный способ имеет ряд преимуществ, к которым относятся: снижение в два раза расхода извести, а также замена высокотемпературного спекания (при температурах от  $1200$  до  $1300^\circ\text{C}$ ) на автоклавное выщелачивание при температурах от  $260$  до  $280^\circ\text{C}$ . Недостатками способа являются высокий расход тепла, необходимый для упаривания растворов и очень большой оборот (на один моль извлеченного оксида алюминия расходуется около 20 молей  $\text{Na}_2\text{O}$ , тогда как в способе Байера концентрированной щелочи расходуется от 3,0 до 3,5 моль) [10-12, 75, 80-88].

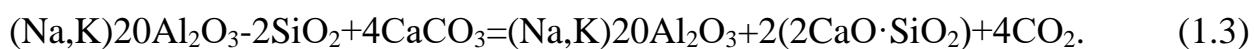
Щелочные гидрохимические методы по переработке алюмосиликатных руд получили развитие в работах В.Д. Пономарёва, В.С. Сажина, Л.П. Ни и др. [74-79].

Технология комбинированного содо- и известкового выщелачивания алюмосодержащих руд разработана в работах [80-88]. В этих работах намечены пути комплексного использования алюмосиликатных руд щелочными методами, найдены пути полного извлечения полезных компонентов. Осо-

бое внимание уделено физическим характеристикам получаемого глинозёма (пыление, скорость растворения в электролите при электролизе, текучесть и др.) [86-88].

Для алюмосиликатных руд необходима комплексная переработка сырья. Метод комплексной переработки нефелиновых руд основан на спекании с известняком исходной нефелиновой руды или нефелинового концентрата при температуре от 1200 до 1300°C во вращающихся печах.

При спекании химические превращения происходят в основном в твердой фазе по следующей реакции:



Полученный спёк выщелачивают обратными щелочно-алюминатными растворами. При этом в раствор переходят растворимые компоненты спека - алюминаты щелочных металлов, а нефелиновый шлам, представленный малорастворимым двухкальциевым силикатом, остается в твёрдой фазе с дальнейшей переработкой на портландцемент. Осуществляется обескремнивание алюминатных растворов, загрязненных оксидом кремния вследствие частичного разложения двухкальциевого силиката), затем переработка способом декомпозиции и карбонизации с получением карбонатного щелока и гидроксида алюминия. После кальцинирования гидроксида алюминия получается глинозём, а образованные растворы карбонатов выпариваются политермически с получением побочных продуктов – галлия, поташа и соды. Уникальность разработанной крупномасштабной промышленной технологии по переработки нефелинового сырья заключается в том, что данная технология является безотходной, все компоненты исходной руды используются полностью без отходов.

В работах [83, 89, 90] приведены технологии, основанные на усилении эффективности комплексной переработки нефелинового сырья, увеличении товарного выхода глинозёма и других полезных продуктов, а также на усовершенствовании качества портландцемента путем снижения количества в нефелиновом шламе щелочей.

В работах [80, 85] отмечается, что при взаимодействии  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2-2\text{H}_2\text{O}$  (гидроалюмосиликата), содержащемся в нефелиновом шламе с гидроксидом кальция выявлен механизм ионного обмена  $2\text{Na} \leftrightarrow \text{Ca}$ . Показано, что при ионном обмене на первой стадии процесса скорость соответствует внешнедиффузионным ограничениям, а на второй стадии - подчиняется внутренней диффузии реагентов.

Создана адекватная математическая модель, позволившая получить оптимальные параметры проведения процесса доизвлечения щелочей: температура процесса -  $70^\circ\text{C}$ ; отношение  $\text{CaO}$  к извлекаемой щелочи равно 2; отношение жидкой и твердой фаз (Ж:Т) равно 3,5:1; длительность процесса 120 минут [80,89].

Авторами [80, 90-92] в системе промывки нефелинового шлама разработана технология по доизвлечению остаточного глинозема, основанная на разложении примесных компонентов шлама - гидрокарбоалюминатов и гидрогранатов кальция, проводящаяся обработкой шлама щелочно-содовым раствором.

#### **1.4. Заключение по обзору литературы и задачи настоящей работы**

Как видно из обзора литературы, исследователями проведен большой цикл работ по переработке алюмо- и борсодержащей руды, в представленных работах основное внимание уделено разработке результативных методов получения алюмо- и борсодержащей руды оксидов алюминия и бора (представленных глинозёмом и борной кислотой), а также других полезных продуктов. В качестве сырья в основном использованы датолиты, данбуриты, нефелиновые сиениты, каолины, аргиллиты и другие бор- и алюмосодержащие руды.

Способы переработки алюмо- и борсодержащего сырья с помощью минеральных кислот занимают важное место в литературе, поскольку в растворе при разложении бор- и алюмосодержащих руд наряду с основным продуктом находятся и другие полезные продукты.

Из приведённых источников видно, что в основном работы исследователей были направлены на кислотную переработку алюмо- и борсодержащих руд.

Разложение алюмо- и борсодержащих руд месторождений Ак-Архара, Турпи, Зидды и Чашма-Санг Республики Таджикистан соляно- и сернокислотными способами подробно изучено сотрудниками Института химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан [11,13,18], также ими изучено азотнокислотное разложение борсодержащей руды [7-8].

В работах [52-59] представлены результаты исследования щелочных способов разложения борного сырья.

Исходя из вышеизложенного, нами в качестве исследования выбрано разложение борсодержащего сырья спекательным методом с NaOH и определены задачи исследования:

- анализ физико-химических характеристик борсодержащего сырья месторождения Ак-Архар;
- подтверждение химического состава борсодержащего сырья и конечных продуктов методами химического, рентгенофазового и дифференциально-термического анализа;
- поиск наиболее рациональных параметров для процесса спекания борсодержащего сырья со щёлочью;
- исследование кинетических процессов, протекающих при щелочно-спекательном разложении борсодержащего сырья;
- разработка принципиальных технологических схем по переработке борсодержащего сырья спекательным методом;
- сравнительная оценка кислотного, щелочного и спекательного разложения борсодержащего сырья.

## **ГЛАВА 2.**

### **ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД АК-АРХАРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТАДЖИКИСТАНА, ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА, РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ И КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ**

В месторождении Ак-Архар в борсодержащей руде присутствует значительное содержание кремнезёма и данбурита (см. таблицу 1.1), поэтому использование спекательно-щелочных методов переработки данного сырья позволяет уже на начальных стадиях разложения проводить разделение кремнезёма и полезных компонентов, резко сократить материальную стоимость протекающих процессов.

Кроме того, в настоящей работе проведено изучение концентрата борсодержащей руды с концентрацией более 17% оксида бора.

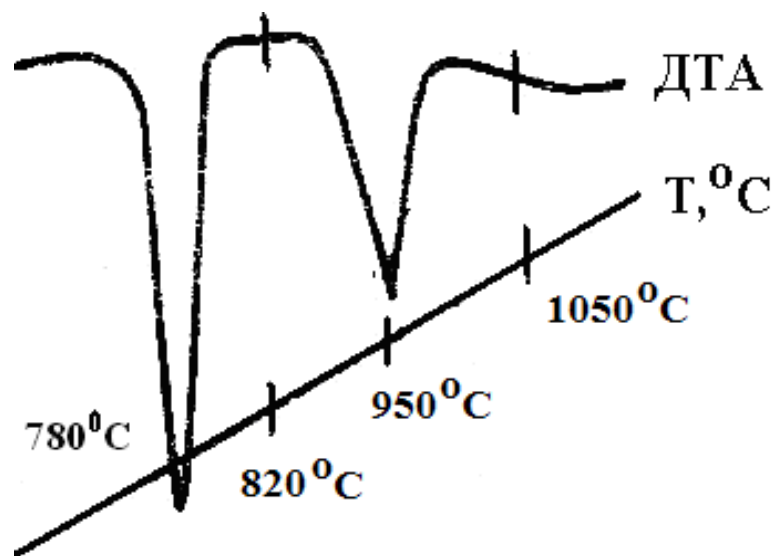
Изучение разложения борсодержащих руд спекательно-щелочными способами позволяет разработать научные основы по комплексной переработке боратного сырья Республики Таджикистан с выделением борной кислоты, глинозёма, буры и др.

#### **2.1. Дифференциально-термический анализ (ДТА) боросиликатных руд**

Дифференциально-термический анализ (ДТА) боросиликатного сырья изучен в различных работах [6, 8]. Так исходные руды отличаются между собой, поэтому в настоящей работе также изучен ДТА борного сырья.

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

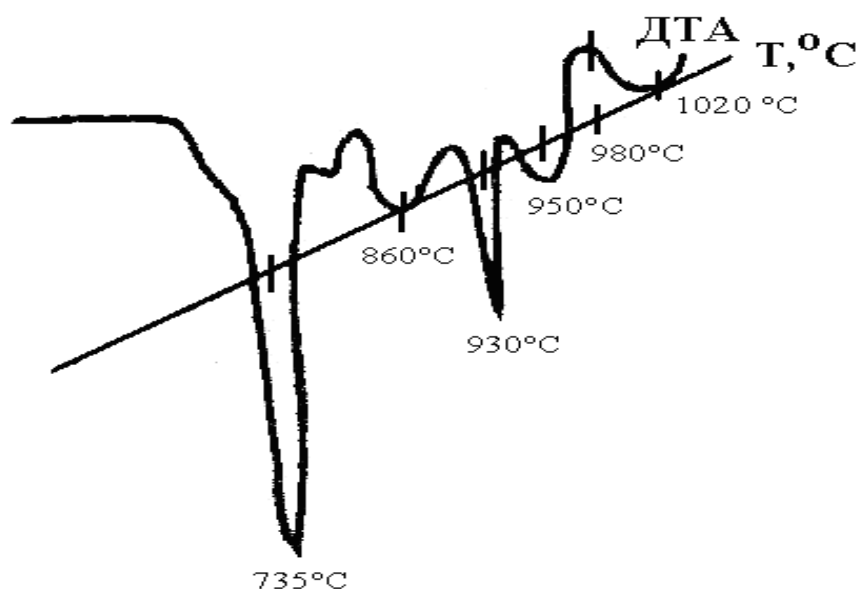
На рисунке 2.1 показана термограмма предварительно обожжённой исходной борсодержащей руды, где при температурах 780 и 950°C наглядно проявляются два эндоэффекта, отражающие процессы удаления кристаллической адсорбированной воды и разложение дибората кальция. Данные термограммы отличаются от результатов других работ [8, 26-27] тем, что в них отсутствует эндоэффект при 120°C.



**Рисунок 2.1** - Термограмма исходной предварительно обожженной боросиликатной руды.

При медленной скорости подъема температуры на термограмме наглядно фиксируются необходимые эффекты. Представленная на рисунке 2.2 термограмма имеет отличия от приведенной в литературе в том, что для изучения выбрана обожжённая руда.

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



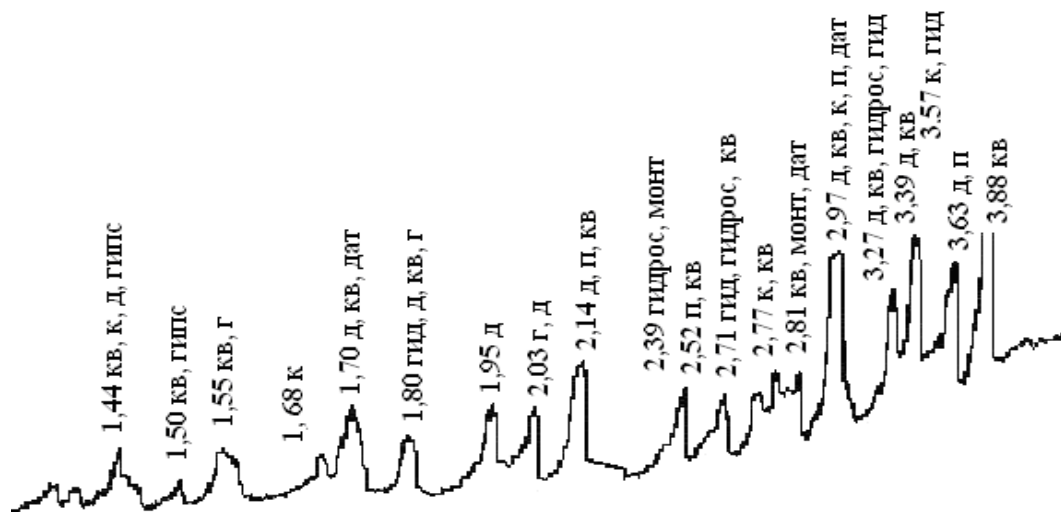
**Рисунок 2.2** - Термограмма исходного концентрата боросиликатной руды.

## **2.2. Рентгенофазовый анализ (РФА) боросиликатного сырья**

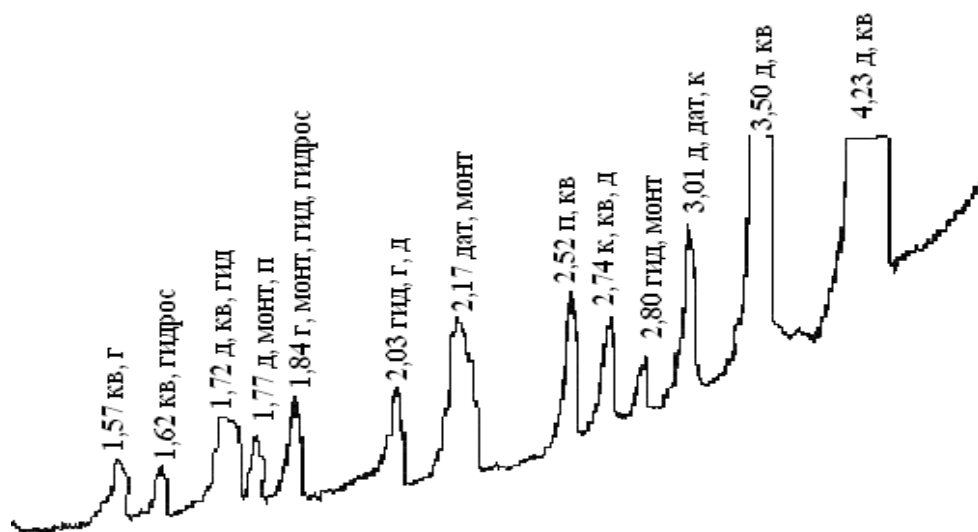
В работах [52, 56] методом рентгенофазового анализа исследовался исходная данбуритовая руда месторождения Ак-Архар и установлено, что состав рудообразующих минералов представлен следующими: датолит, гидроборацит, пироксены, гранат, данбурит, монтмориллонит, кварц, гидрослюда (или геденбергит), кальцит и др.

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

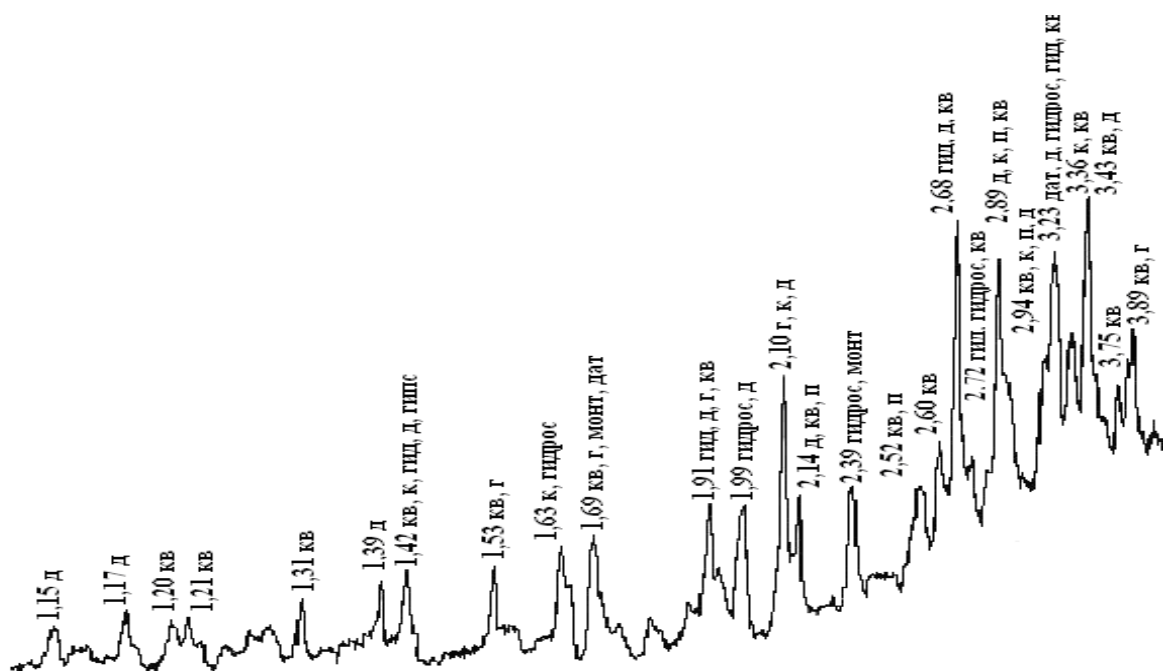




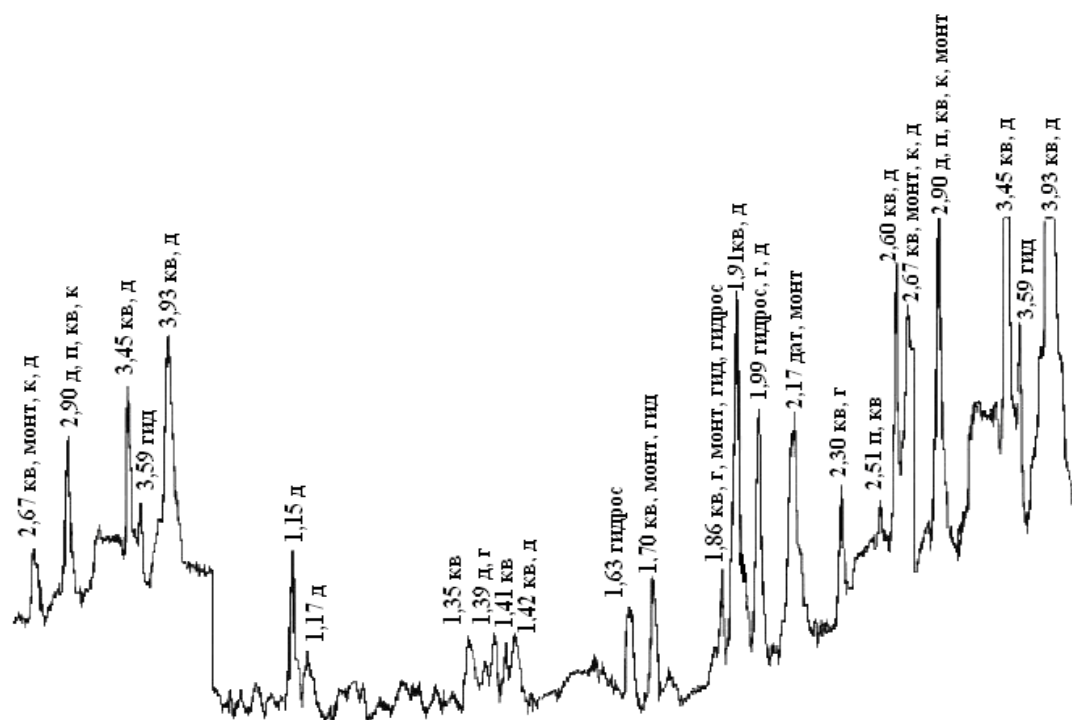
**Рисунок 2.3** - Рентгенограмма исходной боросиликатной руды месторождения Ак-Архар: монт – монтмориллонит, гид – гидроборациит, г – гидрослюда, д – данбурит, п – пироксены, кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, дат – датолит.



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



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



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

### 2.3. Разработка методик химического анализа

Важнейшим элементом работы исследователя для природных руд является разработка методик проведения химических анализов. В работе при изучении боросиликатных руд использовались такие методы анализа, как химический метод, метод перманганатометрии, комплексонометрии, пламенной фотометрии и др.

### 2.4. Стехиометрический расчет гидроксида натрия при разложении исходной борсодержащей руды

В исходной борсодержащей руде и её концентрате определялся минералогический (таблица 1.1) и химический (таблица 2.1) составы, затем для выявления оптимального соотношения борсодержащей руды и её концентрата к гидроксиду натрия проводились стехиометрические расчеты разложения борсодержащей руды щелочью.

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

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

Расчеты проводились для борсодержащей руды, взятой в количестве 10 г. Сначала определялось содержание каждого оксида в отдельности в навеске борсодержащей руды (10 г):

$$\text{оксид бора} - m(B_2O_3) = \frac{10 \cdot 10,4}{100} = 0,104\text{г.}$$

$$\text{оксид фосфора} - m(P_2O_5) = \frac{10 \cdot 0,11}{100} = 0,011\text{г.}$$

$$\text{оксид алюминия (III)} - m(Al_2O_3) = \frac{10 \cdot 1,27}{100} = 0,127\text{г.}$$

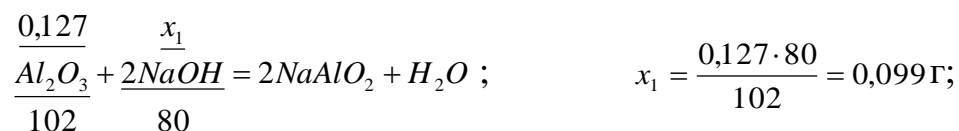
$$\text{оксид титана (IV)} - m(TiO_2) = \frac{10 \cdot 0,15}{100} = 0,015\text{г.}$$

$$\text{оксид кремния} - m(SiO_2) = \frac{10 \cdot 59,6}{100} = 5,96\text{г.}$$

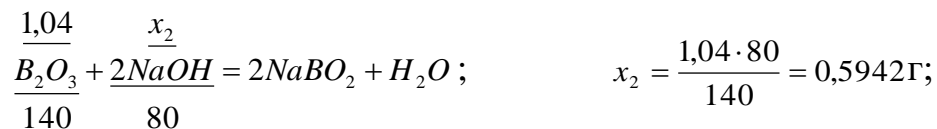
$$\text{оксид железа (III)} - m(Fe_2O_3) = \frac{10 \cdot 2,2}{100} = 0,22\text{г.}$$

Следующим этапом был расчет количества гидроксида натрия по реакциям взаимодействия гидроксида натрия с каждым оксидом борсодержащей руды:

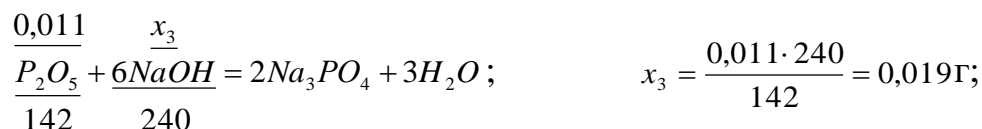
**для оксида алюминия:**



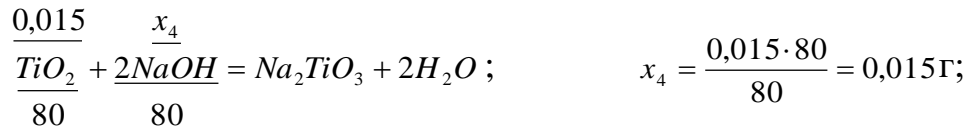
**для оксида бора:**



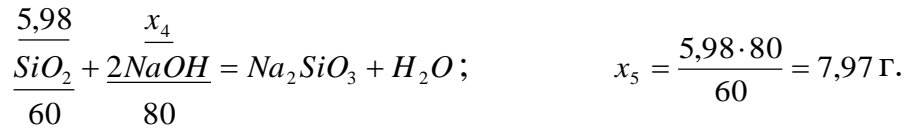
**для оксида фосфора:**



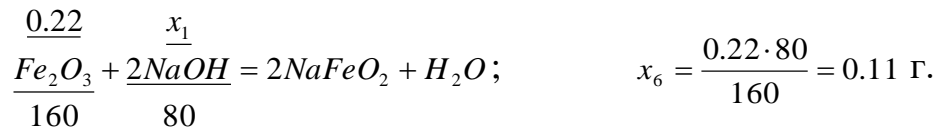
для оксида титана (IV):



для оксида кремния:



для оксида железа (III)



Для получения общего количества гидроксида натрия, необходимого для разложения навески 10 г борсодержащей руды, находим сумму рассчитанных расходуемых количеств гидроксида натрия для каждого оксида борсодержащей руды по формуле:

$$m(\text{NaOH}) = x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6.$$

$$m(\text{NaOH}) = 0,099 + 0,5942 + 0,015 + 7,97 + 0,019 + 0,11 = 8,8072 \text{ г}.$$

## 2.5. Стехиометрический расчет гидроксида натрия при разложении концентрата борсодержащей руды

Для концентрата борсодержащего сырья химический состав представлен в таблице 2.1.

