

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА
ГНУ «ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМЕНИ В.И. НИКИТИНА»**

УДК: 544.66.063

На правах рукописи

ББК: 28.071 (2Р)

Д – 13



ДАВЛАТОВ АБДУРАХМОН САЙРАХМОНОВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ПОЛУЧЕНИЯ БОРНЫХ ПРОДУКТОВ ИЗ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД
МЕСТОРОЖДЕНИЯ АК-АРХАР ТАДЖИКИСТАНА**

ДИССЕРТАЦИЯ

**на соискание учёной степени кандидата технических наук
по специальности 05.17.00. – Химическая технология
(05.17.01. - Технология неорганических веществ)**

Научный руководитель:

доктор химических наук,

А.С. Курбонов

Душанбе – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Список используемых сокращений слов.....	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	7
ГЛАВА 1. ПЕРЕРАБОТКА БОРНЫХ МИНЕРАЛОВ И РУД (литературный обзор)	12
1.1. Борные минералы.....	12
1.1.1. Эндогенные бораты.....	12
1.1.2. Экзогенные бораты.....	14
1.2. Борные руды.....	16
1.2.1. Борные руды Таджикистана.....	17
1.3. Технологические основы переработки боросиликатных руд.....	20
1.3.1. Хлорное разложение боросиликатных руд Таджикистана.....	20
1.4. Кислотное разложение боросиликатных руд.....	26
1.4.1. Солянокислотное разложение боросиликатных руд.....	26
1.4.2. Сернокислотное разложение боросиликатных руд.....	31
1.4.3. Азотнокислотное разложение боросиликатных руд.....	34
1.5. Щелочная переработка боросодержащих руд.....	36
1.6. Спекательные методы переработки борного сырья.....	40
1.7. Экстракционные методы выделения борных продуктов.....	44
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА, ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД ТАДЖИКИСТАНА	47
2.1. Методика эксперимента и техника работы с боросодержащими рудами.....	47
2.2. Дифференциально-термический анализ боросодержащих руд.....	52
2.3. Рентгенофазовый анализ боросодержащих руд.....	55

2.4. Термодинамические характеристики разложения боратных руд путём активации с NaOH и CaCl ₂	58
2.5. Термодинамические характеристики реакций, протекающих при разложении борсодержащих руд с гидродифторидом аммония.....	66
2.6. Термодинамические характеристики процесса разложения боросиликатных руд «царской водкой».....	70
ГЛАВА 3. ПЕРЕРАБОТКА БОРСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ЭКСТРАКЦИЕЙ, КИСЛОТНЫМ РАЗЛОЖЕНИЕМ И СПЕКАНИЕМ.....	
3.1. Экстракция борной кислоты из рассола озера Сасык-Куль Таджикистана одноатомными алифатическими спиртами.....	72
3.2. Комплексная переработка рапы озера Сасык-Куль Таджикистана.....	77
3.3. Получение борной кислоты экстракцией этанолом.....	81
3.4. Переработка боросиликатной руды кислотными методами и спеканием.....	84
3.4.1. Спекание боратовой руды с фторсодержащими реагентами.....	87
3.4.2. Кинетика спекания боратовой руды с гидродифторидом аммония....	92
3.4.3. Технологическая схема разложения боросиликатной руды с гидродифторидом аммония.....	97
3.4.4. Сравнительная оценка получения борных продуктов спекательными методами.....	98
3.5. Разложение боратовой руды минеральными кислотами.....	102
3.6. Разложение боратовой руды «царской водкой» и изучение кинетики процесса.....	106
ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	
4.1. Обсуждение результатов полученных в диссертационную работу.....	112
4.2. Кинетические аспекты разложение боросиликатного сырья минеральными ислотами.....	117
ВЫВОДЫ.....	124
Рекомендации по практическому использованию результатов.....	125
ЛИТЕРАТУРА.....	126
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	152

Список используемых сокращений слов

1. РФА – рентгенофазовым анализом
2. ДТА – дифференциально-термическим анализом
3. НАНТ – Национальная академия наук Таджикистана
4. (ВФ) – водная фаза
5. (ОФ) – органическая фаза
6. (ТБФ) – трибутилфосфат
7. США - Соединённые Штаты Америки
8. ГОСТ - Государственный стандарт
9. ТУ - Технические условия
10. СССР - Союз Советских Социалистических Республик
11. СНГ - Содружество Независимых Государств
12. УНИХИМ - Уральский научно-исследовательский химический институт
13. АТХ - Анатомио-терапевтически-химической
14. ТГА - термогравиметрического анализа
15. ТГ - термогравиметрической

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы и необходимость проведения исследований.

Настоящая работа посвящена вопросам переработки рапы озера Сасык-Куль экстракционным способом с получением борной кислоты, а также вопросам переработки даолитовых и данбуритовых руд (боросиликатных руд) месторождения «Ак-Архар» Таджикистана методами спекания и кислотными методами. В Таджикистане в настоящее время большое внимание уделяется различным боросодержащим рудам, что связано с уменьшением запасов качественных боратных руд - гидроборатитовых, калиборитовых, боратитовых, и в условиях Республики Таджикистан снижется стоимость транспортных расходов на перевозку борных продуктов.

Руда месторождения «Ак-Архар» содержит в своём составе более 10% B_2O_3 и большие количества кремнезёма. Поэтому разработка эффективных способов её переработки является актуальной.

В данной работе рассматриваются в качестве эффективных способов кислотный способ, экстракционный способ и спекательный, которыми перерабатывалась исследуемые боросиликатные руды. По эффективности в этом направлении можно выделить кислотный способ, он позволяет селективно выделять борные продукты и кремнезём на первых стадиях технологических процессов, что, соответственно снижает материальные потоки в разрабатываемой технологии. Но кислотный способ разложения указанных руд кроме положительных характеристик имеет и негативные, которые заключаются в сложностях технологии, отделением и промывкой твердых остатков, сложностью очистки получаемых растворов от побочных примесных соединений.

Также представляется перспективным способ спекания указанных руд, так как высокотемпературное спекание разрушает минералы, представленные в рудах, что в свою очередь позволяет извлекать более высокие содержания полезных соединений.

В настоящей работе приводятся результаты исследования процессов экстракции борного продукта различными органическими реагентами и разложения сырья минеральными кислотами и спеканием.

Степень изученности научной проблемы. В предыдущих исследованиях, выполненных сотрудниками Института химии НАН Таджикистана, рассматривались различные подходы к разложению боросиликатных руд месторождения Ак-Архар, преимущественно с использованием кислотных и хлорных методов, а также спеканием с различными минеральными солями. Основное внимание при этом уделялось разработке научных основ комплексной переработки боросодержащего минерального сырья, характерного для месторождений Таджикистана.

В то же время вопросы, связанные с извлечением борных соединений из минерализованных природных рассолов озера Сасык-Куль, а также термическое разложение боросиликатной руды с применением гидрофторида аммония (NH_4HF_2) методом спекания, на сегодняшний день остаются недостаточно изученными. Анализ доступной литературной информации свидетельствует об отсутствии систематических исследований в данном направлении, что подчёркивает актуальность и научную значимость рассматриваемой в настоящей работе проблемы.

Связь работы с научными программами (проектами), темами. Диссертационное исследование выполнялось на базе лаборатории переработки минерального сырья и отходов Института химии им. В. И. Никитина НАНТ на основе двух проектов: «Разработка селективных методов разложения высококремнистых бор- и алюмосодержащих руд Таджикистана», Гос. рег. 0116 TJ 00541 и «Физико-химические и технологические основы получения соединений бора, алюминия, минеральных удобрений, коагулянтов, фарфоровых и строительных материалов», Гос. рег. 0121 TJ 1147.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Целью исследования является изучение кислотного разложения боратовых руд, разработка технологических основ и технологий переработки боратовых руд методами спекания с участием реагента-активатора процесса - аммония фтористого кислого (NH_4HF_2 - гидродифторида аммония) и испытание данного метода переработки в лабораторных условиях. Оптимизация параметров спекания и кислотного разложения с выявлением оптимальных параметров, с целью извлечения максимальных содержаний конечных продуктов, исследование кинетики и кинетических параметров указанных разложений, разработка эффективных технологий разложения боратосодержащих руд. Извлечение борной кислоты из руд с вовлечением в процесс в качестве активаторов некоторых органических реагентов.

Задачами исследования являются:

- Провести анализ химического состава и минералого-геохимических характеристик борсодержащих руд месторождения «Ак-Архар», расположенного на территории Республики Таджикистан;
- Исследовать процессы деструкции борсодержащих руд с применением кислотных методов с участием ряда неорганических кислот, а также спекательного метода с использованием гидродифторида аммония (NH_4HF_2) в качестве активирующего агента;
- Осуществить термическую модификацию руды в условиях её активации реагентом — гидродифторидом аммония (NH_4HF_2);
- Проанализировать кинетику и установить кинетические параметры процессов разложения борсодержащих руд при кислотной обработке;
- Разработать высокоэффективные технологии разложения борсодержащих руд с предварительной активацией реагентом типа «царская водка»;
- Создать технологические решения по эффективному разложению борсодержащих руд с применением спекательной обработки.

Объект исследования: боросиликатное сырьё Ак-Архарского месторождение и рапы озера Сасык-Куль.

Предмет исследования – разработка эффективных способов выделения борной кислоты из рапы озера Сасык-Куль путём экстракции органическими реагентами и переработки боросиликатных руд кислотными и спекательными способами.

Научная новизна работы.

Изучены процессы экстракции рапы озера Сасык-Куль органическими реагентами и переработки боратной руды методами кислотного разложения и спекательными методами, проведено изучение механизмов, согласно которым осуществляется непосредственное разложение руды, полученные результаты полностью подтверждены результатами ДТА и РФА. Проведена разработка и опробована в лабораторных условиях разработка технологии по разложению боратного сырья различными методами (кислотными, спекательными и др.).

Теоретическая ценность исследования. Теоретическая ценность работы это раскрытие механизмов кислотного разложения, экстракция бора, метод спекания, кинетика, термодинамическая оценка и технологический основы переработке борсодержащих материалов.

Практическая значимость работы. Экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе, рекомендуется использовать в процессах переработки боратных руд различного качества и состава для эффективного извлечения из них ценных соединений, при разработке технологий переработки боратных руд комплексными способами, для получения различных соединений на основе бора.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Представлены результаты термодинамической оценки процесса разложения борной руды с применением активирующих агентов NaOH – CaCl_2 и NH_4HF_2 (гидродифторид аммония);

- Охарактеризованы термодинамические параметры процесса деструкции боросиликатных руд с использованием смеси концентрированных кислот типа «царская водка»;

- Приведены данные химико-минералогических, химических и физико-химических исследований борсодержащих руд, а также промежуточных и конечных продуктов переработки;

- Описаны результаты разложения борсодержащей руды с использованием кислотной технологии («царская водка») и спекательного метода с реагентом-активатором NH_4HF_2 ;

- Определены и оптимизированы параметры кислотного и спекательного методов переработки борсодержащих руд (температура, длительность процесса, соотношение руда/реагенты), а также аналогичные параметры при использовании органических экстрагентов для выделения борной кислоты;

- Исследована кинетика кислотного разложения борсодержащих руд и проанализированы соответствующие кинетические характеристики;

- Разработана и представлена лабораторная технологическая схема переработки указанных руд с применением кислотных, экстракционных и спекательных методов.

Достоверность диссертационных результатов. Подтверждается проведением экспериментальных работ и химическими методами анализа нескольких образцов сырья. Обработка экспериментальных данных через компьютерные программы.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 05.17.01. - Технология неорганических веществ по следующим пунктам:

1. Производственные процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты (получение борная кислота, фторида кальция,

тетрафтороборат аммония, гексафторосилкат аммония и борного спирта из борсодержащие источники).

2. Технологические процессы (химические, физические и механические) изменения состава, состояния, свойств, формы сырья, материала в производстве неорганических продуктов (измельчение и термическое обработки боросиликатное сырьё).

3. Способы и процессы защиты окружающей среды от выбросов производств неорганических продуктов, утилизация и обезвреживание неорганических производственных отходов.(применение малоотходных технологии для переработки сырья)

4. Способы и средства разработки, технологических расчётов, проектирования, управления технологическими процессами и качеством продукции применительно к производственным процессам получения неорганических продуктов (расчёт термодинамические характеристики кислотного разложения боросиликатного сырья, а также вычисление энергии активации процесса разложения для определения кинетические параметры влияющие на технологические процессы).

Вклад автора соискателя заключается в постановке исследовательских задач, анализе литературных источников по теме диссертационного исследования, определении методов решения поставленных задач и обработке экспериментальных данных.

Апробация диссертации и информация об использовании её результатов. Результаты, представленные в диссертационной работе, были доложены и обсуждены на: XVII Нумановских чтениях «Результаты инновационных исследований в области химических и технических наук в XXI веке» (Душанбе, 2022); Республиканской научно-практической конференции (III-годовой) ГОУ «Хатлонский государственный медицинский университет», посвящ. 30-летию XVI сессии Верховного Совета Республики Таджикистан (Дангара, Таджикистан, 2022); Международной научно-практической конференции «Химическая, биологическая, радиационная и

ядерная безопасность: достижения, проблемы и будущие перспективы» (Гулистан, Таджикистан, 2023); XVIII Нумановских чтениях «Развитие современной химии и её теоретические и практические аспекты» (Душанбе, 2023); Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы создания и использования высоких технологий переработки минерально-сырьевых ресурсов Узбекистана» (Ташкент, Узбекистан, 2023); Международной научно-практической конференции «Роль химии и химической промышленности в ускоренной индустриализации страны» (Душанбе, 2024); Научно-практической конференции молодых учёных «Наука с точки зрения молодых учёных» (на тадж. яз.) (Душанбе, 2024).

Публикации по теме диссертации. По результатам исследований опубликовано 17 работ, из них 7 статей в рецензируемых журналах ВАК РТ, и 9 – в материалах конференций различного уровня. Получен 1 патент РТ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа включает 3 главы, введение, обсуждение полученных результатов, выводы и список литературных источников из 189 наименований. Представляет собой рукопись, изложенную на 154 страницах компьютерного набора, включает 43 рисунок, 23 таблицы.

ГЛАВА 1. ПЕРЕРАБОТКА БОРНЫХ МИНЕРАЛОВ И РУД

(литературный обзор)

1.1. Борные минералы

Минералы на основе бора классифицируются на две большие группы: эндогенные и экзогенные бораты [1-4].

1.1.1. Эндогенные бораты

К эндогенным боратам относятся боратные минералы гранитных пегматитов:

Еремеевит - $\text{Al}_6(\text{BO}_3)_5(\text{F},\text{OH})_3$ – минерал известен как пневматолитовые образования, связанные с вулканитами. В составе минерала содержится значительное количество алюминия и бора. Минерал является перспективным сырьём для получения соединения алюминия и бора. (рисунки 1.1. а)

Гамбергит - $\text{Be}_2\text{VO}_3(\text{OH})$ - является ценным минералом для ядерной энергетики, так как в своём составе одновременно содержит бор и бериллий, и относится к эффективным материалам для замедления нейтронов. (рисунки 1.1. б)

Бехиерит $(\text{Ta},\text{Nb})\text{BO}_4$ и скиавинатоит $(\text{Nb},\text{Ta})\text{BO}_4$. Эти минералы отличаются друг от друга содержанием ниобия и тантала и являются изоструктурными с ZrSiO_4 . Ниобий и тантал являются типичным представителями редких и рассеянных элементов. Минералы бехиерит и скиавинатоит также являются редкими и встречаются на Урале и Мадагаскаре. Способность ниобия и тантала образовывать с хлором летучие соединения даёт потенциальную возможность создания хлорного метода разделения бора наряду с ниобием и танталом, так как трёххлористый бор также является летучим соединением. На основе метода хлорирования минерала при различных температурах в присутствии восстановителя можно селективно разделить хлориды бора, ниобия и тантала. (рисунки 1.1. в)

Родицит $\text{KAl}_4\text{B}_{12}\text{Be}_4\text{O}_{28}$ и лондонит $\text{CsAl}_4\text{B}_{12}\text{Be}_4\text{O}_{28}$. Встречаются в виде бесцветных, жёлтых или ромбододекаэдрических кристаллов на Урале и Мадагаскаре и отличаются друг от друга содержанием калия и цезия. Минералы представляют большой интерес, так как при их комплексной переработке можно получить соединения щелочных металлов (K,Cs), алюминия, бора и бериллия. (рисунки 1.1. г)

Людвигит $\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}_2$ - минерал относится к боратам магнезиально-сиарновых месторождений и встречается в Италии, является самым распространённым эндогенным боратом. (рисунки 1.1. д)

Котоит $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ и суанит $\text{Mg}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ – являются типичными минералами боратных мраморов, их легко можно перерабатывать в борную кислоту или перборат натрия. (рисунки 1.1. е)

Ссайбелиит (ашарит), химформула этого минерала $\text{Mg}_2[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})](\text{OH})$, основные залежи в Марокко и Италии, представляет собой плотные массы и прожилки с волокнистым строением, в месторождениях очень распространённый боратосодержащий минерал. (рисунки 1.1. ё)

Данбурит, химформула этого минерала $\text{Ca}[\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$. Кристаллическая структура данбурита представлена тетраэдрическим боросиликатным каркасом. Основные залежи в Мексике, Боливии, России, Таджикистане. Борный аналог анортита $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$. В месторождениях очень распространённый боратосодержащий минерал. В основном встречается как сопутствующий минерал эвапоритов, пегматитов, и в известково-скарновых месторождениях. (рисунки 1.1. ж)

Датолит, химформула этого минерала $\text{Ca}[\text{BSiO}_4](\text{OH})$, относится к группе минералов гадолинита. Представлен в месторождениях зернистыми агрегатами, друзами, сложноогранёнными кристаллами. Крупнейшим месторождением на территории СНГ является Дальнегорское (РФ). (рисунки 1.1. з)



Рисунок 1.1.- Эндогенным боратные минералы гранитных пегматитов (а) Еремеевит; (б) Гамбергит; (в) Бехиерит; (г) Родицит; (д) Людвигит; (е) Котоит; (ё) Ссайбелиит (ашарит); (ж) Данбурит; (з) Датолит

1.1.2. Экзогенные бораты

Бура, химформула этого минерала $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, в месторождениях встречается в виде таблитчатых или короткопризматических экзогенных боратов. Крупнейшие месторождения буры – в Аргентине, КНР, Турции. (рисунки 1.2. а)

Кернит, химформула этого минерала $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, основное его содержание в крупных вулканогенноосадочных месторождениях бора. Образуется из соединения $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ диагенезом. Крупные месторождения - в США (штат Калифорния). (рисунки 1.2. б)

Улексит, химформула этого минерала $\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Основной минерал для получения буры, распространённый и перспективный экзогенный борный минерал. (рисунки 1.2. в)

Колеманит, химформула этого минерала $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, образование колеманита в основном происходит осадочным путём в озёрах или при диагенезе ранних боратов. Распространение в Турции и США, где в

большинстве вулканогенно-осадочных месторождений колеманит представлен основным рудообразующим минералом. (рисунки 1.2. г)

Иньюит, химформула этого минерала $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, кальциевый борат, представлен в месторождениях в виде мелко- и тонкозернистых масс, радиально-лучистых агрегатов, таблитчатых и короткопризматических кристаллов. (рисунки 1.2. д)

Прайсеит, химформула этого минерала $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, минералы представляют собой белые тонкозернистые агрегаты. Месторождения в основном находятся на территории Казахстана. (рисунки 1.2. е)

Борацит $\text{Mg}[\text{B}_7\text{O}_{13}]\text{Cl}$ - является каркасным полиборатом морского осадочного генезиса. Известны кубическая и ромбическая модификация борацита. Встречается в озере Индер (Казахстан). (рисунки 1.2. ё)

Гидроборацит, химформула этого минерала $\text{CaMg}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, представляет собой цепочечный триборат, встречается в продуктах выветривания месторождений морских осадочных пород. Встречается в озере Индер (Казахстан). (рисунки 1.2. ж)



Рисунок 1.2. - Экзогенные боратные минералы гранитных пегматитов (а) Бура; (б) Кернит; (в) Улексит; (г) Колеманит; (д) Иньюит; (е) Прайсеит; (ё) Борацит; (ж) Гидроборацит

1.2. Борные руды

В земной коре бор сравнительно редок (37 место среди всех элементов, меньше, чем кобальта, свинца и галлия). Добывается в виде борсодержащих минералов, которых на сегодняшний день насчитывается более 160 видов, 90% добычи приходится на четыре из них: Colemanite, kernite, borax и ulexite. Наиболее ценные минералы имеют вулканическое происхождение, залегают в засушливой местности, содержат до 40-50% оксида бора и зачастую не требуют обогащения. По данным U.S. Geological Survey за 2022 год [1, 2], безоговорочным лидером по добыче является Турция (1,7 млн. тонн очищенных боратов). Порядка 70% извлекаемых минералов составляет Colemanite. Далее следуют: Китай (300 тыс. тонн в пересчёте на оксид бора), Чили (300 тыс. тонн улексита), Перу (250 тыс. тонн руды) и Россия (80 тыс. тонн датолита). Российские датолитовые руды извлекаются в Приморском крае, содержат немногим более 20% оксида бора и нуждаются в обогащении. В конце сентября 2023 года ГОК в Приморье вернулся в государственную собственность. США активно работают над восстановлением собственной добычи, для чего уже привлекли международных партнёров (в частности, из Австралии).

Запасы борного сырья выглядят таким образом (рисунок 1.3).

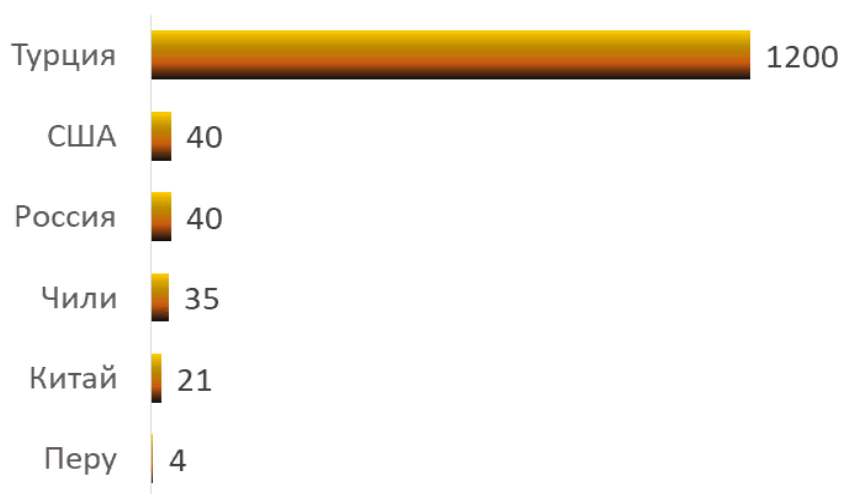


Рисунок 1.3. - Запасы борного сырья по странам (млн. тонн)

1.2.1. Борные руды Таджикистана

Крупным боратым месторождением, расположенным на территории Таджикистана, является месторождение «Ак-Архар», территориально оно находится на высоте 4400 м над ур. Моря на Памире. Бораты руды этого месторождения представлены боросиликатным типом. Основным, рудообразующим минералом здесь – это данбурит, содержание которого определяется как 20%.

К настоящему времени на месторождении выполнен весь необходимый комплекс работ:

- в районе месторождения проведены геологические съёмки масштаба 1:50000 и 1:10000, площадь объекта изучена в масштабе 1:2000;
- месторождение определено с детальностью II группы, разведано с поверхности канавами, на двух горизонтах (4780 м и 4733 м) тяжёлыми горными выработками, ниже до отметки 4800 бурением;
- определены общие масштабы объекта. Для всех выработок проведены топографо-маркшейдерские работы;
- проведены работы по глубинам и условиям залегания руды, химический и минералогический состав, внутренняя структура рудных пластов, их морфологические характеристики и другие показатели. Проведено выделение технолого-минералогических разновидностей руд и их картирование;
- разработана уникальная, не имеющая аналогов в мировой практике суспензионно-магнитно-флотационная схема, обеспечивающая в промышленных условиях получение высоких показателей обогащения. Намечены пути дальнейшего совершенствования технологического процесса;
- в промышленных условиях разработана методика переработки концентрата на целевые борсодержащие продукты – борную кислоту, перборат натрия, борат кальция, удовлетворяющие требованиям соответствующих ГОСТов и ТУ. Показана возможность также использования

руд месторождения в новых областях – производстве спецбетонов и высокомалярного кирпича, обладающего защитными свойствами;

- решены вопросы водоснабжения посёлка и предприятия. Изучены горно-геологические и горнотехнические особенности разработки.

Разведанные запасы в контуре карьера классифицированы по категориям В и С1 при их соотношении: В - 27%, С1 - 73%, что несколько выше соотношения, определяемого ГКЗ (Государственной комиссией по запасам полезных ископаемых) СССР. Запасы категории В разведаны в верхней части объекта, подлежащей первоочередной отработке. Подсчитаны запасы категории С2 и прогнозные категории Р1. Показана целесообразность в дальнейшем использования руды указанных категорий. С необходимой полнотой изучены возможные попутные ископаемые – вскрышные породы, породы с содержаниями олова. Показано отсутствие необходимости в их утилизации. Аналогичный вывод сделан и в отношении борогипса, получаемого в процессе переработки руд.

Общие балансовые запасы категорий суммарно В+С определены: руды - 80.5 млн. т, оксида бора - 7.3 млн. т. С учетом забалансовых запасов и запасов категории С2 эта цифра увеличивается соответственно до 12.4 млн. т [1-3].

Общая оценка запасов и ресурсов позволяет отнести месторождение «Ак-Архар» к категории крупных месторождений. Оно является третьей по размерам сырьевой базой бора в СНГ, способной обеспечить сырьём крупное горно-металлургическое предприятие на длительную перспективу.

Параллельно было выявлено, что на территории расположения месторождения боратовых руд «Ак-Архар» также имеется месторождение известняков, которое также было изучено и картировано. Эти известняки эффективно используются в технологиях разложения руды месторождения «Ак-Архар».

Для размещения забалансовых руд, отвалов пустой породы были подготовлены локальные участки, как и участки под расположение производственных, гражданских и жилищных объектов.

В рудообразующих породах месторождения «Ак-Архар» также выявили составляющие компоненты для стройматериалов, расположенные в теле месторождения вблизи промплощадок и жилых зданий. Выявленные компоненты являлись рудообразующими, следовательно, ценность этого месторождения для Таджикистана является очень высокой, а само месторождение в целом представляется перспективным.

Для территории месторождения проведены различные исследования, включая на сейсмоустойчивость, изучены живые организмы высокогорья (4400-4900 м над ур. моря).

Чтобы снизить или исключить негативное воздействие разработки месторождения на природную среду, проводилась деятельность по разработке мер и мероприятий по снижению негативного воздействия. Данное месторождение полностью подготовлено к переработке в промышленных масштабах [4, 5].

В месторождении «Ак-Архар» минерал данбурит количественно составляет до 20%, поэтому его принято считать данбуритовым месторождением.

Данбурит — естественный минерал, представляющий собой боросиликат кальция. Свое название он получил в честь месторождения Данбери в США, где был впервые обнаружен. Натуральный данбурит представляет собой кристаллы призматической формы, окрашенные в различные оттенки жёлтого — от светло-жёлтого до жёлто-бурого. Иногда встречаются экземпляры с розовой окраской и её вариациями. Окраска минерала обусловлена присутствием микропримесей в его составе. Прозрачные кристаллы данбурита нередко используются в ювелирном деле в качестве заменителя бриллианта.

По прочности данбурит превосходит многие изветные минералы, его можно разложить только воздействием сильных кислот.

1.3. Технологические основы переработки боросиликатных руд

1.3.1. Хлорное разложение боросиликатных руд Таджикистана

Исследованиям хлорного разложения минерального сырья посвящено множество публикаций, в частности, авторы [6-17] в процесс хлорного разложения глинозёмсодержащего сырья включили восстановители, а само хлорирование осуществили в условиях низкотемпературного режима. Проведена оптимизация характеристик хлорирования, изучена кинетика хлорирования минералов с содержаниями d-элементов при хлорировании глинозёмсодержащего сырья [12-15]. Двухстадийный метод хлорирования сиаалитов описан в работе [14].