Расчеты проводились для концентрата борсодержащей руды, взятого в количестве 10 г. Сначала определялось содержание каждого оксида в отдельности в навеске концентрата борсодержащей руды (10 г):

$$\text{оксид бора} - m(\text{B}_2\text{O}_3) = \frac{10 \cdot 17,4}{100} = 1,74 \text{ г}.$$

$$\text{оксид фосфора} - m(\text{P}_2\text{O}_5) = \frac{10 \cdot 0,11}{100} = 0,011 \text{ г}.$$

$$\text{оксид алюминия (III)} - m(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{10 \cdot 2,45}{100} = 0,245\text{г.}$$

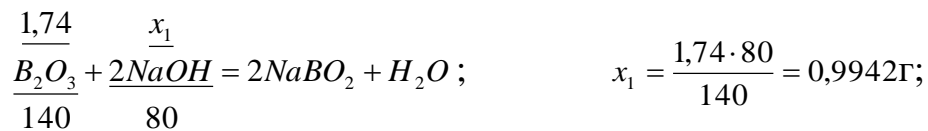
$$\text{оксид титана (IV)} - m(\text{TiO}_2) = \frac{10 \cdot 0,15}{100} = 0,015\text{г.}$$

$$\text{оксид кремния} - m(\text{SiO}_2) = \frac{10 \cdot 46,8}{100} = 4,68\text{г.}$$

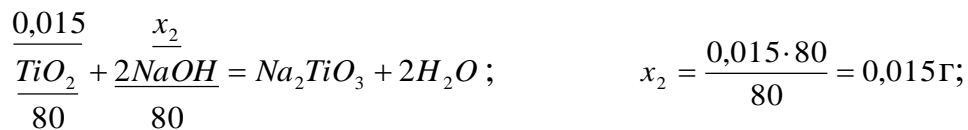
$$\text{оксид железа (III)} - m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{10 \cdot 2,67}{100} = 0,267\text{г.}$$

Следующим этапом был расчет количества гидроксида натрия по реакциям взаимодействия гидроксида натрия с каждым оксидом концентрата борсодержащей руды:

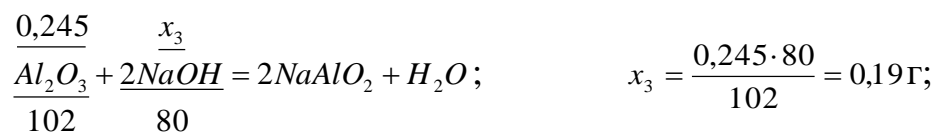
**для оксида бора:**



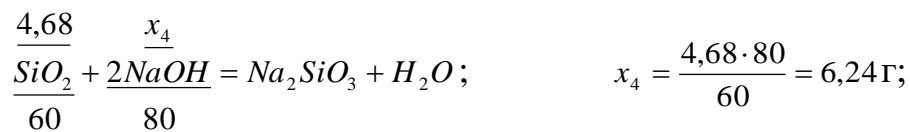
**для оксида титана (IV):**



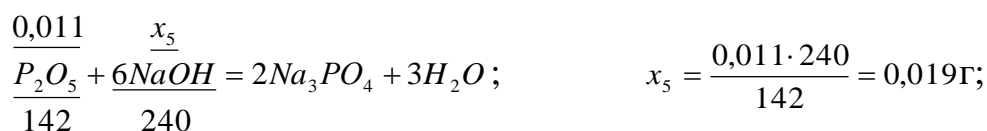
**для оксида алюминия:**



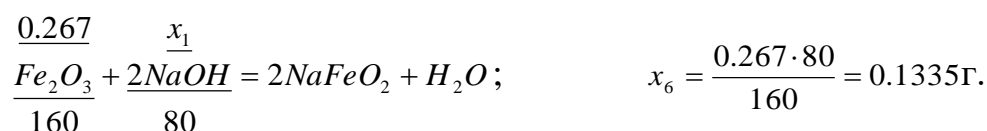
**для оксида кремния:**



**для оксида фосфора:**



**для оксида железа (III)**



Для получения общего количества гидроксида натрия, необходимого для разложения навески 10 г концентрата борсодержащей руды, находим сумму рассчитанных расходуемых количеств гидроксида натрия для каждого оксида концентрата борсодержащей руды по формуле:

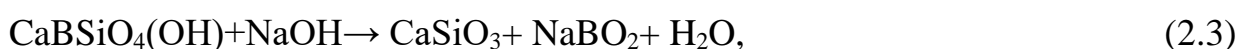
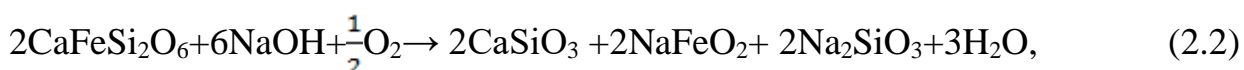
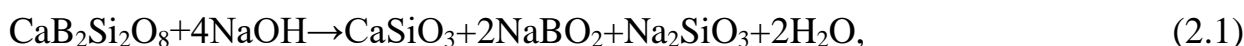
$$m_{(NaOH)} = x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 = 0,9942 + 0,55 + 0,015 + 6,24 + 0,019 + 0,1335 = 7,9517 \text{ г.}$$

## 2.6. Термодинамический анализ процессов, протекающих при спекании боросиликатных руд со щелочью

Боросиликатные руды месторождения Ак-Архара Таджикистана, которые являются объектами наших исследований, имеют сложный состав. Установлено [1, 2], что основными рудообразующими минералами боросиликатных руд месторождения Ак-Архар являются: данбурит ( $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), да-толит ( $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), пироксены ( $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ), гранат ( $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ), кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ), в меньшей мере присутствует гидроборацит ( $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) или  $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В пустой породе остаются глинистые минералы (гидрослюда  $(\text{Na})\text{Al}_2 \cdot (\text{AlSi}_3) \cdot \text{O}_{10}[(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ), гипс ( $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), монтмориллонит ( $(\text{OH})_4\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) и кварц ( $\text{SiO}_2$ ).

В настоящем разделе приведены результаты термодинамического анализа процесса переработки боросиликатных руд месторождения Ак-Архар спеканием со щелочью.

При переработке боросиликатных руд месторождения Ак-Архар щелочью вероятно протекание процессов разложения минералов, входящих в состав боросиликатных руд, которые выражаются следующими уравнениями:



Значения термодинамических характеристик компонентов рассматриваемых систем приведены в таблице 2.2. Расчёты произведены по следующим уравнениям:

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

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

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

Результаты расчёта термодинамических характеристик предполагаемых реакций (1)-(6) в исследуемых системах приведены в таблице 2.3.

**Таблица 2.2** - Термодинамические характеристики веществ

№	Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/моль·град
1	$\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_{8\text{кр}}$	-3882,75	154,8
2	$\text{CaBSiO}_4(\text{OH})_{\text{кр}}$	-2465,60	110,0
3	$\text{CaFeSi}_2\text{O}_{6\text{кр}}$	-2849,30	166,5
4	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_{3\text{кр}}$	-5806,56	341,0
5	$\text{NaAl}_3\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	-5932,50	284,5
6	$\text{CaCO}_{3\text{кр}}$	-1206,83	91,7
7	$\text{CO}_2$ газ	-393,50	213,6
8	$\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$	-285,84	70,0
9	$\text{SiO}_{2\text{кр}}$	-905,40	43,5
10	$\text{NaOH}_{\text{кр}}$	-425,93	64,43
11	$\text{CaSiO}_{3\text{кр}}$	-1635,23	80,75
12	$\text{NaBO}_{2\text{кр}}$	-976,13	73,51
13	$\text{Na}_2\text{SiO}_{3\text{кр}}$	-1563,56	113,8
14	$\text{NaFeO}_{2\text{кр}}$	-698,48	88,28
15	$\text{NaAlO}_{2\text{кр}}$	-1134	70,71
16	$\text{O}_{2\text{г}}$	0	205



**Таблица 2.3** - Термодинамические характеристики рассматриваемых реакций

№ реакции	$\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль	$\Delta S^0_{298}$ , Дж/моль·град	$\Delta G^0_{298}$ , кДж/моль
1	-135,02	69,05	-155,597
2	-395,38	-47,92	-383,1
3	-5,67	49,93	-20,5193
4	69,93	19,81	64,02662
5	-181,94	103,59	-212,81
6	83,17	159,85	35,5347

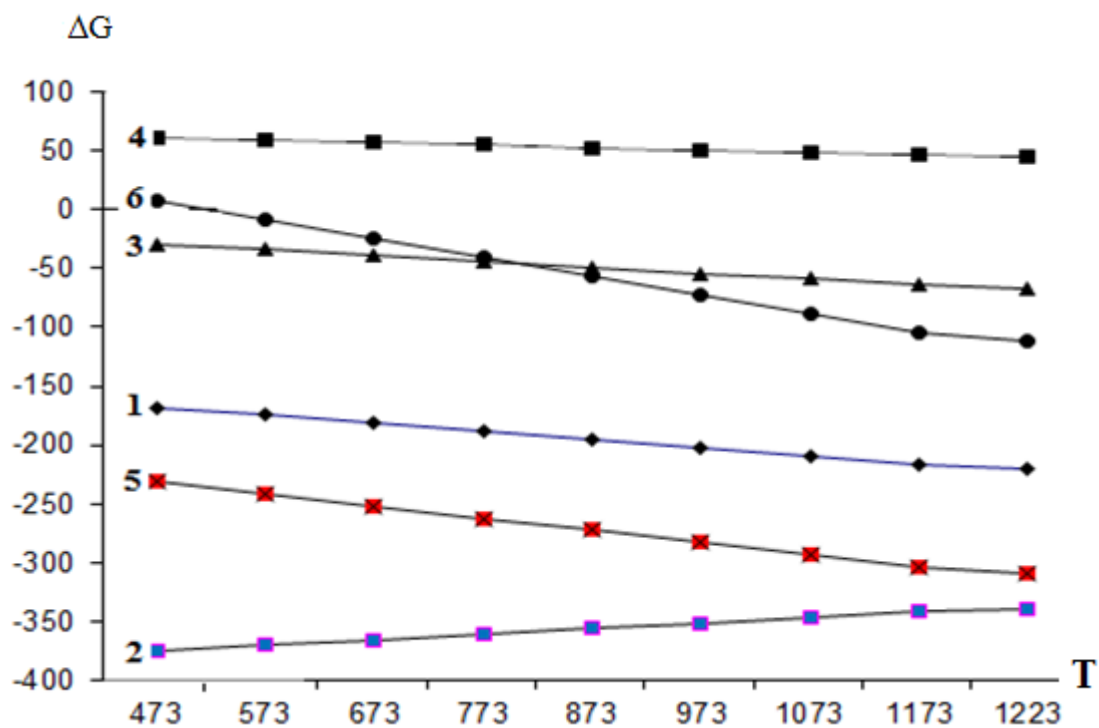
Как видно из данных таблицы 2.3, судя по значениям энергии Гиббса, при стандартных условиях термодинамическую вероятность самопроизвольного протекания имеют реакции (1)-(3) и (5). Вероятности протекания процессов (1) и (5) способствуют энтальпийный и энтропийный факторы. Для реакции (2) доминирующим является энтальпийный фактор при отрицательном влиянии энтропийного фактора. Для реакции (3) с повышением температуры возрастает положительное влияние энтропийного фактора на вероятность протекания процесса.

Значения энергии Гиббса процессов (4) и (6) указывают на термодинамическую невозможность протекания их при стандартных условиях. Повышение температуры способствует протеканию этих процессов, но для (6) в большей степени, в силу большего значения энтропийного фактора.

В таблице 2.4 приведены результаты влияния температуры на значения энергии Гиббса рассматриваемых процессов. Как видно из таблицы 2.4 и рисунка 2.7, повышение температуры способствует протеканию всех рассматриваемых процессов, за исключением реакции (2). Для реакции (6) начало самопроизвольного протекания наступает при температуре 573 К. Значение этой температуры определено по формуле:  $\Delta G^0_p = \Delta H^0_p - T\Delta S^0_p = 0$ .

**Таблица 2.4** - Значения энергии Гиббса ( $\Delta G^0$ , кДж/моль) при различных температурах

№ реакции	$\Delta G^0_{473}$	$\Delta G^0_{573}$	$\Delta G^0_{673}$	$\Delta G^0_{773}$	$\Delta G^0_{873}$	$\Delta G^0_{973}$	$\Delta G^0_{1073}$	$\Delta G^0_{1173}$	$\Delta G^0_{1223}$
1	-167,681	-174,586	-181,491	-188,396	-195,301	-202,206	-209,111	-216,016	-219,468
2	-374,714	-369,922	-365,13	-360,338	-355,546	-350,754	-345,962	-341,17	-338,774
3	-29,2396	-34,2226	-39,2056	-44,1886	-49,1716	-54,1546	-59,1376	-64,1206	-66,6121
4	60,55987	58,57887	56,59787	54,61687	52,63587	50,65487	48,67387	46,69287	45,70237
5	-230,938	-241,297	-251,656	-262,015	-272,374	-282,733	-293,092	-303,451	-308,631
6	7,56095	-8,42405	-24,4091	-40,3941	-56,3791	-72,3641	-88,3491	-104,334	-112,327



**Рисунок 2.7** - Зависимости  $\Delta G$  от температуры разложения минералов борсодержащей руды: 1 - данбурит, 2 - пироксены, 3 - датолит, 4 - гранат, 5 - гидрослюда, 6 – кальцит.

## ГЛАВА 3. СПЕКАТЕЛЬНЫЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД ТАДЖИКИСТАНА

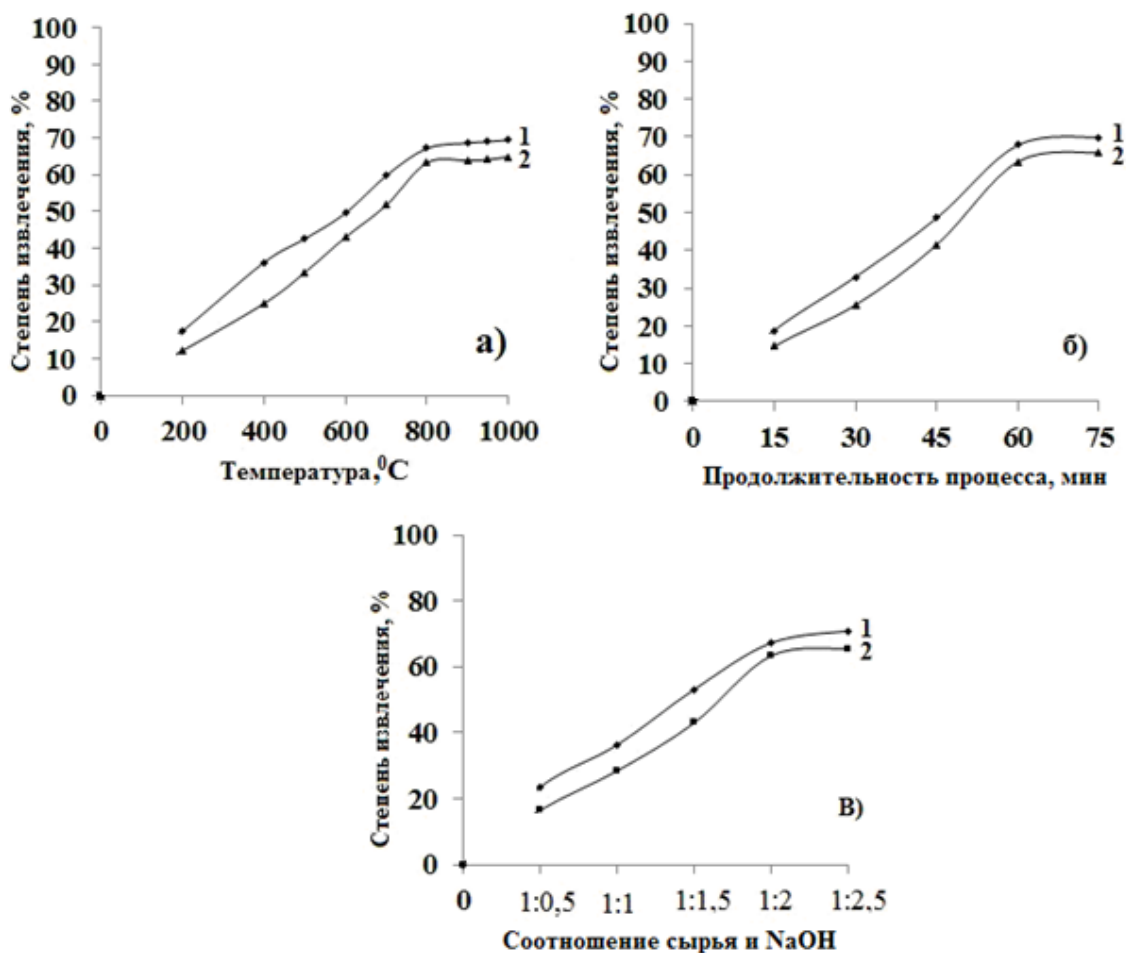
### 3.1. Переработка исходной боросиликатной руды методом спекания с NaOH

Методики подготовки эксперимента, химический и минералогический анализ и характеристики боросиликатной руды приведены на стр30-35 и в таблицах 1.1 и 2.1.

На рисунке 3.1 показаны результаты по изучению воздействия различных химико-физических факторов на извлечение полезных составляющих из состава исходной боросиликатной руды спеканием с NaOH.

**Влияние температуры.** Воздействие температуры на процесс спекания изучалось в пределах температуры 200-1000°C (рисунок 3.1а). Установлено, что борное сырьё начинает вскрываться уже при температуре 200-250°C. Процесс спекания проводили в течение 1 часа при массовом соотношении NaOH к сырью, составившем 2:1. Показано, что при увеличении температуры извлечение компонентов из состава борного сырья увеличивается и при 800°C отмечается максимальный выход продуктов (в %):  $B_2O_3$  – 67.8;  $Al_2O_3$  - 63.5.

**Влияние продолжительности процесса.** Изучение степени разложения исходной борсодержащей в зависимости от продолжительности процесса было проведено при массовом соотношении NaOH к сырью - 2:1 и температуре 800°C. Отмечается, что уже через 15 минут с начала процесса спекания смеси боросиликатной руды и NaOH вскрываемость сырья достигает (в %):  $B_2O_3$  – 20.1;  $Al_2O_3$  – 15.2 (рисунок 3.1б). Установлено, что при увеличении времени процесса спекания до 1 часа извлечение оксидов из борного сырья возрастает с достижением максимальных значений (в %): оксид бора - 68.05; оксид алюминия – 63.5. При продолжительности времени разложения более 1 часа увеличения степени разложения оксидов не отмечается.



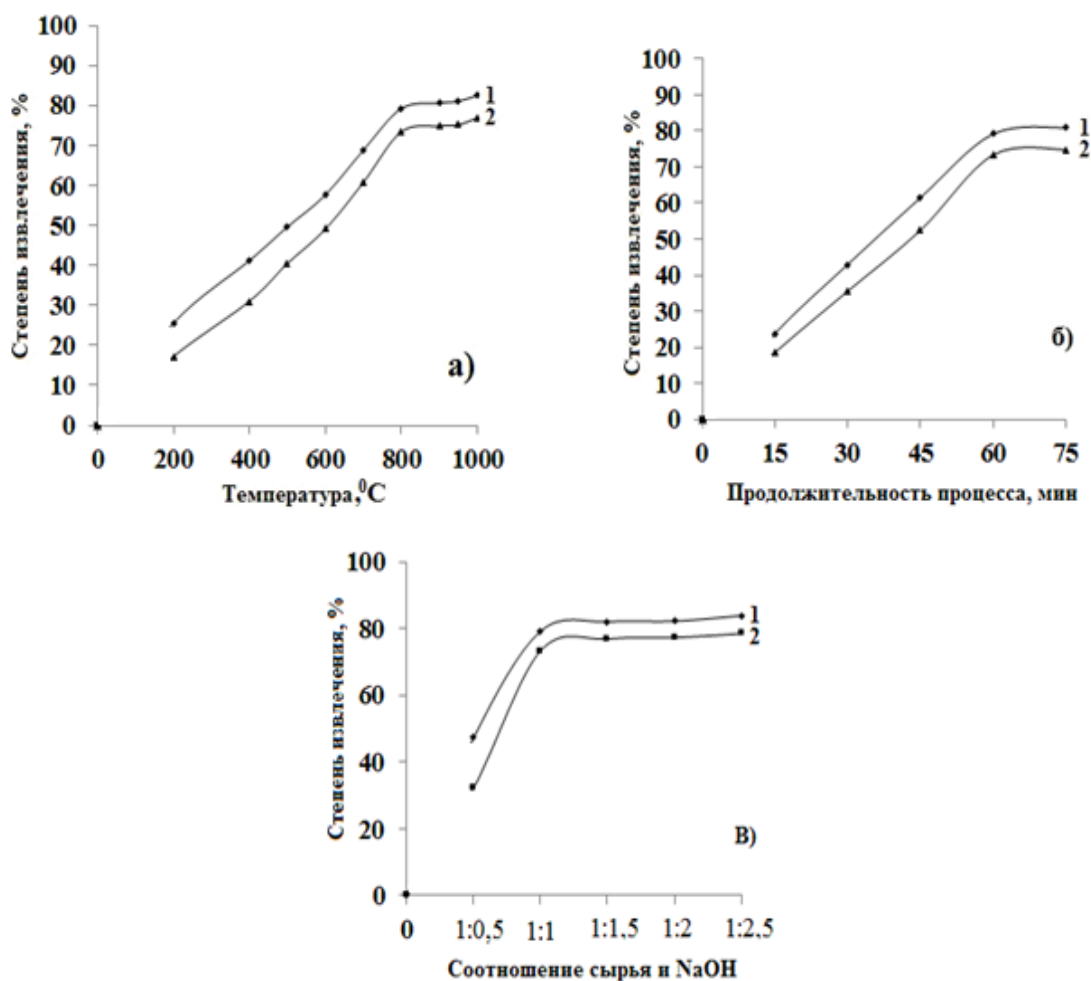
**Рисунок 3.1** - Зависимости степени извлечения оксидов В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> (1) и А<sub>2</sub>О<sub>3</sub> (2) из состава исходной боросиликатной руды от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) соотношения сырья и NaOH.