В [18, 19] авторы перерабатывали природные боратные руды (исходные руды и их концентраты) методом низкотемпературного хлорирования, с активацией прцесса дихлоридом серы. Авторы получили таким образом трёххлористый бор, который является одним из важнейших соединений-реагентов в химической индустрии.

В монографиях и статьях [20-24] описана проблематика разложения боратных руд, где конечным соединением получают трёххлористый бор.

По мнению авторов [20-23], в процесс хлорирования боратного сырья необходимо вводить активаторы – например, кокс, а также восстановители (хлорсодержащие соединения). Такие соединения, как хлориды натрия и кльция, четырёххлористый углерод, кокс, метан, оксид углерода и другие могут использоваться в качестве восстановителей процесса хлорирования вместе с углём.

В рамках новых проектных заданий начиная с 2006 г. проблематика хлорного разложения боратосодержащих руд изучалась в Институте химии им. В. И. Никитина АН РТ [25-38].

В [25] исследования посвящены разложению данбуритовых руд низкотемпературной плазмой.

В [26-33] приведены результаты изучения способа хлорирования концентрата боратной руды месторождения «А-Архар», в котором содержание оксида бора находилось на уровне $\pm 17\%$.

В [26-30] хлорировали данбуритовый концентрат, использовали активатор-восстановитель, высокотемпературное хлорирование ($600-800^{\circ}\text{C}$), с оптимизацией параметров высокотемпературного хлорирования: $T=650-700^{\circ}\text{C}$, $\tau=120$ мин, фракции сырья = 0.1 мм, содержание восстановителя 25-30%.

Интересными для нашего исследования являются работы [26, 36], в которых авторы использовали в качестве восстановителя уголь месторождения «Зидды» для разложения боратных руд методом хлорирования. Также ими указываются результаты изучения зависимости хлорирования исходных боратных руд от таких параметров, как T (температура) и τ (время хлорирования). Авторами использовалась исходная боратная руда следующего состава, в мас%:

$\text{B}_2\text{O}_3 - 10,4$; $\text{SiO}_2 - 59,0$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 1,24$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} - 3,59$; $\text{CaO} - 19,9$ и др.

Хлорирование осуществлялось в два этапа. Двухэтапное хлорирование является перспективным процессом и его сущность состоит в следующем: в первом этапе осуществляют непосредственно хлорирование, в котором происходит удаление из процесса железосодержащих соединений. На втором этапе – в процесс вводится в определённых соотношениях уголь, который для данного процесса является восстановителем, далее гранулирование. Через объём гранулированной шихты пропускают газообразный хлор и получают трёххлористый бор (или трихлорид бора) [26-30].

Таким образом, получен трихлорид бора (BCl_3) и хлорид железа через процесс хлорирования боратного сырья при $T=500-700^{\circ}\text{C}$ и $\tau=100-120$ мин. Здесь особую ценность приобретает BCl_3 , использование которого в различных отраслях промышленности и производства в настоящее время очень многогранно. На втором этапе – хлорировании с введением в процесс

восстановителя (углей месторождения «Зидды» также извлекается ряд ценных соединений [26-36]. В работах [19-39] проведено определение основных рудообразующих минералов боратных руд Республики Таджикистан, и методами РФА и химанализа определены в составе руд следующие минералы: гидрослюда, данбурит, монтмориллонит, датолит, кальцит аксинит, кварц, пироксен (или геденбергит), гидроборацит, гранат.

Авторы также провели качественный и количественный анализ химического и минералогического состава боратных руд месторождения «Ак-Архар» и их концентратов (см. рисунки 1.4 и 1.5).

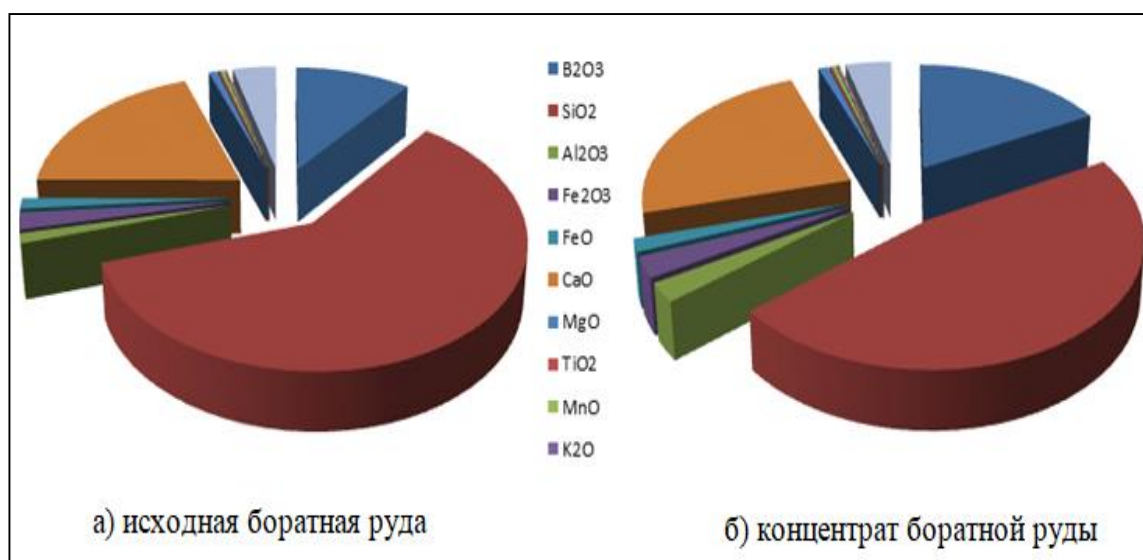


Рисунок 1.4. - Химсостав боратосодержащей руды месторождения «Ак-Архар» и его концентрата

Минеральный состав и количественное содержание оксидов в боратных рудах месторождения «Ак-Архар» были установлены с помощью химических и минералогических методов исследования (см. рисунки 1.4 и 1.5).

В пустой породе определены следующие минералы – монтмориллонит, кварц, гидрослюда, глины, а также наличие карбоната кальция.

Работы [19, 26, 29] посвящены исследованию процесса хлорирования исходных данбуритовых руд и руд, подвергшихся предварительной термообработке (обжигу). Авторы продемонстрировали, что предварительная

термообработка повышает скорость хлорирования и способствует более эффективному извлечению ценных соединений из руды.

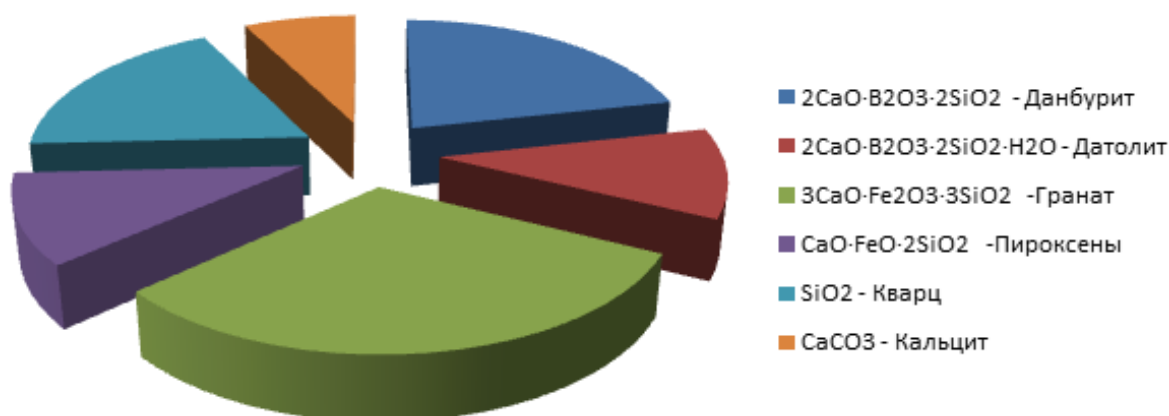
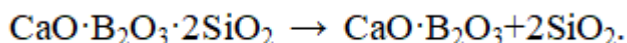


Рисунок 1.5. - Минералогический состав боратных руд месторождения «Ак-Архар»

Работы [19, 26–30] посвящены изучению процесса разложения боратных руд газообразным хлором. В них исследованы механизмы взаимодействия минералов с хлором в газовой фазе, а также проведена оптимизация параметров процесса для достижения максимального извлечения оксида бора и других борсодержащих соединений. Количество подаваемого газообразного хлора рассчитывали на основании образования хлоридов CaCl_2 , AlCl_3 , FeCl_3 и BCl_3 .

В [19, 29] по результатам разложения данбуритовой руды без предварительного термического обжига авторы сделали вывод, что из исходной руды без предварительной термообработки извлечение оксида бора низкое и составляет всего ~30%.

В [30] доказано, что при взаимодействии данбуритовой руды с газообразным хлором увеличивается реакционная способность руды, и здесь большое влияние на процесс оказывает предварительная термообработка, процесс протекает следующим образом:



В [19, 26-30] было рассмотрено влияние параметров (температура, время разложения, размер фракций сырья и содержание угля-восстановителя)

на разложение данбуритовой руды. Авторы показали, что предварительный обжиг оказывает положительное воздействие на извлечение оксида бора, которое показано максимальным (около 80% B_2O_3).

Следовательно, оптимизированные параметры хлорирования предварительно термообработанной данбуритовой руды следующие: $T_{\text{хлорирования}} = 700^\circ\text{C}$, $\tau = 120$ мин, восстановитель в составе шихте = 30 процентов. Работы [28-30] посвящены хлорированию концентрата боратной руды месторождения «Ак-Архар», в котором содержание B_2O_3 выше 17%.

В работах [19, 27] показана большая эффективность хлорирования предварительно термообработанного концентрата по сравнению с исходной боратной рудой, термообработка значительно повышает извлечение полезных соединений из концентрата. Так, максимум извлечения оксида бора, равный 80% и выше, достигается при оптимальных параметрах: $T=800^\circ\text{C}$, $\tau=60$ минут, дозирование восстановителя-угля 30%.

В работах [19, 27] сообщается об исследовании кинетических характеристик предварительно термообработанного данбуритового сырья с оптимизацией основных параметров разложения. Вычислена энергия активации процесса (16.8 кДж/моль).

В [19, 26-30] указывается о разработке технологии, направленной на разложение боратосодержащей руды с получением трихлорида бора (BCl_3) как конечного продукта.

Указанная технология включает следующие этапы: до разложения газообразным хлором необходима предварительная термообработка данбуритового сырья. Следующий этап – дробление термообработанного сырья до фракций определённого размера. Далее – хлорирование газообразным хлором с введением в процесс восстановителя, в качестве восстановителя был использован уголь.

Данная технология в виде схемы отражена на рисунке 1.6, в которой боратосодержащую руду месторождения «Ак-Архар» перерабатывали методом хлорирования, подробное описание схемы приведено в [19, 32, 35].

Доказана перспективность данной технологии, так как можно получить на каждом из стадий процесса хлорные соединения – хлориды Al, Fe, B.

Таким образом, анализ разложения боратных руд хлорированием показал перспективность выделения из них хлоридов бора (BCl_3) и хлоридов железа (FeCl_3), которые являются важными соединениями во многих отраслях промышленного комплекса.

На рисунке 1.7 приведены возможные варианты применения указанных хлоридов в различных отраслях производства и сельского хозяйства.

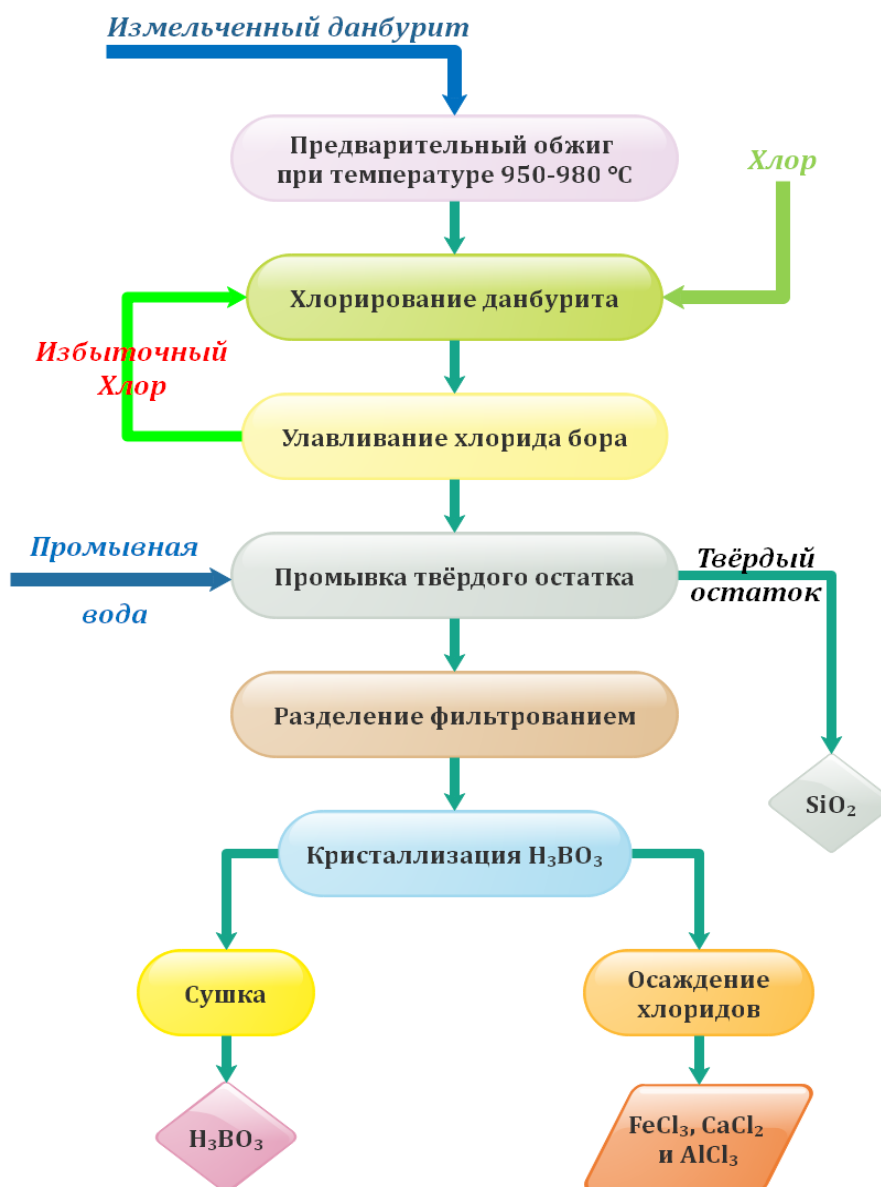


Рисунок 1.6. - Технология-схема хлорирования предварительно термически обработанной (950-980°C) боратовой руды (данбурита)

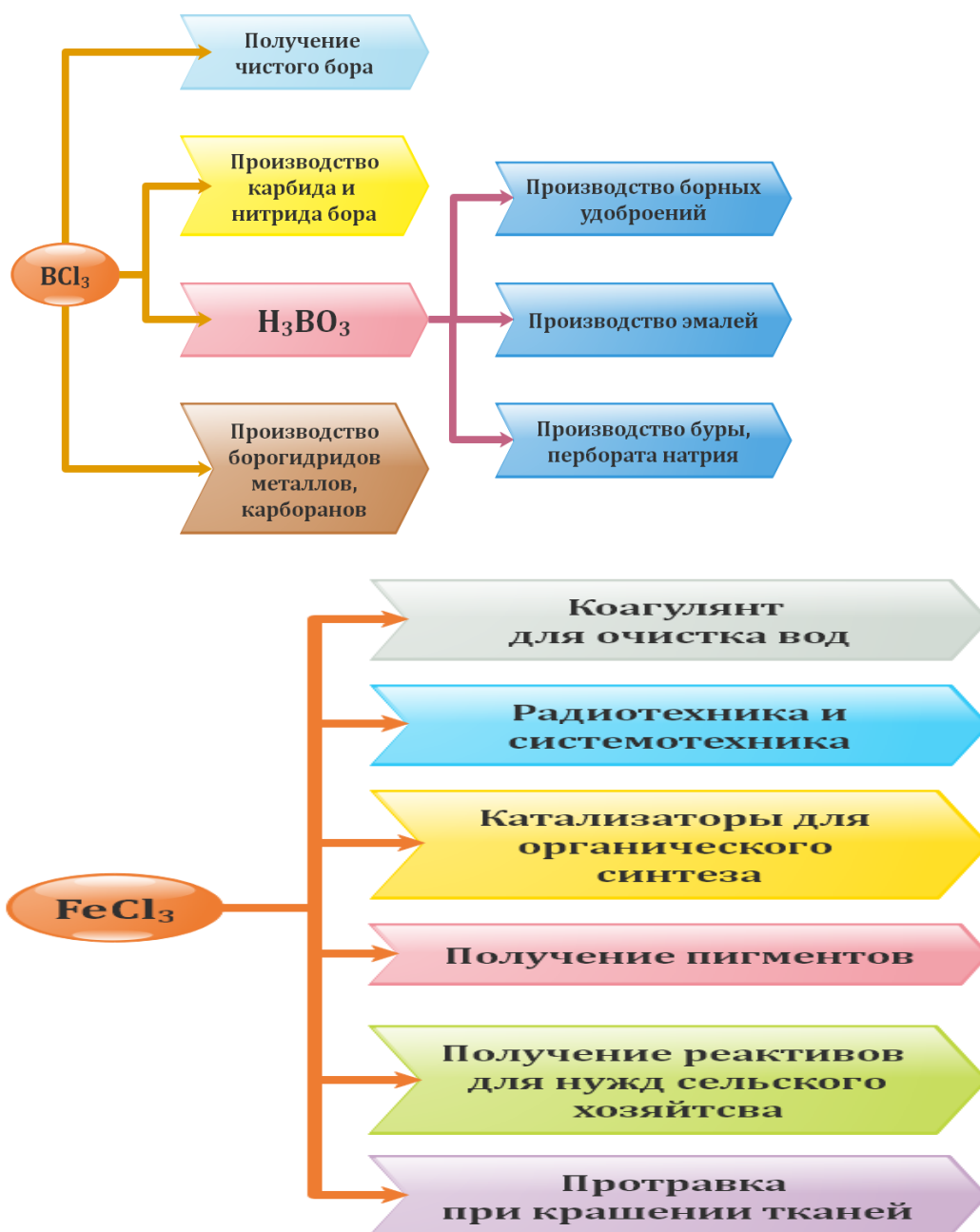


Рисунок 1.7. - Использование хлоридов бора и железа в отраслях промышленности и сельского хозяйства

1.4. Кислотное разложение боросиликатных руд

1.4.1. Солянокислотное разложение боросиликатных руд

Кислотное разложение боросиликатных руд является одним из распространённых методов переработки сырья. Преимущество кислотного разложения заключается том, что уже на первом этапе можно выделить ценные продукты и исключить из материального потока другие породы.

В [40, 42, 43, 45, 46] сообщаются результаты солянокислотной переработки боратовой руды без предварительной термообработки. Проведена оптимизация условия процесса разложения боратовой руды соляной кислотой и рекомендованы следующие технологические параметры: разложение с использованием HCl – $T=95^{\circ}\text{C}$; $\tau=60$ мин; $C_{\text{HCl}}=20\%$; размер фракций руды 0.1 мм, дозирование HCl = 100-140% стехиометрии.

Прямое солянокислотное разложение боратовой руды без предварительной активации и термообработки даёт невысокие выходы оксида бора, всего 9,3% [40, 41]. Исходя из этого, в работах [42- 46] показано увеличение извлечения оксида бора в несколько раз при солянокислотном разложении боратовой руды с предварительной термической обработкой.

Результаты солянокислотной переработки боратовой руды, предварительно подвергнутой термообработке, сообщаются в [40, 46]. Авторы также сообщают выявленные оптимальные параметры ($T=950-980^{\circ}\text{C}$, $\tau=50-60$ мин), при которых извлечение оксида бора максимальное.

В работах [40, 46] экспериментально доказано, что кислотное разложение предварительно термообожжённой боратовой руды является перспективным, так как извлечение B_2O_3 увеличивается с 28,9 % до 53,2 %, то есть почти вдвое, при повышении температуры разложения с 30 до 95 $^{\circ}\text{C}$ и увеличении времени разложения с 15 до 60 минут.

В [41, 46] авторы для кислотного разложения предварительно термически обработанной боратосодержащей руды оптимизировали параметры разложения и определили оптимальными следующие:

$\tau=50-60$ мин; температура термообработки – $950-980^{\circ}\text{C}$; продолжительность кислотного разложения – 60 мин; температура - 95°C ; концентрация соляной кислоты – 20 мас%; размер частиц руды – 0.1 мм; дозирование соляной кислоты – 140% стехиометрии.

В [48-54] проводилось солянокислотное разложение боратосодержащего концентрата, в котором концентрация B_2O_3 достигала 15-18 процентов.

В [47, 48, 54] получены достаточно высокие извлечения B_2O_3 , равные в среднем 46,8%, которые получены солянокислотным разложением исходного боратосодержащего концентрата.

В [48, 54] авторы разлагали данбурит с использованием солянокислотного разложения и провели оптимизацию параметров разложения, которые определены, как: $T=80^{\circ}C$; $\tau=60$ минут; $C_{HCl} = 19-20\%$; размер фракций данбурита 0.1-0.3 мм; дозирование HCl в пределах стехиометрии.

Для процесса солянокислотного разложения концентрата проводились исследования по оптимизации параметров разложения, и при оптимальных параметрах извлечение оксидов составило:

B_2O_3 – 87.2%; CaO – 31.7%; Al_2O_3 и Fe_2O_3 , соответственно, 63.2 и 96.4% [47, 49, 53, 54].

В [42] представлен сравнительный анализ солянокислотной переработки данбурита – исходного и предварительно термически обработанного, для этих процессов также проведена оптимизация параметров извлечения оксидов.

В [42-46] на основании экспериментальных исследований показано, что разложение боратной руды в воде и слабых кислотах почти не происходит, но указанная руда с достаточными выходами оксидов хорошо разлагается сильными минеральными кислотами при подборе их оптимальных концентраций.

В работах [41, 46] применялся солянокислотный метод для разложения боратовых руд, при этом дозировка HCl рассчитывалась исходя из теоретического содержания в руде оксидов CaO , B_2O_3 , Fe_2O_3 и Al_2O_3 с учётом образования борной кислоты (H_3BO_3) и хлоридов данных оксидов. Однако показано, что разложение основных минералов боратосодержащих руд может замедляться из-за присутствия сопутствующих минералов, что приводит к торможению протекания основных реакций и, как следствие, затрудняет и делает неполным извлечение оксида бора.

В [42-46] отмечается, что одним из основных этапов в обработке соляной кислотой боратной руды является выделение из продуктивного раствора после разложения борной кислоты, так как в растворе кроме H_3BO_3 присутствует ряд хлористых соединений – FeCl_3 , CaCl_2 , AlCl_3 . В большинстве технологических процессов продуктивные растворы являются невозвратными, так как они быстро насыщаются хлоридами (FeCl_3 , CaCl_2 , AlCl_3). При добавлении в технологический цикл новых порций руды происходит образование дополнительных количеств указанных хлоридов, которые осаждаются вместе с борной кислотой. Особенно интенсивно этот процесс протекает при охлаждении продуктивных растворов. По этой причине для аналогичных технологических процессов исключают аликвотную часть получаемого продуктивного раствора, содержащего хлориды, так как избыток раствора с хлоридами снижает образование борной кислоты, а конечный продукт — борная кислота — получается загрязнённым примесями хлоридов [42, 46].

В работах [40, 46] была разработана технология извлечения борной кислоты из боратовых руд месторождения «Ак-Архар», все этапы которой представлены на рисунке 1.6.

Как указывали авторы в работах [46, 54], соляная кислота обладает высокой реакционной активностью по отношению к боратосодержащим минералам, за исключением оксида кремния, с которым она не вступает в реакцию. Следовательно, при солянокислотном разложении боратной руды проводится селективное отделение кремнезёмистых соединений. В этом случае происходит удаление их технологического цикла посторонних примесей, руда обогащается, и извлекаются запланированные соединения — борная кислота и хлориды CaCl_2 , AlCl_3 , FeCl_3 .

Борная кислота выпадает в осадок из продуктивного раствора в процессе его кристаллизации, борную кислоту отделяют от жидкой фазы фильтрованием, высушивают. Также была поставлена задача по эффективному использованию образовавшегося продуктивного раствора —

из него были выделены хлориды железа и алюминия ($\text{AlCl}_3 + \text{FeCl}_3$) в виде их смеси с целью их применения как эффективного коагулянта для вод различной загрязнённости.

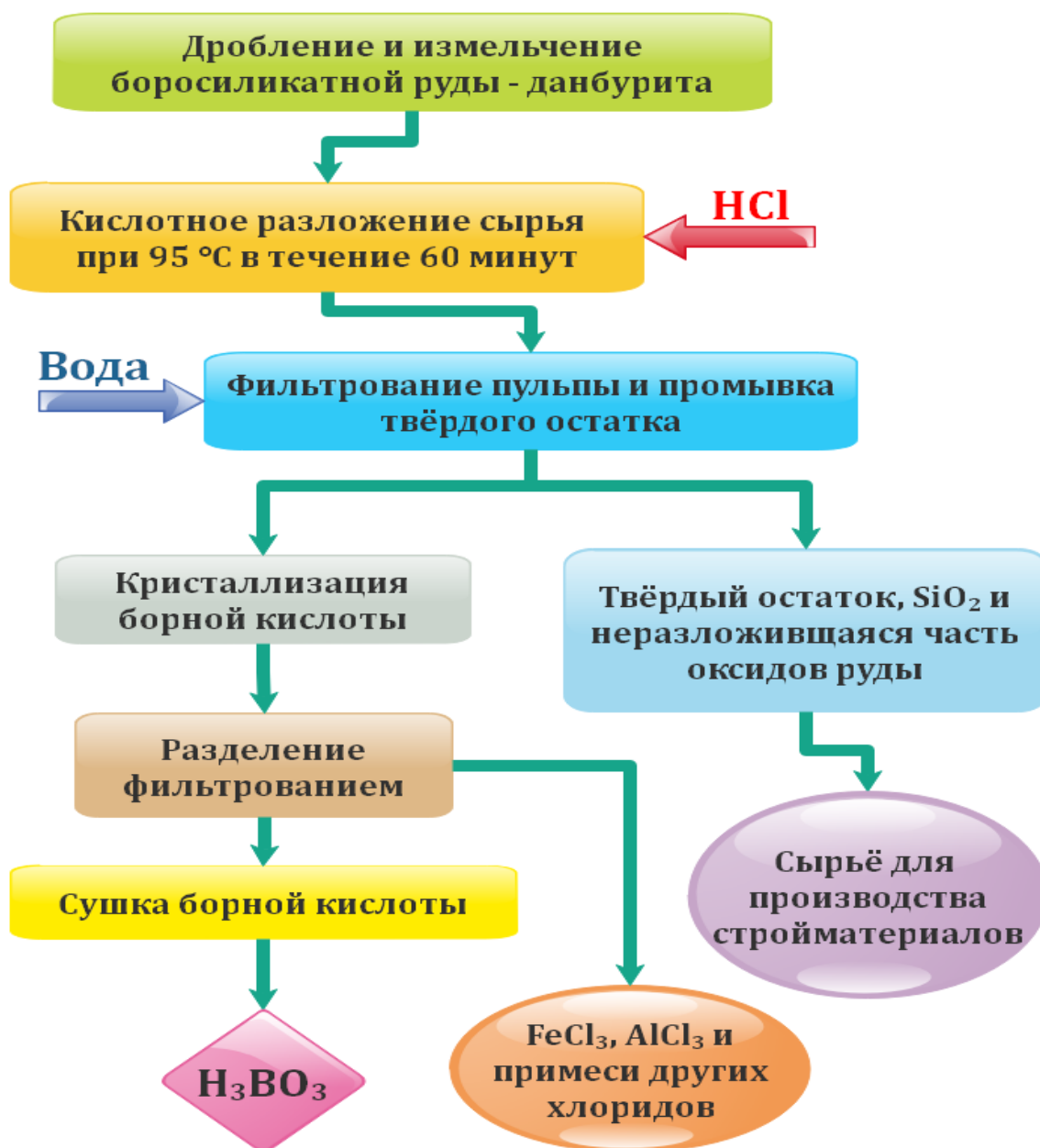


Рисунок 1.8. - Технология солянокислотной переработки боратовой руды с получением конечных продуктов – борной кислоты, H_3BO_3 , хлоридов железа и алюминия ($\text{AlCl}_3 + \text{FeCl}_3$) и сырья для стройматериалов

После фильтрования твёрдая фаза в основном представлена оксидом кремния и минералами, которые под воздействием соляной кислоты не разрушили свои структуры – это в основном кварц и другие, их направляют на получение стройматериалов [46, 54].