**Влияние массового соотношения NaOH.** Результаты исследования влияния массового соотношения NaOH к сырью на степень извлечения полезных компонентов руды показывают, что изменение массового соотношения в пределах 0.5-2.5 оказывает существенное влияние на степень вскрываемости боросиликатной руды. Отмечено, что оптимальным является соотношение компонентов, вводимых в реакцию массу, равное 2:1, при котором извлечение оксидов из боросиликатной руды достигает (в %): В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> – 67.2; А<sub>2</sub>О<sub>3</sub> - 63.3 (рисунок 3.1в).

Исходя из полученных результатов спекания борсодержащего сырья с NaOH, найдены оптимальные условия разложения данной руды: температура

спекания - 950°C, продолжительность процесса спекания – 60 мин, соотношение NaOH : сырьё - 2:1. Извлечение полезных компонентов при этих параметрах составляет (в %):  $B_2O_3$  – 68.1;  $Al_2O_3$  – 63.5.

Для достижения более эффективных условий разложения боросиликатной руды при совместном спекании с гидроксидом натрия, нами также было исследовано разложение предварительно обожжённой исходной борсодержащей руды, результаты которого представлены на рисунке 3.2.



**Рисунок 3.2** - Зависимости степени извлечения оксидов  $B_2O_3$  (1) и  $Al_2O_3$  (2) из состава обожжённой исходной боросиликатной руды от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) соотношения сырья и NaOH.

**Влияние температуры.** Из рисунка 3.2 видно, что извлечение полезных компонентов из состава боросиликатной руды значительно увеличивается в температурном интервале 200-1000°C. Максимальное извлечение окси-

дов из сырья отмечено при 800-850°C, при данной температуре извлечение оксидов  $B_2O_3$  и  $Al_2O_3$  достигает (в %): 79.23 и 73.62, соответственно.

**Влияние продолжительности процесса.** Зависимость степени извлечения компонентов борного сырья от длительности процесса спекания приведена на рисунке 3.2б, при этом постоянными показателями были: соотношение  $NaOH$  : сырьё = 1:1 и температура спекания 800°C. Как видно из рисунка 3.2б, уже через 15 минут от начала спекания извлечение продуктов достигает более 20%. При длительности спекания 60 мин извлечение оксидов бора и алюминия составляет (в %): 81.2 и 78.8, соответственно.

**Влияние соотношения  $NaOH$ .** На рисунке 3.2в приведены результаты исследования зависимости степени извлечения компонентов от массового соотношения  $NaOH$  : боросиликатная руда. Наиболее эффективное разложение боросиликатного сырья достигается при массовом соотношения  $NaOH$  : сырьё = 1:1. При таком соотношении в оптимальных условиях степень извлечения компонентов составляет:  $B_2O_3$  – 80.1%;  $Al_2O_3$  – 73.5%.

Исходя из полученных результатов, наиболее оптимальными параметрами спекания обожжённых боросиликатных руд являются: температура спекания - 800-850°C, продолжительность процесса спекания - 60 мин и массовое соотношение руды к  $NaOH$  - 1:1. При таких условиях степень извлечения составляет:  $B_2O_3$  – 79.58%,  $Al_2O_3$  – 73.43%.

Для более детального изучения зависимости степени извлечения оксидов из исходной и предварительно обожжённой борсодержащей руды спеканием с гидроксидом натрия были проведены 18 экспериментов, результаты которых представлены в таблицах 3.1 и 3.2.

**Таблица 3.1** - Зависимость степени извлечения оксидов при спекательном способе переработки исходной борсодержащей руды с гидроксидом натрия

№ п/п	Условия спекательно-щелочного способа переработки				Степень извлечения оксидов, мас%	
	t, °C	τ, мин	соотношение компонентов	диаметр частиц, мм	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	200	60	1-2	0,1	12,24	17,49
2	<b>400</b>	60	1-2	0,1	25,04	34,22
3	<b>500</b>	60	1-2	0,1	33,47	42,91
4	<b>600</b>	60	1-2	0,1	43,06	50,61
5	<b>700</b>	60	1-2	0,1	51,74	59,78
6	<b>800</b>	60	1-2	0,1	63,3	66,26
7	<b>900</b>	60	1-2	0,1	63,87	69,62
8	<b>950</b>	60	1-2	0,1	64,12	69,89
9	900	<b>15</b>	1-2	0,1	18,84	29,84
10	900	<b>30</b>	1-2	0,1	32,97	47,97
11	900	<b>45</b>	1-2	0,1	48,53	60,53
12	900	<b>60</b>	1-2	0,1	67,87	69,62
13	900	<b>75</b>	1-2	0,1	69,96	65,87
14	900	60	<b>0,5-1</b>	0,1	16,38	23,41
15	900	60	<b>1-1</b>	0,1	28,37	36,23
16	900	60	<b>1-1,5</b>	0,1	42,89	53,06
17	900	60	<b>1-2</b>	0,1	63,3	69,62
18	900	60	<b>1-2,5</b>	0,1	65,48	70,87



**Таблица 3.2** - Зависимость степени извлечения оксидов при спекательном способе переработки обожжённой борсодержащей руды с гидроксидом натрия

№ п/п	Условия спекательно-щелочного способа переработки				Степень извлечения оксидов, мас%	
	t, °C	τ, мин	соотношение компонентов	диаметр частиц, мм	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	200	60	1-1	0.1	17,24	25,58
2	<b>400</b>	60	1-1	0,1	31,04	41,22
3	<b>500</b>	60	1-1	0,1	40,47	49,61
4	<b>600</b>	60	1-1	0,1	49,06	57,61
5	<b>700</b>	60	1-1	0,1	60,74	68,78
6	<b>800</b>	60	1-1	0,1	73,43	79,20
7	<b>900</b>	60	1-1	0,1	74,87	80,62
8	<b>950</b>	60	1-1	0,1	75,12	81,04
9	800	<b>15</b>	1-1	0,1	18,57	26,84
10	800	<b>30</b>	1-1	0,1	35,56	47,97
11	800	<b>45</b>	1-1	0,1	52,45	64,53
12	800	<b>60</b>	1-1	0,1	73,40	79,20
13	800	<b>75</b>	1-1	0,1	74,87	80,96
14	800	60	<b>0,5-1</b>	0,1	32,38	47,41
15	800	60	<b>1-1</b>	0,1	73,37	79,23
16	800	60	<b>1,5-1</b>	0,1	76,89	82,06
17	800	60	<b>2-1</b>	0,1	77,32	82,21
18	800	60	<b>2,5-1</b>	0,1	78,48	83,87

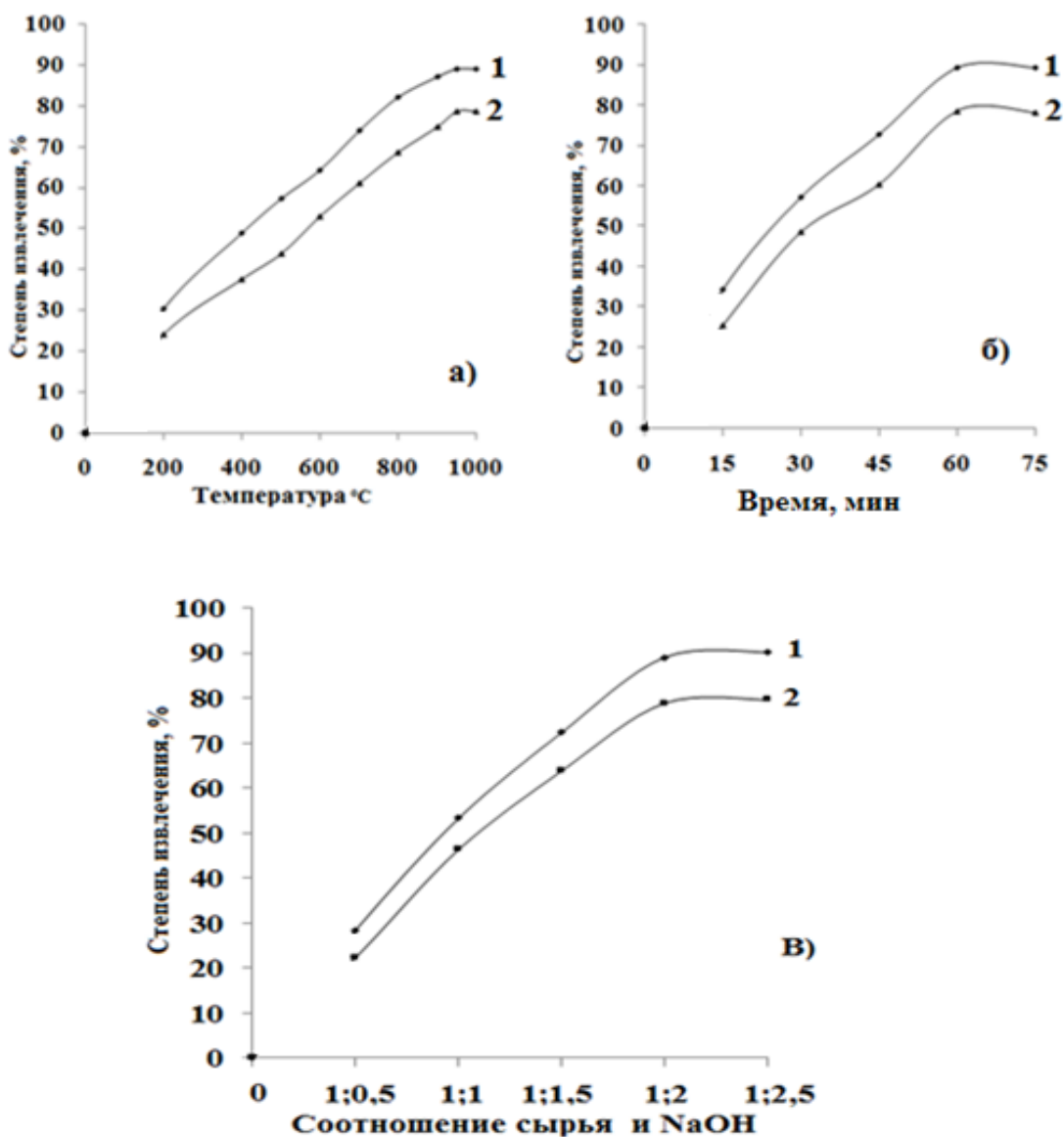
### **3.2. Спекательный способ переработки концентрата борсодержащей руды Таджикистана в присутствии гидроксида натрия**

Химический состав концентрата боросиликатной руды месторождения Ак-Архар представлен в таблице 2.1.

Для исследования был выбран NaOH марки «хч» и изучено спекание концентрата борсодержащей руды при различных параметрах технологического процесса, среди которых были выбраны основные параметры: температура и продолжительность разложения, массовое соотношение руды и NaOH.

Борный концентрат измельчали до размера частиц 0.1 мм. Измельченную пробу и NaOH смешивали, исходя из содержания в концентрате оксидов бора, железа, алюминия и кремния с учетом превращения их в бораты, ферриты, алюминаты и силикаты натрия, с массовым соотношением 1:2 и спекали в муфельной печи. Полученный спёк растворяли в горячей воде и фильтровали, в растворе по известной методике проводили определение содержания оксидов алюминия и бора. Результаты изучения по воздействию выбранных параметров на степень извлечения оксидов алюминия и бора из борсодержащей руды при спекании с NaOH представлены на рисунке 3.3.

Влияние температуры на проведение реакции и выход полезных компонентов было изучено в пределах температуры 200-950°C. Как видно, вскрытие концентрата борсодержащих руд начинается при 200°C. Руду спекали с NaOH в течение 1 часа. Из рисунка 3.3а видно, степень извлечения оксидов в температурном интервале 200-950°C постепенно возрастает до максимальных значений:  $B_2O_3$  – 88.7%;  $Al_2O_3$  – 78.5%. Повышение температуры более 950°C не привело к существенным изменениям степени извлечения оксидов. Максимальное извлечение оксидов бора и алюминия достигается при температуре от 900 до 950°C.



**Рисунок 3.3** - Зависимости степени извлечения оксидов из состава концентрата борсодержащих руд от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) соотношения руды и NaOH (1- B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 2 - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Изучена зависимость извлечения оксидов бора и алюминия при щелочном спекании концентрата борсодержащей руды от продолжительности процесса разложения во временном интервале от 15 до 75 минут (рисунок 3.3б). Из рисунка 3.3б видно, что температура процесса была оптимальной и составляла 950°C, при которой при продолжительности процесса разложения 1 час максимальное извлечение оксидов бора и алюминия из состава концентрата борсодержащей руды составило (в %): B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 89.9 и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 79.8.

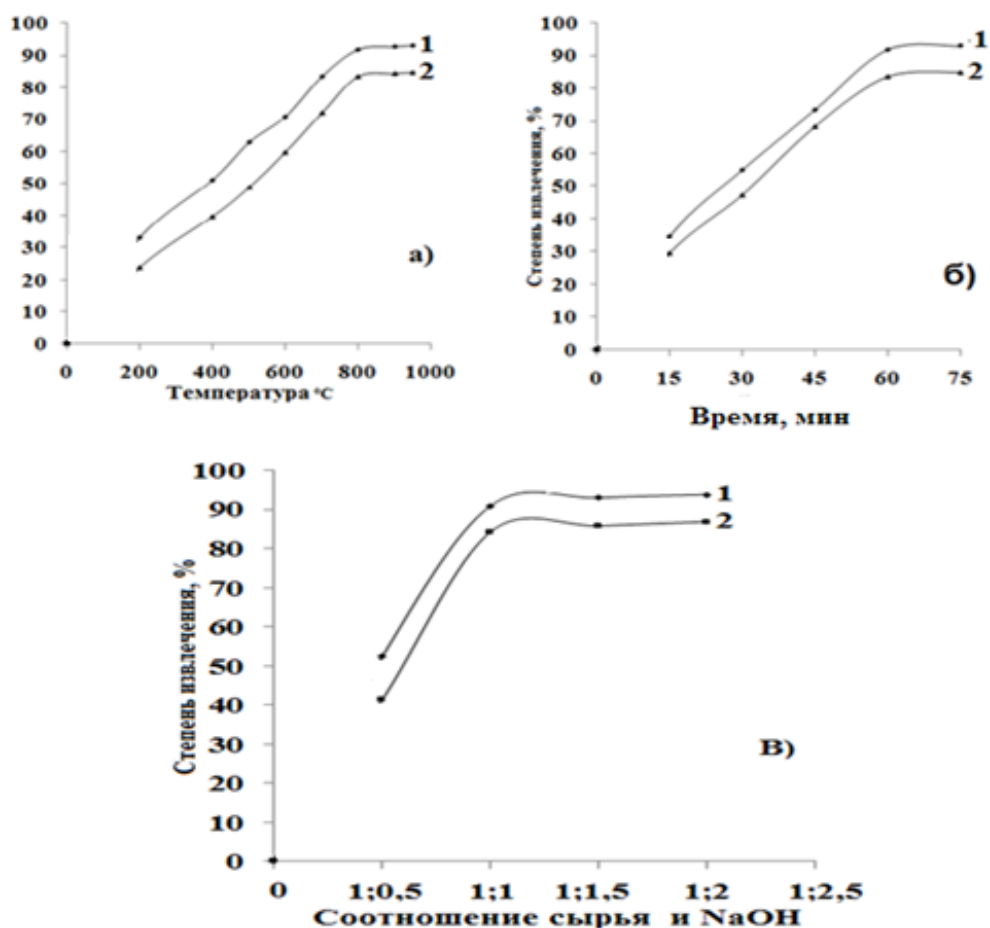
На разложение борной руды при спекании с NaOH оказывает сильное влияние массовое соотношение NaOH к сырью (рисунок 3.3в). Из рисунка 3.3в видно, что при температуре 950°C и массовом соотношении NaOH к сырью 1:1 степень извлечения компонентов сырья составляет 42-54%. При массовом соотношении NaOH к сырью 2:1 степень извлечения  $Al_2O_3$  и  $B_2O_3$  достигает 88% и выше.

Исходя из проведенных опытов и полученных результатов, оптимальными условиями процесса спекания концентрата борсодержащей руды с гидроксидом натрия можно рекомендовать следующие физико-химические параметры: температура спекания - 950°C, продолжительность процесса спекания – 1 час, соотношение NaOH : сырьё - 2:1.

Также было исследовано выделение полезных продуктов из предварительно обожжённого концентрата боросиликатного сырья при совместном спекании с NaOH и результаты исследования графически приведены на рисунке 3.4.

Влияние температуры спекания изучалось в температурном диапазоне 200-1000°C. На рисунке 3.4а показано, что вскрытие концентрата боросиликатной руды начинается при температуре выше 200°C и при 750-800°C и массовом соотношении NaOH к сырью 1:1 степень извлечения компонентов из обожжённого концентрата достигает максимальных значений:  $B_2O_3$  – 93.06%,  $Al_2O_3$  – 84.89%.

На рисунке 3.4б представлены результаты изучения влияния продолжительности процесса спекания на вскрытие обожженного концентрата боросиликатной руды, из которого видно, что продолжительность процесса спекания до 60 мин при 750-800°C и массовом соотношении NaOH к сырью 1:1 обеспечивает практически полное извлечение компонентов из состава сырья. Степень извлечения  $B_2O_3$  и  $Al_2O_3$ , соответственно, достигает (в %): 92.85 и 84.89.



**Рисунок 3.4** - Зависимости степени извлечения оксидов из обожжённого концентрата боросиликатной руды от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) соотношения руды и NaOH (1- B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 2- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

На рисунке 3.4в приведены результаты влияния массового соотношения сырья и гидроксида натрия на степень разложения боросиликатной руды при спекании.

При температуре 800°C и массовом соотношении NaOH к сырью 1:1 степень извлечения компонентов сырья превышает 90%.

Как видно из рисунка 3.4, при спекании обожжённого концентрата борной руды с гидроксидом натрия, NaOH расходуется в два раза меньше, чем при разложении необожжённой руды. При 750-800°C и массовом соотношении NaOH к сырью 1:1 степень извлечения компонентов достигает максимальных значений.

Таким образом, для эффективного разложения обожжённого концентрата боросиликатных руд при спекании с гидроксидом натрия можно рекомендовать следующие параметры: температура спекания 750-800°C, продолжительность процесса спекания 60 мин, массовое соотношение руды к NaOH 1:1. При таких условиях в раствор переходит 91.58%  $V_2O_3$  и 85.23%  $Al_2O_3$ .

Для более детального изучения зависимости степени извлечения оксидов из концентрата исходной борсодержащей руды спеканием с гидроксидом натрия были проведены эксперименты, результаты которых представлены в таблицах 3.3 и 3.4.

**Таблица 3.3.** - Зависимость степени извлечения оксидов при спекательном способе переработки концентрата борсодержащей руды с гидроксидом натрия

№ п/п	Условия спекательно-щелочного способа переработки				Степень извлечения оксидов, мас%	
	t, °C	τ, мин	соотношение компонентов	диаметр частиц, мм	$Al_2O_3$	$V_2O_3$
1	<b>200</b>	60	1-2	0,1	23,26	31,24
2	<b>400</b>	60	1-2	0,1	37,41	48,57
3	<b>500</b>	60	1-2	0,1	42,98	57,14
4	<b>600</b>	60	1-2	0,1	51,26	64,78
5	<b>700</b>	60	1-2	0,1	60,73	73,70
6	<b>800</b>	60	1-2	0,1	78,24	82,86
7	<b>900</b>	60	1-2	0,1	75,46	85,72
8	<b>950</b>	60	1-2	0,1	78,50	89,54
9	950	<b>15</b>	1-2	0,1	24,06	35,63
10	950	<b>30</b>	1-2	0,1	46,81	59,17
11	950	<b>45</b>	1-2	0,1	60,24	76,31

12	950	<b>60</b>	1-2	0,1	78,50	89,54
13	950	<b>75</b>	1-2	0,1	79,80	90,48
14	950	60	<b>1-0,5</b>	0,1	21,43	28,17
15	950	60	<b>1-1</b>	0,1	42,16	54,85
16	950	60	<b>1-1,5</b>	0,1	63,34	71,02
17	950	60	<b>1-2</b>	0,1	78,50	89,54
18	950	60	<b>1-2,5</b>	0,1	79,69	90,73

**Таблица 3.4** - Зависимость степени извлечения оксидов при спекательном способе переработки обожжённого концентрата борсодержащей руды с гидроксидом натрия

№ п/п	Условия спекательно-щелочного способа переработки				Степень извлечения оксидов, мас%	
	t, °C	τ, мин	соотношение компонентов	диаметр частиц, мм	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	<b>200</b>	60	1-1	0,1	22,58	33,46
2	<b>400</b>	60	1-1	0,1	38,41	59,22
3	<b>500</b>	60	1-1	0,1	49,92	66,61
4	<b>600</b>	60	1-1	0,1	57,29	74,62
5	<b>700</b>	60	1-1	0,1	71,13	83,78
6	<b>800</b>	60	1-1	0,1	85,21	92,85
7	<b>900</b>	60	1-1	0,1	86,57	93,08
8	<b>950</b>	60	1-1	0,1	88,83	94,12
9	800	<b>15</b>	1-1	0,1	25,39	34,78
10	800	<b>30</b>	1-1	0,1	46,16	57,67
11	800	<b>45</b>	1-1	0,1	68,37	76,15
12	800	<b>60</b>	1-1	0,1	85,21	92,85
13	800	<b>75</b>	1-1	0,1	86,97	94,67

14	800	60	<b>0,5-1</b>	0,1	40,72	52,49
15	800	60	<b>1-1</b>	0,1	85,21	92,85
16	800	60	<b>1,5-1</b>	0,1	86,38	93,96
17	800	60	<b>2-1</b>	0,1	87,51	94,48

### **3.3. Кинетика процесса спекания исходной боросиликатной руды в присутствии NaOH**

Кинетические параметры вскрытия исходной боросиликатной руды с использованием гидроксида натрия изучались в температурном интервале от 200 до 900°C и длительности проведения разложения в интервале от 15 минут до 1 часа. Результаты исследования приведены на рисунке 3.5а. По расположению кинетических кривых вскрытия исходной боросиликатной руды Ак-Архарского месторождения гидроксидом натрия видно, что разложение исходной руды протекает быстро и при температуре 600°C в течение 1 часа происходит извлечение оксида бора в раствор, составившее 44,66%. При повышении температуры до 800°C за промежуток времени 1 час извлечение оксида бора составляет 62,95%.

Как видно из рисунка 3.5а, с увеличением температуры процесса разложения исходного боросодержащего сырья происходит существенное увеличение извлечения оксида бора. В изученном температурном интервале извлечение оксида бора возрастает от 37,27 до 84,95%. Из рисунка 3.5а также видно, что в изученных температурных интервалах при протекании процесса вскрытия исходной боросиликатной руды гидроксидом натрия кинетические кривые имеют параболический характер и для их описания использовали кинетическое уравнение первого порядка:



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

где:  $\alpha$  - степень извлечения;

$\tau$  - время в минутах;

$K$  - константа скорости разложения, в минутах.

Для определения взаимозависимости температуры ( $T$ ), энергии активации ( $E$ ) и константы скорости реакции ( $K$ ) использовали уравнение, описываемое данную зависимость:

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

или:

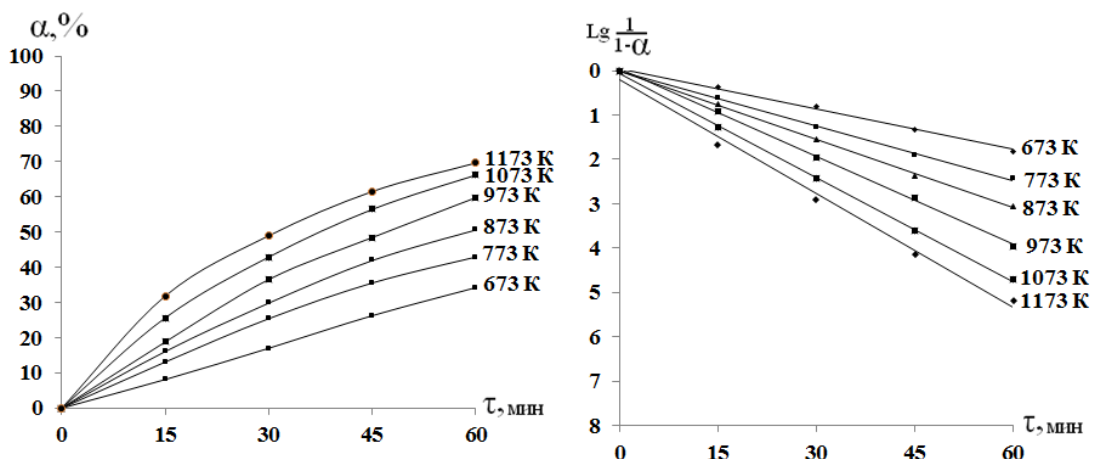
$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E}{RT},$$

где:  $e$  - основание натуральных логарифмов.

Проведя простые математические преобразования, уравнение представляется с следующим виде:

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

Временная зависимость  $\lg 1/(1-\alpha)$  представлена на рисунке 3.5б. Точки, полученные экспериментально в исследованном диапазоне температур, составляют прямую линию с отрицательным наклоном.



**Рисунок 3.5** - Зависимость степени извлечения ( $\alpha$ ) оксида бора от времени (а) и  $\lg \frac{1}{1-\alpha}$  от времени (б) при спекательном способе разложения исходной боросиликатной руды с NaOH.

Используя уравнение Аррениуса, графическим способом проводили определение предэкспоненциального множителя  $K_0$  и кажущуюся энергию активации ( $E$ ) процесса по формуле:

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

или:

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

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

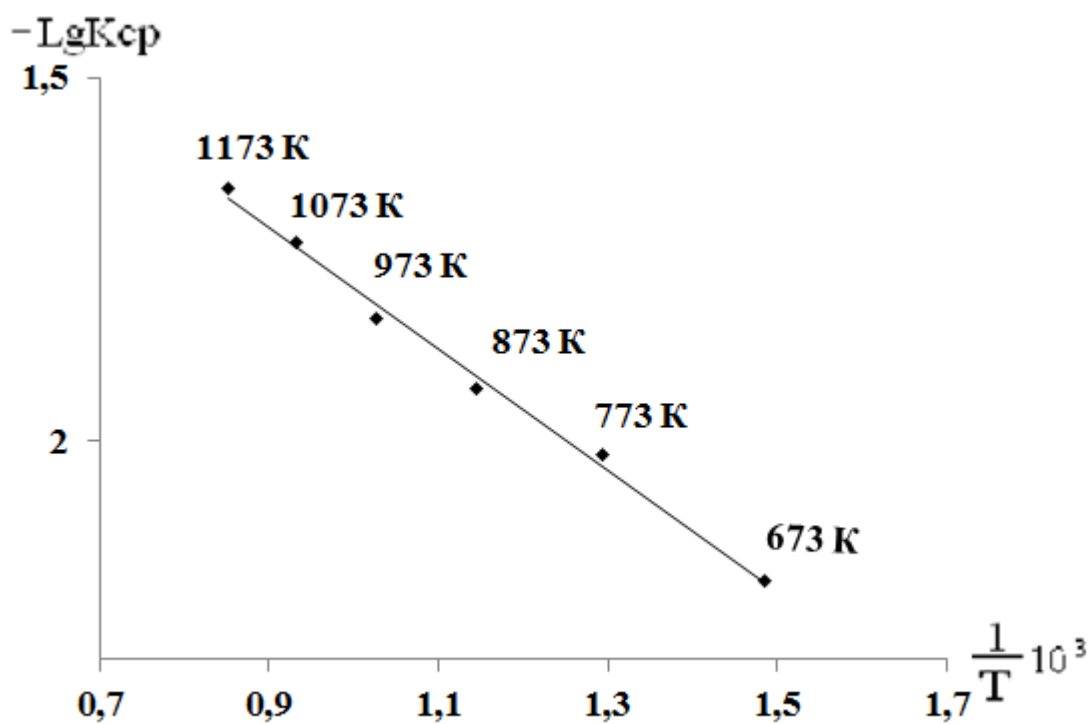
$T$  – абсолютная температура, К.

Была вычислена зависимость логарифма константы скорости от обратной абсолютной температуры спекательного способа разложения исходной боросиликатной руды, которая графически представлена на рисунке 3.6. По графику зависимости  $\lg K_{cp}$  от  $(1/T \cdot 10^3)$ , представляющему собой прямую линию, была определена энергия активации процесса спекания.

Из рисунка 3.6 видно, что полученные точки достаточно точно расположены на прямой линии Аррениуса, по наклону которой была рассчитана кажущаяся энергия активации разложения исходной боросиликатной руды спекательным способом с гидроксидом натрия, составившая 16,78 кДж/моль.

Для процесса спекания исходной боросиликатной руды с гидроксидом натрия также была рассчитана энергия активации процесса ( $E$ ), вычисленное значение которой расчетным путем идентично значению, найденным из графика, представленном на рисунке 3.6. Из приведенной зависимости скорости разложения от продолжительности процесса и размера частиц, а также найденной величины энергии активации можно сделать вывод, что процесс разложения исходной боросиликатной руды гидроксидом натрия протекает в диффузионной области.

В таблице 3.5 приведены кинетические расчеты и значения полученных кинетических величин процесса спекания исходной боросиликатной руды в присутствии NaOH.



**Рисунок 3.6** - Зависимость  $\text{lg}K$  от обратной абсолютной температуры при спекательном способе разложения исходной боросиликатной руды с гидроксидом натрия.

**Таблица 3.5** - Кинетика спекания исходной боросиликатной руды в присутствии NaOH

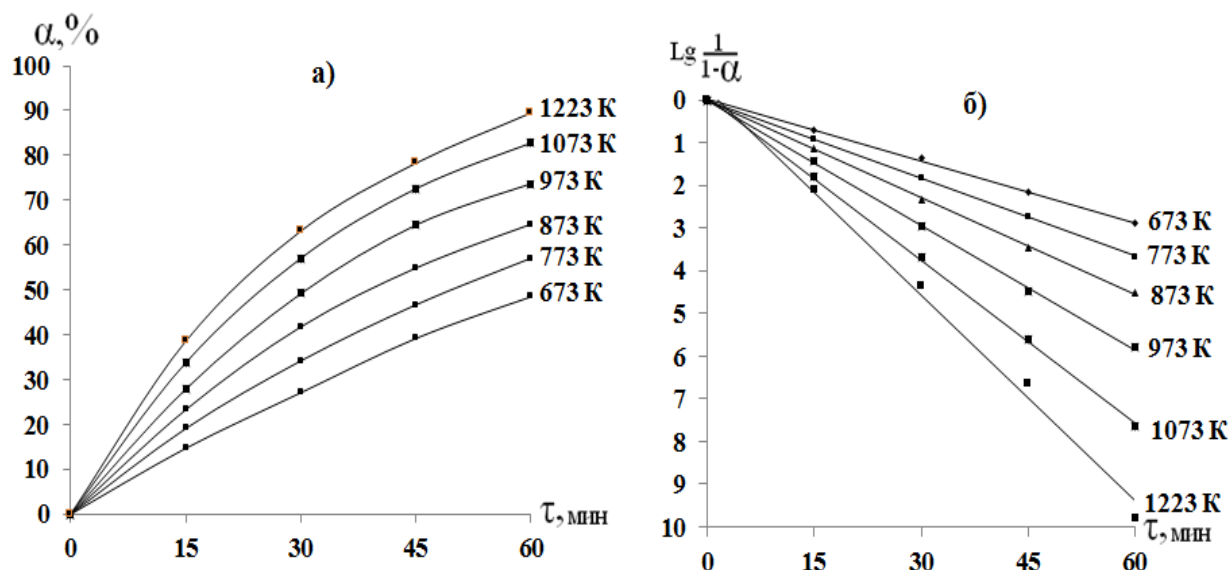
$\tau$ , мин	A	1- $\alpha$	$\ln(1/1-\alpha)$	$k = \ln(1/1-\alpha)/\tau$	$k_{cp}$	$-\lg k_{cp}$	t, °C	T, K	$(1/T) \cdot 10^3$	$\lg(1/1-\alpha) \cdot 10$	$E_a$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
15	<b>0,0813</b>	0,9187	0,084796	0,005653	0,006404	2,193549	400	673	1,485884	0,368263	-
30	<b>0,17</b>	0,83	0,18633	0,006211						0,809219	
45	<b>0,2626</b>	0,7374	0,304625	0,006769						1,322969	
60	<b>0,3422</b>	0,6578	0,418854	0,006981						1,819061	
15	<b>0,131</b>	0,869	0,140412	0,009361	0,009559	2,019588	500	773	1,293661	0,609802	17,32893
30	<b>0,2541</b>	0,7459	0,293164	0,009772						1,273194	
45	<b>0,3555</b>	0,6445	0,43928	0,009762						1,907771	
60	<b>0,4291</b>	0,5709	0,560541	0,009342						2,4344	
15	<b>0,1607</b>	0,8393	0,175187	0,011679	0,011831	1,926979	600	873	1,145475	0,760828	11,96191
30	<b>0,2984</b>	0,7016	0,354392	0,011813						1,539104	
45	<b>0,4192</b>	0,5808	0,543349	0,012074						2,359734	
60	<b>0,5061</b>	0,4939	0,705422	0,011757						3,06361	

Продолжение таблицы 3.5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
15	<b>0,188</b>	0,812	0,208255	0,013884	0,014737	1,831591	700	973	1,027749	0,90444	15,51084
30	<b>0,3654</b>	0,6346	0,45476	0,015159						1,974999	
45	<b>0,4845</b>	0,5155	0,662618	0,014725						2,877713	
60	<b>0,5978</b>	0,4022	0,910806	0,01518						3,955579	
15	<b>0,2564</b>	0,7436	0,296252	0,01975	0,018747	1,727068	800	1073	0,931966	1,286606	20,88985
30	<b>0,4292</b>	0,5708	0,560716	0,018691						2,43516	
45	<b>0,5644</b>	0,4356	0,831031	0,018467						3,609121	
60	<b>0,662</b>	0,338	1,084709	0,018078						4,710833	
15	<b>0,3184</b>	0,6816	0,383312	0,025554	0,022266	1,652358	900	1173	0,852515	1,664704	18,00398 <b>F<sub>a</sub>cp= 16,7391</b>
30	<b>0,4897</b>	0,5103	0,672756	0,022425						2,921744	
45	<b>0,6153</b>	0,3847	0,955291	0,021229						4,148778	
60	<b>0,6962</b>	0,3038	1,191386	0,019856						5,174122	

### 3.4. Кинетика процесса спекания боросиликатного концентрата с NaOH

Кинетические параметры вскрытия концентрата боросиликатной руды с использованием гидроксида натрия изучались в температурном интервале от 400 до 950°C и длительности проведения разложения в интервале от 15 минут до 1 часа. Результаты исследования приведены на рисунке 3.7а.



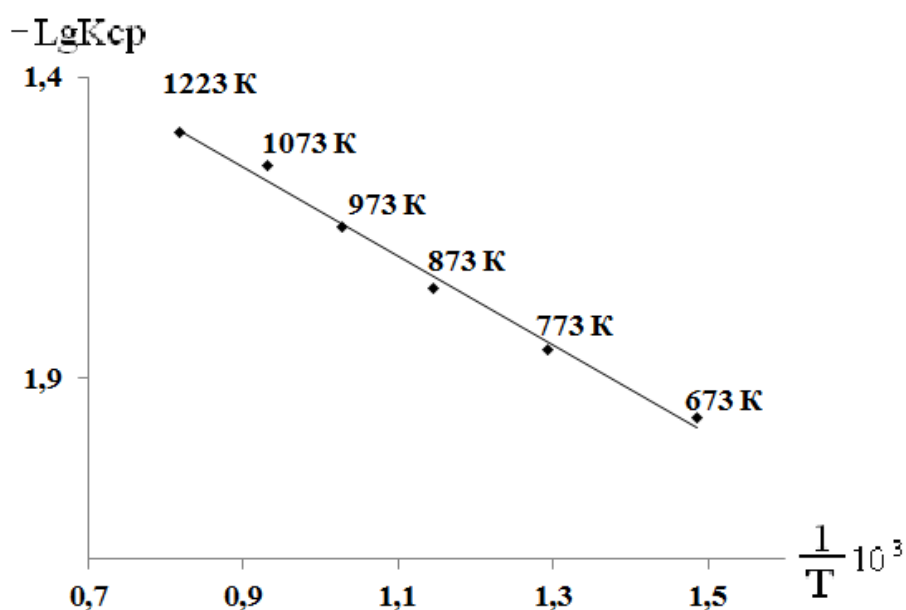
**Рисунок 3.7** - Зависимость степени извлечения ( $\alpha$ ) оксида бора от времени (а) и  $\lg \frac{1}{1-\alpha}$  от времени (б) при спекательном способе разложения концентрата боросиликатной руды.

Как видно из рисунка 3.7а, с увеличением температуры процесса разложения концентрата боросодержащего сырья происходит существенное увеличение извлечения оксида бора.

В изученном температурном интервале (950°C) в течение 1 часа извлечение оксида бора составляет 86,1%. Из рисунка 3.7а также видно, что в изученных температурных интервалах при протекании процесса вскрытия концентрата боросиликатной руды гидроксидом натрия кинетические кривые имеют параболический характер и для их описания использовали кинетическое уравнение первого порядка.

Временная зависимость  $\lg 1/(1-\alpha)$  представлена на рисунке 3.7б. Точки, полученные экспериментально в исследованном диапазоне температур, составляют прямую линию с отрицательным наклоном.

Была вычислена зависимость логарифма константы скорости от обратной абсолютной температуры спекательного способа разложения концентрата боросиликатной руды, которая графически представлена на рисунке 3.8. По графику зависимости  $\lg K_{cp}$  от  $(1/T \cdot 10^3)$ , представляющему собой прямую линию, была определена энергия активации процесса спекания.



**Рисунок 3.8** - Зависимость  $\lg K$  от обратной абсолютной температуры при совместном спекании концентрата боросиликатной руды с NaOH.

Из рисунка 3.8 видно, что полученные точки достаточно точно расположены на прямой линии Аррениуса, по наклону которой была рассчитана кажущаяся энергия активации разложения концентрата боросиликатной руды спекательным способом с гидроксидом натрия, составившая 15,10 кДж/моль.

Для процесса спекания концентрата боросиликатной руды с гидроксидом натрия также была рассчитана энергия активации процесса (E), вычисленное значение которой расчетным путем идентично значению, найденным из графика, представленном на рисунке 3.8. Из приведенной зависимости

скорости разложения от продолжительности процесса и размера частиц, а также найденной величины энергии активации можно сделать вывод, что процесс разложения концентрата боросиликатной руды гидроксидом натрия протекает в диффузионной области.

В таблице 3.6 приведены кинетические расчеты и значения полученных кинетических величин процесса спекания концентрата боросиликатной руды в присутствии NaOH.



**Таблица 3.6** - Кинетика спекания концентрата боросиликатной руды в присутствии NaOH

$\tau$ , мин	A	1- $\alpha$	$\ln(1/1-\alpha)$	$k = \ln(1/1-\alpha)/\tau$	$k_{cp}$	$-\lg k_{cp}$	t, °C	T, K	$(1/T) \cdot 10^3$	$\lg(1/1-\alpha) \cdot 10$	$E_a$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
15	<b>0,147</b>	0,853	0,158996	0,0106	0,010813	1,966054	400	673	1,485884	0,69051	
30	<b>0,271</b>	0,729	0,316082	0,010536						1,372725	
45	<b>0,392</b>	0,608	0,49758	0,011057						2,160964	
60	<b>0,485</b>	0,515	0,663588	0,01106						2,881928	
15	<b>0,191</b>	0,809	0,211956	0,01413	0,014043	1,85254	500	773	1,293661	0,920515	11,30253
30	<b>0,342</b>	0,658	0,41855	0,013952						1,817741	
45	<b>0,467</b>	0,533	0,629234	0,013983						2,732728	
60	<b>0,571</b>	0,429	0,846298	0,014105						3,675427	
15	<b>0,233</b>	0,767	0,265268	0,017685	0,017694	1,752174	600	873	1,145475	1,152046	12,96913
30	<b>0,418</b>	0,582	0,541285	0,018043						2,35077	
45	<b>0,549</b>	0,451	0,796288	0,017695						3,458235	
60	<b>0,647</b>	0,353	1,041287	0,017355						4,522253	

Продолжение таблицы 3.6

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
15	<b>0,279</b>	0,721	0,327116	0,021808	0,022414	1,649481	700	973	1,027749	1,420647	16,69907
30	<b>0,492</b>	0,508	0,677274	0,022576						2,941363	
45	<b>0,645</b>	0,355	1,035637	0,023014						4,497716	
60	<b>0,737</b>	0,263	1,335601	0,02226						5,800443	
15	<b>0,338</b>	0,662	0,41249	0,027499	0,028454	1,545857	800	1073	0,931966	1,79142	20,70954
30	<b>0,571</b>	0,429	0,846298	0,02821						3,675427	
45	<b>0,726</b>	0,274	1,294627	0,028769						5,622494	
60	<b>0,828</b>	0,172	1,760261	0,029338						7,644716	
15	<b>0,389</b>	0,611	0,492658	0,032844	0,03441	1,463315	950	1223	0,817661	2,118316	13,82446
30	<b>0,621</b>	0,379	0,970219	0,032341						4,337983	
45	<b>0,792</b>	0,208	1,570217	0,034894						6,635403	
60	<b>0,895</b>	0,105	2,253795	0,037563						9,788107	

$E_{a,cp} = 15,10095$

### 3.5. Кинетика процесса спекания обожжённой исходной боросиликатной руды в присутствии NaOH

Кинетические параметры вскрытия обожжённой исходной боросиликатной руды с использованием гидроксида натрия изучались в температурном интервале от 400 до 800°C и длительности проведения разложения в интервале от 15 до 75 минут. Результаты исследования приведены на рисунке 3.9а.

По расположению кинетических кривых вскрытия предварительно обожжённой исходной боросиликатной руды гидроксидом натрия видно, что разложение руды протекает быстро и при температуре 800°C в течение 1 часа происходит извлечение оксида бора в раствор, составившее 79,2%.

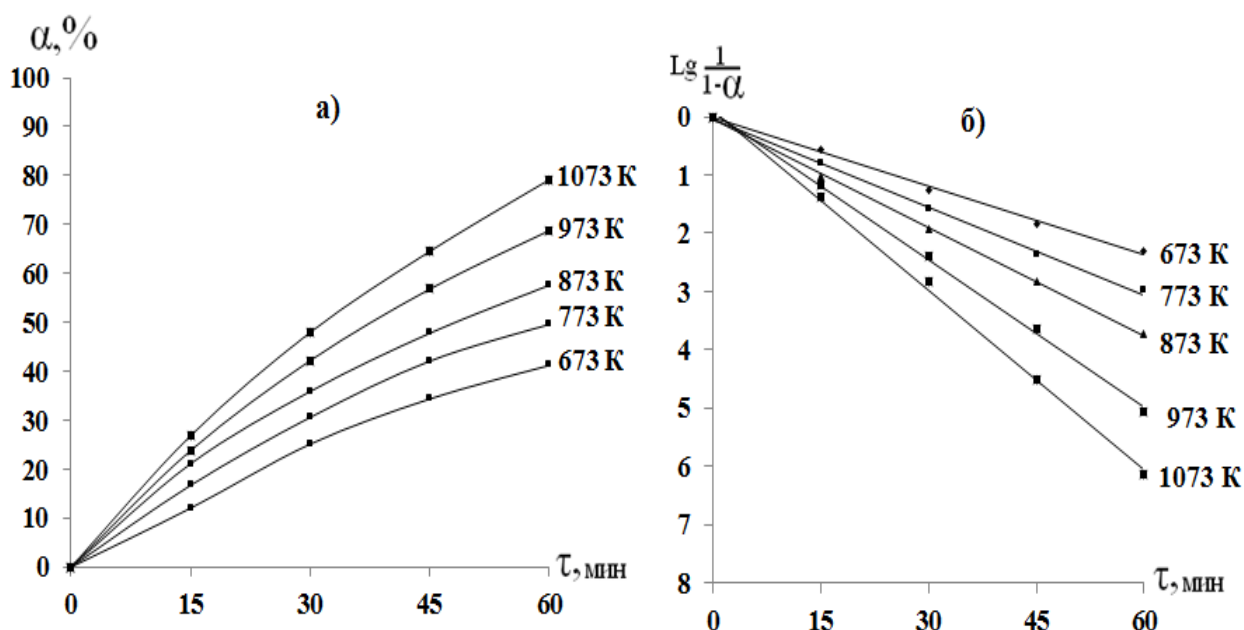
Как видно из рисунка 3.9а, с увеличением температуры процесса разложения предварительно обожжённого исходного боросодержащего сырья происходит существенное увеличение извлечения оксида бора. В температурном интервале от 400 до 800°C извлечение оксида бора возрастает от 36,3 до 79,2%. Из рисунка 3.9а также видно, что в изученных температурных интервалах при протекании процесса вскрытия обожжённой исходной боросиликатной руды гидроксидом натрия кинетические кривые имеют параболический характер и для их описания использовали кинетическое уравнение первого порядка.