1.4.2. Сернокислотное разложение боросиликатных руд

Разложение боратосодержащей руды месторождения «Ак-Архар» сернокислотным способом изучалось в [43, 50-53]. В [55] сообщается, что для боратных руд этого месторождения перспективной является комплексная их переработка. При сернокислотном способе переработки боратовые руды достаточно легко и полностью разлагаются серной кислотой при соблюдении следующих технологических параметров: температура 95°C, время 90 минут, концентрация H_2SO_4 40 %, что обеспечивает максимальное извлечение оксидов из руд [43, 45]. На основе экспериментов по разложению боратовой руды сернокислотным методом в работах [43, 46] была выполнена оптимизация основных параметров процесса: температура 95°C, время 60 минут, концентрация серной кислоты 40 %.

Разложение предварительно термически обработанной боратной руды сернокислотным методом исследовали в [46], изменяя температуру процесса и концентрацию H_2SO_4 в широком диапазоне: $T=30-100^\circ C$ и $C_{H_2SO_4}=5-70\%$.

В [43, 46, 55] авторами были определены оптимальные технологические параметры для сернокислотного разложения предварительно термообожжённой боратовой руды: температура 95°C, время 60 минут, концентрация H_2SO_4 — 30%.

В [46, 56] авторы для разложения предварительно термообработанной боратной руды сернокислотным методом определили кинетику данного процесса и показали, что боратосодержащая руда достаточно быстро разлагается и извлекается оксид бора. Были построены кинетические кривые этого процесса, чтобы подтвердить вероятность процентного извлечения B_2O_3 . Кинетические кривые процесса подтвердили максимум извлечения B_2O_3 , который 42.9%, при параметрах $T=95^\circ C$ и $\tau=60$ минут, при параметрах $T=75^\circ C$ извлечение B_2O_3 несколько ниже, в пределах 38.8 процентов. Энергия активации данного разложения, вычисленная авторами, оказалась равной 10.3 кДж/моль.

В [50-54] сообщается о разложении концентрата боратной руды месторождения «Ак-Архар» сернокислотным методом с максимальными извлечениями из него оксида бора (35.1%) и оксида железа (73.65). Разложения сопутствующих минералов не было отмечено, по-видимому, в связи с их более медленным разложением.

В [50, 54] для разложения концентрата боратной руды сернокислотным методом проведена оптимизация технологических параметров: $T_{\text{разложения}} = 80-90^{\circ}\text{C}$; $\tau = 90$ мин; $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 45-50$ процентов.

В [51, 52, 54] приведены данные по сернокислотному разложению предварительно термически обработанного концентрата боратосодержащих руд. В интервале температур от 20 до 90°C степени извлечения B_2O_3 составили, соответственно, 36.3 и 84.2%, извлечения Fe_2O_3 – 42.4 и 96.9%.

Максимум извлечения оксидов (B_2O_3 и Fe_2O_3) отмечался при разложении предварительно термобработанной боратной руды сернокислотным методом при значении $\tau=90$ минут.

В [51, 52] сообщается о влиянии такого технологического параметра, как концентрация H_2SO_4 на извлечение из боратной руды оксидов (B_2O_3 и Fe_2O_3). В опытах изменяли концентрацию серной кислоты в диапазоне 10-70% и определена оптимальная концентрация H_2SO_4 (45-50%), при которой достигается максимум извлечения B_2O_3 (83.1%) и Fe_2O_3 (97.8%), то есть достигаются практически полное извлечение указанных оксидов.

В работах [44, 45, 51, 52, 54] выполнена переработка предварительно термообожжённого концентрата боратовой руды сернокислотным методом. Предложены следующие условия, при которых извлечение оксидов достигало максимума: обжиг при температуре $950-1000^{\circ}\text{C}$ в течение 60 минут; разложение серной кислотой при температуре 90°C , времени 90 минут, концентрации H_2SO_4 45 %, с дозировкой серной кислоты по стехиометрии в диапазоне 80–100 %.

В [46, 51, 52, 54] сообщается о разработке технологии – переработке боратосодержащей руды методом сернокислотной переработки и получением H_3BO_3 , как целевого конечного соединения (рисунок 1.9).

Согласно разработанной технологии (рисунок 1.9), авторы [46, 54] выполняли термообработку руды перед её обработкой серной кислотой. Термообжиг проводили при температуре 950–980°C в течение 60 минут. После термообжига боратосодержащую руду измельчали до фракций размером 0,1–0,3 мм и затем обрабатывали серной кислотой с концентрацией 40–50 %.

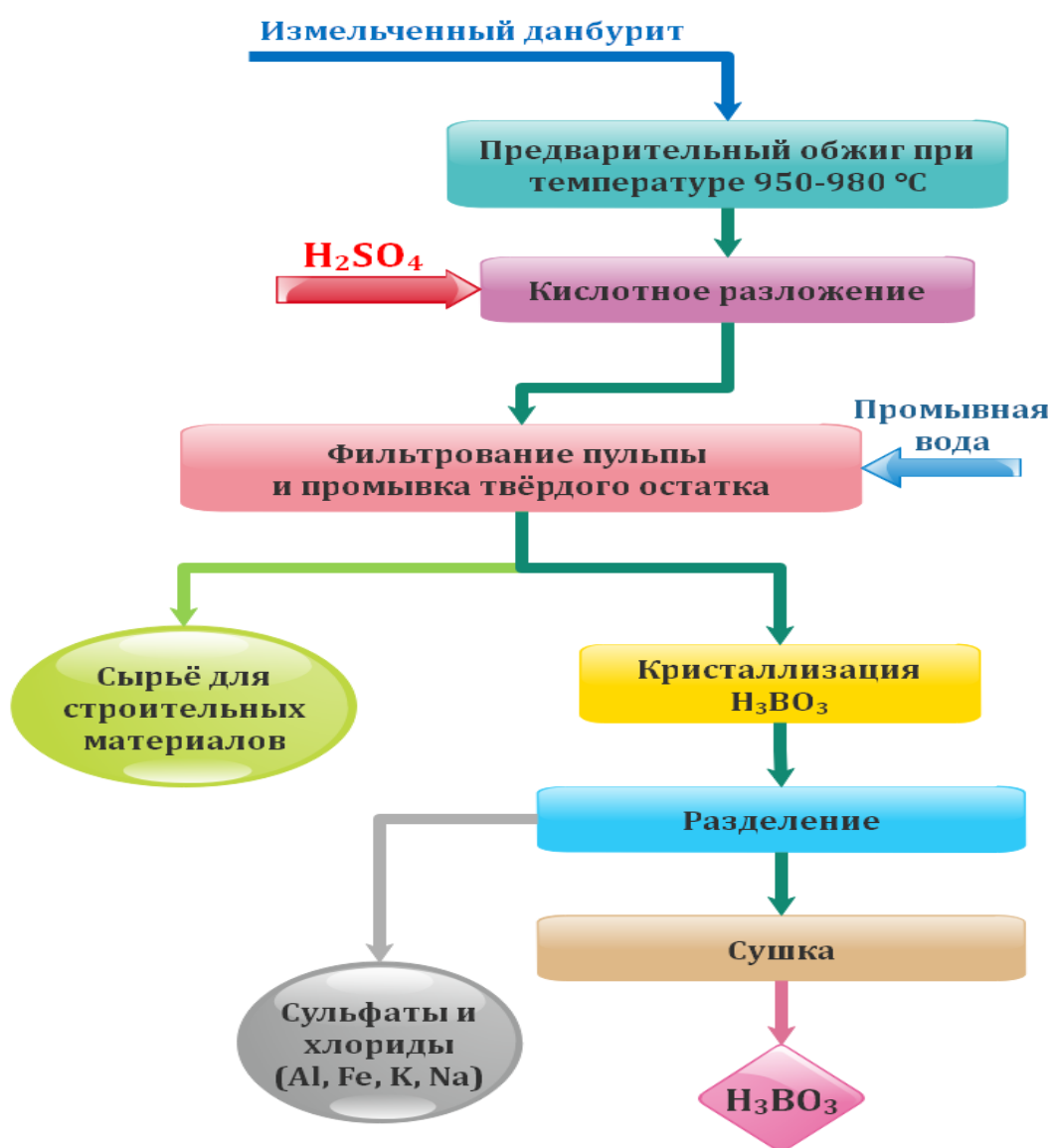


Рисунок 1.9. - Технология переработки боратосодержащей руды методом сернокислотной переработки и получением H_3BO_3

1.4.3. Азотнокислотное разложение боросиликатных руд

Азотная кислота (HNO_3) и её соли — нитраты — являются наиболее важными и широко распространёнными азотсодержащими соединениями. Однако азотная кислота редко применяется при переработке боратовых руд, так как она достаточно агрессивна, и в процессе разложения выделяется большое количество оксидов азота.

Помимо указанных недостатков, азотная кислота обладает рядом преимуществ перед другими кислотами при переработке боратосодержащих руд. Азотнокислотный способ разложения руд отличается высокой эффективностью, а конечными продуктами данного метода являются борная кислота и нитратные соединения — нитраты железа и алюминия. Эти соединения широко применяются как нитратные удобрения или добавки к другим видам удобрений в сельском хозяйстве и промышленном производстве. В сельском хозяйстве эффективным является сочетание азотные+борные удобрения.

В [57] сообщается о комплексной переработке боратовой руды с использованием метода разложения смесью $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Авторы для данного метода провели технико-экономическую оценку и показали достаточную его эффективность, так как извлечение борной кислоты в этом методе достигается 87,7 процентов.

В монографии У. Мирсаидова и Э. Д. Маматова [58] и в работах [59, 60] приведены результаты комплексной переработки борного сырья азотной кислотой.

В работах [61-66] также авторы перерабатывали боратные руды месторождения «Ак-Архар» с использованием азотнокислотного метода.

В [63, 66] сообщается об оптимизации параметров для переработки исходной боратовой руды азотнокислотным методом, и приводятся оптимизированные параметры переработки: $T=95^\circ\text{C}$, $\tau=60$ мин, $C_{\text{HNO}_3}=15\%$, размеры фракций руды 0.1-0.3 мм, также авторами сообщается о разработке технологии – переработке боратной руды азотнокислотным методом.

В [62, 66] азотнокислотное разложение осуществляли с использованием предварительно термообработанной боратовой руды. Показана зависимость извлечения оксидов из боратовой руды при увеличении температуры до $T=95^{\circ}\text{C}$, когда извлечение достигает максимума - $\text{CaO} - 72.5\%$, $\text{B}_2\text{O}_3 - 75.4\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 68.9\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 86.7\%$.

В [66, 67] изучена кинетика процесса разложения данбурита азотнокислотным способом. Для этого способа определена (E) - энергия активации разложения предварительно термообработанной данбуритовой руды с дальнейшей её переработкой азотнокислотным способом, которая оказалось равной: $E=21.2$ кДж/моль, т.е. это диффузный процесс.

В работах [65, 66] проведена оптимизация параметров азотнокислотного разложения концентрата данбуритовой руды. продолжительность процесса – 60 мин; температура- 95°C ; концентрация азотной кислоты- 10-15 мас% и размер частиц <0.1 мм.

В [65, 66] авторами было выполнено разложение боратного концентрата азотнокислотным способом и проведена оптимизация параметров процесса, которые составили: температура 95°C , продолжительность 60 минут, концентрация HNO_3 — 10–15 %, размер фракций руды менее 0,1 мм.

В [67, 68] на основании анализа работ по данному направлению сообщается о разработке технологии – переработке предварительно термообработанного концентрата боратной руды азотнокислотным методом (рисунок 1.10.).

В [66, 67] для процесса разложения предварительно термообработанного концентрата боратной руды азотнокислотным методом проведена оптимизация технологических параметров и приведены оптимизированные параметры: термообработка при $T=950-980^{\circ}\text{C}$; $\tau=60$ мин; азотнокислотное разложение при $T=95^{\circ}\text{C}$, $\tau=60$ мин; $C_{\text{HNO}_3} = 12-15\%$.

В [66] для процесса разложения предварительно термообожжённого концентрата боратной руды азотнокислотным методом была определена

кинетики, а также рассчитана энергия активации, численное значение которой составило 14,8 кДж/моль. Это свидетельствует о том, что процесс протекает в промежуточной зоне между кинетической и диффузионной областями.

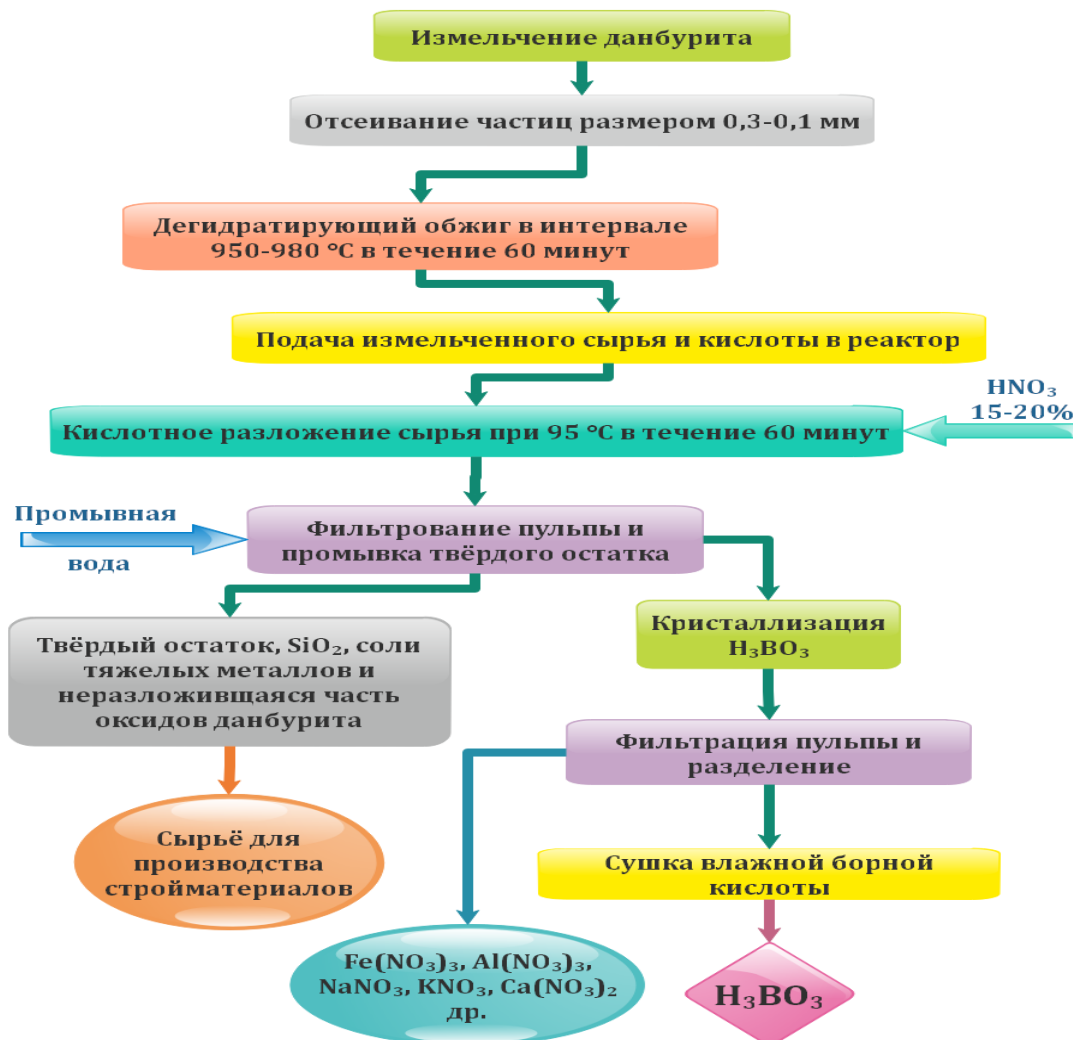


Рисунок 1.10. - Технологическая схема разложения боратной руды (исходной и предварительно термически обработанной) азотнокислотным методом

1.5. Щелочная переработка боросодержащих руд

Классический метод – щелочное разложение боратовых руд является одним из простых в технологическом исполнении и достаточно экономически выгодным, но имеются руды, которые трудно поддаются разложению щелочами. Одними из основных конечных соединений

щелочных и спекательных методов является бура и боросодержащие соединения.

В [68-70] авторы разработали научное обоснование разложения боратовой руды с получением буры. В [59, 68-70] сообщается об изучении растворимости солей в системе руда+щёлочь.

Работы [59, 71-76] рассматривают подробный анализ изучения растворимости водно-солевых систем, в которых представителями являются также бура и примесные соединения, определение растворимости таких систем позволяет провести оптимизацию технологических параметров, как температура разложения, допустимая концентрация раствора по основному веществу, по примесям, кристаллизация буры.

В литературных источниках сведений о кинетике и кинетических характеристиках взаимодействия боратных руд и щёлочью представлено мало, и они имеют разрозненный характер. Например, в УНИХИМ изучили при производственных температурах кинетику взаимодействия в водных растворах боратных минералов и щёлочи [71, 72]. В работах [73-77] изучены механизмы взаимодействия боратовых минералов в электролитических растворах в условиях вынужденной и естественной конвекции. В [78-80] сообщается о разложении данбуритовой руды щелочным методом с изучением физико-химических основ этого процесса. В [79] аналогичные работы были проведены для разложения концентрата данбуритовой руды.

В [80, 81] авторы получали из боратовых руд буру щелочным методом, который включал предварительную их термообработку, с дальнейшим взаимодействием со щёлочью и содой. Также здесь приведены результаты исследования кинетики для процесса переработки предварительно термообработанного концентрата данбуритовой руды.

Следует отметить, что при щелочном методе переработки боратных руд предварительно прокаливание руды очень важно [78-80], так как увеличивается процентное извлечение буры.

В боратосодержащих рудах присутствуют минералы, которые трудно разлагаются минеральными кислотами. В [71, 72] изучена активация руд с учётом низкой растворимости некоторых минералов, в технологию авторы включили такие технологические этапы, как спекание датолита с минеральными солями. Данный технологический процесс является многоэтапным и конечным этапом является получение борсодержащих соединений.

Для труднорастворимых минералов предлагается использовать в процессе разложения руды различные типы активаторов, которые могут эффективно разрушить внутреннюю структуру различных минералов, в качестве активаторов использованы хлориды щелочных металлов и хлориды щелочноземельных металлов.

В [78] сообщается также о переработке боратных руд щелочным методом, с изучением физико-химических основ данного процесса. В [79] сообщается о переработке концентрата данбуритовой руды с использованием растворов NaOH, где для оптимизации процесса варьировали концентрацию NaOH в широком диапазоне.

В [80-85] проведены исследования по оптимизации технологических параметров исходной и предварительно термообработанной боратовой руды щелочным методом и приведены оптимизированные параметры: $T=95^{\circ}\text{C}$; $\tau=60$ мин; $C_{\text{NaOH}}=20\%$.

В [78, 79, 83] перерабатывали концентрат боратовой руды щелочным методом с оптимизацией технологических параметров и приводятся оптимизированные параметры: $T=95^{\circ}\text{C}$; $\tau=120$ мин; $C_{\text{NaOH}}=15-20\%$. Параллельно для сравнения исследование переработку предварительно термообработанного концентрата боратовой руды щелочным методом, где извлечение боросодержащих конечных соединений было максимальным (94.6%).

В [82] изучена кинетика процесса разложения предварительно термообработанного концентрата боратной руды щелочным способом. Для

этого способа определена энергия активации (E), которая оказалась равной $E=29.3$ кДж/моль, т.е. область протекания указанного процесса - кинетическая.

В [85] сообщается о разработке технологии – переработке боратной руды щелочным методом (рисунок 1.11).

Данная технология включает несколько стадий: - термообработка ($T=950^{\circ}\text{C}$), взаимодействие термообработанной руды со щёлочью, разделение твёрдой и жидкой фаз фильтрованием, кристаллизация боросодержащих соединений, их разделение, высушивание индивидуальных соединений.

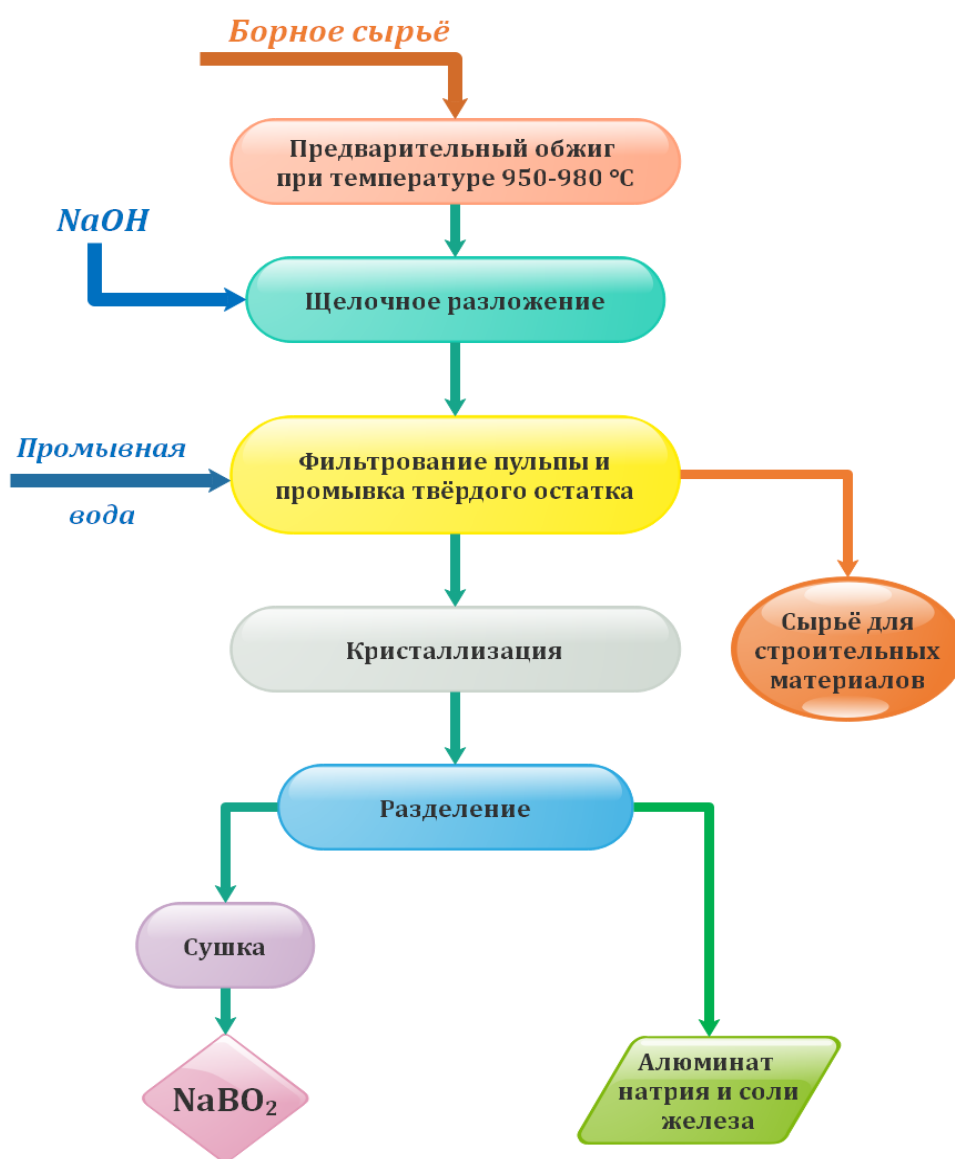


Рисунок 1.11. - Технологическая схема разложения боратной руды щелочным методом

1.6. Спекательные методы переработки борного сырья

Одним из перспективных методов разложения руд также можно назвать спекательный метод. Эффективность спекательного метода заключается в том, что в нём достаточно просто происходит оптимизация технологических параметров разложения, этот метод позволяет успешно расщеплять минералы и, соответственно, добиваться высоких извлечений ценных соединений с минимальными содержаниями в них кремнезёма. Спекательные методы достаточно широко освещены в литературных источниках, например, в [86-91] детально рассматриваются все этапы разложения боратных руд, исследована эффективность различных реагентов, а также кинетика.

В работах [89–93] представлены результаты исследования разложения боратовой руды методом спекания с использованием хлорида кальция (CaCl_2) в качестве реагента. В работе [89] активация процесса разложения осуществлялась посредством введения активатора — активированного угля. Смесь боратосодержащей руды, активированного угля и хлорида кальция подвергали термической обработке при температуре 800–850°C. Также в [89] приведены оценочные данные по спеканию боратосодержащей руды с применением натрийсодержащих реагентов.

В работе [93] представлены оценочные данные по солянокислотному разложению спёка, полученного спеканием боратосодержащей руды с CaCl_2 , а также рассмотрено влияние основных технологических параметров на данный процесс (рисунок 1.10).

В работах [93, 94] была оптимизирована технология спекания боратосодержащей руды с хлоридом натрия, а также приведены оптимальные параметры процесса.

Для кинетического обоснования извлечения оксида бора из спёка, который был получен после обработки боратосодержащей руды хлоридом натрия, были вычислены кинетические характеристики [93].

В [95-97] боратосодержащую руду разлагали спекательным способом с участием щёлочи. Основные технологические параметры оптимизированы и являлись следующими:

-для исходной руды: $T=950^{\circ}\text{C}$, $\tau=60^{\circ}\text{C}$ минут, соотношение руда/NaOH =2/1. Извлечение оксида бора при этих параметрах составило 68.1%;

-для обожжённой руды: температура спекания – $800-85^{\circ}\text{C}$, продолжительность процесса спекания – 60 минут и соотношение руда/NaOH = 1/1. Извлечение B_2O_3 составляет 79.6%.

Оптимизация технологических параметров для исходного концентрата: $T=950^{\circ}\text{C}$, $\tau=60$ минут, соотношение концентрат/NaOH =1/2. Извлечение B_2O_3 составляет 88.0% и выше. Предварительно термообработанный концентрат подвергался обработке при температуре $750-800^{\circ}\text{C}$ в течение 60 минут с соотношением концентрата к NaOH 1:1. Извлечение B_2O_3 составило 91,6 % [90]. Одновременно изучалась кинетика разложения как концентрата, так и предварительно термически обработанного концентрата боратосодержащей руды. Для этих процессов была определена энергия активации (E), численные значения которой составили 16,8 и 14,4 кДж/моль соответственно, что указывает на протекание процессов в области перехода между кинетической и диффузионной стадиями [98, 97].

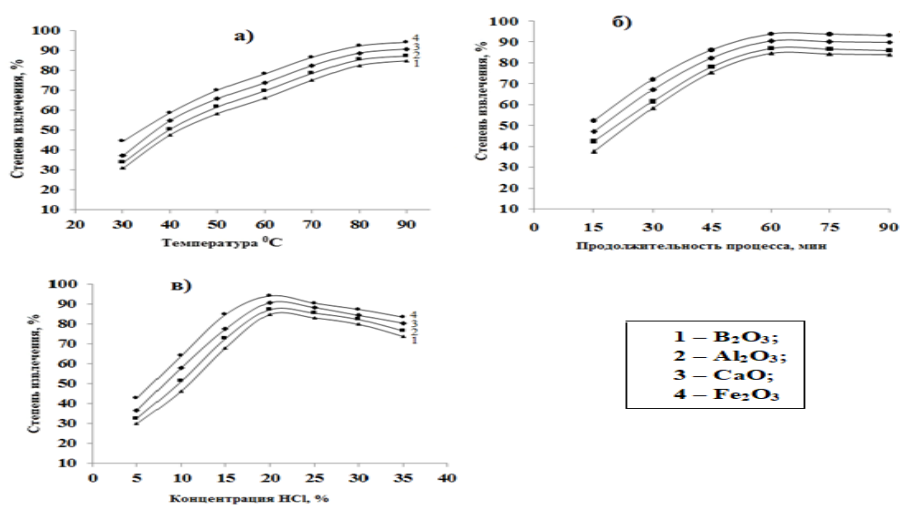


Рисунок 1.12. - Влияние технологических параметров: а) температуры, б) времени разложения, в) C_{HCl} на извлечение оксидов из спёка, полученного при обработке боратной руды хлоридом кальция [93]

В [97] рассмотрен спекательно-щелочной метод переработки боратосодержащих руд и разработана технология данного процесса, включающая следующие этапы: термообработка руды при температуре 900–950°C; взаимодействие руды с щёлочью с образованием спёков; водная обработка спёков при 80°C; разделение жидкой и твёрдой фаз; кристаллизация полученных боросодержащих соединений; выделение индивидуальных боросодержащих компонентов; сушка.

В [97] исследован спекательно-щелочной метод переработки боратосодержащих руд и разработана технология данного процесса, включающая следующие этапы: термообработка руды при температуре 900–950°C; взаимодействие руды с щёлочью с образованием спёков; водная обработка спёков при 80°C; разделение жидкой и твёрдой фаз; кристаллизация образовавшихся боросодержащих соединений; выделение индивидуальных боросодержащих компонентов; сушка.

В [103–107] изучены физико-химические и технологические основы спекания боратосодержащих руд с натрийсодержащими солями — нитратом натрия (NaNO_3), сульфатом натрия (Na_2SO_4) и карбонатом натрия (Na_2CO_3). Для спекания боратовой руды месторождения «Ак-Архар» разработаны и апробированы в лабораторных условиях технологические параметры процесса.

Для разложения как исходной, так и предварительно термообработанной руды проведены исследования по оптимизации технологических параметров их разложения спекательным методом с натрийсодержащими солями - нитратом натрия (NaNO_3) и карбонатом натрия (Na_2CO_3), с дальнейшим разложением полученных спёков HCl различных концентраций:

- спекание с нитратом натрия (NaNO_2): $T=900^\circ\text{C}$, $\tau=40$ минут, размеры фракций <0.16 мм, соотношение руда/ $\text{NaNO}_2 = 1/2$. При указанных оптимизированных технологических условиях извлечение оксидов показано

следующим: CaO - 88,4%, Al_2O_3 - 93,3%, Fe_2O_3 - 91,1%, B_2O_3 - 82,3%. Для спекания руд с Na_2CO_3 рекомендованы аналогичные условия;

Солянокислотное разложение спёка, образованного после спекания руды с NaNO_2 , проводилось при температуре 95–100°C, времени 60–90 минут, концентрации HCl 18–20 %, с дозировкой HCl , равной 110 % от стехиометрии образования хлоридов. Для спекания с карбонатом натрия (Na_2CO_3) рекомендованы аналогичные условия и технологические параметры. Подобные эксперименты проводились также для исходной руды и руды, предварительно термообработанной [99, 89, 106].

Для разложения руды проведены исследования по оптимизации технологических параметров разложения спекательным методом с использованием натрийсодержащих солей, в частности сульфата натрия (Na_2SO_4), на всех этапах технологии. В результате были выявлены следующие оптимальные технологические параметры [89–101]:

- спекание с сульфатом натрия (Na_2SO_4): $T=900-950^\circ\text{C}$, $\tau=40$ минут, размеры фракций <0.16 мм, соотношение руда/ $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 1/2$;
- обработка спёка водой: $T=90-100^\circ\text{C}$, $\tau=60$ минут, размеры фракций <0.1 мм, соотношение $T/\text{Ж} = 1/8$;
- разложение твёрдого остатка, который получен в результате водной обработки спёка, серной кислотой: $T=95-100^\circ\text{C}$, $\tau=60$ минут, соотношение $T/\text{Ж} = 1/6$, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 18-20\%$;
- разделение полученных соединений смесью органических растворителей: 400 кг – этанол, 300 кг – ацетон, $T=40^\circ\text{C}$, $\tau=20-30$ минут. При выполнении указанных технологических условий 185 кг борной кислоты (H_3BO_3) извлекается в органическую фазу [100-104].

В работах [100–104] изучена кинетика процесса спекания боратосодержащей руды с сульфатом натрия. Для данного процесса была определена энергия активации (E), численное значение которой составило 26,4 кДж/моль, что свидетельствует о протекании реакции в диффузионной области.

Параллельно энергия активации (Е) вычислялась по уравнению Аррениуса для процесса спекания концентрата борной руды с сульфатом натрия и составила 29,19 кДж/моль, что совпадает со значением, полученным графическим методом. Данное значение энергии активации также указывает на протекание процесса в диффузионной области [98–101].

В работах [98–101], на основе анализа исследований в данной области, сообщается о разработке технологии переработки боратосодержащей руды методом спекания с натрийсодержащими солями.

В работах [98–102] рекомендуется проводить спекание указанных руд с сульфатом натрия (Na_2SO_4), поскольку этот метод является более эффективным и комплексным по сравнению с использованием NaNO_2 и Na_2CO_3 . Он позволяет получать на выходе широкий ассортимент продуктов: борную кислоту, коагулянты (железо-алюминиевые соединения), сырьё для стекольной промышленности (сульфаты натрия и калия), строительные материалы (сульфаты кальция и магния), а также железосодержащие соединения, свободные от примесей кремнезёма.

1.7. Экстракционные методы выделения борных продуктов

Как известно экстракция - это извлечение реагентов и веществ из растворов или сухой смеси с помощью растворителя (экстрагента). Обычно экстракция бывает многократной, чтобы полностью извлечь полезные реагенты.

Простейшим способом экстракции является однократное извлечение борных реагентов из раствора борного сырья, является эффективным способом удовлетворения растущего спроса к борным продуктам.

В Советском Союзе были разработаны иониты для селективного извлечения бора из рассолов [108]. Экстракционные методы извлечения бора были развиты в Казахстане для получения борных продуктов из вод озера Индер [109]. Извлечение бора из сточных вод на сорбенты было обсуждено на Всесоюзном совещании в г. Рига в 1981 г. [110-112].

Сорбция бора из разбавленных растворов гидратированным диоксидом циркония обсуждена в работе [108]. Продуктивными сорбентами для соединений бора являются оксиды ряда металлов, смешанные оксиды и алюмосиликаты. Например, в работе [114] приведены результаты сорбции бора из растворов гидроксидами двухвалентных металлов. Экстракция бора различными реагентами широко исследовалась в Институте химии АН Туркменской ССР на примере рассола озера Кара-Богаз-Гол, где солёность достигала 310 мл/л [115].

В [116] изучена сорбция ионов бора из водно-ацетоновых растворов анионитом АВ-17 и гидроксидом железа. Особым интересом представляет состояние бора в водных растворах, которые изучены методом ИК-спектроскопии [116-118].

Анионит АВ-17 является эффективным адсорбентом для бора. В связи с этим в ряде работ [119–122] исследованы закономерности адсорбции борной кислоты анионитом АВ-17, механизмы взаимодействия H_3BO_3 с анионитом, а также зависимость сорбции от температуры.

В работе [123] исследовали сорбцию бора из солевых растворов в динамическом режиме сорбентом – анионитом гидроксидом циркония. Химизм сорбции бора сорбентом анионитом гидроксидом циркония изучен в работе [124]. Как видно из литературы, оксид циркония является эффективным сорбентом. В [125] изучено соосаждение бора из морской воды с гидроксидом циркония. Экстракция бора из хлормagneйевых растворов спиртами изучена в [126].

Азарова Е.И. и др. [127] исследовали сорбцию ионов бора анионитом СБ-1 из природных рассолов в статических условиях. Сорбция борной кислоты из водных растворов приведена в работе [128]. Петров Б.А. и др. изучали новые селективные ионообменные материалы к бору [129]. Сорбция бора гидроксилсодержащими реагентами изучена в [130]. В [131] изучена сорбция борной кислоты поливиниленгликолем.

Как следует из краткого литературного обзора по экстракции бора различными сорбентами, для борсодержащих рассолов и борного сырья имеется обширный класс неорганических и органических сорбентов.

Особое место занимает анионит АВ-17 – это высокомолекулярное полезное вещество, многофункциональная ионообменная смола, обладающая макропористой структуры. Анионит АВ-17 является эффективным сорбентом для борных продуктов, имеет большую объёмную ёмкость, способен работать при различных рН и имеет долгий срок службы. АВ-17 легко может реагировать с широким классом соединений, поэтому многие исследователи используют именно этот сорбент. Наряду с АВ-17, широко используются различные органические абсорбенты.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА, ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД ТАДЖИКИСТАНА

2.1. Методика эксперимента и техника работы с боросодержащими рудами

Экспериментальные методы, которые применяются в практике переработки боратосодержащих руд, могут включать несколько этапов, основными среди них можно выделить следующие:

- создание и осуществление на лабораторном уровне инновационных методов, их комплектирование для целей определения химсоставов руд и их минералогических составляющих;
- создание инновационных методик для анализа минералов боратосодержащих руд, включая физико-химический анализ;
- технологические оценки переработки боратосодержащих руд при использовании различных способов переработки (экстракционных, спекательных, кислотных), позволяющие предварительно перед началом технологических процессов оценить их эффективность.

В процессе планирования нашего исследования была подготовлена соответствующая аппаратура и необходимые материалы: смонтирована установка для разложения боратовых руд, включающая реактор (в котором непосредственно осуществлялось разложение), делительные воронки, на которых разделяли фазы (органическую от водной) и др.

Необходимо было учитывать свойства боратовых руд по отношению к кислороду воздуха и влажности воздуха, в результате чего эксперименты по разложению руд осуществлялись в стандартных условиях химической лаборатории. Сборку аппаратуры, загрузку реакторов рудой и реагентами, и все другие стадии разложения руды осуществляли на основании методических рекомендаций, разработанных в Институте химии им. В. И.

Никитина НАН Таджикистана, лаборатории комплексной переработки минерального сырья и отходов.

Химический анализ

Методы химического анализа, используемые в настоящем диссертационном исследовании, были следующими: аргентометрия, спектрометрия, фотометрия, пламенная спектрофотометрия, комплексонометрия (трилонометрия).

Методика определения бора с использованием маннита

Одним из основных свойств борной кислоты является ее способность взаимодействовать с многоатомными спиртами (маннит, глицерин, дульцит, инвертный сахар, сорбит), образуя более сильные комплексных кислоты, чем сама борная кислота. Так, например, константы диссоциации глицериноборной и маннитоборной кислот равны, соответственно, $3 \cdot 10^{-7}$ и $6 \cdot 10^{-6}$. В аналитической практике широко используется способность борной кислоты взаимодействовать с многоатомными спиртами и образовывать более сильные комплексные кислоты, которые титруются растворами едкого калия или натрия, возможно для титрования использовать подходящие индикаторы (фенолфталеин, бромфеноловый синий) [182,183].

Одним из интересных свойств борной кислоты является появление интенсивной фосфоресценции и флуоресценции в присутствии малых количеств органических веществ, которые вводятся при кристаллизации борной кислоты. Для получения наибольшего эффекта наиболее подходят гетероциклические и ароматические соединения (уранин, ангидрид фталевой кислоты, терефталевая кислота, ангидрид нафтойной кислоты, фенантрен) [184,185].

Комплексометрический метод определения железа

Трилон Б образует с трехвалентным железом устойчивое при $pH = 1-3$ внутрикомплексное соединение, что дает возможность титровать железо без его предварительного восстановления. О конце реакции судят по

исчезновению окраски роданидного или сульфосалицилатного комплекса железа [186].

В слабокислой среде определению железа не мешают ионы кальция, магния, марганца, алюминия, а также кремневая кислота.

Ионы двувалентного железа не титруются трилоном, поэтому железо в анализируемом растворе должно быть предварительно окислено.

Ход анализа. Навеску руды 0.1-0.3 г разлагают соляной кислотой или спеканием с содой. Если руда содержит закисное железо, то при разложении кислотами оно должно быть полностью окислено.

Полученный солянокислый раствор трехвалентного железа нейтрализуют аммиаком до начала выпадения осадка гидроокисей; при этом изменяется окраска раствора. Для растворения осадка к раствору добавляют 1-2 капли конц. HCl , разбавляют водой до 100 мл, прибавляют 3 капли 20% раствора сульфосалициловой кислоты и титруют 0.1 н. раствором трилона Б до перехода краснофиолетовой окраски в лимонно-желтую.

Вместо сульфосалициловой кислоты можно применять в качестве индикатора роданид аммония. В этом случае к испытуемому раствору прибавляют 5 мл 40% раствора NH_4SCN и титруют 0.05% раствором трилона Б до перехода кроваво-красного окрашивания в желтое.

Титр 0. 1 н. раствора трилона Б следует проверить по стандартному образцу железной руды.

Меркурометрический метод определения железа

Трехвалентное железо переводится в комплексное родановое соединение, которое затем восстанавливается нитратом закисной ртути. Концом титрования является исчезновение красной окраски раствора [187].

Титрование можно проводить в сернокислых растворах при концентрации кислоты от 0,01 до 2,2 н. Допустимо присутствие азотной кислоты, не содержащей окислов азота; в этом случае необходимо титровать быстро во избежание окисления закисного железа.

Концентрация соляной кислоты не должна превышать 0,1 н.; при

более высоком ее содержании получают преувеличенные результаты из-за образования осадка каломели. Небольшие количества хлорной и плавиковой кислот не мешают определению железа.

Количество меди в анализируемом растворе не должно превышать 1 мг, количество ванадия – 0.5 мг. Если кислотность раствора превышает 0.2 н., определение железа возможно при содержании ванадия до 2 мг. Для успешного выполнения определения железа необходим большой избыток роданида аммония (отношение количества роданида к железу не ниже 14: 1).

Метод этот можно применять при содержании в анализируемом растворе от 5 до 200 мг Fe.

Ход анализа. Навеску руды 0.2 – 0.3 г разлагают соляной кислотой; если руда содержит закисное железо, под конец добавляют немного азотной кислоты. Раствор переводят в сернокислый добавлением 10 мл H_2SO_4 (1:1) и выпариванием до появления ее паров.

Можно разложить навеску руды сплавлением или спеканием и растворить сплав в разбавленной серной кислоте. Полученный раствор разбавляют водой до 150 - 200 мл; прибавляют 5 - 25 мл 25% раствора NH_4SCN (из расчета 5 мл на 0.1 г Fe_2O_3), охлаждают до комнатной температуры и сейчас же титруют 0.1 н. раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ до исчезновения красного окрашивания.

Если руда содержит более 0.4 - 0.5 % Си, железо предварительно выделяют осаждением аммиаком.

Сульфосалициловый метод определения железа

Ионы трехвалентного железа образуют с сульфосалициловой кислотой окрашенные комплексы, состав и окраска которых зависят от pH раствора. В кислых растворах ($\text{pH} = 1.8 - 2.5$) образуется моносалицилат $\text{Fe}[\text{Sal}]^+$, обладающий буровато-розовой окраской.

В растворах, близких к нейтральным ($\text{pH} = 4 - 8$), образуется бурый дисалицилат $[\text{Fe}(\text{Sal})_2]^{+}$, а в слабощелочных — трисалицилат $[\text{Fe}(\text{Sal})_3]^{+}$ желтого цвета

Определению в щелочной среде не мешает присутствие хлоридов, нитратов, сульфатов, фосфатов, фтора и большей части катионов, образующих бесцветные растворимые комплексы с сульфосалициловой кислотой. Определению мешает медь, дающая окрашенные комплексы. Для предотвращения окисления церия и марганца, если они присутствуют в исследуемом растворе, рекомендуется прибавлять к кислому раствору немного солянокислого гидроксиламина.

Ход анализа. Кислый раствор или аликвотную часть его помещают в мерную колбу, прибавляют 10 - 20 мл 25% раствора сульфосалициловой кислоты и нейтрализуют раствор аммиаком до образования неизменяющейся желтой окраски; далее разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают.

Колориметрирование производят любым методом стандартных серий, сравнения, с помощью фотометра или фотоколориметра. В последних двух случаях применяют светофильтры с областью пропускания 450 - 500 мμ.

Определения оксида алюминия

Раствор, полученный после титрования ионов железа комплекснометрическим методом и содержащий ионы алюминия, помещают в коническую титровальную колбу и приливают 10 мл комплексон III. Нагревают почти до кипения, доливают 10 мл ацетатно-буферного раствора, 5-8 капель индикатора- сульфосалицилата натрия, охлаждают до комнатной температуры и начинают титровать раствором соли трехвалентного железа (например, железными квасцами) до перехода светло-желтой окраски в золотсто-оранжевую.

Расчет процентное содержание оксида алюминия производится по формулу:

$$\omega \% (\text{Al}_2\text{O}_3) = ((10-V) \cdot T \cdot 100 \cdot 100 \cdot 5) / (a (100-W))$$

Где V-объем раствора динатриевой соли этилендиаминотетрауксусной кислоты (комплексон III), мл; T – титр раствора комплексона III по Al_2O_3 , г/мл; а- взятая навеска, г; W – гигроскопическая влага, %. [188].

Фотометрический метод определения алюминия

Ионы алюминия не обладают хромофорными свойствами, поэтому для фотометрического определения элемента применяются только окрашенные комплексные соединения со многими органическими реагентами. На основе этих реакций разработано множество методик определения алюминия в различных материалах [189].

2.2. Дифференциально-термический анализ боросодержащих руд

В данном разделе изучены фазовые превращения минералов состава руды путём переработки боросиликатного сырья Ак-Архаского месторождения с хлоридами натрия и кальция, как хлорирующими агентами, дериватографическим методом (метод ДТА).

Для исследования были выбраны образцы борного сырья (состав исходной руды и её концентрата приведены в главе 1 на рисунках 1.4 и 1.5. В качестве хлорсодержащих реагентов были использованы NaCl и CaCl₂ марки «ХЧ».

Термические исследования выполнены на дериватографе Labsys Evo-1600 фирмы Setaram, имеющим широкие исследовательские возможности, позволяющими определять тепловую природу, эндо- или экзотермический характер протекания химических реакций, температурные интервалы превращений.

Для образца боратовой руды была снята дериватограмма при определённой массе образца и скорости его нагрева до 1000°C (рисунок 2.1). Согласно термограмме, до температуры 500-550°C боросиликатное сырьё не претерпевает никаких изменений. Выше этих температур на кривых ДТА наблюдаются четыре эндозффекта при 570, 600, 680 и 770°C.

Эндотермические эфффекты на участке температур 570-680°C свидетельствуют о значительных потерях массы образцов, что инициируется удалением молекул кристаллизационной и конституционной воды из минералов руды. Эндотермический эфффект на участке температур 750-813°C

характеризует разложение минералов кальцита, датолита, данбурита, и геденбергита с образованием дибората кальция, силиката кальция, кварца и андратита.

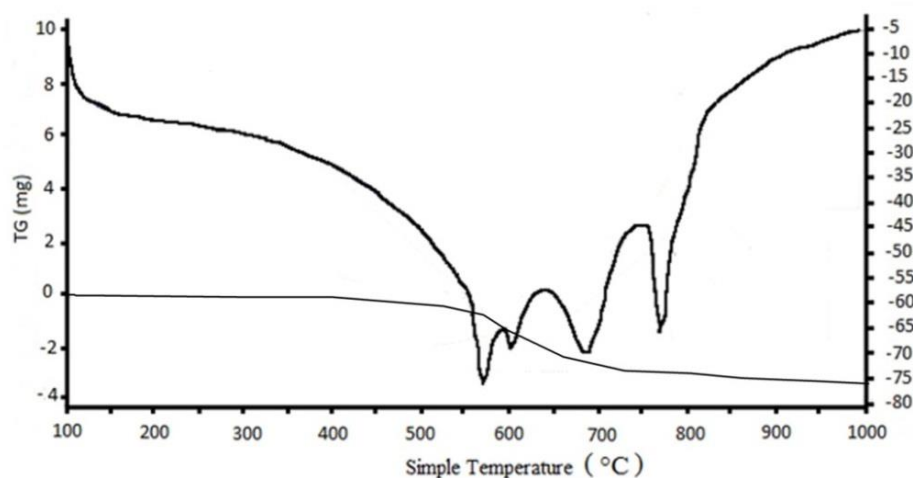


Рисунок 2.1. - Дериватограмма образца боратовой руды с проявлением тепловых эффектов (повышение температуры образца до 1000°C, масса образца 71 мг, $\tau=60$ минут, скорость нагрева = 15°C/минуту)

На дериватограмме шихты, состоящей из борного сырья и NaCl, имеется 3 эндоэффекта при температурах 680, 740 и 813°C (рисунок 2.2).

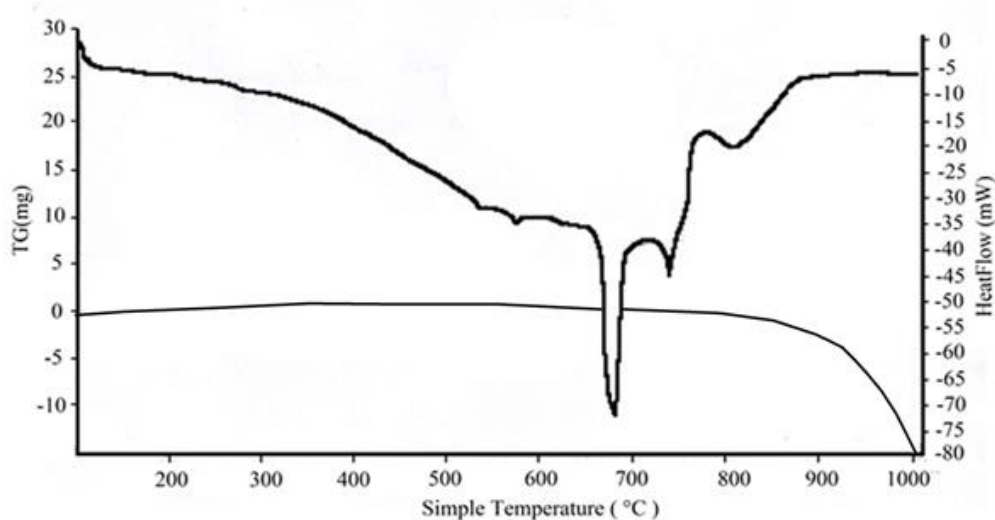
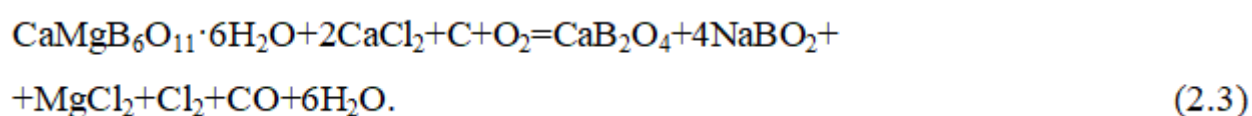
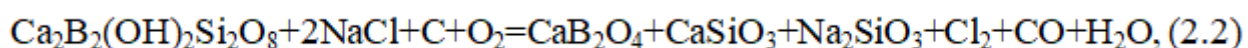
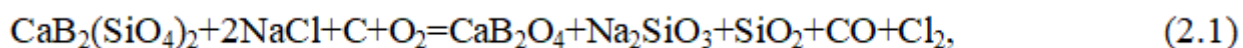


Рисунок 2.2. - Дериватограмма смеси боратовой руды и NaCl с тепловыми эффектами (повышение температуры образца до 1000°C, масса образца 63 мг, $\tau=180$ минут, скорость нагрева = 5°C/минуту)

Эндоэффекты при температурах 680 и 740°C с незначительной потерей массы образца, очевидно, связаны с удалением химически связанной воды и превращением α -модификации кварца в β -форму. Проявляющийся эндоэффект при температуре 813°C с уменьшением массы образца может быть связан с разложением минералов состава руды и образованием дибората кальция, силиката кальция, силиката натрия, метабората натрия и выделением газов CO и Cl₂, согласно ниже приведённым реакциям:



На дериватограмме, снятой для боратосодержащей руды при её разложении хлоридом кальция, видно проявление пяти эндотермических эффектов, которые проявились на участках температур 520-610-630-670-750°C (рисунок 2.3).

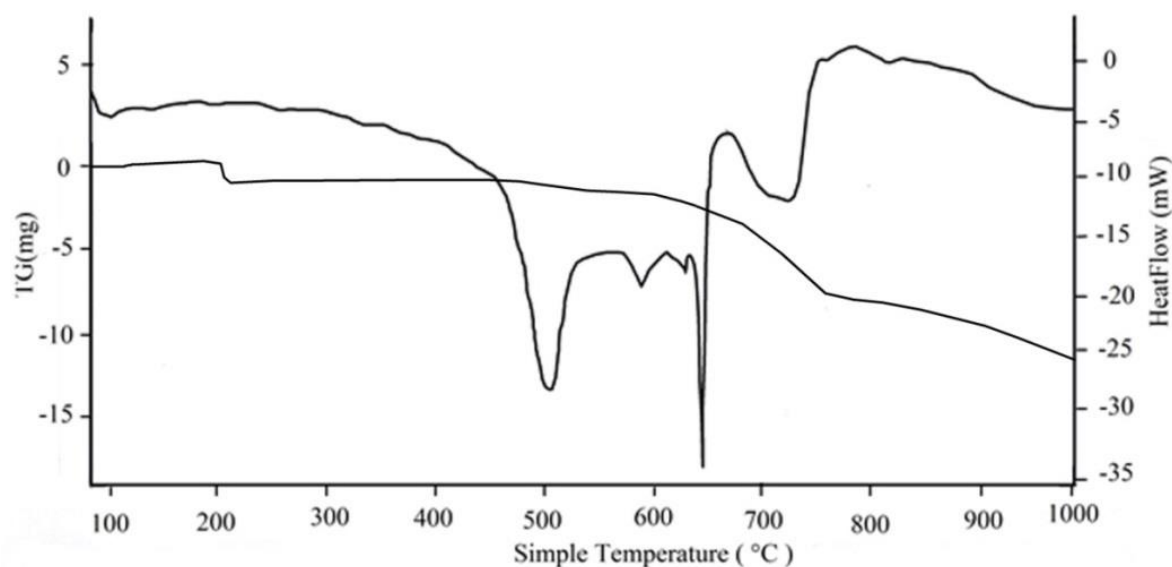
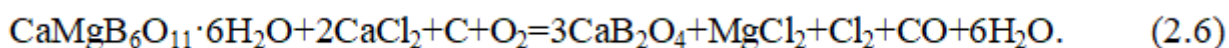
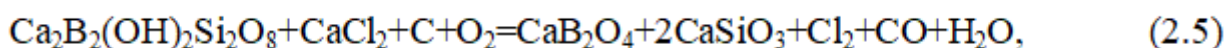
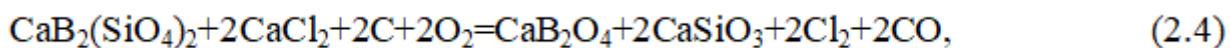


Рисунок 2.3. - Дериватограмма смеси боратовой руды и CaCl₂ с тепловыми эффектами (повышение температуры образца до 1000°C, масса образца 45 мг, $\tau=180$ минут, скорость нагрева = 5°C/минуту)

Из термограммы (рисунок 2.3) видно, что в случае эндоэффекта, который происходит в диапазоне температур от 469 до 630°C изменение массы образца незначительно, следовательно это связано с превращением кварца в более активную форму – аморфную и удалением воды и гидроксильных групп состава минералов борного сырья. На линии TG уменьшение массы образца отмечается при диапазоне температур 630-800°C, что связано с выделением газов CO и Cl₂ в ходе реакций. При температуре 750°C и участии хлорида кальция осуществляется разложение минералов боратовой руды и образуются соединения силикат и диборат кальция по химреакциям:



2.3. Рентгенофазовый анализ боросодержащих руд

Образцы боратной руды исследовали методом РФАс привлечением современного дифрактометра дифрактометра «XRDynamic-500», который является автоматическим многоцелевым порошковым рентгеновским дифрактометром (рисунок 2.4).