Временная зависимость  $\lg 1/(1-\alpha)$  представлена на рисунке 3.9б. Точки, полученные экспериментально в исследованном диапазоне температур, составляют прямую линию с отрицательным наклоном.

Используя уравнение Аррениуса, графическим способом проводили определение предэкспоненциального множителя  $K_0$  и кажущуюся энергию активации ( $E$ ) процесса.

Была вычислена зависимость логарифма константы скорости от обратной абсолютной температуры спекательного способа разложения предварительно обожжённой исходной боросиликатной руды с NaOH, которая графиче-

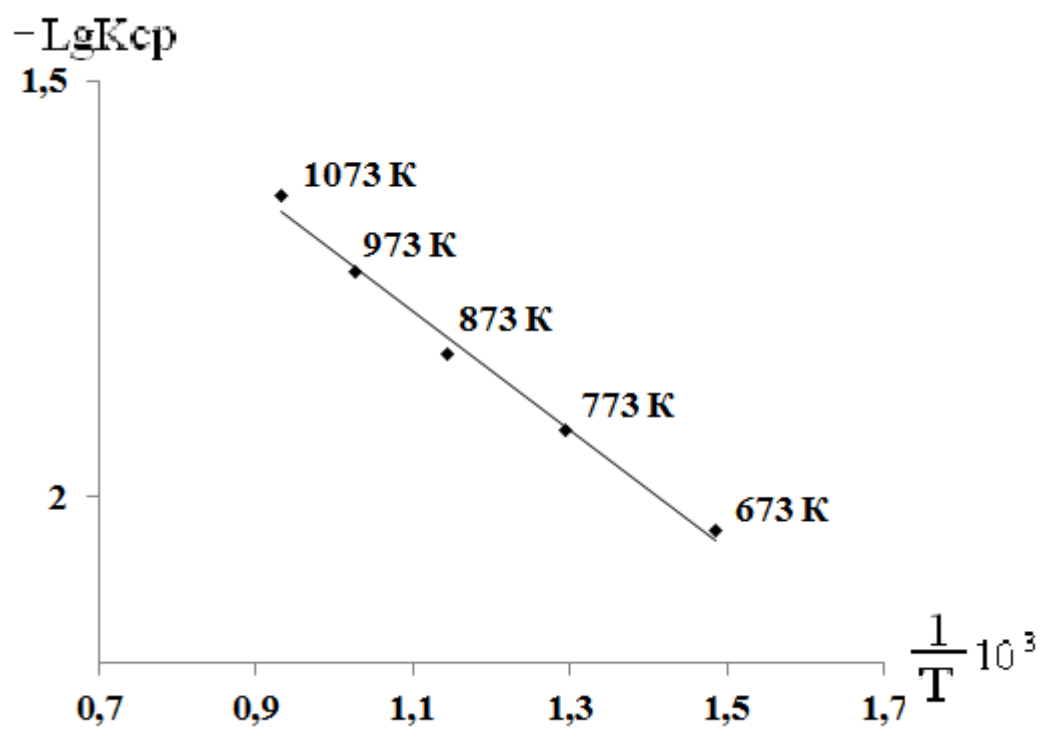
чески представлена на рисунке 3.10. По графику зависимости  $\lg K_{\text{ср}}$  от  $(1/T \cdot 10^3)$ , представляющему собой прямую линию, была определена энергия активации процесса спекания.



**Рисунок 3.9** - Зависимость степени извлечения оксида бора от времени (а) и  $\lg \frac{1}{1-\alpha}$  от времени при спекательном способе разложения предварительно обожжённой исходной боросиликатной руды (б).

Из рисунка 3.10 видно, что полученные точки достаточно точно расположены на прямой линии Аррениуса, по наклону которой была рассчитана кажущаяся энергия активации разложения обожжённой исходной боросиликатной руды спекательным способом с гидроксидом натрия, составившая 14,39 кДж/моль, что соответствует протеканию процесса разложения в кинетической области.

В таблице 3.7 приведены кинетические расчеты и значения полученных кинетических величин процесса спекания предварительно обожжённой исходной боросиликатной руды в присутствии NaOH.



**Рисунок 3.10** - Зависимость  $\text{lg}K$  от обратной абсолютной температуры при спекательном способе разложения предварительно обожжённой исходной боросиликатной руды в присутствии с  $\text{NaOH}$ .

**Таблица 3.7** - Кинетика спекания предварительно обожжённой исходной боросиликатной руды в присутствии NaOH

$\tau$ , МИН	A	1- $\alpha$	$\ln(1/1-\alpha)$	$k = \ln(1/1-\alpha)/\tau$	$k_{cp}$	$-\lg k_{cp}$	t, °C	T, K	$(1/T) \cdot 10^3$	$\lg(1/1-\alpha) \cdot 10$	$E_a$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
15	<b>0,1203</b>	0,8797	0,128174	0,008545	0,0091	2,040959	400	673	1,485884	0,556654	11,8973
30	<b>0,2512</b>	0,7488	0,289283	0,009643						1,256342	
45	<b>0,3436</b>	0,6564	0,420985	0,009355						1,828314	
60	<b>0,4122</b>	0,5878	0,531369	0,008856						2,307704	
15	<b>0,167</b>	0,833	0,182722	0,012181	0,011981	1,921507	500	773	1,293661	0,79355	12,02024
30	<b>0,306</b>	0,694	0,365283	0,012176						1,586405	
45	<b>0,421</b>	0,579	0,546453	0,012143						2,373214	
60	<b>0,4961</b>	0,5039	0,685377	0,011423						2,976556	
15	<b>0,211</b>	0,789	0,236989	0,015799	0,014844	1,828449	600	873	1,145475	1,02923	15,97653
30	<b>0,359</b>	0,641	0,444726	0,014824						1,93142	
45	<b>0,478</b>	0,522	0,650088	0,014446						2,823295	
60	<b>0,5761</b>	0,4239	0,858258	0,014304						3,727366	

Продолжение таблицы 3.7

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
15	<b>0,238</b>	0,762	0,271809	0,018121	0,018612	1,730207	700	973	1,027749	1,18045	18,2024
30	<b>0,422</b>	0,578	0,548181	0,018273						2,380722	
45	<b>0,568</b>	0,432	0,83933	0,018652						3,645163	
60	<b>0,6878</b>	0,3122	1,164111	0,019402						5,055671	
15	<b>0,2684</b>	0,7316	0,312521	0,020835	0,022954	1,639142	800	1073	0,931966	1,3789	13,88744 $E_{a\text{cp}} = 14,39678$
30	<b>0,4797</b>	0,5203	0,65335	0,021778						2,837462	
45	<b>0,6453</b>	0,3547	1,036483	0,023033						4,501388	
60	<b>0,792</b>	0,208	1,570217	0,02617						6,15234	

### 3.6. Кинетика процесса спекания обожжённого боросиликатного концентрата с NaOH

В данном подразделе изучена кинетика процесса спекания обожжённого боросиликатного концентрата с NaOH.

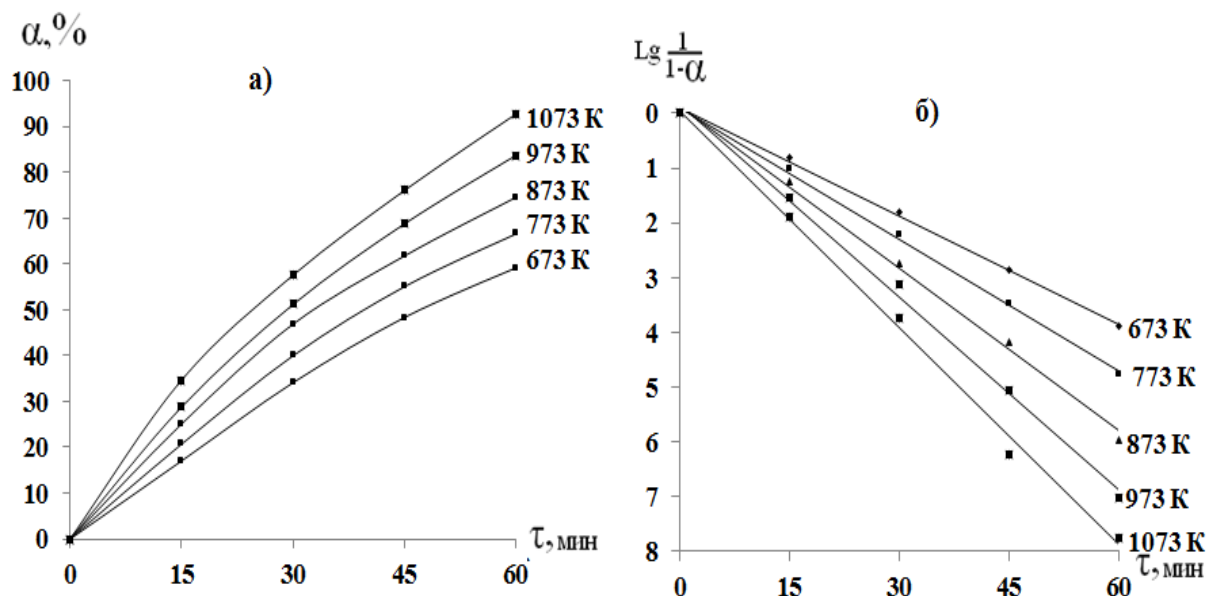
Кинетические параметры вскрытия обожжённого боросиликатного концентрата с использованием гидроксида натрия изучались в температурном интервале от 400 до 850°C и длительности проведения разложения в интервале от 15 минут до 1 часа. Результаты исследования приведены на рисунке 3.11а. По расположению кинетических кривых вскрытия обожжённого боросиликатного концентрата гидроксидом натрия видно, что разложение протекает быстро и степень извлечения оксида бора из обожженного концентрата борной руды увеличивается с возрастанием температуры и продолжительности процесса разложения. На рисунке 3.11а также видно, что до 700°C кинетические кривые представлены прямолинейно, затем, с повышением температуры процесса спекания до 850°C из прямолинейного переходят в параболический вид.

Временная зависимость  $\lg 1/(1-\alpha)$  представлена на рисунке 3.11б. Точки, полученные экспериментально в исследованном диапазоне температур, составляют прямую линию с отрицательным наклоном.

Используя уравнение Аррениуса, графическим способом проводили определение предэкспоненциального множителя  $K_0$  и кажущуюся энергию активации (E) процесса.

Была вычислена зависимость логарифма константы скорости от обратной абсолютной температуры спекательного способа разложения обожженного концентрата боросиликатной руды с NaOH, которая графически представлена на рисунке 3.12. По графику зависимости  $\lg K_{cp}$  от  $(1/T \cdot 10^3)$ , представляющему собой прямую линию, была определена энергия активации процесса спекания.

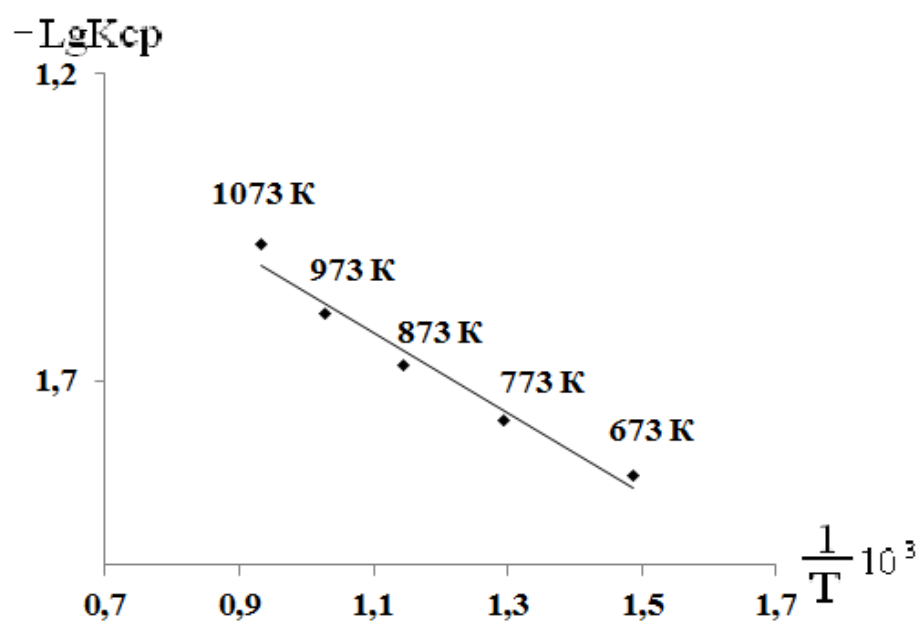




**Рисунок 3.11** - Зависимость степени извлечения оксида бора от времени (а) и  $\lg \frac{1}{1-\alpha}$  от времени (б) при спекательном способе разложения обожженного боросиликатного концентрата.

Из рисунка 3.12 видно, что полученные точки достаточно точно расположены на прямой линии Аррениуса, по наклону которой была рассчитана кажущаяся энергия активации разложения обожжённого концентрата боросиликатной руды спекательным способом с гидроксидом натрия, составившая 14,11 кДж/моль, что соответствует протеканию процесса разложения в диффузионной области.

В таблице 3.8 приведены кинетические расчеты и значения полученных кинетических величин процесса спекания предварительно обожжённой исходной боросиликатной руды в присутствии NaOH.



**Рисунок 3.12** - Зависимость  $\lg K$  от обратной абсолютной температуры при спекательном способе разложения обожженного концентрата боросиликатной руды.

**Таблица 3.8** - Кинетика спекания обожжённого боросиликатного концентрата в присутствии NaOH

$\tau$ , мин	A	1- $\alpha$	$\ln(1/1-\alpha)$	$k = \ln(1/1-\alpha)/\tau$	$k_{cp}$	$-\lg k_{cp}$	t, °C	T, K	$(1/T) \cdot 10^3$	$\lg(1/1-\alpha) \cdot 10$	$E_a$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
15	<b>0,1703</b>	0,8297	0,186691	0,012446	0,013998	1,853934	400	673	1,485884	0,810789	
30	<b>0,3412</b>	0,6588	0,417335	0,013911						1,812464	
45	<b>0,4836</b>	0,5164	0,660874	0,014686						2,870138	
60	<b>0,5922</b>	0,4078	0,896978	0,01495						3,895528	
15	<b>0,207</b>	0,793	0,231932	0,015462	0,017141	1,765964	500	773	1,293661	1,007268	8,761305
30	<b>0,4</b>	0,6	0,510826	0,017028						2,218487	
45	<b>0,551</b>	0,449	0,800732	0,017794						3,477537	
60	<b>0,6661</b>	0,3339	1,096914	0,018282						4,763836	
15	<b>0,251</b>	0,749	0,289016	0,019268	0,021148	1,674731	600	873	1,145475	1,255182	11,78556
30	<b>0,469</b>	0,531	0,632993	0,0211						2,749055	
45	<b>0,618</b>	0,382	0,962335	0,021385						4,179366	
60	<b>0,746</b>	0,254	1,370421	0,02284						5,951663	

Продолжение таблицы 3.8

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
15	<b>0,288</b>	0,712	0,339677	0,022645	0,02569	1,590236	700	973	1,027749	1,5454	13,73801
30	<b>0,512</b>	0,488	0,71744	0,023915						3,115802	
45	<b>0,688</b>	0,312	1,164752	0,025883						5,058454	
60	<b>0,8378</b>	0,1622	1,818925	0,030315						7,02	
15	<b>0,347</b>	0,653	0,426178	0,028412	0,033168	1,479281	800	1073	0,931966	1,8789	22,17637 E <sub>a,ср</sub> = 14,11531
30	<b>0,576</b>	0,424	0,858022	0,028601						3,726341	
45	<b>0,761</b>	0,239	1,431292	0,031806						6,216021	
60	<b>0,928</b>	0,072	2,631089	0,043851						7,75234	

## ГЛАВА 4.

### РАЗРАБОТКА ПРИНЦИПАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ БОРНОГО СЫРЬЯ СПЕКАТЕЛЬНЫМ СПОСОБОМ С NaOH

Как известно, находящиеся в составе боратных и боросиликатных руд минералы бора обладают слабой растворимостью в воде и слабых концентрациях кислот.

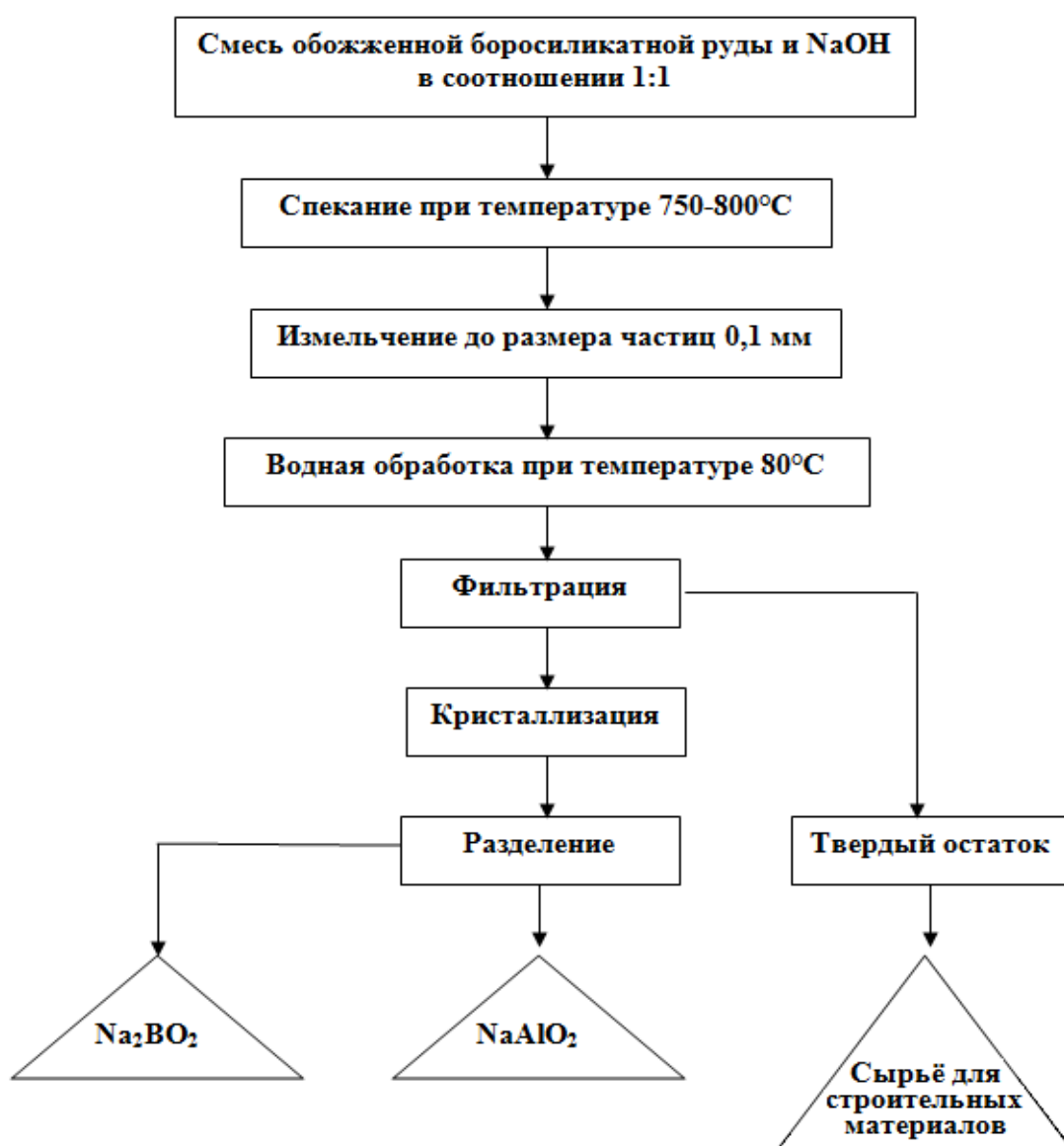
Но боросиликатные или другие борсодержащие руды можно перерабатывать щелочными или кислотными способами. Поэтому способы переработки борсодержащих руд подразделяются на кислотные и щелочные. Щелочными методами из боросиликатных руд получают ценный продукт - буру. Промышленное применение щелочного метода является перспективным и актуальным, так как щелочь является доступной и имеет относительно низкую стоимость, а также учитывается факт, что в пустой породе борной руды основным минералом является оксид кремния, который при обработке остаётся в осадке.

Обогащение борсодержащих руд несколько затруднительно, поскольку боратные руды, используемые для переработки, представлены различными полиминеральными составами, и состав минералов в зависимости от месторождения руды сильно колеблется. В месторождении Ак-Архар Таджикистана основными борными минералами являются данбурит, пироксены, гранат и кальцит, имеется небольшое содержание минерала гидроборацита. Пустая порода представлена карбонатами кальция, гипсом, глинистыми минералами (монтмориллонитом и гидрослюдой).

Использование при переработке боратных руд кислот или различных неорганических солей методом спекания относится к твёрдофазным процессам. В качестве реагента для переработки боросиликатных руд часто используют NaOH. В качестве неорганических солей с целью получения хлоридных компонентов можно использовать NaCl, CaCl<sub>2</sub>, KCl и другие.

Реакции твердых фаз определяются скоростью диффузии основных ионов в зоне контакта, температурой и энергией активации спексообразования, а также процессом восстановления поверхности реагирующих соединений. Все эти факторы были учтены нами при разработке технологической схемы по переработке боросиликатной руды.

Используя полученные результаты спекания боросиликатных руд со щёлочью, водного выщелачивания спека предложена принципиальная технологическая схема переработки боросиликатных руд спеканием с NaOH (рисунок 4.1).



**Рисунок 4.1** - Принципиальная технологическая схема переработки борного сырья спекательным способом с NaOH.

Смесь предварительно обожжённой борсодержащей руды и NaOH в соотношении 1:1 загружается на ленточный транспортёр и направляется в реактор для спекания. После процесса спекания при температуре 750-800°C, который продолжается 60 мин, смесь направляется для измельчения до размера частиц 0,1 мм.

Затем полученный спёк обрабатывают водой для разделения образовавшихся продуктов.

Водную обработку спёка проводят при температуре 80°C, при этом полезные компоненты переходят в раствор, в осадке остаётся большое количество кремнезёма, который облегчает переработку раствора путём кристаллизации и разделения с получением  $\text{NaBO}_2$  и  $\text{NaAl}_2\text{O}_3$ .

Необходимо отметить, что при водной обработке размер частиц спёка составлял 0,1 мм, соотношение жидкой и твёрдой фаз - (3:1)-(4:1). пульпа, полученная при этом, была перекачана на нучт-фильтр, где происходило разделение жидкой и твердой фаз. В жидкую фазу переходили бор- и алюмосодержащие компоненты. Степень извлечения полученных компонентов зависит от соблюдения оптимальных параметров процесса спекания.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе приведены результаты изучения разложения боросиликатной руды (исходного данбурита месторождения Ак-Архар и его концентрата) спеканием с гидроксидом натрия, использование данного метода позволяет обеспечить комплексную и рациональную переработку исходной руды. Исследования такого рода были вызваны необходимостью использования значительных запасов борсодержащих руд Таджикистана, являющихся составляющим звеном сырьевой базы химической промышленности страны, запасы данных руд в перспективе смогут поддержать развитие этой отрасли. Исходя из этого, поиск продуктивных методов по переработке боратных низкосортных руд является актуальной задачей для Республики Таджикистан.