Дифрактометр «XRDynamic-500» - это уникальный комплекс на базе TrueBeam, с высокоэффективным источником рентгеновского излучения «Primux-3000», герметичной трубкой «Anton Paar», вакуумированной оптической системой, широким радиусом гониометра, в дифрактометре предусмотрены опции: автоматическая настройка оборудования, автоматическое переключение конфигурации оптики и геометрии пучка, и автоматическая настройка образца, единая система получения данных.

Вакуумная оптика в стандартной комплектации «XRDynamic-500 имеет широкий радиус угломера 360 или 400 мм, может сочетать малые размеры

пикселя детектора. Комплекс «XRDynamic-500» имеет следующие технические показатели:

тах угловой скорости $15^\circ/\text{сек.}$,

тах углового разрешения 0.021° (FWHM первого пика LaB_6),

тах используемого углового диапазона $(-95^\circ)-(162.5^\circ) 2\Theta$.

Луч представлен тремя геометриями, которые переключаются автоматически, что позволяет выполнять последовательно совершенного различные виды измерений на различных (или одних и тех же) образцах, не требует при этом ввода данных оператора или замены деталей.

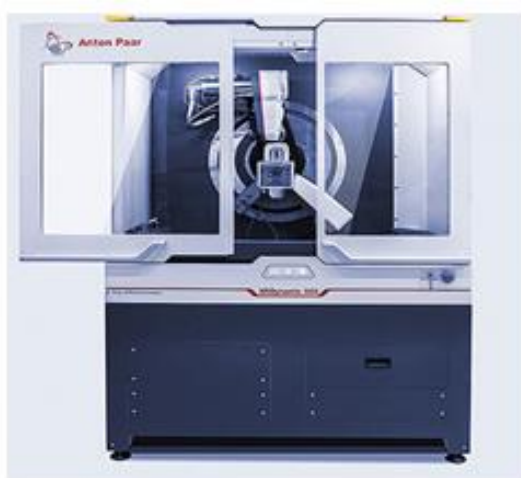


Рисунок 2.4. - Комплекс «XRDynamic-500» - дифрактометр автоматизированный многоцелевой порошковый рентгеновский

Комплексом «XRDynamic-500» были проведены рентгенофазовые исследования исходной боратовой руды месторождения «Ак-Архар» (рисунок 2.5), которые показали наличие следующих основных рудообразующих минералов:

гранат, гидробораксит, кальцит, датолит, пироксены, данбурит, кварц, гидрослюда (или геденбергит) и др.

Рентгенографические исследования также провели с исходной рудой, которая предварительно подвергалась термической обработке при температуре $900-950^\circ\text{C}$, и её рентгенограмма приведена на рисунке 2.6.

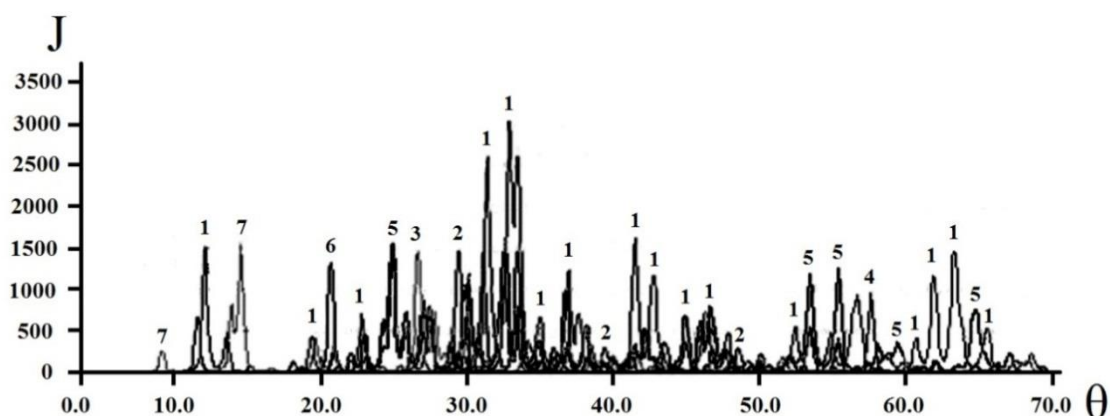


Рисунок 2.5 . - Рентгенограмма исходной боратовой руды Ак-Архарского месторождения 1-данбурит, 2-кальцит, 3-кварц, 4-Геденбергит, 5-датолит, 6-гипс, 7-геденбергит

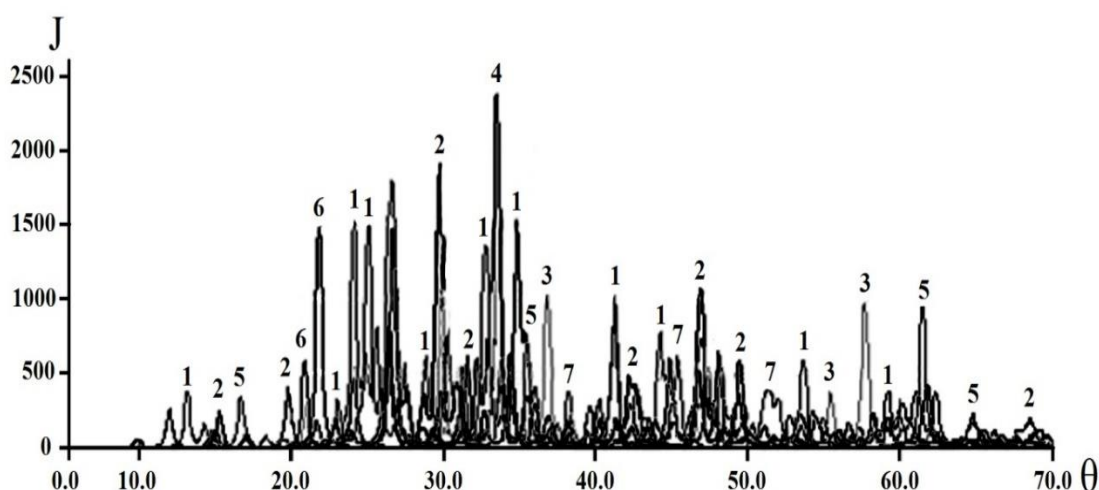
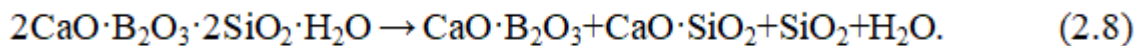
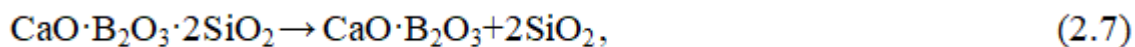


Рисунок 2.6. - Рентгенограмма исходной боросиликатной руды Ак-Архарского месторождения после предварительного обжига. 1-диборткальция, 2-борат кальций, 3-андрадит, 4-феррит кальций, 5-силлиманит, 6-кварц. 7-данбурит

При сравнении рентгенограмм рисунков 2.5 и 2.6 можно увидеть изменения как размеров пиков, так и их количества, то есть после предварительной термообработки руда претерпевает значительные изменения. Высокотемпературная обработка руды вызывает обезвоживание минералов, которые находятся в её составе, а также минералы претерпевают

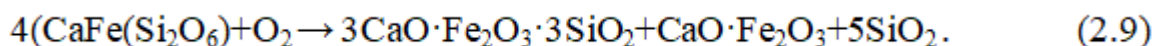
частично разрушение каркасных структур. Разложение минералов датолита и данбурита происходит с образованием кварца, силиката и дибората кальция, их разложение можно сформулировать следующими уравнениями:



Как видно из химреакций (2.7) и (2.8), кальцит при диссоциации боратосодержащей руды переходит в оксид кальция (CaO). На рисунке 2.6 также проявляются пики, которые относятся к дикальциевому борату. Можно сделать заключение, что происходит образование оксида кальция, который в свою очередь взаимодействует с оксидом кремния и диборатом кальция (образованными после терморазложения данбурит и датолита), в результате чего мы видим образование дикальциевого бората и силиката кальция.

Минерал гранат - на обоих рисунках (2.5 и 2.6) его пики одинаковые, то есть его как количественное, так и структурное состояние не изменяется, он не разлагается при высокотемпературной обработке.

Минерал геденбергит под воздействием кислорода воздуха окисляется с превращением в изоморфный минерал андрадит, его превращение происходит по реакции:

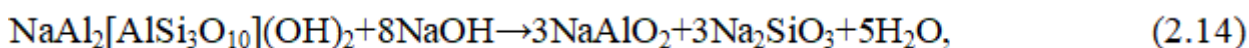
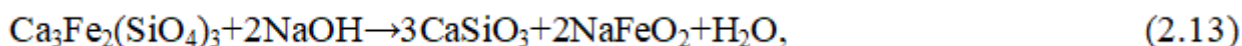
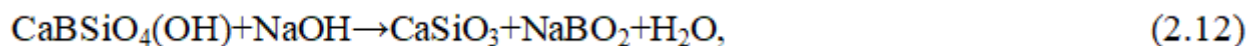
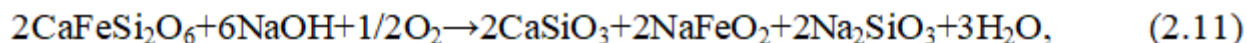
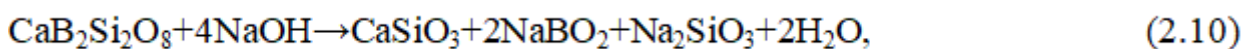


При высокотемпературной обработке минерал кварц претерпевает структурные изменения, переходя в более активную форму, и взаимодействует с оксидом кальция.

2.4. Термодинамические характеристики разложения боратных руд путём активации с NaOH и CaCl₂

В работах [97, 95] авторы спекали боратосодержащую руду со щёлочью и провели для этого процесса термодинамический анализ.

Показано, что разложение минералов боратосодержащей руды при её взаимодействии со щёлочью в процессе спекания происходит согласно следующим уравнениям:



Для всех компонентов, согласно данным [132] приводятся термодинамические характеристики (таблица 2.1).

Термодинамические характеристики экспериментально вычислялись по уравнениям, приведённым ниже:

$$\Delta H_P^0 = \sum \Delta_f H^0_{\text{конечный продукт}} - \sum \Delta_f H^0_{\text{исходное вещество}},$$

$$\Delta S_P^0 = \sum \Delta_f S^0_{\text{конечный продукт}} - \sum \Delta_f S^0_{\text{исходное вещество}},$$

$$\Delta G_P^0 = \Delta H_P^0 - T\Delta S_P^0.$$

Результаты расчёта термодинамических характеристик предполагаемых реакций (2.10)-(2.15) в исследуемых системах приведены в таблице 2.2.

Из таблицы 2.2 можно констатировать, что энергии Гиббса всех рассматриваемых реакций (2.10)-(2.15) указывают на возможность самопроизвольного протекания следующих реакции (2.10), (2.11) и (2.12) в стандартных условиях, а реакции (2.13) и (2.15) термодинамически невозможны, так как значения энергии Гиббса в данных случаях положительные. Реакции (2.10) и (2.14) протекают под контролем энтальпийного и энтропийного факторов.

Таблица 2.1. - Термодинамические характеристики соединений

№	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/моль·град	Вещество
1	-2849.30	166.5	$\text{CaFeSi}_2\text{O}_{6\text{кр}}$
2	-5932.50	284.5	$\text{NaAl}_3\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
3	-3882.75	154.8	$\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_{8\text{кр}}$
4	-1635.23	80.75	$\text{CaSiO}_{3\text{кр}}$
5	-2465.60	110.0	$\text{CaBSiO}_4(\text{OH})_{\text{кр}}$
6	0	205	$\text{O}_{2\text{г}}$
7	-698.48	88.28	$\text{NaFeO}_{2\text{кр}}$
8	-1563.56	113.8	$\text{Na}_2\text{SiO}_{3\text{кр}}$
9	-1206.83	91.7	$\text{CaCO}_{3\text{кр}}$
10	-425.93	64.43	$\text{NaOH}_{\text{кр}}$
11	-5806.56	341.0	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_{3\text{кр}}$
12	-1134	70.71	$\text{NaAlO}_{2\text{кр}}$
13	-285.84	70.0	$\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$
14	-976.13	73.51	$\text{NaBO}_{2\text{кр}}$
15	-393.50	213.6	CO_2 газ
16	-905.40	43.5	$\text{SiO}_{2\text{кр}}$

В реакции (2.11) доминирует фактор энтальпии, а энтропийный фактор в данном случае отрицательный. На реакцию (2.12) при повышении температуры большое влияние оказывает энтропия.

Энергия Гиббса реакций (2.13) и (2.15) положительная и протекание этих процессов в стандартных условиях термодинамически невозможно. Увеличение температуры для этих реакций может способствовать их протеканию, в большей степени это касается реакции (2.15), так как для неё фактор энтропии имеет большую величину.

Зависимость энергии Гиббса от температуры для рассматриваемых реакций (2.10)-(2.15) приведена в таблице 2.3, был изучен диапазон температур 473-1223 К.

Таблица 2.2. - Термодинамические характеристики предполагаемых реакций

Реакции	ΔS°_{298} , Дж/моль·град	ΔG°_{298} , кДж/моль	ΔH°_{298} , кДж/моль
(2.10)	69.05	-155.60	-135.02
(2.11)	-47.92	-383.10	-395.38
(2.12)	49.93	-20.52	-5.67
(2.13)	19.81	64.027	69.93
(1.14)	103.59	-212.81	-181.94
(2.15)	159.85	35.53	83.17

Таблица 2.3. - Изменение энергии Гиббса (ΔG° , кДж/моль) от температуры при спекании боратосодержащей руды с хлоридом кальция и щёлочью

ΔG°_{473}	ΔG°_{573}	ΔG°_{673}	ΔG°_{773}	ΔG°_{873}	ΔG°_{973}	ΔG°_{1073}	ΔG°_{1173}	ΔG°_{1223}	№ реакции
-167.67	-174.58	-181.48	-188.4	-195.3	-202.2	-209.10	-216.03	-219.46	(2.10)
-374.70	-369.93	-365.127	-360.34	-355.54	-350.74	-345.95	-341.16	-338.78	(2.11)
-29.239	-34.219	-39.208	-44.189	-49.168	-54.149	-59.138	-64.119	-66.608	(2.12)
60.509	58.578	56.599	54.619	52.638	50.659	48.669	46.68	45.697	(2.13)
-230.93	-241.301	-251.659	-262.01	-272.307	-282.72	-293.1	-303.46	-308.62	(2.14)
7.559	-8.419	-24.408	-40.4	-56.379	-72.359	-88.349	-104.31	-112.32	(2.15)

Также зависимости энергии Гиббса от температуры при спекании боратосодержащей руды с хлоридом кальция и щёлочью приводятся на рисунке 2.7.

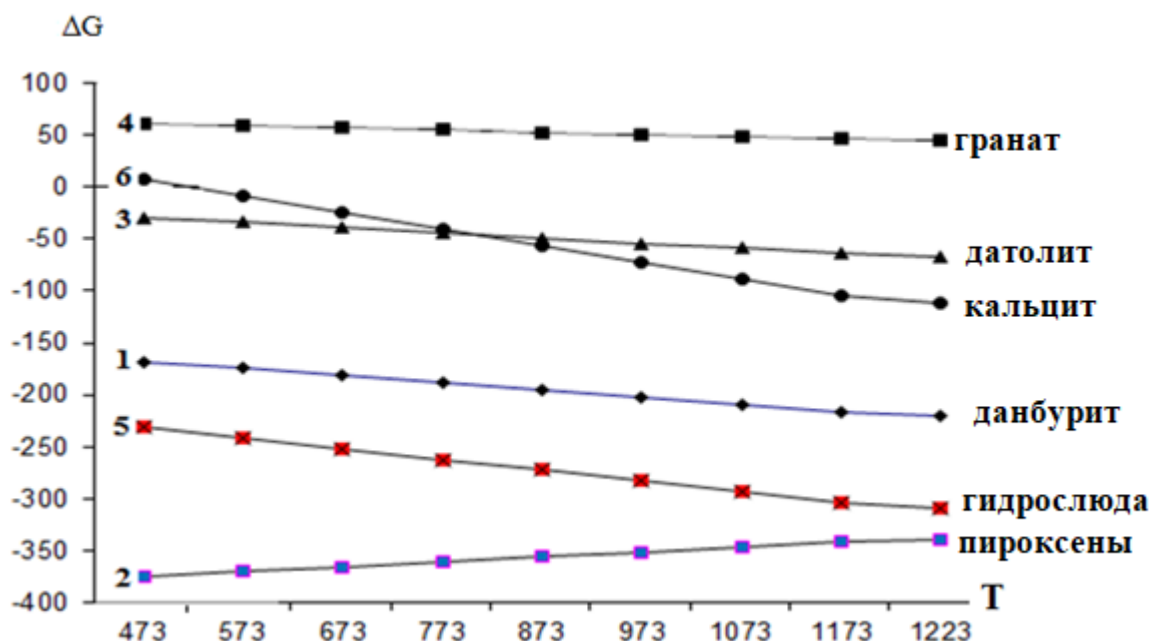


Рисунок 2.7. - Зависимости энергии Гиббса от температуры при спекании боратосодержащей руды с хлоридом кальция и щёлочью

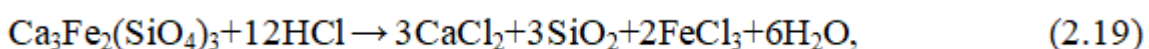
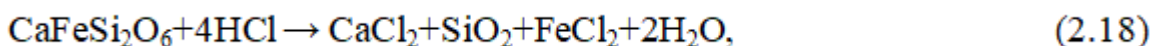
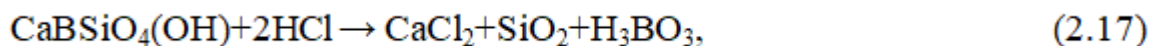
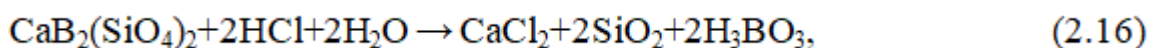
Повышение температуры инициирует разложение минералов, как видно из рисунка 2.7 и таблицы 2.3 для всех реакций, исключение составляет только реакция (2.11). Реакция (2.15) самопроизвольно инициируется только при достижении температуры процесса 573 К. Эта величина температуры определялась по уравнению:

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

Также проведён термодинамический анализ спекания боратосодержащего концентрата с CaCl_2 . В работах [97, 133] указывается, что для данного процесса с получением CaB_2O_4 и CaSiO_3 также необходимы высокие температуры, инициирующие протекание реакций в концентрате.

Авторы [134-135] сообщают об использовании при спекании руды активаторов – угля активированного и хлористого кальция. Так, спекание боратосодержащей руды с активаторами - смесью угля, хлористого кальция

и кислорода воздуха разрушает внутренние связи минералов, с образованием боратов и силикатов кальция, которые затем можно растворить в кислотах. Спекание указанной смеси активаторов с боратосодержащей рудой осуществляли при $T = 800-850^{\circ}\text{C}$ с дальнейшим солянокислотным разложением спёков. И при спекании высока вероятность протекания следующих реакций:



Для каждой приведённой реакции (2.16)-(2.20) вычислены термодинамические характеристики и обобщены в таблицах 2.4-2.5.

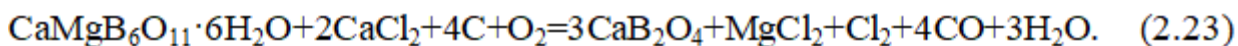
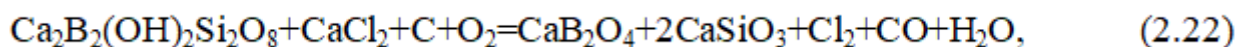
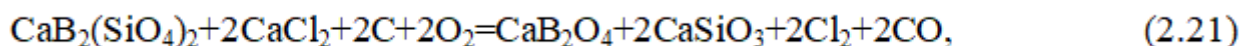
Таблица 2.4. - Термодинамические характеристики предполагаемых реакций

ΔS°_{298} , Дж/моль·град	ΔG°_{298} , кДж/моль	ΔH°_{298} , кДж/моль	№
-32.359	1254.157	1244.668	(2.16)
63.619	331.20	349.836	(2.17)
59.479	1219.476	1236.918	(2.18)
98.718	2734.518	2763.459	(2.19)
233.227	342.759	411.127	(2.20)

Таблица 2.5. - Изменение энергии Гиббса (ΔG^0 , кДж/моль) от температуры

ΔG°_{298}	ΔG°_{308}	ΔG°_{318}	ΔG°_{328}	ΔG°_{338}	ΔG°_{348}	ΔG°_{358}	ΔG°_{368}	№ реакции
1254.15	1254.479	1254.805	1255.127	1255.452	1255.774	1256.098	1256.4219	(2.16)
331.189	330.556	329.914	329.28	328.65	328.008	327.373	326.735	(2.17)
1219.48	1218.89	1218.24	1217.699	1217.107	1216.60	1215.1	1215.319	(2.18)
2734.5	2733.53	2732.56	2731.559	2730.51	2729.58	2728.60	2727.609	(2.19)
342.758	340.423	338.093	335.7617	333.494	331.1	328.765	326.4327	(2.20)

Также высока вероятность протекания следующих реакций при спекании боратосодержащих руд с хлористым кальцием в роли активатора:



Для всех компонентов системы – реакций (2.21)-(2.23) приводятся термодинамические характеристики (таблица 2.6).

Термодинамические характеристики экспериментально вычислялись по уравнениям, приведённым ниже:

$$\Delta H_p^0 = \sum \Delta_f H_{\text{конечный продукт}}^0 - \sum \Delta_f H_{\text{исходное вещество}}^0,$$

$$\Delta S_p^0 = \sum \Delta_f S_{\text{конечный продукт}}^0 - \sum \Delta_f S_{\text{исходное вещество}}^0,$$

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

Таблица 2.6. - Термодинамические характеристики веществ

№	$\Delta H_{\text{обр}}^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/моль·град	Вещество
1	0	5.740	C
2	-2031.08	105.02	CaB_2O_4
3	-393.50	213.60	$\text{CO}_{\text{газ}}$
5	0	205.04	O_2
6	-3882.75	154.80	$\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_{8\text{кр}}$
7	-6479.73	366.50	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}}$
8	-796.30	108.37	CaCl_2
9	-1635.23	80.75	CaSiO_3
10	-241.80	188.70	$\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$
11	-2465.60	110.00	$\text{Ca}_2\text{B}_2(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_{8\text{кр}}$
12	-905.40	43.50	$\text{SiO}_{2\text{кр}}$
13	-110.52	197.54	CO
14	-2326.18	114.22	CaAl_2O_4
15	-822.16	87.45	Fe_2O_3
16	-644.80	89.54	MgCl_2
17	0	222.98	Cl_2

Термодинамические характеристики вероятных протекающих реакций (2.21)-(2.23) спекания боратосодержащей руды с активатором - хлоридом кальция обобщены в виде таблицы 2.7.

Таблица 2.7. - Термодинамические характеристики реакций (2.21)-(2.23), протекающих при спекании боратосодержащей руды с CaCl_2

ΔS°_{298} , Дж/моль·град	ΔG°_{298} , кДж/моль	ΔH°_{298} , кДж/моль	Реакции
314,50	-140,95	-47,23	(2.21)
352,66	-314,47	-209,38	(2.22)
1172,5	-1314,52	-965,11	(2.23)

Согласно таблицы 2.7, можно сделать вывод, что все реакции (2.21)-(2.23) имеют возможность самопроизвольного протекания в стандартных условиях, и на их протекание оказывают влияние фактор энтальпии и фактор энтропии в равных пропорциях.

Зависимость энергии Гиббса от температуры для рассматриваемых реакций (2.21)-(2.23) приведена в таблице 2.8, был изучен диапазон температур 573-1273 К.

Также зависимости энергии Гиббса от температуры при спекании боратосодержащей руды с хлоридом кальция приводятся на рисунке 2.8.

Таблица 2.8. - Изменение энергии Гиббса (ΔG^0 , кДж/моль) от температуры

ΔG^0_{573}	ΔG^0_{673}	ΔG^0_{773}	ΔG^0_{873}	ΔG^0_{973}	ΔG^0_{1073}	ΔG^0_{1173}	ΔG^0_{1273}	Реакции
-227.42	-258.87	-290.339	-321.78	-353.23	-384.67	-416.128	-447.779	(2.21)
-411.45	-446.72	-481.98	-517.24	-552.50	-587.77	-623.05	-658.315	(2.22)
-1636.9	-1754.2	-1871.45	-1988.7	-2105.9	-2223.2	-2340.45	-2457.70	(2.23)

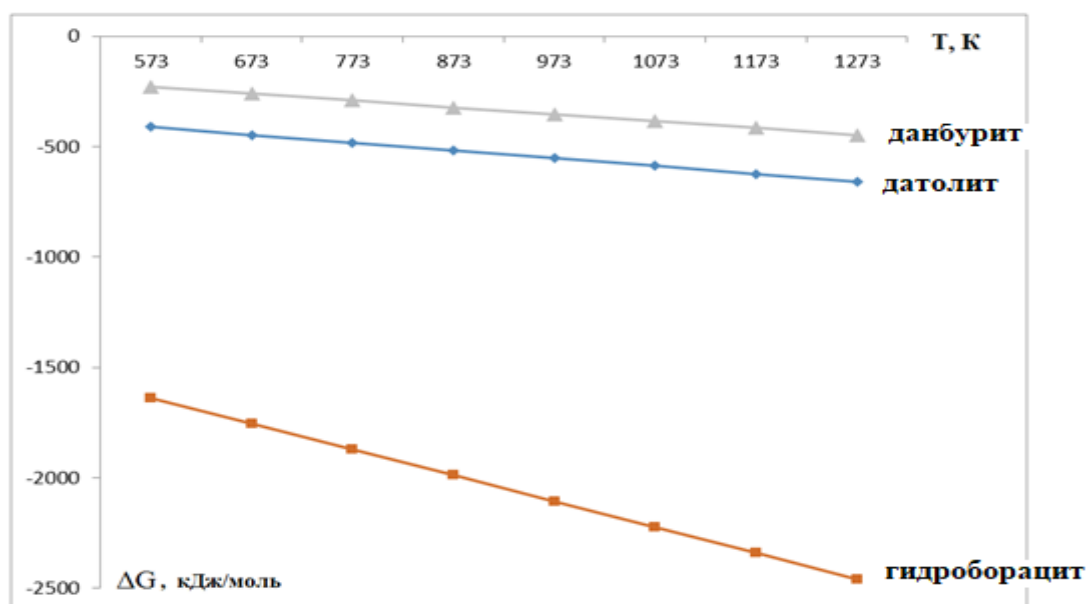


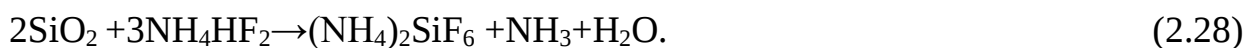
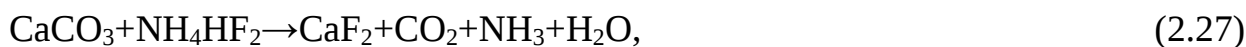
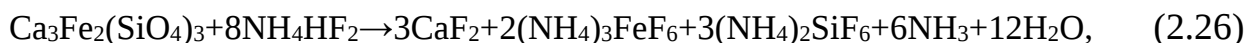
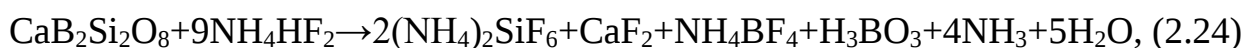
Рисунок 2.8. - Зависимости ΔG от температуры разложения минералов боратовой руды

Как видно из таблицы 2.8 и рисунка 2.8, повышение температуры способствует протеканию всех рассматриваемых процессов. Значение этой температуры определено по формуле: $\Delta G_p^0 = \Delta H_p^0 - T\Delta S_p^0 = 0$.