Лишь в последние годы развитие промышленности по получению борных продуктов в Таджикистане приобрело первостепенную важность: соединения бора нашли свое широкое применение в химической промышленности, металлообработке, металлургии, ракетной и атомной технике и многих других областях промышленности и сельского хозяйства.

Проведение исследований по разложению боросиликатных и боратных руд спекательными способами с гидроксидом натрия способствует решению проблемы по получению продуктов на основе бора и алюминия.

Ранее в монографиях работах [6, 25-29] изучалось вскрытие борсодержащего сырья хлорным методом и кислотными методами с использованием минеральных кислот.

В данной работе представлены результаты изучения разложения боросиликатного сырья Таджикистана гидроксидом натрия. Боросиликатная руда и гидроксид натрия выбирались в различных соотношениях, процессы разложения изучались в широких интервалах основных параметров технологического процесса: размер частиц, температура, массовое соотношение щёлочи к сырью, продолжительность процесса.



Для исходных, промежуточных и конечных продуктов переработки боросиликатных руд спекательным методом с гидроксидом натрия проведены исследования по изучению физико-химических свойств, и на основе различных методов анализа (рентгенофазового, дифференциально-термического и др.) установлены оптимальные параметры протекания процессов по вскрытию борного сырья с получением полезных продуктов на основе бора и алюминия.

Исследованы физико-химические свойства процессов, протекающих при переработке боросиликатных руд и их концентратов, определены наиболее рациональные условия протекания процессов разложения.

Изучены кинетические параметры процессов разложения боросиликатных руд и их концентратов.

Для разложения исходной борсодержащей руды спеканием с NaOH оптимальными параметрами разложения являются: температура спекания - 950°C, продолжительность процесса спекания – 1 час, соотношение NaOH : сырьё - 2:1. Извлечение В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> при этих параметрах составляет 68.1%. Кажущаяся энергия активации разложения исходной боросиликатной руды спекательным способом с гидроксидом натрия составила 16,78 кДж/моль, что соответствует протеканию процесса разложения в диффузионной области.

Для достижения более эффективных условий разложения боросиликатной руды при совместном спекании с гидроксидом натрия, нами также было исследовано разложение предварительно обожжённой исходной борсодержащей руды и найдены оптимальные условия её разложения, составившие: температура спекания - 800-850°C, продолжительность процесса спекания - 1 час и массовое соотношение руды к NaOH - 1:1. При таких условиях степень извлечения В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> составляет 79.58%. Рассчитана кажущаяся энергия активации разложения обожжённой исходной боросиликатной руды спекательным способом с гидроксидом натрия, составившая 14,39 кДж/моль, что соответствует протеканию процесса разложения в кинетической области.

Для разложения борсодержащего концентрата спеканием с NaOH оптимальными параметрами разложения являются: температура спекания - 950°C, продолжительность процесса спекания – 1 час, соотношение NaOH : сырьё - 2:1, при этих условиях степень извлечения оксида бора составляет более 88%, кажущаяся энергия активации при этих условиях составила 15,10 кДж/моль и свидетельствует о протекании процесса в диффузионной области.

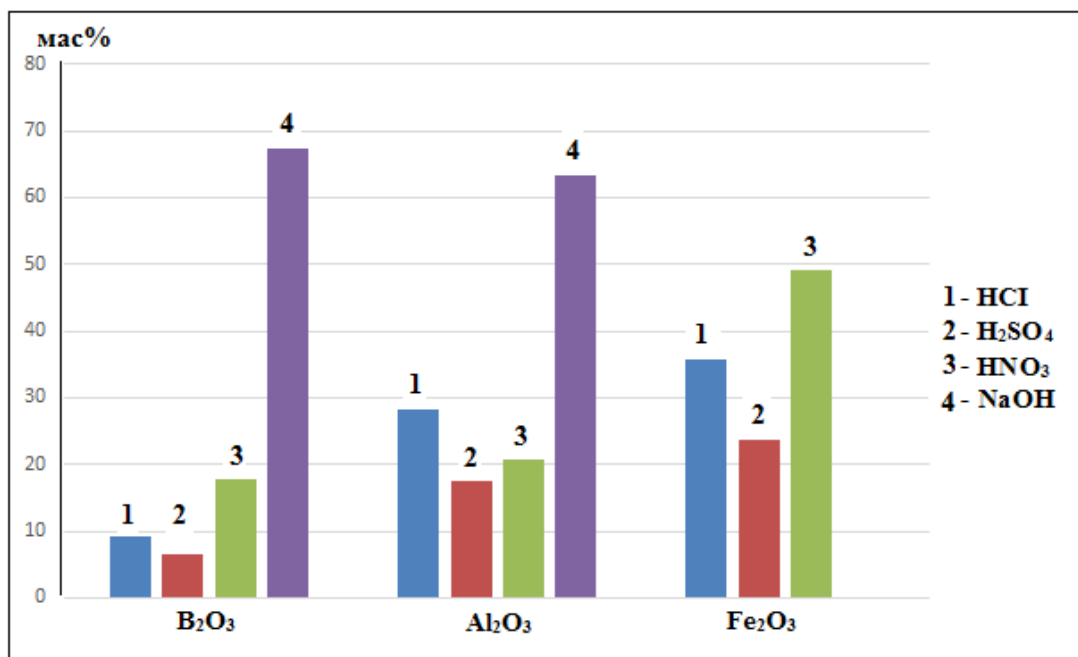
Для эффективного разложения обожжённого концентрата боросиликатных руд при спекании с гидроксидом натрия можно рекомендовать следующие параметры: температура спекания 750-800°C, продолжительность процесса спекания 60 мин, массовое соотношение руды к NaOH 1:1. При таких условиях степень извлечения оксида бора составляет 91.58%, кажущаяся энергия активации разложения обожжённого концентрата боросиликатной руды спекательным способом с гидроксидом натрия при этих условиях составила 14,11 кДж/моль, что соответствует протеканию процесса разложения в диффузионной области.

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

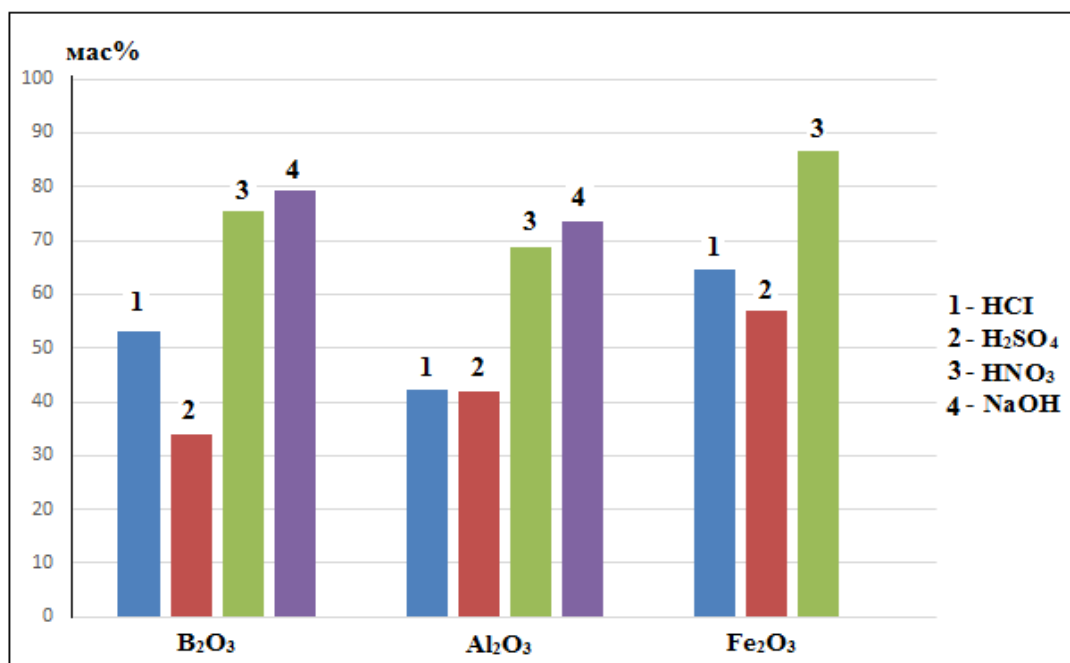
По результатам исследования разложения боросиликатных руд спеканием с NaOH разработана принципиальная технологическая схема по комплексной переработке данных руд и их концентратов методом спекания с гидроксидом натрия.

В таблице 1.1 и на рисунках 5.1-5.4 представлены результаты сравнительного анализа разложения борсодержащего сырья минеральными кислотами - соляной, серной, азотной и щёлочью - NaOH. Из таблицы 1.1 и рисунков 5.1-5.4 видно, что для разложения борсодержащего сырья наиболее подходящей является HNO<sub>3</sub>, так как при оптимальных параметрах разложения: температуре 95°C и продолжительности процесса 60 мин извлечение оксида

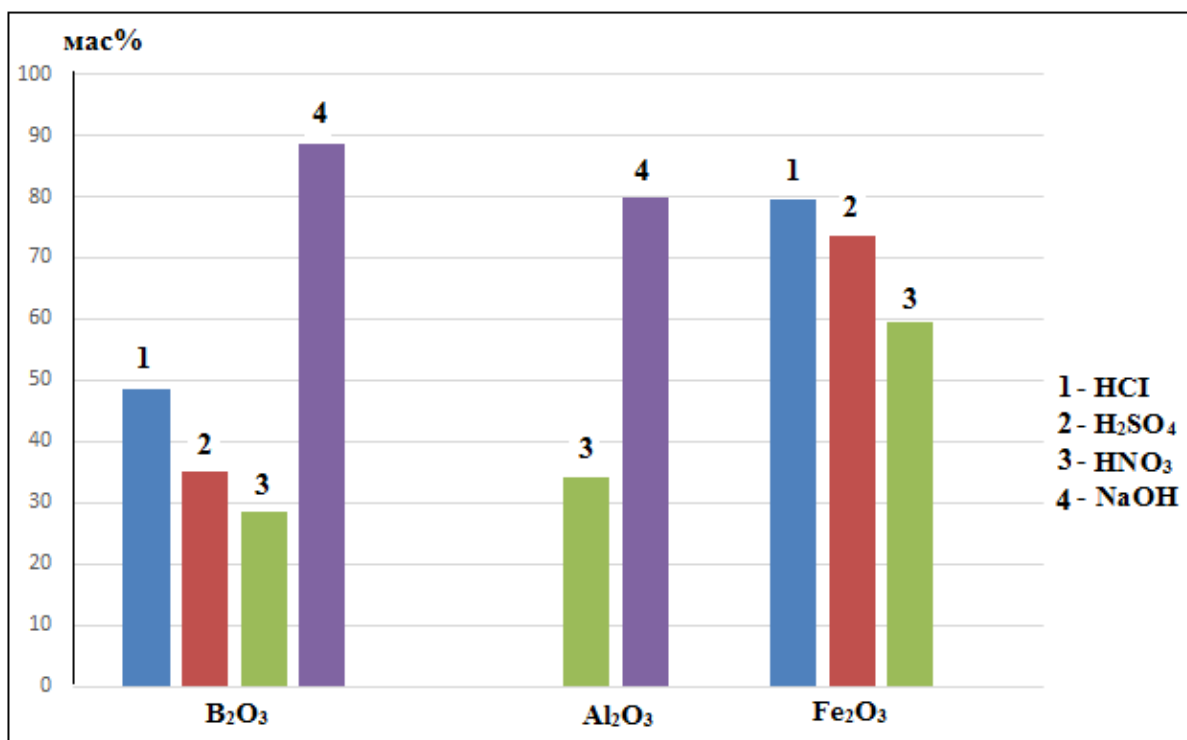
бора в случае обожжённого концентрата боросиликатной руды составляет более 90%.



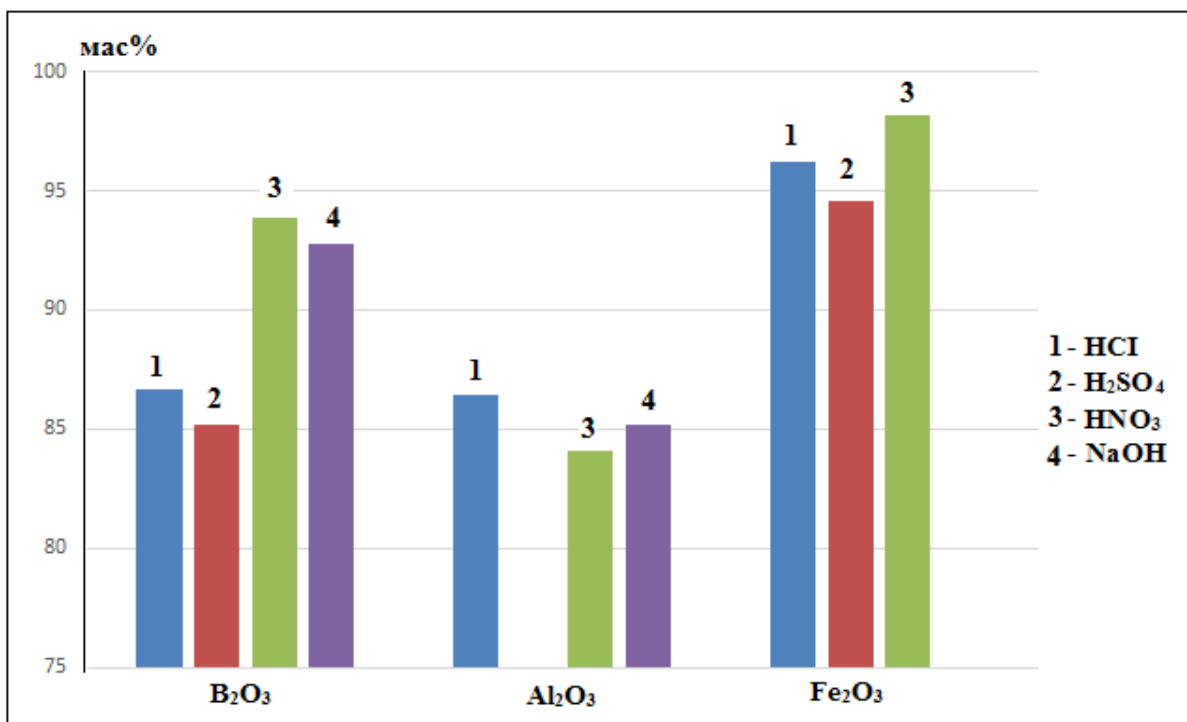
**Рисунок 5.1** - Извлечение полезных компонентов из исходной боросиликатной руды.



**Рисунок 5.2** - Извлечение полезных компонентов из предварительно обожжённой боросиликатной руды.



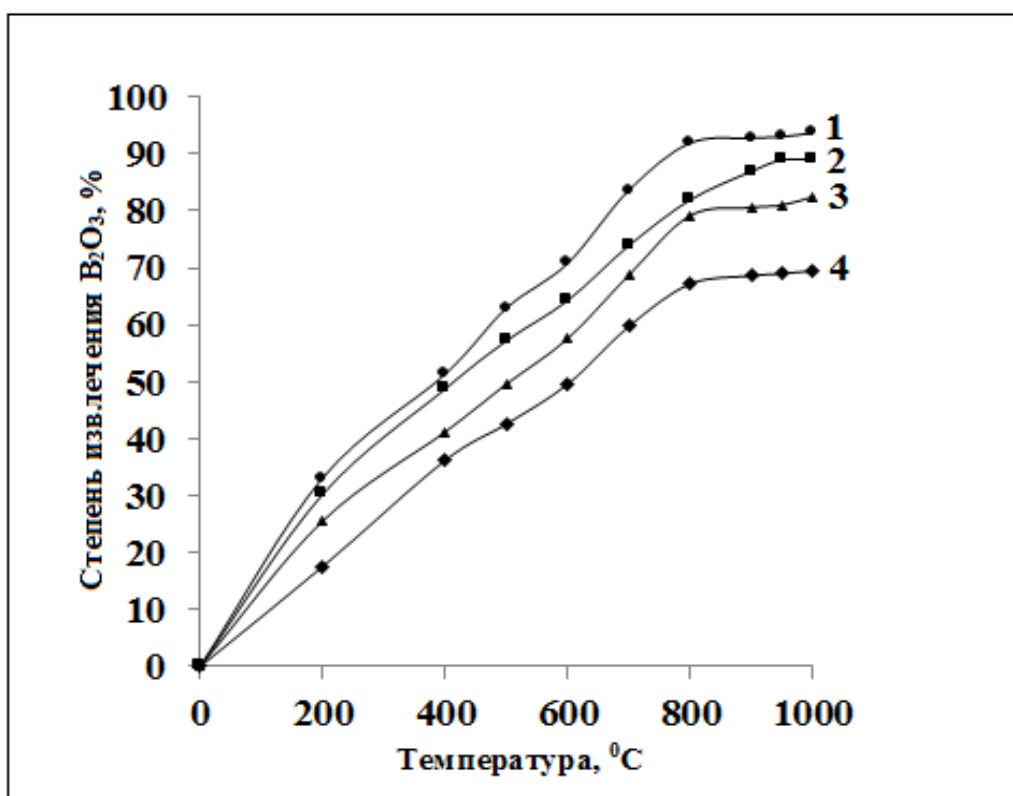
**Рисунок 5.3** - Извлечение полезных компонентов из концентрата боросиликатной руды.



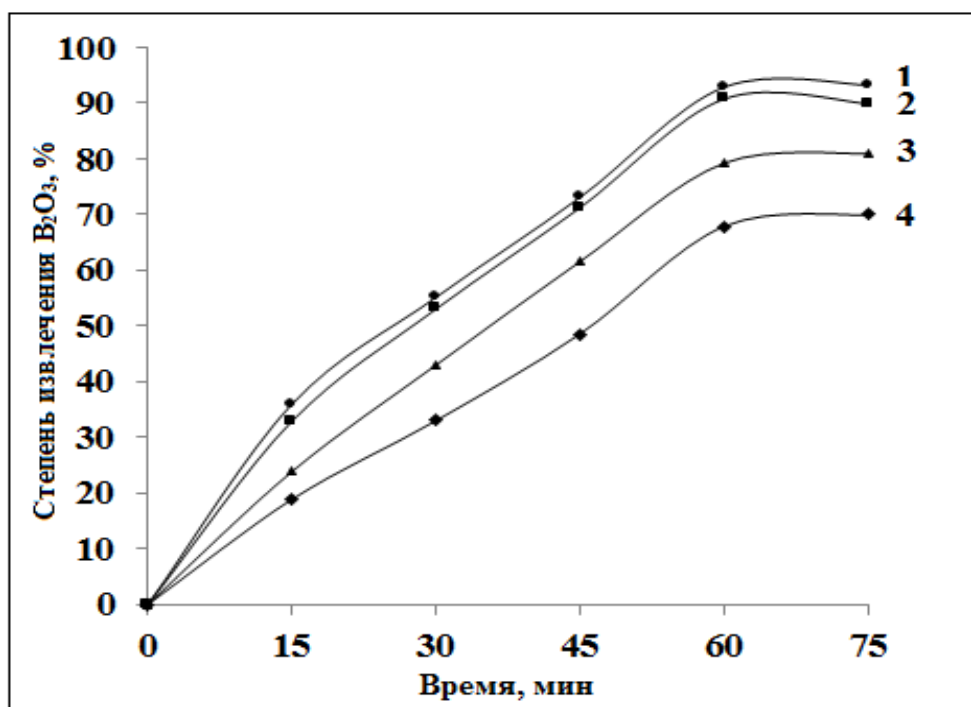
**Рисунок 5.4** - Извлечение полезных компонентов из обожжённого концентрата боросиликатной руды.

Из рисунков 5.1-5.4 видно, что самое низкое извлечение полезных продуктов отмечается при обработке боросиликатной руды серной кислотой. Обработка сырья NaOH способствует лучшему выделению полезных продуктов (кроме  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) по сравнению с минеральными кислотами. Максимальное извлечение продуктов отмечается из обожжённого концентрата боросиликатной руды.

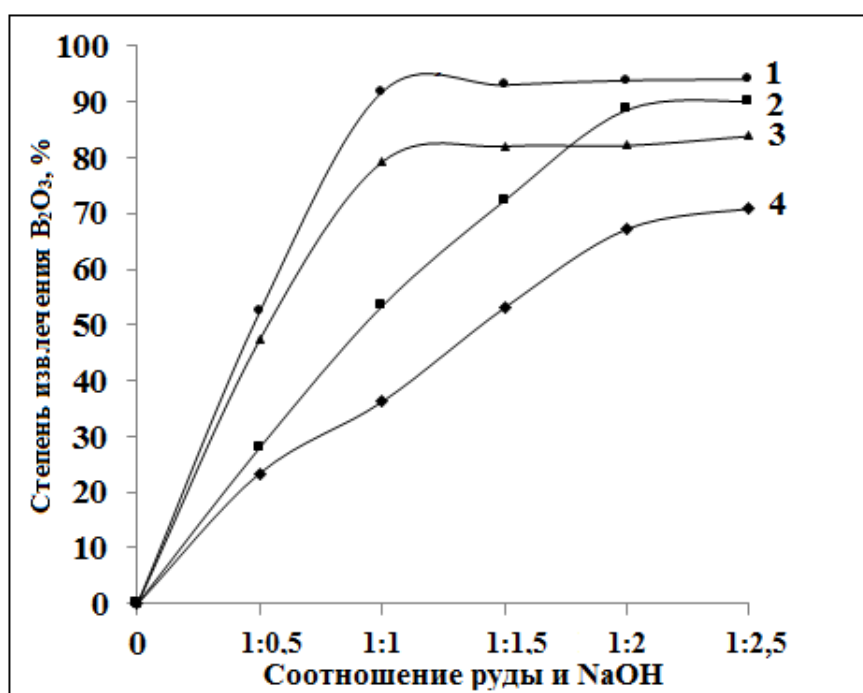
На рисунках 5.5-5.7 приведены результаты изучения извлечения оксида бора из состава борной руды (исходной, предварительно обожжённой, концентрата и обожженного концентрата) в зависимости от температуры, длительности разложения и массового соотношения руды и NaOH при спекании борсодержащей руды с гидроксидом натрия. Как видно, максимальное извлечение оксида бора отмечается из обожжённого концентрата боросиликатной руды.



**Рисунок 5.5** - Извлечение оксида бора при спекании боросиликатной руды с NaOH в зависимости от температуры (1- обожжённый концентрат, 2 – концентрат, 3 – обожжённая руда, 4 – исходная руда).



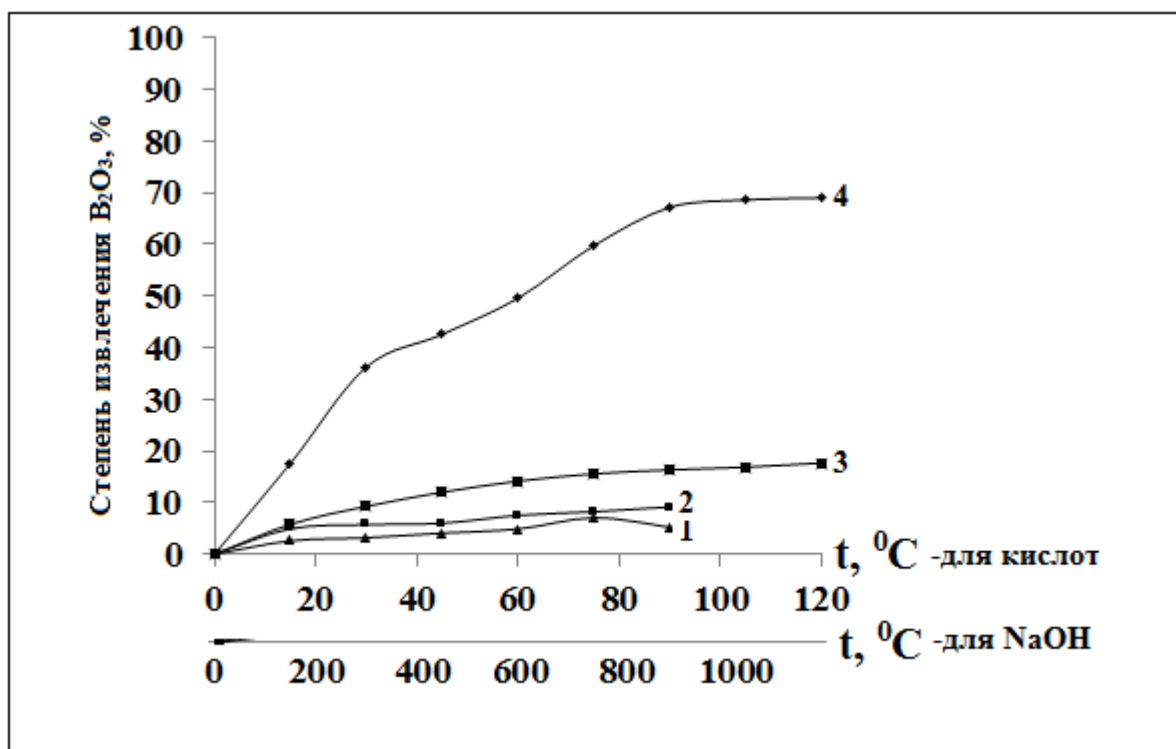
**Рисунок 5.6** - Извлечение оксида бора при спекании боросиликатной руды с NaOH в зависимости от длительности процесса ( 1 - обожжённый концентрат, 2 – концентрат, 3 – обожжённая руда, 4 – исходная руда).



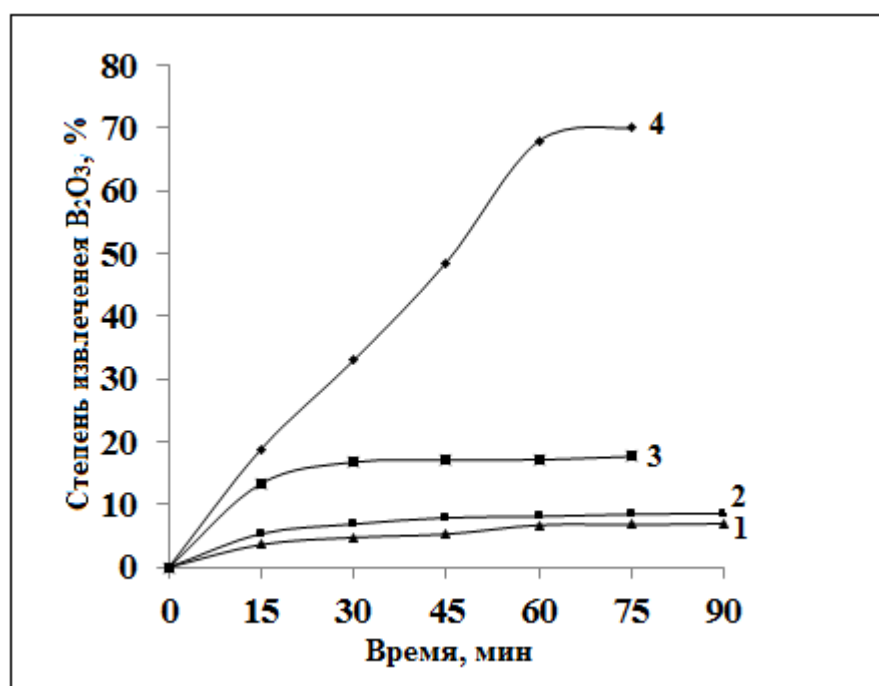
**Рисунок 5.7** - Извлечение оксида бора при спекании боросиликатной руды с NaOH в зависимости от массового соотношения руды и NaOH (1 - обожжённый концентрат, 2 – концентрат, 3 – обожжённая руда, 4 – исходная руда).

Была проведена сравнительная оценка разложения боросиликатных руд (исходной руды, предварительно обожжённой руды и предварительно обожжённого концентрата руды) в зависимости от основных параметров процесса - температуры, длительности разложения, концентрации минеральных кислот, а также массового соотношения щёлочи к сырью, результаты которой представлены на рисунках 5.8-5.16.

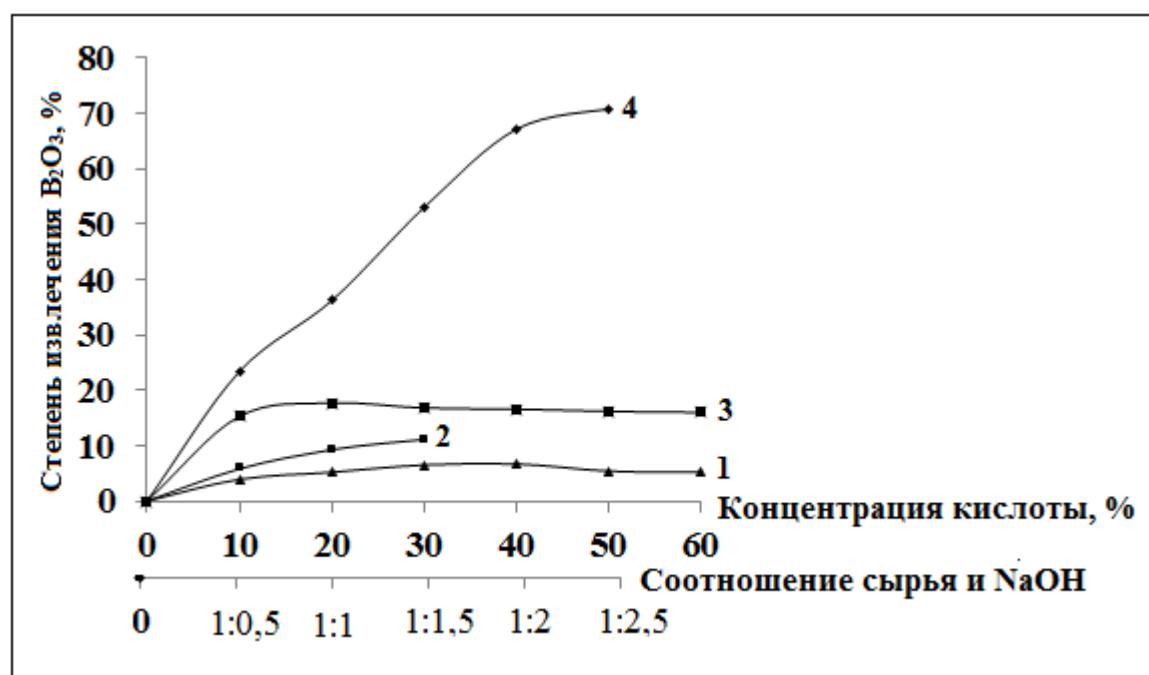
Как видно из рисунков 5.11-5.13, концентрации минеральных кислот и массовое соотношение сырья к NaOH оказывают большое влияние на извлечение оксида бора из предварительно обожженной боросиликатной руды. При этом максимальные извлечения оксида бора отмечаются при следующих оптимальных концентрациях кислот (мас%): для HCl - 20; для  $H_2SO_4$  - 35; для  $HNO_3$  - 15 и массовом соотношении NaOH к сырью, равном 1:1.



**Рисунок 5.8** - Сравнительная оценка разложения исходной боросиликатной руды минеральными кислотами и щёлочью в зависимости от температуры (1 –  $H_2SO_4$ ; 2 – HCl; 3 -  $HNO_3$ ; 4 – NaOH).

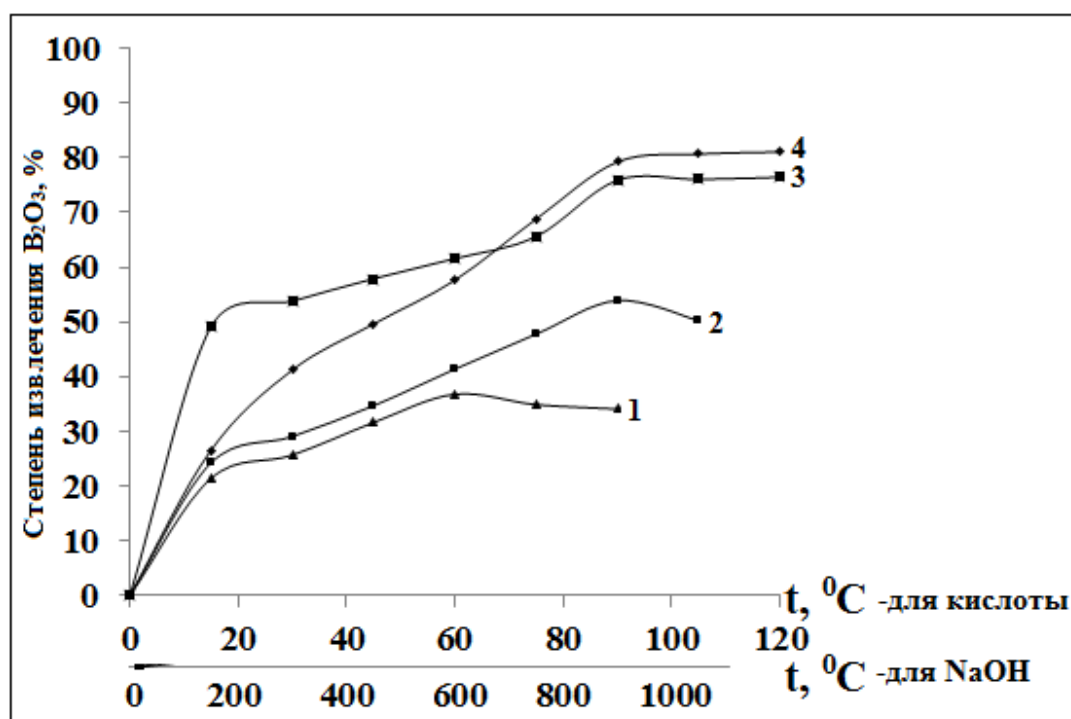


**Рисунок 5.9** - Сравнительная оценка разложения исходной боросиликатной руды минеральными кислотами и спеканием с NaOH в зависимости от продолжительности процесса (1 – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2 – HCl; 3- HNO<sub>3</sub>; 4 – NaOH).

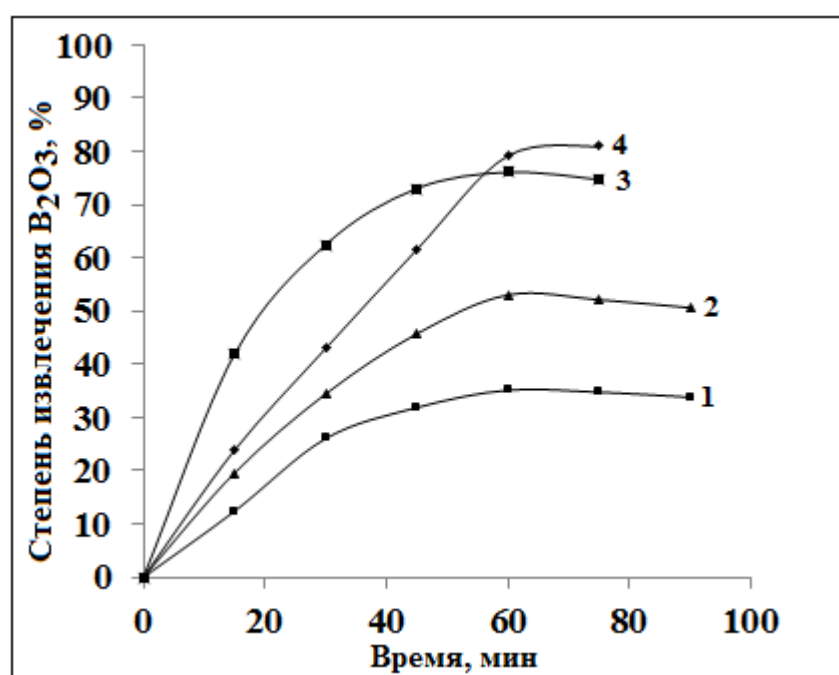


**Рисунок 5.10** - Сравнительная оценка разложения исходной боросиликатной руды минеральными кислотами и щёлочью в зависимости от концентрации кислот и массового соотношения сырья к NaOH (1 – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2 – HCl; 3 - HNO<sub>3</sub>; 4 – NaOH).

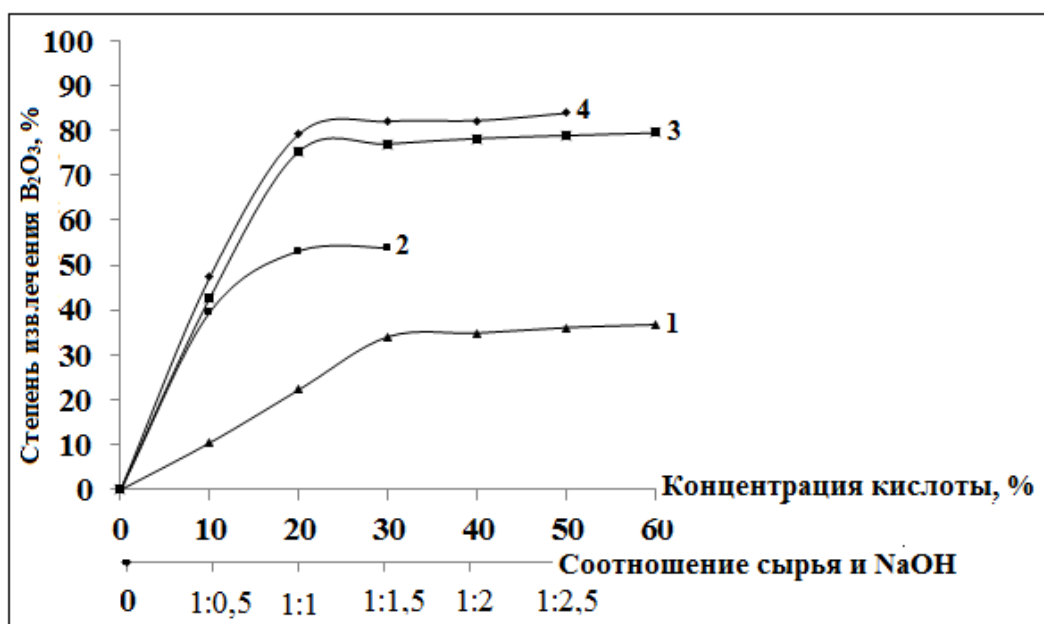




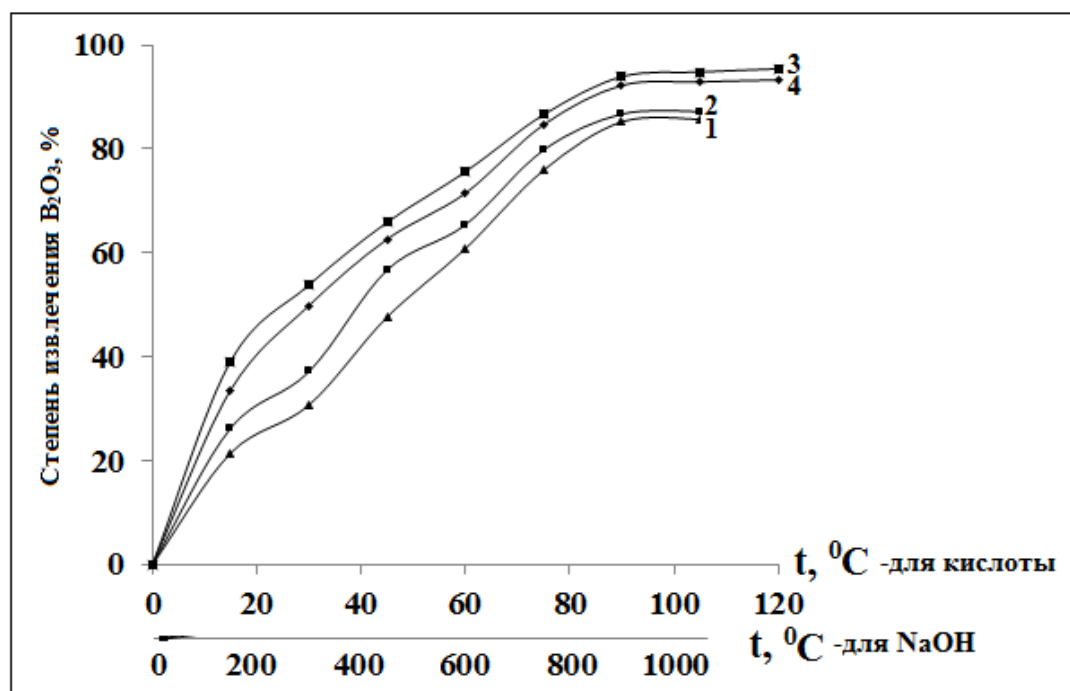
**Рисунок 5.11** - Сравнительная оценка разложения обожжённой боросиликатной руды минеральными кислотами и щёлочью в зависимости от температуры (1 – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2 – HCl; 3 - HNO<sub>3</sub>; 4 – NaOH).



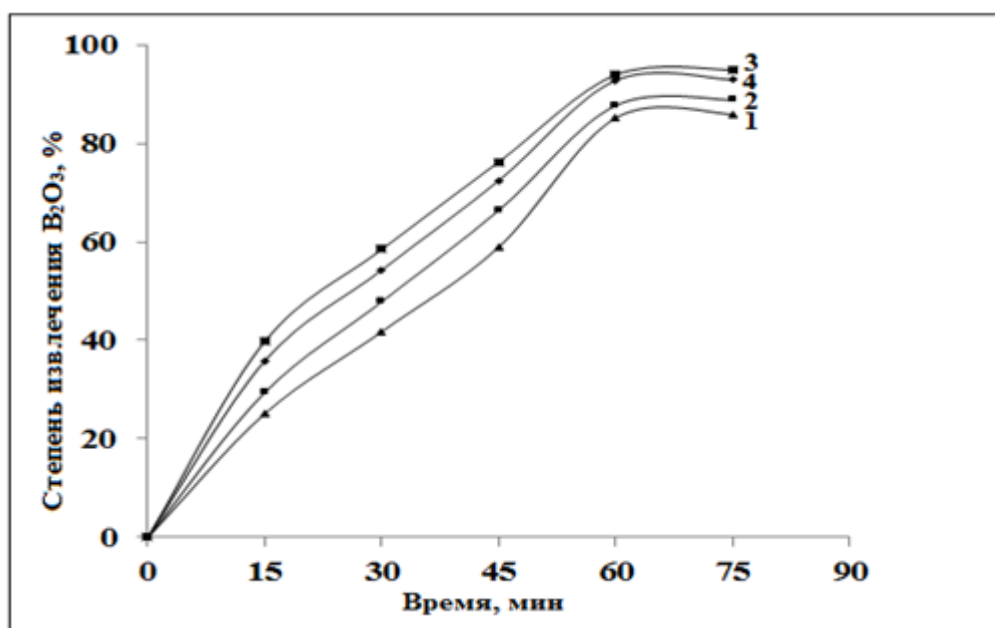
**Рисунок 5.12** - Сравнительная оценка разложения обожжённой боросиликатной руды минеральными кислотами и спеканием с NaOH в зависимости от продолжительности процесса (1 – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2 – HCl; 3 - HNO<sub>3</sub>; 4 – NaOH).



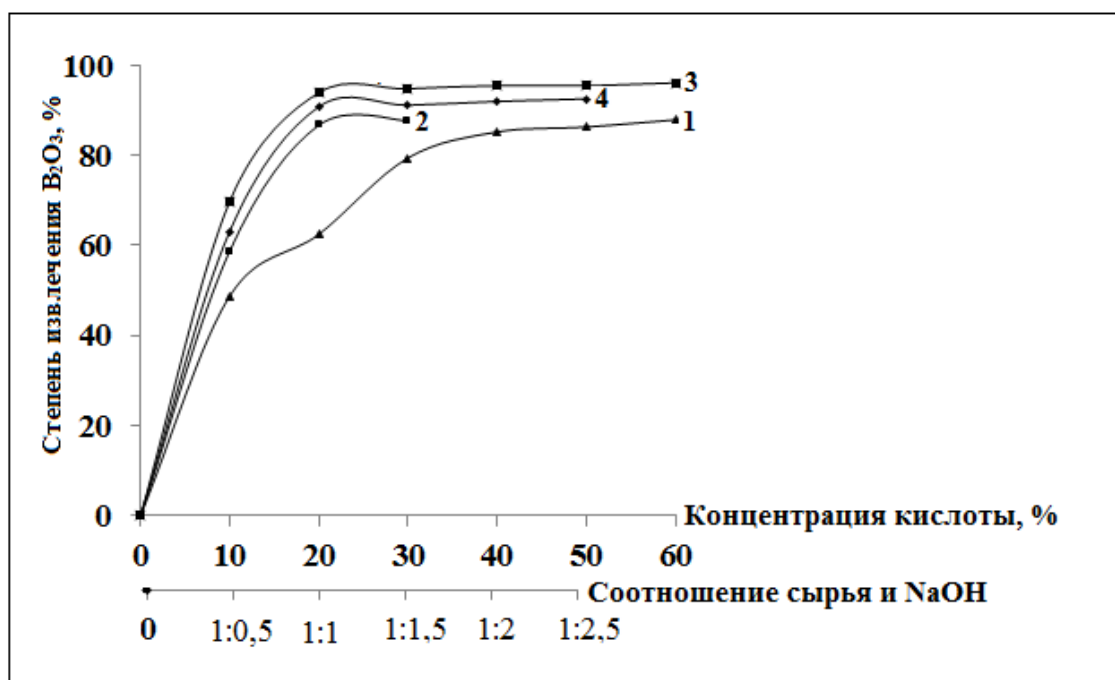
**Рисунок 5.13** - Сравнительная оценка разложения обожжённой боросиликатной руды минеральными кислотами и щёлочью в зависимости от концентрации кислот и массового соотношения сырья к NaOH (1 –  $H_2SO_4$ ; 2 –  $HCl$ ; 3 -  $HNO_3$ ; 4 –  $NaOH$ ).



**Рисунок 5.14** - Сравнительная оценка разложения обожжённого концентрата боросиликатной руды минеральными кислотами и щёлочью в зависимости от температуры (1 –  $H_2SO_4$ ; 2 –  $HCl$ ; 3 -  $HNO_3$ ; 4 –  $NaOH$ ).