2.5. Термодинамические характеристики реакций, протекающих при разложении борсодержащих руд с гидродифторидом аммония

Минералогический состав боратых руд приведен в главе 1, рисунки 1.4 и 1.5.

При взаимодействии минералов состава боратовой руды с гидродифторидом аммония предполагается протекание следующих реакций:



Основными критериями, характеризующими направление протекания процессов, является значение энергии Гиббса. Если значение $\Delta G > 0$, то с большой вероятностью равновесие реакции смещается вправо, а если значение $\Delta G < 0$, в этом случае равновесие смещается влево.

В расчетах используются эталонные значения стандартных термодинамических характеристик [107]. Рассчитанные значения термодинамических характеристик по энтальпии и энтропии реакций рассматриваемого процесса разложения обобщаются в таблице 2.9. Определён более благоприятный диапазон температур данного процесса, который лежит в диапазоне 323-523 К, температуры ниже 323 К замедляют скорости реакций, а при $T > 523$ К продукты, образующиеся в первой и второй фракциях, смешиваются между собой и сложно выделить индивидуальные соединения. На зависимости теплоёмкости от энтальпии температура влияет незначительно, поэтому в основном теплоёмкость реакций не рассчитывается и не учитывается.

Таблица 2.9. - Термодинамические характеристики полученных соединений

№	$\Delta H^0_{\text{обр}}$, кДж/моль	S^0 , Дж/моль·град	Вещество
1	-2689,893	240,47	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$
2	-285,84	70,0	$\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$
3	-905,40	43,5	$\text{SiO}_{2\text{кр}}$
4	-1500,759	134,85	$(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$
5	-499,613	115,52	NH_4HF_2
6	-3882,75	154,8	$\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_{8\text{кр}}$
7	-291,8	16,36	CaF_2
8	-2465,60	110,0	$\text{CaBSiO}_4(\text{OH})_{\text{кр}}$
9	-5806,56	341,0	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_{3\text{кр}}$
10	-393,50	213,6	CO_2 газ
11	-46,19	192,63	NH_3
12	-1094,00	88,7	H_3BO_3 р
13	-1206,83	91,7	$\text{CaCO}_{3\text{кр}}$
14	47,297	75,395	NH_4BF_4

Таблица 2.9 показывает, что реакции (2.24), (2.26) и 2.28) могут протекать самопроизвольно благодаря комбинации термодинамических факторов, а именно, $\Delta H < \text{нуля}$ и $\Delta S > \text{нуля}$. Что касается протекания реакций (2.25) и (2.27), то в них доминирует фактор энтропии, соответственно, у них $\Delta S < \text{нуля}$, что можно увидеть из таблицы 2.9, в которой энергия Гиббса вычислялась для реакций (2.24)-(2.28) по следующему уравнению:

$$\Delta G_P^0 = \Delta H_P^0 - T\Delta S_P^0.$$

Термодинамические характеристики вероятных протекающих реакций (2.24)-(2.28) разложения боратосодержащей руды гидрофторидом аммония (NH_4HF_2) обобщены в виде таблицы 2.10.

Таблица 2.10. - Термодинамические параметры реакций

ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/моль·град	Реакции
45.00	-130.18	587.84	(2.24)
961.30	723.68	797.40	(2.25)
-854.23	-1073.73	736.57	(2.26)
689.10	604.11	285.22	(2.27)
-903.53	-928.27	83.04	(2.28)

Зависимость энергии Гиббса от температуры для рассматриваемых реакций (2.24)-(2.28) приведена в таблице 2.11, был изучен диапазон температур 323-623 К. Также зависимости энергии Гиббса от температуры при разложении боратосодержащей руды гидрофторидом аммония приводятся на рисунке 2.9.

Таблица 2.11. - Изменения энергии Гиббса (ΔG^0_T , кДж/моль) в температурном диапазоне 323-623 К

ΔG^0_{323}	ΔG^0_{373}	ΔG^0_{423}	ΔG^0_{473}	ΔG^0_{523}	ΔG^0_{573}	ΔG^0_{623}	Реакции
-144.859	-174.24	-203.647	-233.049	-262.438	-291.827	-321.218	(2.24)
703.738	663.869	623.89	584.128	544.257	504.40	464.519	(2.25)
-1092.10	-1129.9	-1165.80	-1202.61	-1239.44	-1276.278	-1313.10	(2.26)
596.969	582.708	554.20	525.665	497.138	468.619	440.09	(2.27)
-930.336	-934.48	-942.879	-951.10	-959.409	-967.698	-976.01	(2.28)

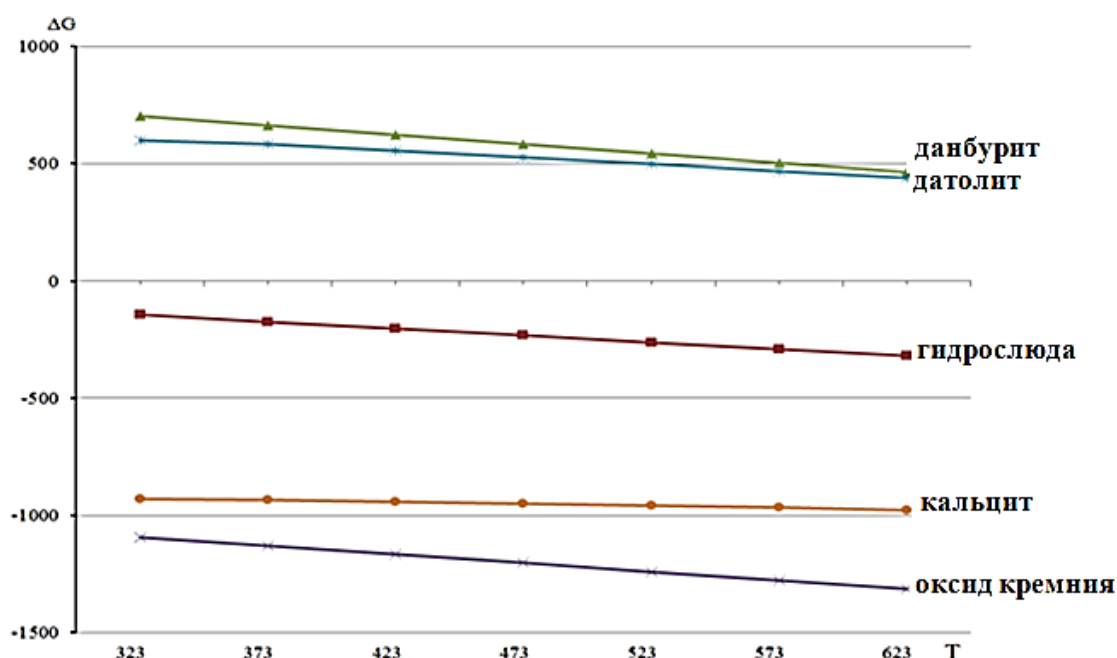


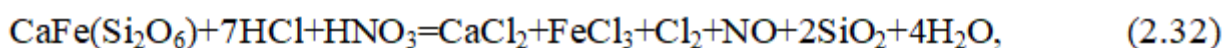
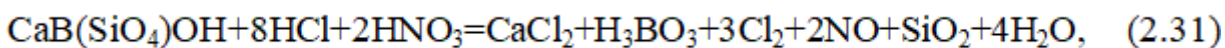
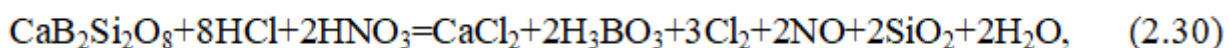
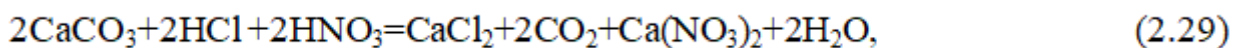
Рисунок 2.9. - Зависимости ΔG реакций (2.24)-(2.28) от температуры разложения боратовой руд с гидродифторидом аммония

Из данных таблицы 2.11 и рисунка 2.9 сделано заключение, что вероятность протекания имеется у реакции (2.24), она протекает с ростом (Т) и ростом энтропии, согласно признаку ($\Delta S > 0$), энергия Гиббса для этой реакции отрицательная и сама реакция имеет большой шанс на протекание. Остальные реакции (2.25)-(2.28) имеют тенденцию снижения энтропии, соответственно, роста (Т) и снижения отрицательных величин энергии

Гиббса. Для этих реакций увеличение температуры тормозит их, так как при этом отрицательные величины энергии Гиббса переходят в положительные. Таким образом, для всех рассмотренных реакций (2.24)-(2.28) их протекание термодинамически обосновано.

2.6. Термодинамические характеристики процесса разложения боросиликатных руд «царской водкой»

Приводим термодинамические характеристики реакций, которые происходят при разложении боратосодержащих руд «царской водкой». В данном случае возможно протекают следующие предполагаемые реакции:



В расчетах используются эталонные справочные значения стандартных термодинамических характеристик [132]. Определён более благоприятный диапазон температур разложения боратовых руд «царской водкой», который лежит в диапазоне 298-358 К, температуры ниже 298 К замедляют скорости реакций, а при $T > 358$ К происходит вскипание продуктивных растворов. На зависимости теплоёмкости от энтальпии температура диапазона 298-358 К влияет незначительно, поэтому в основном теплоёмкость реакций не рассчитывается и не учитывается.

По изменению температуры для каждой из реакций (2.29)-(2.31) вычислялись энергии Гиббса температурном диапазоне 298-358 К, численные значения которых обобщены в таблице 2.12, также построен график изменения энергии Гиббса в зависимости от температуры (рисунок 2.10).

Таблица 2.12. - Изменения энергии Гиббса (ΔG^0_T , кДж/моль) в температурном диапазоне 298-358 К

ΔG^0_{298}	ΔG^0_{308}	ΔG^0_{318}	ΔG^0_{328}	ΔG^0_{338}	ΔG^0_{348}	ΔG^0_{358}	Реакции
-158.338	-166.3	-174.27	-182.24	-190.208	-158.339	-166.30	(2.29)
-107.051	-112.43	-117.83	-123.22	-128.609	-107.05	-112.438	(2.30)
-91.329	-95.94	-100.63	-105.129	-109.719	-91.33	-95.929	(2.31)
-0.478	-0.51	-0.53	-0.559	-0.58	-0.48	-0.51	(2.32)

В соответствии с уравнением $\Delta G_p = \Delta H_p - T\Delta S_p$, самопроизвольно протекают при любых температурах те реакции, у которых $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$. При других сочетаниях изменения H и S возможность процесса определяет либо энтальпийный, либо энтропийный фактор.

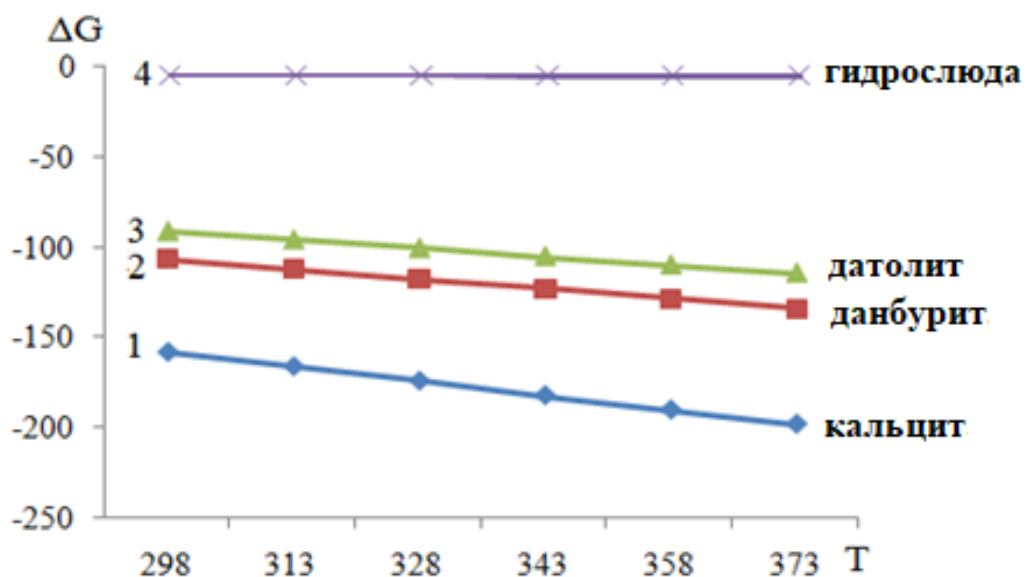


Рисунок 2.10. - Зависимости ΔG реакций (2.29)-(2.32) от температуры разложения боратовой руд «царской водкой»

Из данных таблицы 2.12 и рисунка 2.10 сделано заключение, что для всех рассмотренных реакций (2.29)-(2.32) их протекание термодинамически обосновано.

ГЛАВА 3. ПЕРЕРАБОТКА БОРСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ЭКСТРАКЦИЕЙ, КИСЛОТНЫМ РАЗЛОЖЕНИЕМ И СПЕКАНИЕМ

3.1. Экстракция борной кислоты из рассола озера Сасык-Куль

Таджикистана одноатомными алифатическими спиртами

Рост промышленного спроса на бор и его соединения, особенно в сферах атомной энергетики, электроники, химической и стекольной промышленности, обуславливает актуальность разработки высокоэффективных методов извлечения бора. Важным направлением является получение борной кислоты из альтернативных природных источников, включая морские воды, сточные воды предприятий по переработке борсодержащих руд, а также минеральные рассолы некоторых озёр.

Для боратовых руд часто используется и является перспективным экстракционный метод, при использовании которого достаточно эффективно из руд извлекается борная кислота. Данный метод также используется при переработке сточных вод предприятий с введением органических растворителей, переработке природных или промышленных борсодержащих растворов.

Жидкостная экстракция как исследовательский метод основан на том, что соединения распределяются в две фазы – органическую (ОФ) и водную (ВФ) и они между собой не перемешиваются. Поэтому был разработан метод, согласно которому целевые продукты избирательно извлекались из органической и водной фаз. Далее проводилась реэкстракция, т.е. соединения из органической фазы переходили в водную фазу, что является эффективным, а именно происходит концентрация продуктивных растворов и их очистка от примесных посторонних соединений. Согласно разработанному методу, органическая фаза после экстракции являлась экстрактом, водная фаза представляла собой рафинат, соответственно, после процесса реэкстракции продуктивные растворы представляли собой

реэкстракт. В методах жидкостной экстракции используются различные реэкстрагенты, среди которых широко используются кислоты, основания, соли в виде их водных растворов.

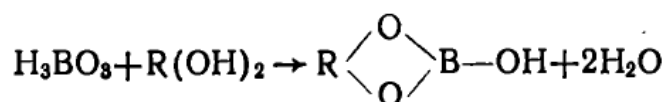
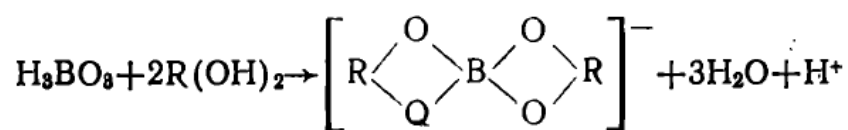
Много исследовательских работ посвящено извлечению борной кислоты (H_3BO_3) различными методами, в [136-137] авторы использовали различные экстрагенты, применительно к поставленным задачам и конечным целям своих исследований.

Важным показателем экстракционного метода и предварительного отбора экстракторов является коэффициент распределения (K_p). Он описывается выражением $K_p = X/Y$, где числитель - концентрация соединения X (равновесная), это соединение распределяется в экстракте. В данной формуле знаменатель (Y) обозначает равновесную концентрацию вещества (X). На коэффициент распределения (K_p) оказывают влияние различные факторы, такие как температура исходного раствора, содержание солей и другие условия. Следовательно, коэффициент распределения (K_p) является важной экспериментальной характеристикой при проведении экстракционных процессов и напрямую связан с эффективностью извлечения ценных компонентов: чем выше значение K_p , тем лучше экстрагент справляется с выделением целевых веществ. Для промышленных технологических процессов необходимо, чтобы K_p был выше или равен 0.3-0.5 (в практике обычно его диапазон равен 1-10000), если данное условие не укладывается в установленные рамки, то органическая фаза может увеличиваться в объёме, что с экономической точки зрения делает применение экстракционных методов невыгодными и неэффективными.

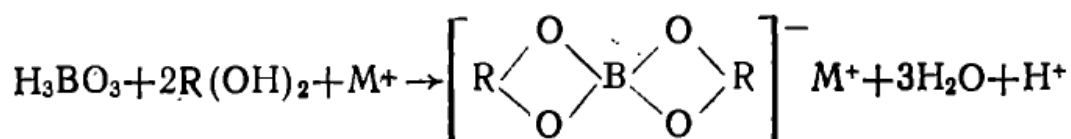
Для промышленных процессов расчёты эффективности экстрагента основываются по экономическим, технологическим параметрам и технологическим промышленным рекомендациям по использованию конкретного экстрагента.

В течение последних десятилетий в публикациях имеется широкий спектр научных исследований, патентов, касающихся переработки различных борсодержащих растворов с извлечением из них бора. Также

разработаны методы жидкостной экстракции с использованием различных растворителей. Например, Шварц Е. М. и коллеги [138] разработали метод, где растворителями являются диолы в водных растворах с получением борсодержащих соединений. Также эти авторы ссылаются на патент США (№ 3111383), где бор извлекался из щелочных растворов калия и натрия с помощью двух ароматических диолов (2-хлор-4(1,1,3,3-тетраметилбутил)6-метилфенол, который имел $K_p=80$ и 2,3-нафтилиндиол, коэффициент распределения которого составлял $K_p=100$), а также рассматривали результаты патента США (№ 3812238), в котором борные соединения извлекались смесью (алкильные аммониевые соли + диолы). Согласно указанным патентным разработкам, экстракция борсодержащих соединений происходит в виде комплексов, образование которых основано на следующих схемах:



При протекании первой реакции борсодержащий комплекс в электронейтральных средах вступает в реакцию соэкстракции:



В работе [138] предлагается в качестве экстрагентов борсодержащих соединений использовать органические 1,3-диолов, их выбор обосновывается тем, что 1,3-диолы проявляют сильные экстракционные свойства в кислых и щелочных растворах. Диапазон pH различен для различных экстрагентов-диолов.

В литературе имеется недостаточное количество работ по вопросам экстракции, хотя имеются работы, в которых рекомендовано экстракцию боросодержащих соединений проводить алифатическими 1,3-диолами. Но в промышленных масштабах экстракцию бора алифатическими диолами проводить экономически нецелесообразно, так они несмотря на свои высокие экстракционные характеристики являются труднодоступными соединениями.

В [139] сообщается об использовании в некоторых экстракционных системах в качестве экстрагентов боросодержащих соединений использовать некоторые органические растворители. Авторы показали, что коэффициенты распределения (K_p) у большинства этих органических растворителей не высокие ($K_p \leq 0.5$), но при введении в процесс экстракции высаливателей значения (K_p) увеличиваются. Максимальные коэффициенты (K_p) имеют алифатические одноатомные спирты - бутиловый, амиловый, их коэффициент (K_p) равен 5-6. Более высокие коэффициенты (K_p) по сравнению с одноатомными спиртами имеют диолы, также у них более высока избирательность, но одноатомные спирты более доступны, у них выше экстракционная способность, на них не влияет среда pH продуктивных растворов. В [140] показана эффективность экстракции борной кислоты из боросодержащих растворов алифатическими одноатомными спиртами, и указанные экстрагенты проявили высокие экстрагирующие способности.

Бор из растворов хорошо экстрагируют спирты высоких фракций или их смеси.

Таджикистан на своей территории имеет солевое озеро, в воде которого содержание борной кислоты очень высокое и составляет около 250-260 мг/л – это озеро Сасык-Куль (Мургабский район Горно-Бадахшанской автономной области).

Одной из задач данного исследования являлось изучение в лабораторных условиях экстракции борной кислоты из рапы озера Сасык-Куль с использованием в качестве экстрагентов алифатических спиртов

(гексанола и октанола), а также проведение стендовых испытаний данного процесса.

Рапа озера Сасык-Куль имеет щелочную среду, так как в её составе находится карбонат натрия в значительных количествах. Процесс экстракции из рапы борных соединений осуществляли следующим образом: предварительно пробы воды подкислялись до pH 1-2, так кислая среда снижает степень диссоциации H_3BO_3 , число недиссоциированных молекул увеличивается, и H_3BO_3 достаточно легко переходит к органическому реагенту.

Приготовление экстрагента: соотношение спирт/толуол = 1/1. Борная кислота экстрагировалась в стеклянной колбе при перемешивании магнитной мешалкой до образования эмульсии. После завершения процесса экстракции полученная эмульсия переносилась в делительную воронку для отстаивания с последующим разделением на водную и органическую фазы. Каждая из фаз далее отбиралась в отдельные ёмкости, где проводилось количественное определение содержания борной кислоты (H_3BO_3).

Определение концентрации H_3BO_3 в органической фазе осуществлялось путём проведения процесса реэкстракции с использованием водного раствора гидроксида натрия (NaOH), обеспечивающего переход борной кислоты из органической фазы в водную. При этом в щелочной продуктивный раствор переходит H_3BO_3 как соединение метаборат натрия.

Исследован процесс перехода H_3BO_3 из водной фазы в органическую фазу и влияние на экстракцию борной кислоты времени экстракции (τ) гексанола и октанолом (рисунок 3.1).

На рисунке 3.1 можно увидеть, что диаграмма извлечения борной кислоты из водной фазы в органическую имеет тенденцию плавного увеличения с увеличением продолжительности извлечения до 75 мин, при которой экстракция борной кислоты достигает 85% и выше.

Таким образом, для извлечения H_3BO_3 из рапы озера Сасык-Куль были использованы экстрагенты – одноатомные спирты гексанол и октanol и

проведена оптимизация технологических параметров извлечения: $\tau=75$ мин, $\text{pH}=1-2$, отношение рапа/экстрагент = 1/1 с максимумом извлечения H_3BO_3 85% и выше.

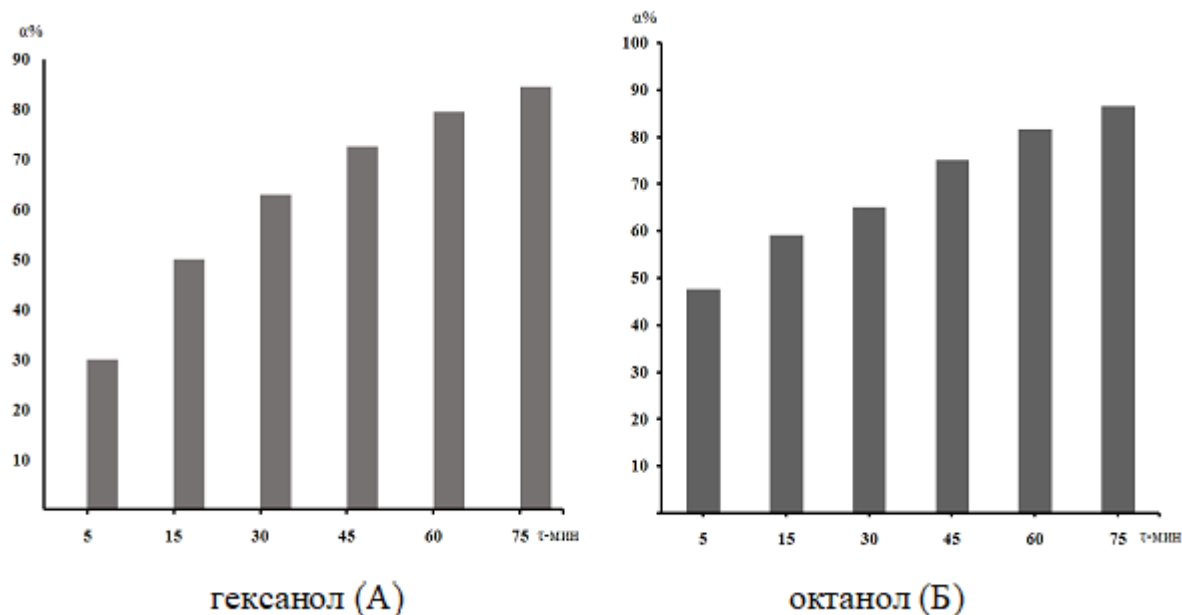


Рисунок 3.1. - Извлечение борной кислоты в зависимости от длительности экстракции: А) гексаноном, Б) октанолом

3.2. Комплексная переработка рапы озера Сасык-Куль Таджикистана

Как известно, Сасык-Куль является единственным в Таджикистане сильноминерализованным озером с азональным составом воды натриевой фильтрации. Солёность вод озера в различные сезоны года составляет 150-300 мг/л [141].

В рапе озера Сасык-Куль содержится до 40 мг/л урана и до 210 мг/л борной кислоты, поэтому если вопрос будет решаться комплексно с выделением ценных продуктов, то переработка рассола будет целесообразна.

В настоящей работе представлены результаты комплексной переработки рапы озера с получением закиси-оксида урана – U_3O_8 и борной кислоты.

Из рапы озера асык-Куль были взяты образцы, в которых определялся химический состав и количественное содержание (таблица 3.1). pH образцов

составляло 9.2, и было известно содержание в образцах урана (40 мг/л). Образцы рапы (250 мл) выпаривали до получения сухого остатка, который взвешивали. Масса сухого остатка составляла 27 г.

На основании данных таблицы 3.1 сделано заключение о невозможности использования для рапы озера классических методов сорбции урана, так как содержания хлорид-ионов были определены высокими, до 34-35 г/л. В полученном после выпаривания рапы сухом остатке определялись содержания основных металлов, определения проводились с использованием рентгеноспектрального метода, и результаты обобщаются в таблице 3.2.

Таблица 3.1. - Содержание основных анионов и катионов в водах озера Сасык-Куль

Анионы	Концентрация, г/л	Катионы	Концентрация, г/л
HCO_3^-	9.399	Li^+	0.498
BO_2^-	0.199	K^+	1.298
Cl^-	35	Na^+	37.497
SO_4^{2-}	8.001		
CO_3^{2-}	19.399		
F^-	0.499		

Таблица 3.2. - Содержание металлов в остатке соли после выпаривания рапы озера Сасык-Куль, выполненные рентгеноспектральным методом

Химические элементы	Fe_2O_3	Sr	U	Co	Cu	Cr	Ni
Содержание, %	1.2009	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	0.219	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$

Удаление из образцов хлорид-ионов осуществляли следующим образом: выпаривали образец, добавляли серную кислоту, улавливали HCl.

В полученном растворе находился оксид урана, который выделяли классическим методом. Таким образом, сорбция урана традиционным методом из рапы озера Сасык-Куль максимально составляла 85 процентов (таблица 3.3).

Бор из природных солевых боросодержащих растворов выделяют традиционным экстракционным методом, в котром в технологии учитывается большое число параметров – это кислотность раствора, солевой состав, выбор реагентов, обладающих высокой селективностью и низкой растворимостью в водных средах, также реагент должен быть химически устойчивым, легко регенерироваться и быть экономически доступным для использования в технологических циклах [142-143].

Таблица 3.3. - Сорбция оксида урана на смолу АМ (п) из растворов после удаления из них хлорид-ионов

№ опыта	V пропущенных растворов, мл	Вход			Выход			Степень сорбции урана, %
		pH	абс. г	г/л	pH	абс. г	г/л	
1	350	3.30	$4.55 \cdot 10^{-3}$	0.013	2.75	$7.00 \cdot 10^{-4}$	0.002	84.61
2	170	3.05	$3.06 \cdot 10^{-3}$	0.018	2.93	$8.5 \cdot 10^{-4}$	0.005	72.22

Для извлечения борной кислоты из рапы озера Сасык-Куль были выбраны два экстрагента - изобутиловый спирт и трибутилфосфат (ТБФ). Рапа была щелочной, поскольку содержала также в составе в больших количествах карбонат натрия. Экстракцию осуществляли, первоначально подкисляя образцы воды до pH=1-2, учитывая что кислая среда снижает диссоциацию борной кислоты за счёт увеличения количества не продиссоциированных молекул, что облегчает переход H_3BO_3 к органическому реагенту.

Содержание H_3BO_3 в органической фазе определяли следующим образом: сначала гидроксидом натрия осуществляли повторную экстракцию H_3BO_3 . При этом в щелочной продуктивный раствор переходит H_3BO_3 как соединение метаборат натрия.

Переход H_3BO_3 из ВФ в ОФ осуществлялся, чтобы оптимизировать время экстракции (τ), которое изменяли в промежутке 15-75 минут, и оптимизировать отношение объём воды/органический реагент, где были выбраны 4 варианта отношения – 1/0.5, 1/1, 1/1.5 и 1/2. Экстракцию H_3BO_3 осуществляли при $T=40-50^\circ\text{C}$. В качестве органического реагента был выбран изобутиловый спирт. Рисунок 3.2 наглядно показывает, что максимум экстракции H_3BO_3 (240 мг/л) был достигнут при оптимизации параметров: $\tau=75$ мин, соотношение рассол/изобутанол = 1/2.

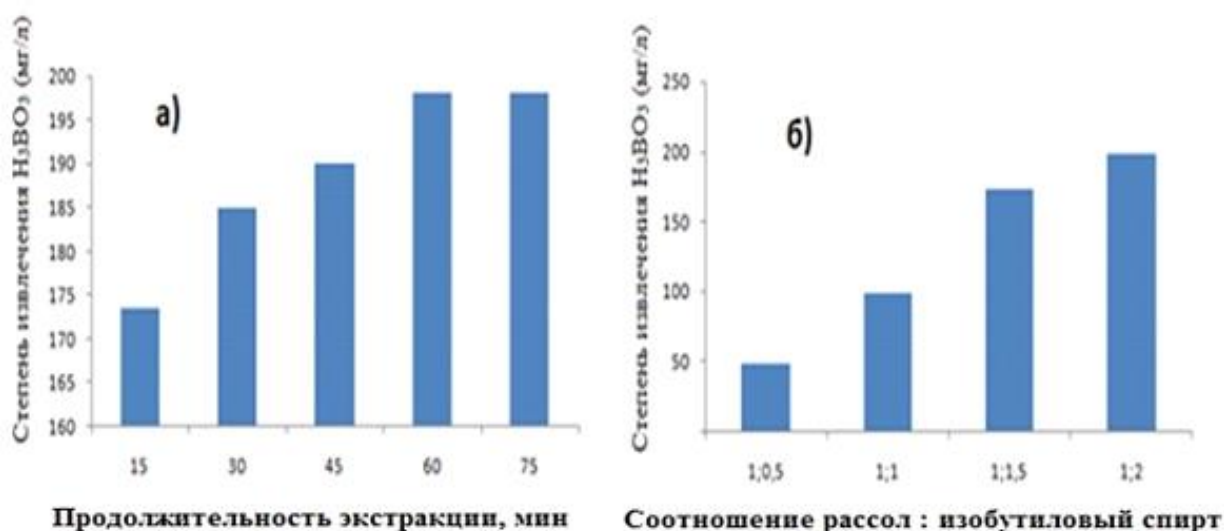


Рисунок 3.2. - Извлечение H_3BO_3 экстракционным методом с использованием экстрагента изобутанола в зависимости: от: а) (τ) экстракции; б) соотношения рассол/изобутанол

В следующей серии опытов для извлечения из рапы озера борной кислоты в качестве органического реагента был выбран трибутилфосфат. Процесс перехода H_3BO_3 из водной фазы в органическую фазу исследовался для оптимизации параметров – (τ) экстракции, которое варьировали в диапазоне 15-75 минут, и отношения объём воды/органический реагент, где

были выбраны 4 варианта отношения – 1/0.5, 1/1, 1/1.5 и 1/2. Экстракцию H_3BO_3 осуществляли при $T=40-50^\circ\text{C}$. В качестве органического реагента был выбран трибутилфосфат. Рисунок 3.3 наглядно показывает, что максимум экстракции H_3BO_3 (210 мг/л) был достигнут при оптимизации параметров: $\tau=60-75$ мин, соотношение рассол/трибутилфосфат = 1/2.

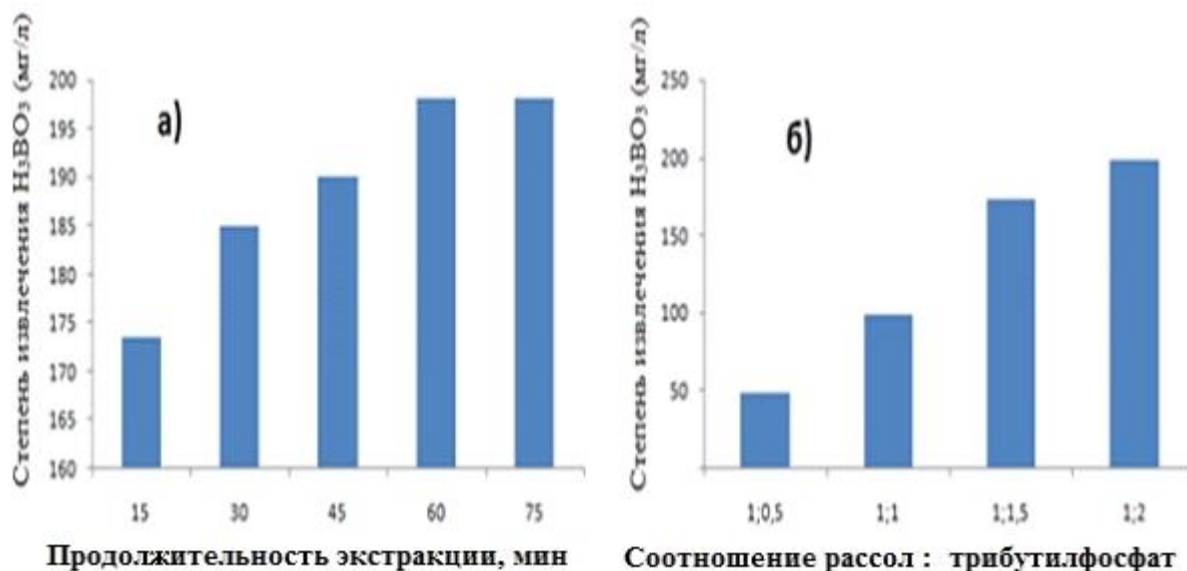


Рисунок 3.3. - Экстракция H_3BO_3 экстрагентом трибутилфосфатом и зависимости: а) от (τ) экстракции; б) от отношения рассол/трибутилфосфат

Извлечение H_3BO_3 экстракционным методом с использованием экстрагента трибутилфосфата в зависимости: от: а) (τ) экстракции; б) соотношения рассол/трибутилфосфат.

Таким образом, представляется перспективным извлечение концентрата урана и борной кислоты из рассола озера Сасык-Куль методом экстракции с применением органических растворителей — изобутилового спирта и трибутилфосфата.

3.3. Получение борной кислоты экстракцией этанолом

Борная кислота используется по многим медицинским направлениям: как ушные капли, противозудное, антисептическое средство и др. Кроме того, в медицине H_3BO_3 находит применение в качестве эффективного

противомикробного средства.

Методов получения H_3BO_3 известно достаточно большое количество, как и извлечение её из природных растворов [144-147].

Также на основе борной кислоты производятся различные комбинированные препараты (группа АТХ D08AD), например паста Теймурова.

Способы производства борной кислоты можно разбить на сухие и мокрые. Сухие способы основаны на получении спёка сплавления борной руды с различными реагентами [147].

При мокрых способах борную кислоту выделяют из растворов, содержащих различные количества бора [145].

В настоящей работе борную кислоту медицинского применения получили из боратовых руд обработкой их органическим реагентом – этанолом, и исследовали её свойства и технологические параметры процесса.

После анализа литературных источников сделано заключение, что боратовые руды в промышленных масштабах в основном перерабатываются сернокислотными методами, их имеется множество модификаций, в которых извлечение борной кислоты различно в зависимости от технологии и составляет в среднем 65-78% от её содержания в исходных рудах. Остальные 15-27% выводятся с маточными растворами из процесса и теряются. Процент потерь также зависит от нескольких факторов, в частности, от соотношения борный ангидрид/оксид магния в рудах и других факторов. Снизить потери борной кислоты в технологиях позволяет упаривание или концентрирование маточных растворов. Остаточные маточные растворы в большинстве случаев можно использовать с целью получения из них борсодержащих удобрений [144-147].

Из боратной руды месторождения «Ак-Архар» также была получена борная кислота для медицинских целей, когда указанная руда обрабатывалась 70-95-процентным этанолом, также возможно получение чистого B_2O_3 без примесных соединений.

Указанный метод получения медицинской борной кислоты имеет много преимуществ, благодаря которым является перспективным: это использование местных природных ресурсов без вовлечения импортного сырья, низкая температура процесса (комнатная температура), низкая энергозатратность.

Проведение эксперимента по получению медицинской борной кислоты: в опытах использовали предварительно термообработанную боратовую руду (100 г), которую при $\tau=120$ минут и $T=298.15$ К выдерживали в 72% растворе этанола, взятом в объёме 2.5 литра. Затем фильтровали с получением продуктивного раствора, в котором содержание борной кислоты составило 2.12%, то есть выход H_3BO_3 по стехиометрии составил 80%.

Установлены оптимальные параметры выделения борной кислоты медицинского назначения и проведена разработка технологии по получению медицинской борной кислоты в растворе этилового спирта, которая приводится на рисунке 3.4.

В соответствии с рисунком 3.4, в технологию включены следующие основные этапы: предварительная термическая обработка при $T=800-900^{\circ}C$ боратовой руды, измельчение спёков, обработка спёков при $\tau=3$ часа этанолом, фильтрация с отделением твёрдого остатка от продуктивного боросодержащего раствора, кристаллизация с получением товарной медицинской H_3BO_3 .

Соответственно, в данном разделе сообщается о получении медицинской борной кислоты из боратовой руды месторождения «Ак-Архар», и разработана технология, согласно которой боратовую руду обжигают при $800-900^{\circ}C$, измельчают, обрабатывают этиловым спиртом и получают спиртовой раствор H_3BO_3 для медицины.



Рисунок 3.4. - Технологическая схема получения медицинской H_3BO_3

3.4. Переработка боросиликатной руды кислотными методами и спеканием

Многие отрасли народнохозяйственного комплекса используют бор и боросодержащие соединения в больших объёмах. Отрасли производства, в которых находят применение бор и соединения на основе бора: производство красок и лаков, пищевая, кожевенная, керамическая, стеклотная, широкое использование в сельском хозяйстве, медицине, ядерной технике и других.

Максимально в борном сырье испытывают потребность металлургическая отрасль и сельскохозяйственная. Например, процесс борирования - поверхностного насыщения стальных и металлических

изделий бором для усиления у них коррозионностойкости. Другие борные соединения – боросиликаты, бороглюконаты используются в качестве ингибиторов для коррозионных процессов на поверхностях [148-154].

В Таджикистане имеется крупное месторождение «Ак-Архар» с содержанием различных минералов бора. Минералогический состав боросиликатного сырья приведён в главе 1 (рисунки 1.4 и 1.5).

Как сообщается в [155], авторы провели анализ переработки боратовой руды «Ак-Архар» сернокислотными методами с использованием уксусной кислоты и некоторых минеральных кислот.

В [130] сообщается о хлорном разложении боратовой руды с получением ценного продукта - трёххлористого бора.

В работах [156, 90, 91, 92] проведён анализ технологических основ разложения боратовой руды методом спекания с изучением физико-химических свойств данного процесса при использовании хлорсодержащих реагентов — NaCl и CaCl_2 . В указанных исследованиях рассмотрено поведение борного сырья при спекании с хлоридами натрия и кальция, изучена кинетика спекания боратовой руды с этими солями, а также проведена обработка полученного спёка минеральными кислотами.

В работах [95–96] проведено детальное исследование взаимодействия исходного боросиликатного сырья и его концентрата с гидроксидом натрия (NaOH). Определены оптимальные параметры разложения боратовой руды.

В [157-162] сообщается о использовании для разложения боратовой руды спекательного метода с некоторыми реагентами (фторсодержащими соединениями). В работах [157–158] представлены результаты разложения датолитовых руд и их концентратов комплексным методом с использованием аммонийного гидрофторида в качестве реагента, а также разработана принципиальная технологическая схема данного процесса.

Исследовано вскрытие датолитового концентрата при нагревании в диапазоне $100\text{--}150^\circ\text{C}$ с применением аммонийного гидрофторида. В результате данного процесса образуются комплексные фтороаммониевые

соли бора, кремния и других элементов. Для процесса разложения датолитового концентрата при его переработке фторидными соединениями изучена его кинетика, вычислена энергия активации ($E=42.6$ кДж/моль) [157-158].

В работе [157] предложен способ переработки боросодержащего сырья, в частности, датолитового концентрата с сульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с оптимизацией параметров разложения: соотношение $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ /датолитовый концентрат = 2/1, нагрев реакционной смеси до $T=320^\circ\text{C}$, водной обработкой полученных спёков. Разработанный метод является эффективным для его использования при разложении датолитовых руд, так как позволяет извлекать высокие содержания оксида бора, достигающие 99%.

Авторы [162] исследовали вскрытие концентратов, содержащих титан, бор и вольфрам, с помощью NH_4HF_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и их смесей. Определено, что в данном случае с указанными реагентами происходит твёрдофазное взаимодействие при $T = 200^\circ\text{C}$, происходит фторирование компонентов концентрата с образованием простых или комплексных фторидных соединений. Разложение минералов также осуществляют введением в технологический процесс солей аммония – чаще используются сульфаты и бифториды аммония.

В [163] создан метод переработки ильменитовых руд и их концентратов и протестирован в полупромышленных условиях, включающий этапы: измельчение концентрата, перемешивание с сульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, взятом в избытке. Полученную шихту со скоростью 2,5 град/мин нагревают до температуры $360-400^\circ\text{C}$ и выдерживают при достигнутой температуре в течение 4.0-4.5 часов. Согласно данным рентгенофазового анализа, продукт, образовавшийся после термообработки, представляет собой смесь нескольких соединений — двойного сульфата аммония и железа с химической формулой $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, а также двойного сульфата аммония и титанила с формулой $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$.

В работе [164] рассматривается способ удаления кремния из полиметаллических шлаков. По результатам работы установлено, что при переработке шлака с гидродифторидом аммония кремний переходит в раствор в виде гексафторсиликата аммония. Железо, алюминий и ряд других элементов взаимодействуют с аммонийным гидродифторидом, однако не переходят в раствор из-за низкой растворимости в образующейся системе.

3.4.1. Спекание боратовой руды с фторсодержащими реагентами

В работе [165] предложен метод получения пигментного диоксида титана посредством использования фторидов. Также в [165] предложен метод сернокислотного разложения ильменитовых концентратов с привлечением фторида натрия. В [166-174] рассматриваются вопросы использования фторидов аммония при разложении особо химически стойких минералов - таких, как шеелитов, танталитов, цирконов. Фторид аммония рассматривается в качестве реагента при использовании метода сухой фтораммонийной переработки ильменита [175-176], а также титаномагнетита [177-178]. Сущностью данного метода является разложение ильменита в расплаве гидродифторида аммония, отделение примесей и сублимация конечного продукта.

В данном разделе приведен процесс спекание боросиликатного сырья месторождения «Ак-Архар» Таджикистана с гидродифторидом аммония с последующим получением ценных продуктов.

Основная задача исследования заключалась в повышении эффективности метода разложения боросиликатных руд с учётом и устранением недостатков, имеющих в кислотных, хлорных и щелочных методах вскрытия руд, а также расширение номенклатуры товарной продукции, получаемой из боросиликатных руд.

Согласно [161], гидродифторид аммония является перспективным реагентом для разложения техногенного и полиметаллического сырья и извлечения из него ценных материалов. Следовательно, изучение процессов

разложения боросиликатных руд с использованием реагента гидрофторида аммония является перспективным направлением в исследованиях

Поставленная задача решалась путём вскрытия боросиликатной руды методом фторирования через твёрдофазное взаимодействие с гидродифторидом аммония, выбранным в качестве фторирующего агента.

На рисунке 3.5 показаны результаты дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА) смеси, содержащей боросиликатное сырьё и гидродифторид аммония. Дериватограмма была зарегистрирована при скорости нагрева $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до температуры $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ с использованием термоаналитической системы «Labsys Evo-1600» производства французской компании Setaram.

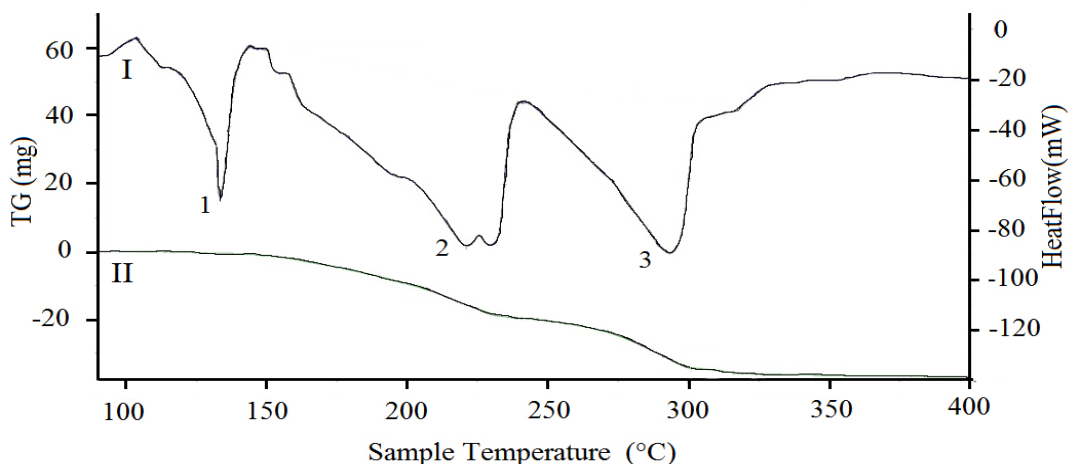
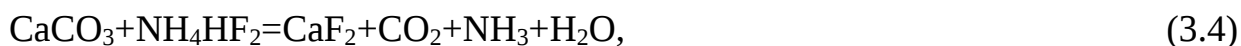
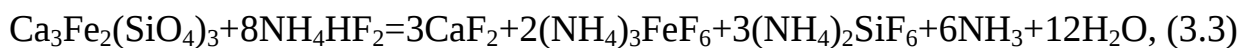
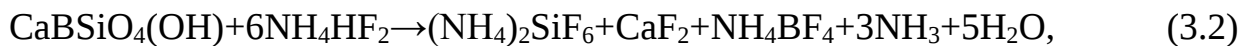
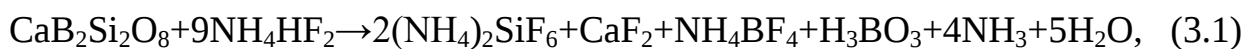


Рисунок 3.5. - Дериватограммы шихты боросиликатного сырья и гидрофторида аммония с указанием тепловых эффектов (нагрев до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ при скорости $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в течении 1 ч, масса навески 48 мг): I - линия ДТА; II - линия ТГ; 1, 2, 3 - эндотермические эффекты

На кривых дифференциального термического анализа (ДТА) зафиксированы выраженные эндотермические эффекты при температурах 130, 240 и $280\text{ }^{\circ}\text{C}$. Обнаруженные эндоэффекты в температурном интервале $114\text{--}140\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответствуют слабовыраженной массовой потере образца, что связано преимущественно с удалением физически адсорбированной и кристаллизационной (гидратной) влаги из шихты. Эффекты при 240 и $280\text{ }^{\circ}\text{C}$

могут соответствовать разложению боросиликатного сырья с образованием гексафторосиликата аммония, тетрафторобората аммония, фторида кальция и гексафтороферрата аммония по следующим предполагаемым реакциям:



Для подтверждения вышеуказанных превращений была снята рентгенограмма профторированного боросиликатного сырья на оборудовании «XRDynamic-500» (автоматическом многоцелевом порошковом рентгеновском дифрактометре), результаты которой приведены на рисунке 3.6а.

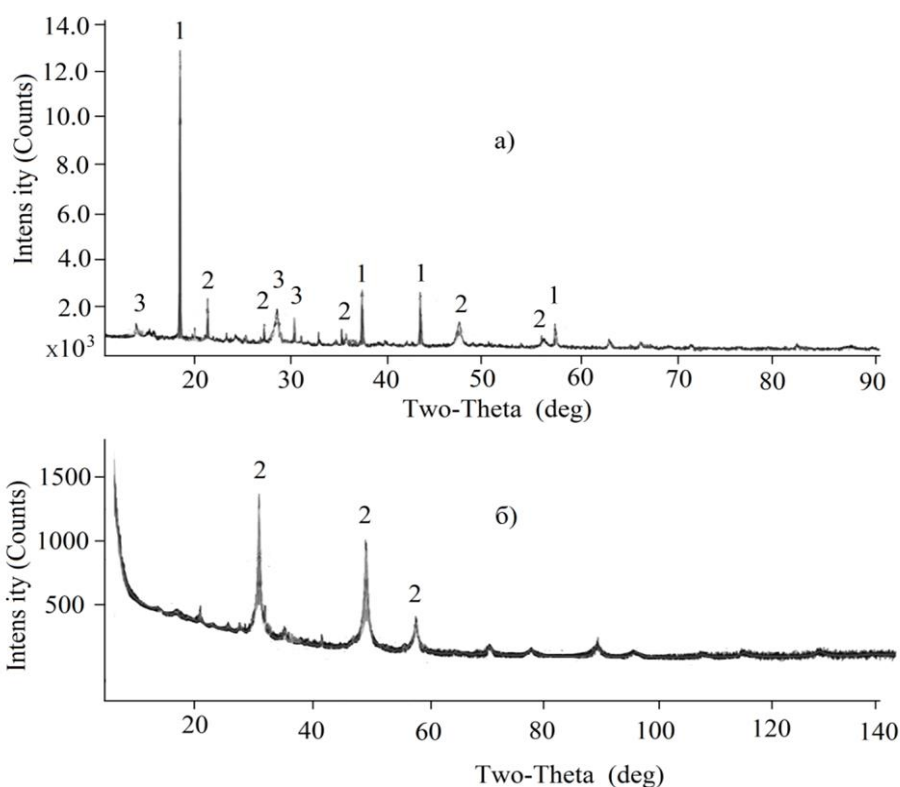


Рисунок 3.6.- Рентгенограммы профторированной боросиликатной руды (а) и остатка после щелочной обработки (б): 1 - гексафторосиликат аммония $((\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6)$, 2 - фторид кальция (CaF_2) , 3 - тетрафтороборат аммония (NH_4BF_4)

В соответствии с полученной рентгенограммой (рисунок 3.6а) размеры пиков и их расположение полностью соответствуют продуктам реакции взаимодействия боросиликатного сырья и гидродифторида аммония. Основные пики рентгенограммы соответствуют гексафторосиликату аммония, тетрафтороборату аммония и фториду кальция.

В процессе фторирования боросиликатного сырья гидродифторидом аммония при температуре 250-300°C шихта разделяется на две фракции. Согласно РФА, первая фракция соответствует гексафторосиликату аммония и тетрафтороборату аммония (рисунок 3.7а), а вторая фракция в основном фториду кальция (рисунок 3.7б).

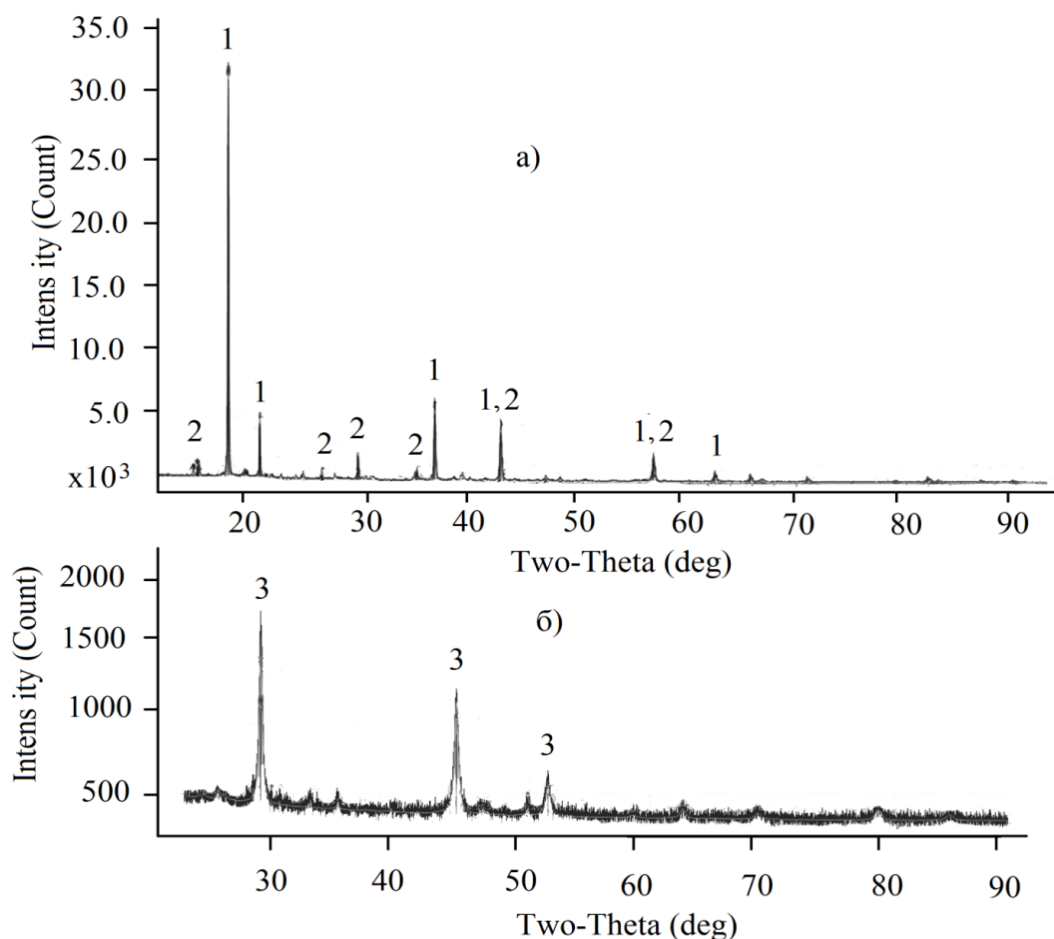
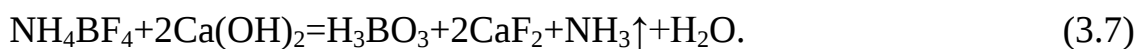
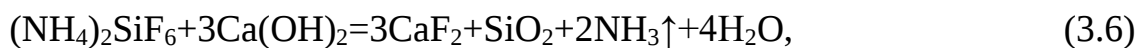


Рисунок 3.7. - Рентгенограмма первой (а) и второй фракции (б): 1 - гексафторосиликат аммония $((\text{NH}_4)\text{SiF}_6)$, 2 - тетрафтороборат аммония (NH_4BF_4) , 3 - фторид кальция (CaF_2)

Далее с целью получения борной кислоты в соответствии со следующими реакциями первую фракцию обработали известковым молоком:



Далее для процесса фторирования боратовой руды исследовали некоторые физико-химические параметры с целью их оптимизации – изучали соотношение руда/гидродифторид аммония и варьировали τ нагрева руды для максимального извлечения H_3BO_3 (рисунок 3.8а).