**Рисунок 5.15** - Сравнительная оценка разложения обожжённого концентрата боросиликатной руды минеральными кислотами и спеканием с  $NaOH$  в зависимости от продолжительности процесса (1 –  $H_2SO_4$ ; 2 –  $HCl$ ; 3 -  $HNO_3$ ; 4 –  $NaOH$ ).



**Рисунок 5.16** - Сравнительная оценка разложения обожжённого концентрата боросиликатной руды минеральными кислотами и щёлочью в зависимости от концентрации кислот и массового соотношения сырья к  $NaOH$  (1 –  $H_2SO_4$ ; 2 –  $HCl$ ; 3 -  $HNO_3$ ; 4 –  $NaOH$ ).

Как видно из рисунков 5.14-5.16, при обработке обожженного концентрата боросиликатных руд в течение 1 часа отмечается максимальное извлечение борного продукта, которое составляет (мас%): для  $\text{HCl}$  - 86,7; для  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - 85,2; для  $\text{HNO}_3$  - 93,9 и для  $\text{NaOH}$  - 92,8.

При использовании исходной боросиликатной руды без предварительного обжига отмечается более низкое извлечение оксида бора.

После проведения цикла исследований по извлечению борных продуктов из боросиликатных руд можно сделать вывод, что боросиликатные руды являются уникальным объектом для дальнейших исследований.

Проведенные исследования по изучению кинетических параметров разложения боросиликатных руд минеральными кислотами и гидроксидом натрия позволяют изучить механизмы разложения данных руд и поставить новые цели по подробному изучению технологических процессов разложения боратных руд. Все этапы технологического процесса, который начинается с дробления руды и заканчивается сушкой полученных конечных продуктов, вызывают необходимость постановки новых научных и технических работ. Выбор технологической аппаратуры требует особенного подхода в зависимости от выбранных минеральных кислот или щелочей.

Показано, что кроме выделения из боросиликатных руд оксида бора ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), возможно выделение и других ценных продуктов - алюмо- и железосодержащих соединений, которые можно использовать для очистки вод в качестве смешанных коагулянтов. Полученные на основе минеральных кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) и гидроксида натрия алюмо- и железосодержащие соединения нашли широкое применение в промышленности.

Таким образом, для боросиликатных руд Таджикистана физико-химическими методами исследования установлены химический и минералогический составы. Определены оптимальные условия разложения исходных, предварительно обожженных боросиликатных руд, а также их концентратов гидроксидом натрия в зависимости от основных параметров: температуры, длительности обработки и массового соотношения сырья к  $\text{NaOH}$ .

## ВЫВОДЫ

1. Различными методами анализа (ДТА, химическим и рентгенофазовым) для боросиликатного сырья месторождения Ак-Архар Таджикистана определены химический и минералогический составы. Изучено разложение исходной и обожжённой боросиликатной руды и их концентратов с использованием гидроксида натрия.
2. Найдены оптимальные параметры разложения боросиликатных руд с использованием NaOH, составившие:  
для исходной руды: температура - 950°C, длительность обработки NaOH - 1 час, соотношение NaOH : сырьё - 2:1. Извлечение оксида бора при этих параметрах составило 68.1%;  
для обожжённой руды: температура спекания - 800-850°C, продолжительность процесса спекания - 1 час и массовое соотношение руды к NaOH - 1:1. При таких условиях степень извлечения  $B_2O_3$  равна 79.58%;  
для концентрата руды: температура - 950°C, длительность обработки NaOH – 1 час, соотношение NaOH : сырьё - 2:1, при этих условиях степень извлечения  $B_2O_3$  достигает более 88%;  
для обожжённого концентрата: температура - 750-800°C, длительность обработки NaOH – 1 час, массовое соотношение руды к NaOH 1:1. При таких условиях в раствор переходит 91.58%  $B_2O_3$
3. Исследованы кинетические процессы разложения исходной и предварительно обожженной боросиликатной руды спеканием с гидроксидом натрия, рассчитаны значения энергии активации процессов, составившие, соответственно, 16,78 и 14,39 кДж/моль, которые показывают, что процессы протекают в диффузионной и кинетической областях, соответственно.
4. Исследованы кинетические процессы разложения концентрата и обожженного концентрата боросиликатной руды спеканием с гидроксидом натрия, рассчитаны значения энергии активации процессов, составив-

шие, соответственно, 15,10 и 14,11 кДж/моль, которые показывают, что процессы протекают в диффузионной области.

5. Разработана принципиальная технологическая схема по переработке босиликатной руды месторождения Ак-Архар спекательно-щелочным методом, включающая следующие этапы: обжиг сырья при температуре от 900 до 950°C, спекание со щёлочью, выщелачивание водой при 80°C, фильтрация полученной пульпы, кристаллизация полученных при разложении продуктов, их разделение и высушивание.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мирсаидов, У.М. Комплексная переработка бор- и алюминийсодержащих руд / У.М. Мирсаидов, Э.Д. Маматов. – Душанбе: Дониш, 2013. – 115 с.
2. Николаев, А.В. Физико-химическое изучение природных боратов / А.В. Николаев. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1947. – 240 с.
3. Ткачёв, К.В. Технология неорганических соединений бора / К.В. Ткачёв, Ю.С. Плышевский. – Л.: Химия, 1983. – 208 с.
4. Технология борных соединений: Труды УНИХИМ. – Свердловск, 1976. – Вып.40. – 92 с.
5. Берлин, Л.Е. Производство борной кислоты, буры и борных удобрений / Л.Е. Берлин. – М.: ГХИ, 1950. – 56 с.
6. Мирсаидов, У.М. Кислотное разложение боросиликатных руд / У.М. Мирсаидов, А.С. Курбонов, Э.Д. Маматов. – Душанбе: Дониш, 2015. – 97 с.
7. Разложение данбуритового концентрата азотной кислотой / А.С. Курбонов, Э.Д. Маматов, Б.А. Машаллах Сулаймони, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2011. – Т.53. – №1. – С.42-45.
8. Курбонов, А.С. Азотнокислотное разложение данбуритов месторождения Ак-Архар Таджикистана: автореф. дис. ... канд. хим. наук / А.С. Курбонов. – Душанбе, 2011. – 25 с.
9. Сравнительная оценка процесса разложения обожженного боросиликатного концентрата уксусной кислотой и щёлочью / А.С. Курбонов, Д.Н. Худоёров, З.Т. Якубов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2015. – №2(159). – С.29-32.
10. Лайнер, Ю.А. Комплексная переработка алюминийсодержащих руд кислотными способами / Ю.А. Лайнер. – М.: Наука, 1982. – 208 с.

11. Мирсаидов, У.М. Комплексная переработка низкокачественного алюминийсодержащего сырья / У.М. Мирсаидов, Х. Сафиев. – Душанбе: Дониш, 1998. – 238 с.
12. Кетлер, П.Н. Нефелины – комплексное сырьё алюминиевой промышленности / П.Н. Кетлер, Ю.А. Лайнер. – М.: Наука, 1962. – 237 с.
13. Назаров, Ш.Б. Селективные методы разложения высококремнистых алюминиевых руд минеральными кислотами / Ш.Б. Назаров, Х.С. Сафиев, У.М. Мирсаидов. – Душанбе: Дониш, 2008. – 237 с.
14. Кудрявцева, Е.Н. Получение нефелинового коагулянта улучшенного качества / Е.Н. Кудрявцева, Г.Г. Березин, Р.Р. Кусин // Химическая промышленность. – 1994. -№2. –С.109-111.
15. Запольский, А.К. Сернокислотная переработка высококремнистого алюминиевого сырья / А.К. Запольский. – Киев: Наукова думка, 1981. – 208 с.
16. Запольский, А.К. Исследование кислотных способов переработки высококремнистого алюминиевого сырья / А.К. Запольский // Цветные металлы. – 1980. -№5. –С.50-53.
17. Состав, строение и способы переработки каолинов Ангрэнского месторождения / А.А. Исматов, У.Д. Тумчанов, Д.С. Насыров [и др.] // Комплексное использование минерального сырья. – 1990. -№1. –С.36-39.
18. Термообработка и солянокислотное разложение каолинсодержащего сырья Зиддинского месторождения / Х.Э. Бобоев, Х. Сафиев, Дж.Р. Рузиев, У. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 1996. – Т.38. -№3-4. –С.41-45.
19. Шварцман, Б.Х. Кислотные методы переработки глинозёмсодержащего сырья / Б.Х. Шварцман. – М.: Цветметинформация, 1964. – 89 с.
20. Мирсаидов, У.М. Особенности процесса хлорного разложения бор- и алюминийсиликатных руд / У.М. Мирсаидов, Э.Д. Маматов, Х.С. Сафиев. – Душанбе: Дониш, 2013.



21. Фурман, А.А. Основы химии и технологии безводных хлоридов / А.А. Фурман, Б.Г. Рабовский. – М.: Химия, 1970. – 256 с.
22. Хлорирование аргиллитов месторождения Чашма-Санг / Д.Д. Расулов, Э.Д. Маматов, А.С. Курбонов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2008. –Т.51. -№10. –С.754.
23. Хлорные способы получения соединений алюминия и железа из низкокачественных алюминийсодержащих руд / Б. Мирзоев, Э.Д. Маматов, Д.Д. Расулов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2005. –Т.48. -№9. –С.30.
24. Изучение процесса хлорирования нефелинов / А. Шарипов, Х. Сафиев, Ибрагим Сори, И. Сахибов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 1994. –Т.37. -№7-8. –С.21.
25. Хлорирование данбурита месторождения Ак-Архар / Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов, А.С. Курбонов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -2009. -Т.52. - №2. -С.95-98.
26. Хлорирование предварительно обожженного концентрата данбурита и расчёт кинетических параметров / У.М. Мирсаидов, П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук. -2013. -№2(151). -С.79-84.
27. Хлорирование концентрата данбурита / У.М. Мирсаидов, П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук. -2014. -№1(154). -С.84-87.
28. Ашуров, Н.А. Хлорирование исходного данбурита месторождения Ак-Архар / Н.А. Ашуров, П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов // Вестник Таджикского национального университета (научный журнал). Серия естественных наук. -2014. -№1/3(134). -С.120-124.
29. Переработка борсодержащих руд газообразным хлором / П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, А. Тагоев // Вестник Курган-Тюбинского

- государственного университета имени Носира Хусрава (научный журнал). -2014. -№1(27). -С.29-32.
30. Кинетика хлорирования нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикской ССР / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, А.К. Запольский, У. Мирсаидов // Доклады АН ТаджССР. – 1989. –Т.32. -№8. –С.536-540.
  31. Хлорирование нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикской ССР / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А.К. Запольский, У. Мирсаидов // Комплексное использование минерального сырья. – 1986. -№8(98). – С.40-42.
  32. Мирзоев, Б. Термодинамический анализ процесса хлорирования минералов, входящих в состав нефелиновых сиенитов месторождения Турпи / Б. Мирзоев, Б.С. Азизов, Х. Сафиев // Известия АН ТаджССР. – 1992. -№1. –С.64-66.
  33. Маматов, Э.Д. Кинетика обезжелезования сиаллитов Зидды / Э.Д. Маматов, Х.Э. Бобоев, Х.С. Сафиев // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2000. – Т.XLIII. -№1-2. –С.19-22.
  34. Двухстадийное хлорирование сиаллитов Зидды / Э.Д. Маматов, Х.Э. Бобоев, Х.С. Сафиев, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2000. – Т.XLIII. -№1-2. –С.23-26.
  35. Маматов, Э.Д. Хлорирование сиаллитов месторождения Зидды // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2000. – Т.XLIII. -№1-2. –С.27-30.
  36. Маматов, Э.Д. Кинетика хлорирования глинозёма / Э.Д. Маматов, Х.Э. Бобоев, У.М. Мирсаидов Зидды // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2001. – Т.XLIV. -№1-2. –С.85-87.
  37. Benhassaine, A. - These dokt. sci. phys. - Paris, 1973; C. r. Acad. Sci. -1972. -№17. -P.1516-1519.
  38. Труды Института химических наук КазССР / В.И. Антонова, Н.К. Польшцева. – Алма-Ата, 1957. -Т.1. -С.71-78.

39. Труды Института химических наук КазССР / А.Б. Бектуров, Р.Ф. Наймушина, Е.Г. Конобрицкий [и др.]. – Алма-Ата, 1967. -Т.16. -С.137-165.
40. Здановский, А.Б., Стрежнева, И.И., Ткачев, К.В. - Журнал неорганической химии. -1975. -Т.20. -№1. -С.268-270; -1977. -Т.22. -№4. -С.1077-1081.
41. Boron, Metallo-Boron Compounds and Borans / Ed. R. M. Adams. N.Y.: Intersci. publ., 1964. - 751 p.
42. Тезисы докладов IV областной научно-технической конференции по химии и химической технологии. - Пермь, 1973. - Ч.1. - 148 с.; Ч.2. -199 с.
43. Ткачев, К.В. Технология соединений бора / К.В. Ткачев. - Л.: Химия, 1974. -120 с.
44. Ткачев, К.В. - Автореф. дис. ... канд. хим. наук / К.В. Ткачев. - Свердловск, 1969.
45. Здановский, А.Б., Стрежнева, И.И., Ткачев, К.В. // ЖПХ, 1973. -Т.46. - №10. -С.2303-2305.
46. Стрежнева, И.И. - Автореф. дис. ... канд. хим. Наук / И.И. Стрежнева. - Свердловск, 1978.
47. Каражанов, Н.А. О механизме разложения боратов в растворах карбонатов натрия / Н.А. Каражанов, В.К. Марданенко, В.Г. Калачева, Г.П. Гусева – Рук. деп. в ВИНТИ 14 окт. 1973, № 6110-73.
48. Каражанов, Н.А.: в кн.: III Республиканская конференция по химии природных солей и удобрений Казахстана: тезисы докладов / Н.А. Каражанов, И.В. Чепурко, Б.А. Беремжанов. - Алма-Ата, 1973. -С.67-68.
49. Каражанов, Н.А.: в кн.: XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: реф. докл. и сообщ. / Н.А. Каражанов, И.О. Еримбетова, И.В. Чепурко [и др.]. -М., 1975. -№3. -С.42.

50. Каражанов, Н.А.: в кн.: Конденсированные фосфаты, соли и алюмосиликаты из минерального сырья Казахстана / Н.А. Каражанов, С.К. Сарсенов. - Алма-Ата, 1978. -С.58-64.
51. Каражанов, Н.А.: в кн.: Удобрения, соли и неорганические материалы из минерального сырья Казахстана / Н.А. Каражанов, С.К. Сарсенов. - Алма-Ата, 1978. -С.58-64.
52. Изучение физико-химических основ щелочной обработки данбуритов / Э.Д. Маматов, Д.Н. Худоёров, А.С. Курбонов, Н.А. Ашуров // Вестник Таджикского национального университета. -2012. -№1/2(88). -С.122-126.
53. Мирсаидов, У.М. Щелочное разложение данбуритового концентрата / У.М. Мирсаидов, Д.Н. Худоёров, Э.Д. Маматов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2013. -Т.56. -№5. -С.395-398.
54. Кинетика щелочной обработки обожжённого данбуритового концентрата / Э.Д. Маматов, Д.Н. Худоёров, А.С. Курбонов, М.С. Пулатов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2013. -Т.56. -№11. -С.889-892.
55. Переработка боросиликатной руды с гидроксидом натрия / Д.Н. Худоёров, А.М. Баротов, А.С. Курбонов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. -2015. -№2(159). – С.12-15.
56. Кинетика разложения обожжённой исходной борсодержащей руды с гидроксидом натрия / Д.Н. Худоёров, А.М. Баротов, А.С. Курбонов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. -2015. -№2(159). –С.55-58.
57. Маматов, Э.Д. Разложения данбуритов щелочью ( $NaOH$ ) / Э.Д. Маматов, Д.Н. Худоёров, У.М. Мирсаидов // Материалы семинаров «2011 год - Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана». - Душанбе, 2011. -С.57-61.
58. Худоёров, Д.Н. Щелочная обработка данбурита месторождения Ак-Архар / Д.Н. Худоёров, Э.Д. Маматов // V Международная научно-практическая конференция «Перспективы применения инновационных

- технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ». -Ч.2. -Душанбе, 2011. -С.140-142.
59. Худоёров, Д.Н. Щелочная переработка борсодержащих руд Таджикистана: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Д.Н. Худоёров. – Душанбе, 2016. – 24 с.
  60. Разложение концентрата боросиликатной руды методом спекания с хлоридом кальция / А.С. Курбонов, А.М. Баротов, Ф.А. Назаров, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2016. –Т.59. -№1-2. – С.53-57.
  61. Охорков, С.Д. Минерализирующие действия хлоридов и сульфатов при обжиге портландцементного клинкера: Труды IV Всесоюзного совещания / С.Д. Охорков. – М.: Госстройиздат, 1959. –С.125.
  62. Влияние добавок на температуру плавления системы  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MeA}$  / П.П. Евсеев [и др.] // Известия вузов. Чёрные металлы. – 1966. -№1. – С.74-80.
  63. Арлюк, Б.И. Интенсификация процессов спёкообразования нефелиновых шихт введением фтористых добавок / Б.И. Арлюк // Труды ВАМИ. – 1966. -№57. –С.7-11.
  64. Эффективность влияния добавок на извлечение глинозёма из нефелина при спекании с известняком / З.С. Ткачёва [и др.] // Труды IV Всесоюзного совещания. –Новосибирск: Наука, 1965. –С.34-36.
  65. А.с. 1161467 (СССР). Способ получения глинозёма из высококремнистого алюминийсодержащего сырья / Л.Г. Романова, Г.О. Малыбаева, С.С. Нуркеев. – Оpubл. В Б.И., №12, 1985.
  66. А.с. 1258815 (СССР). Способ получения глинозёма / Г.О. Малыбаева, Л.Г. Романов, С.С. Нуркеев. – Оpubл. В Б.И., №35, №35, 1986.
  67. Флейшер, А. Получение глинозёма из сульфата алюминия / А. Флейшер // Транс. АИМЕ. – 1969. –Т.159. –С.267-269.
  68. Ванюков, В.А., Лисовский, Д.И. - Юбилейный сборник научных трудов Минцветмета. – М.: ГОНТИ, 1939. –Вып.7. –С.233-299.

69. Пустильник, Г.Л. Кислотные способы переработки низкокачественного алюминийсодержащего сырья / Г.Л. Пустильник, И.З. Певзнер. –М., 1978.
70. Пат. 2140876 (Российская Федерация). Способ получения глинозёма / А.Д. Афанасьев [и др.]. – Оpubл. В Б.И., 1999, 31.
71. Пат. 2015106 (Российская Федерация). Способ переработки бокситовой пульпы / П.А. Свинин, Г.Г. Копылов, Г.Ф. Завадский [и др.]. – Оpubл. В Б.И., 1994, №12.
72. О применении отходов хлорида кальция и абгазной соляной кислоты при переработке нефелиновых сиенитов / Ш.Б. Назаров, А.К. Запольский, Х. Сафиев [и др.] // Комплексное использование минерального сырья. – 1992. -№1. –С.42-44.
73. Кинетика процесса спекания нефелиновых сиенитов Турпи с хлоридом кальция / О.Х. Амиров, Ш.Б. Назаров, Х. Сафиев, У. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. Серия физ.-мат., хим и геол. наук. – 1999. -№1. –С.74-77.
74. Пономарёв, В.Д. Гидрохимический щелочной способ переработки алюмосиликатов / В.Д. Пономарёв, В.С. Сажин, Л.И. Ни. –М.: Металлургия, 1964. – 112 с.
75. Манвелян, М.Г. Химия и технология глинозёма: Труды Всесоюзного совещания/ М.Г. Манвелян. – Ереван: ИТИ СИХ АрмССР, 1964. – С.31-43.
76. Мирсаидов, У.М. Проблемы экологии и комплексная переработка минерального сырья и отходов производства / У.М. Мирсаидов, М.Э. Исмайтинов, Х.С. Сафиев. – Душанбе: Дониш, 1999. – 52 с.
77. Сажин, В.С. Новые гидрохимические способы комплексной переработки алюмосиликатных и высококремнистых бокситов / В.С. Сажин. – М.: Металлургия, 1988. – 213 с.
78. Комплексное использование сырья и отходов / Б.М. Равич, В.П. Окладников, В.И. Лыгач [и др.]. – М.: Химия, 1988. – 288 с.

79. Ни, Л.П. Комбинированные способы переработки низкокачественного алюминиевого сырья // Л.П. Ни, В.Л. Райзман. – Алма-Ата: Наука, 1988. – 256 с.
80. Старшинов, А.В. Технология комбинированного содо-известкового выщелачивания нефелиновых шламов при комплексной переработке щелочных алюмосиликатов: автореф. дис. ... канд. техн. наук / А.В. Старшинов. – СПб., 2010. – 22 с.
81. Арлюк, Б.И. Выщелачивание алюминатных спёков / Б.И. Арлюк. – М.: Металлургия, 1979. – 79 с.
82. Абрамов, В.Я. Выщелачивание алюминатных спёков / В.Я. Абрамов, Н.И. Ерёмин. – М.: Металлургия, 1976. – 207 с.
83. Мальц, Н.С. Новое в производстве глинозёма по схемам Байер-спекания / Н.С. Мальц. – М.: Металлургия, 1989. – 176 с.
84. Сизяков, В.М. Эффективные способы комплексной переработки небокситового алюминиевого сырья на глинозёмные и попутные продукты / В.М. Сизяков, Г.З. Насыров // Цветные металлы. – 2001. -№12. – С.63-68.
85. Арлюк, Б.И. Усовершенствование процессов переработки алюминатно-щелочных нефелиновых спеков / Б.И. Арлюк. -М.: Цветметинформация, 1978. -С.50.
86. Сажин, В.С. Новые гидрохимические способы получения глинозема / В.С. Сажин. -Киев: Наукова думка, 1979. -208 с.
87. Пономарёв, В.Д. К вопросу о механизме разложения нефелинов щелочными растворами / В.Д. Пономарев, В.С. Сажин // Журнал прикладной химии. -1958. -№31. -С.1143-1149.
88. Сажин, В.С. Разработка и исследование гидрохимического щелочного метода переработки алюмосиликатов: дис. ... д-ра техн. наук / В.С. Сажин. -Киев, 1965. -386 с.

89. Сажин, В.С. Физико-химические основы разложения алюмосиликатов гидрохимическим методом / В.С. Сажин, Н.Е. Панкеева. –Киев: Наукова думка, 1969.
90. Ни, Л.Н. Щелочные гидрохимические способы переработки высококремнистых бокситов / Л.Н. Ни. - Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1967.
91. Аракелян, О.И. Условия образования и некоторые физико-химические свойства натриево-кальциевого гидроалюмосиликата / О.И. Аракелян, А.И. Волковская // Журнал прикладной химии. -1965. -№38. -Вып. 8. - С.1663-1670.
92. Ни, Л.П. Физико-химия гидрощелочных способов производства глинозёма / Л.П. Ни, Л.Г. Романов. – Алма-Ата: Наука, 1975. –Гл.8. –С.175-198.