По кривой линии (рисунок 3.8а), характеризующей извлечение борной кислоты, можно заключить, что на процесс разложения боратовой руды с гидродифторидом аммония значительное влияние оказывает соотношение руда/гидродифторид аммония. Оптимизацию этого параметра проводили при $T=250-300^\circ\text{C}$ с варьированием соотношений руды и NH_4HF_2 , и было определено оптимальное соотношение, равное 1:2,5, при котором достигалось максимальное извлечение боросодержащих соединений, достигающее 87,5% и более.

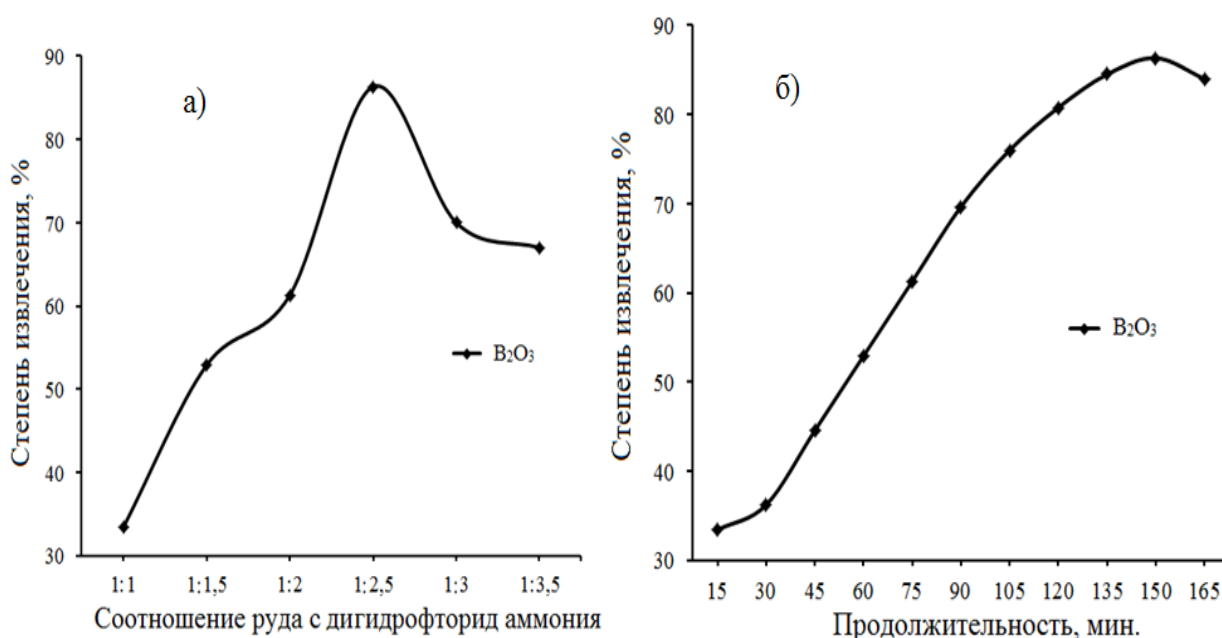


Рисунок 3.8. - Влияние параметров: а) соотношение руда/гидродифторид аммония и б) τ термообработки на извлечение боросодержащих соединений

Рисунок 3.86 характеризует изменение извлечения B_2O_3 от технологического параметра - τ термообработки, величину (τ) варьировали от 15 минут до 165 минут. Как видно из рисунка 3.86, максимум извлечения B_2O_3 был достигнут при $\tau=150$ минут (2.5 часа), и составил 87,3%.

Достоверность полученные в данном эксперименте результатов по извлечению B_2O_3 была подтверждена рентгенограммами рисунков 3.66 и 3.76, которые были сняты после щелочной обработки боратной руды. Здесь не проявляются пики исходных боросодержащих соединений, но чётко проявляются пики фторсодержащего соединения - фторида кальция (CaF_2), присутствие которого подтверждается расположением и высотой пиков.

3.4.2. Кинетика спекания боратовой руды с гидродифторидом аммония

При исследовании спекания боратовой руды с гидродифторидом аммония также изучалась кинетика данного процесса и его кинетические характеристики.

Изучение кинетики процесса спекания боратовой руды с $NH_4(HF_2)$ включало следующие этапы: смешивание 3,5 г боратовой руды и 3,5 г $NH_4(HF_2)$, затем помещали полученную смесь в сублимационный аппарат, где поддерживалась заданная температура. Через 15 минут процесс останавливали, пульпа, образовавшаяся в сублиматоре, обрабатывалась известковым молоком, затем раствор отфильтровывали от твёрдой части (нерастворившиеся примеси), несколько раз фильтр промывали водой, собирая фильтрат в мерную колбу объёмом 250 мл, если фильтрата было меньше, доводили объём до 250 мл водой. Затем аликвотную часть – 25 мл раствора отбирали и на основании стандартной методики определяли в ней содержание B_2O_3 . Аналогичные опыты повторяли с $\tau=30, 45$ и 60 минут.

Кинетика спекания боратовой руды с $NH_4(HF_2)$ исследовалась на основании полученных экспериментальных зависимостей извлечения в раствор B_2O_3 от (Т) спекания, (τ) спекания и соотношения боратная руда/ $NH_4(HF_2)$. По полученным зависимостям каждого из параметров,

известным классическим кинетическим уравнениям, уравнению Аррениуса определяли порядок реакций и энергию активации всех протекающих реакций процесса.

Кинетика спекания боратовой руды с $\text{NH}_4(\text{HF}_2)$ исследовалась при следующих технологических параметрах: $T=50\text{--}250^\circ\text{C}$, $\tau=30\text{--}150$ минут.

На основании результатов исследования кинетики процесса спекания боратной руды с использованием гидродифторида аммония (NH_4HF_2) были построены кинетические кривые, отражающие влияние температурного режима (T) и продолжительности выдержки (τ) на степень извлечения оксида бора (B_2O_3). Соответствующие зависимости представлены на рисунке 3.9. Выявлена прямая зависимость извлечения оксида бора от (T) спекания (чем выше T , тем выше извлечение B_2O_3). Из рисунка 3.9а видно, что до $T=90^\circ\text{C}$ (363 К) кинетические кривые прямолинейные, но после достижения $T=250^\circ\text{C}$ (523 К) из прямолинейных переходят в параболические. При $\tau=150$ минут достигается максимум извлечения B_2O_3 . Построение кинетических кривых спекания боратовой руды с $\text{NH}_4(\text{HF}_2)$ подчиняется уравнению I порядка:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K \cdot (1 - \alpha),$$

где: α – степень извлечения B_2O_3 ;

τ – время, мин;

K – константа скорости разложения, мин^{-1} .

После преобразований уравнение принимает следующий вид:

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

Рисунок 3.9б иллюстрирует зависимость величины $\lg[1/(1-\alpha)]$ от времени спекания (τ). Все экспериментальные точки, полученные в температурном диапазоне $T = 50\text{--}250^\circ\text{C}$ (323–523 К), образуют линейную зависимость с отрицательным углом наклона, что свидетельствует о соответствии процесса кинетике первого порядка.

Энергия активации (E) и предэкспоненциальный множитель (K_0) были определены графическим методом с применением уравнения Аррениуса, позволяющего количественно описать температурную зависимость скорости химической реакции:

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

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

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

T – абсолютная температура, К.

Энергия активации (E) определялась графическим методом на основании анализа графика, представленного на рисунке 3.10. С целью более точного определения энергетических параметров и установления температурной области активного протекания процесса спекания был построен график зависимости логарифма константы скорости ($\lg k$) от обратной абсолютной температуры ($1/T$). Полученная линейная зависимость позволила графически определить энергию активации (E) по тангенсу угла наклона прямой, согласно уравнению Аррениуса:

$$E = 2.3 \cdot R / \tan \alpha / \xi,$$

где: R - универсальная газовая постоянная,

α - угол наклона прямой линии,

ξ – отношение масштаба по оси абсцисс к масштабу по оси ординат.

Вычисленное графическим методом значение энергии активации процесса спекания боратной руды с гидродифторидом аммония составило 7,2 кДж/моль, что указывает на диффузионный характер протекания процесса. Такое низкое значение энергии активации свидетельствует о том, что лимитирующей стадией является диффузия реагентов или продуктов реакции, а сам процесс протекает в диффузионной области.

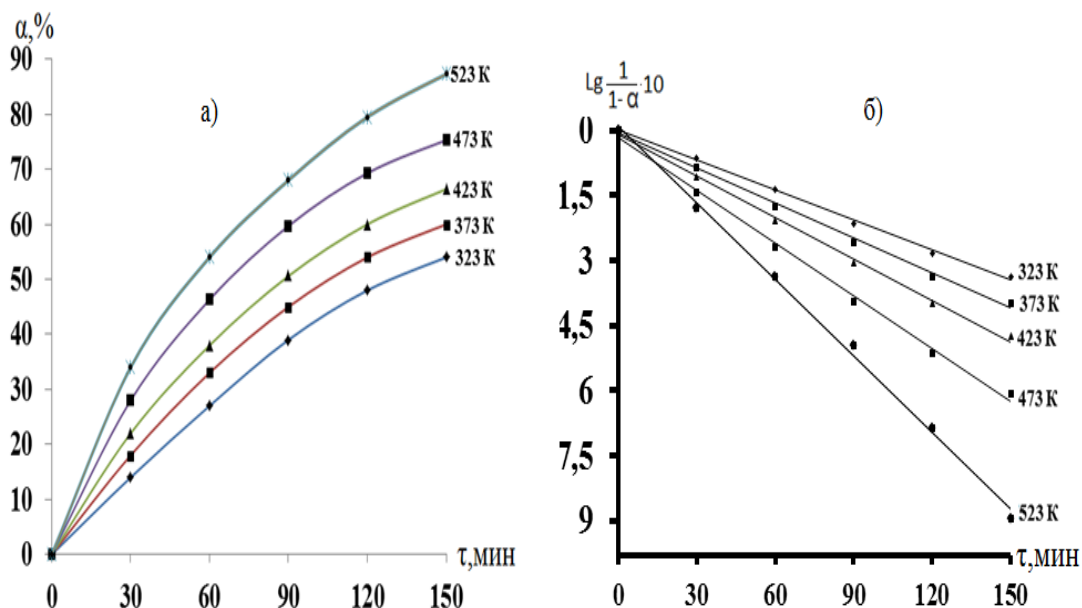


Рисунок 3.9. - Зависимость извлечения (α) оксида бора B_2O_3 от: а) (τ) спекания, б) $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени при спекании боратовой руды с гидродифторидом аммония

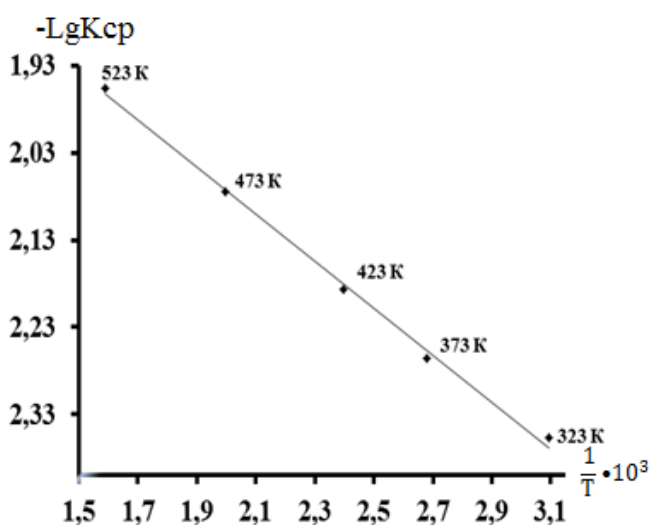


Рисунок 3.10. - Зависимость $\lg K$ от обратной абсолютной температуры при спекании боратовой руды с гидродифторидом аммония

Кинетические кривые из рисунка 3.9б и 3.10, полученные в диапазоне температур $T=50-250^\circ C$ (323-523 K) были обработаны и получены следующие величины кинетических параметров:

T (в градусах Кельвина),

T (K) – обратная температура,

$k_{cp}[(\text{моль/л}) \cdot \text{с}^{-1}]$ - константы скорости разложения,

$\lg k_{\text{cp}}(\text{моль/л}) \cdot \text{с}^{-1}$ – логарифм константы скорости разложения.

Вычисленные величины указанных кинетических параметров обобщены в таблице 3.4.

Таблица 3.4.- Внличины кинетических параметров при спекании боратовой руды с гидродифторидом аммония при $T=50-250^{\circ}\text{C}$ (323-523 K)

NH_4HF_2					
T (K)	323 K	373 K	423 K	473 K	523 K
1/T	$3.09 \cdot 10^{-3}$	$2.68 \cdot 10^{-3}$	$2.36 \cdot 10^{-3}$	$2.11 \cdot 10^{-3}$	$1.91 \cdot 10^{-3}$
$k_{\text{cp}}[(\text{моль/л}) \cdot \text{с}^{-1}]$	$4.44 \cdot 10^{-3}$	$5.47 \cdot 10^{-3}$	$6.56 \cdot 10^{-3}$	$8.51 \cdot 10^{-3}$	$1.118 \cdot 10^{-2}$
$\lg k_{\text{cp}}(\text{моль/л}) \cdot \text{с}^{-1}$	-2.3523	-2.2618	-2.1828	-2.0699	-1.9515

Следовательно, нами определены кинетические параметры, которые характеризуют спекание боратовой руды с гидродифторидом аммония с извлечением оксида бора, указанные кинетические параметры характеризуют механизм протекания этого процесса. На основе полученных кинетических параметров спекания можно заключить, что кинетика и механизмы разложения боратовых руд в основном зависят от состава боросодержащих минералов, взаимодействующих с гидродифторидом аммония, а также от структуры этих минералов и их внутренних химических связей. Существенное значение имеют также физико-химические свойства растворителя, которым в данном случае выступает гидродифторид аммония ($\text{NH}_4(\text{HF}_2)$). Исходя из этого, важным является изучение химической стабильности боросодержащих минералов, присутствующих в боратовых рудах, что позволит оптимизировать технологические параметры химического разложения и разработать перспективные технологии переработки данного типа природного сырья.

Спекательный метод разложения боратовой руды с гидродифторидом аммония является многоэтапным методом, в нём большое значение имеют (T) спекания, (τ) спекания. Нами определена энергия активации разложения

и некоторые кинетические параметры, что позволит оптимизировать данный процесс с извлечением оксида бора.

3.4.3. Технологическая схема разложения боросиликатной руды с гидрофторидом аммония

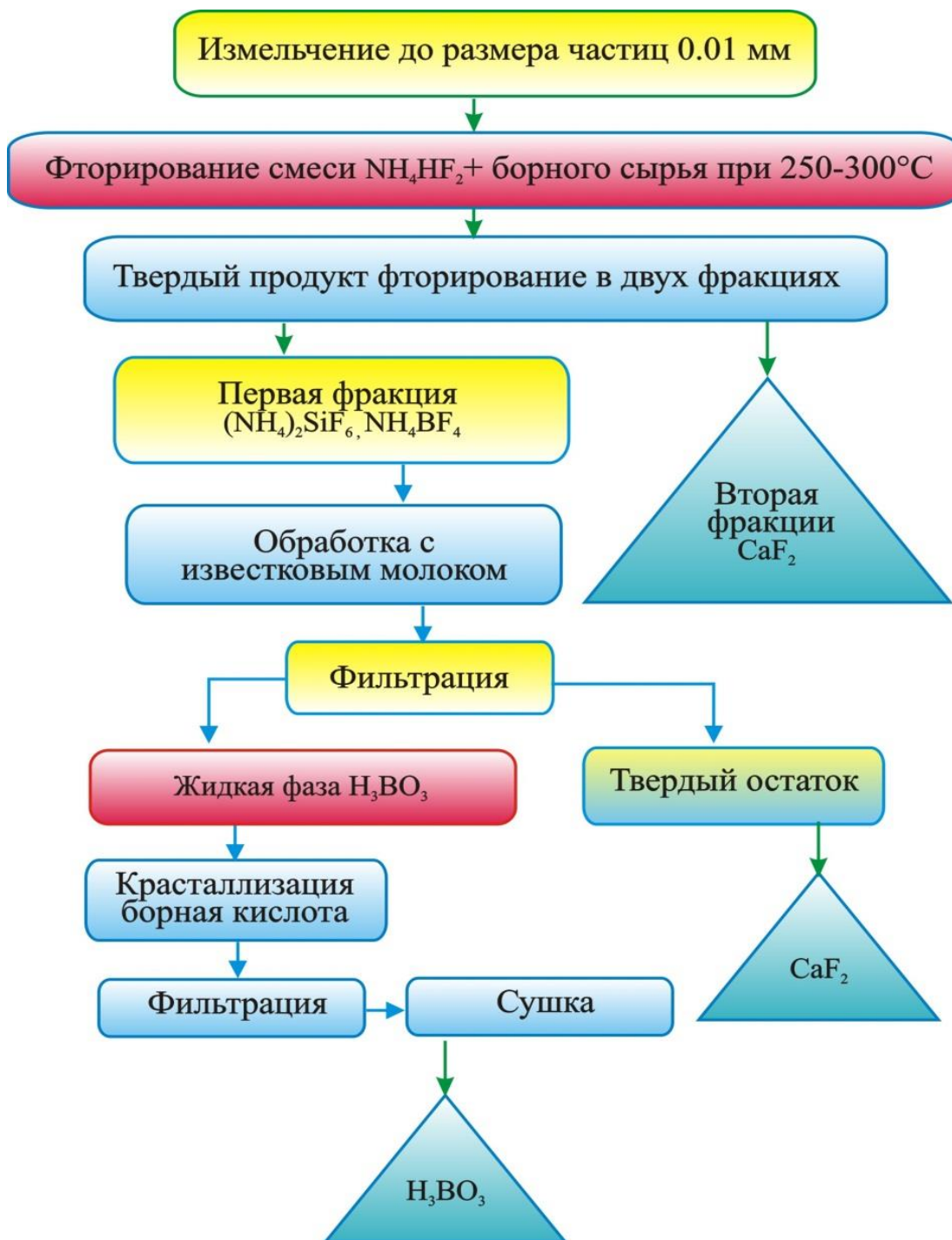


Рисунок 3.11. - Технология переработки боратовой руды с гидрофторидом аммония спекательным методом

Сначала боросиликатную руду измельчают до размера частиц 0,01 мм и смешивают с гидродифторидом аммония в соотношениях 1/2.5. Затем полученную шихту спекают при температуре 250-300°C.

В ходе фторирования боросиликатного материала гидродифторидом аммония смесь разделяется на две части. Согласно рентгенофазовому анализу, первая часть соответствует гексафторсиликату аммония и тетрафтороборату аммония, а вторая часть преимущественно состоит из фторида кальция. Первую часть обрабатывают известковой суспензией и фильтруют. При этом в жидкую фазу переходит борная кислота, а в твёрдом остатке сохраняется фторид кальция. Затем из жидкой фазы путём кристаллизации выделяют борную кислоту, которую после высушивания превращают в сухую борную кислоту. Технология обработки боратовой руды с использованием гидродифторида аммония методом спекания представлена в виде схемы на рисунке 3.11.

3.4.4. Сравнительная оценка получения борных продуктов спекательными методами

Как известно, химическая безопасность - это комплекс мер, направленных на исключение или смягчение воздействия аварийно опасных химических веществ на население и персонал опасных химических объектов, снижение и смягчение последствий аварий на химических объектах.

Необходимость принятия мер химической безопасности при работе с боросодержащими материалами обусловлена их токсичностью, как опасными химическими веществами, используемыми в процессе спекания боратовых руд.

В настоящей работе для спекания борного сырья использован ряд натрийсодержащих реагентов: Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , Na_2NO_3 .

Проведено определение технологических условий разложения боратовой руды «Ак-Архар» с натрийсодержащими солями: Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , Na_2NO_3 .

Данный раздел работы посвящён разложению боратовой руды месторождения «Ак-Архар» спекательным методом с хлоридами натрия и кальция и дан сравнительный анализ спекания с другими агентами и дальнейшим солнокислотным разложением каждого из полученных спёков.

Для разложения боратовой руды месторождения «Ак-Архар» с солями NaCl , CaCl_2 и Na_2SO_4 проведена оптимизация физико-химических параметров на всех этапах данной технологии.

В таблицах 3.5 и 3.6 обобщены результаты разложения боратовой руды спекательным методом с реагентами NaCl , CaCl_2 и Na_2SO_4 . Данный процесс оптимизирован по физико-химическим параметрам разложения и оптимальными определены следующие параметры: для боратого концентрата – $T=400-850^\circ\text{C}$, $\tau=60$ минут, при которых извлечение достигает максимальных значений:

по оксиду алюминия - 90.0%,

по оксиду железа – 94.1%,

по оксиду бора – 84.3%.

Соответственно, для разложения концентрата боратовой руды спекательным методом с натрий- и кальцийсодержащими реагентами технологические условия оптимизированы следующим образом: $T=400-850^\circ\text{C}$, $\tau=60$ минут, концентрат/реагент= 2/1. При выполнении указанных условий извлечение происходит максимально и составляет:

по оксиду алюминия - 96.3%,

по оксиду железа – 98.0%,

по оксиду бора – 93.2%.

Спекание различного вида природного сырья показывает эффективность, когда оно проводится с участием кальций- и натрийсодержащих соединений. В нашем случае были выбраны реагентами для спекания боратовой руды карбонатсодержащие соединения – это Na_2CO_3 и CaCO_3 . Смесь двух реагентов $\text{CaCO}_3+\text{Na}_2\text{CO}_3$ оказалась эффективной для

спекания, так как конечными продуктами получены комплексные удобрения, боросодержащие соединения и азотсодержащие соединения.

Таблица 3.5. Извлечение оксидов при разложении боратовой руды спекательным методом с использованием натрий- и кальцийсодержащих реагентов

Реагенты			Извлечение оксидов, %
NaCl	Na ₂ SO ₄	CaCl ₂	
28.7	90.0	87.3	Al ₂ O ₃
82.1	82.0	84.3	B ₂ O ₃
91.7	80.0	94.1	Fe ₂ O ₃

Таблица 3.6. - Извлечение оксидов при разложении концентрата боратовой руды спекательным методом с натрий- и кальцийсодержащими реагентами

Извлечение оксидов, %	Реагенты				
	Na ₂ SO ₄	CaCl ₂	Na ₂ CO ₃	CaCO ₃ /Na ₂ CO ₃	NaCl
Al ₂ O ₃	96.3	95.3	78.0	88.0	94.0
B ₂ O ₃	92.1	93.2	82.0	68.0	91.1
Fe ₂ O ₃	95.4	88.6	91.0	91.0	98.0

Среди реагентов, которые были испытаны в наших опытах по спеканию, самым доступным является хлорид кальция (CaCl₂), кроме того, спекание боратовой руды с CaCl₂ показало высокие выходы боросодержащих соединений, в частности, B₂O₃ – 90% и выше.

Было проведено сравнение по извлечению из боратосодержащих руд их концентратов оксида бора методом спекания, для процесса спекания использовали несколько реагентов, результаты сравнительного анализа влияния различных реагентов отражены на рисунках 3.12 и 3.13. По результатам сравнительного анализа установлено, что наиболее

эффективным реагентом среди всех, использованных в экспериментах, является хлорид кальция, обеспечивший максимальное извлечение B_2O_3 как из исходной боратовой руды, так и из её концентрата — более 90%.

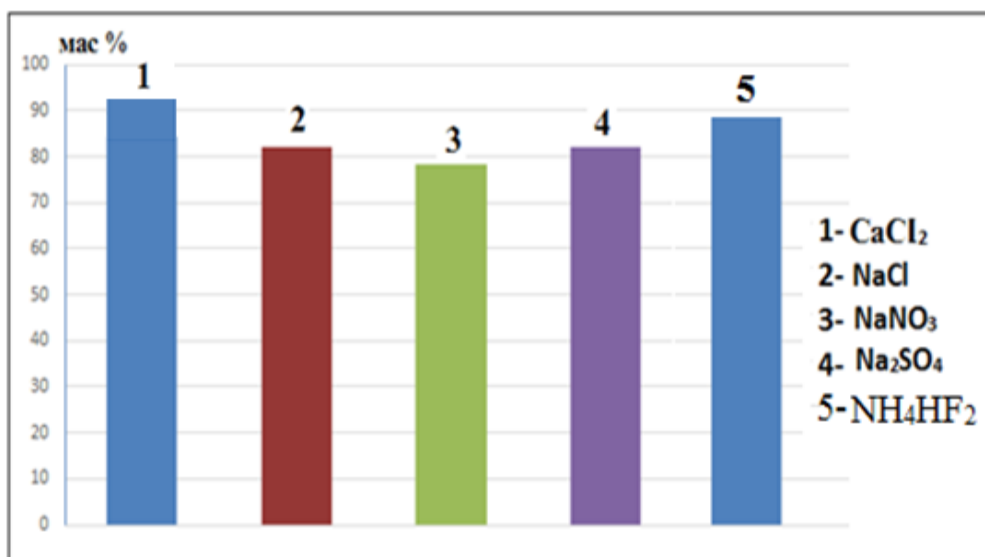


Рисунок 3.12. - Извлечение B_2O_3 спеканием боратосодержащей руды с использованием некоторых реагентов (1-5)

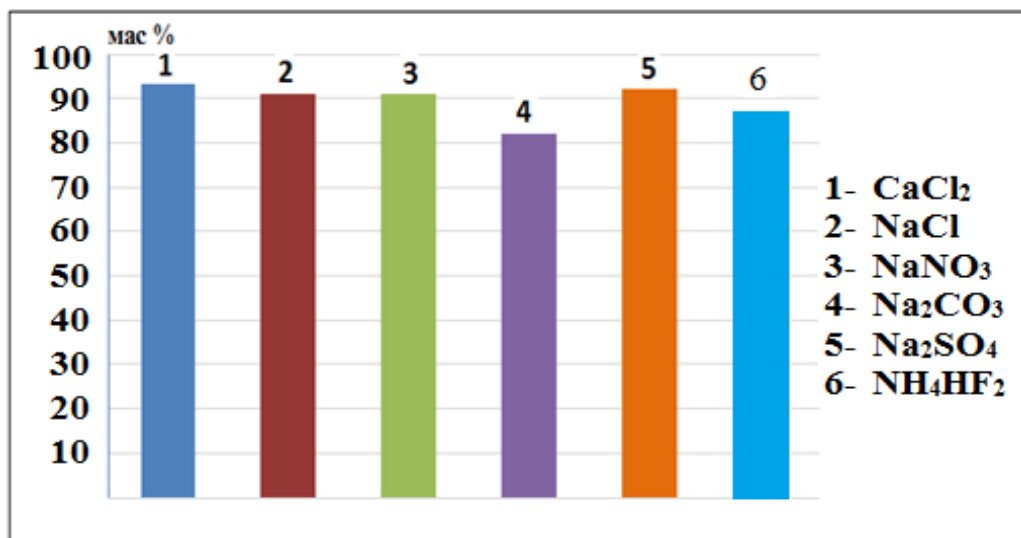


Рисунок 3.13. - Извлечение B_2O_3 спеканием концентрата боратосодержащей руды с использованием некоторых реагентов (1-6).

Экспериментальные данные показали, что разложение боратовых руд спекательным методом с использованием кальций- и натрийсодержащих реагентов является более эффективным по сравнению с применением других реагентов приспекании. Данный метод позволяет достигать более высокого

выхода боросодержащих продуктов, при этом процесс спекания отличается простотой и малым количеством технологических операций.

3.5. Разложение боратовой руды минеральными кислотами

При получении борных продуктов разложением кислотами предварительно принимаются комплексные меры по минимизации последствий, обусловленных потерей герметичности ёмкостей и реактивов. Разрабатываются конкретные меры в случае аварии при проведении процесса разложения. Рекомендуется использование чистых материалов с соблюдением регламента проведения процесса.

Экономический сектор Таджикистана в последние десятилетия испытывает дефицит боросодержащих соединений, которые необходимы для сельского хозяйства, промышленности, а также как материалов, являющихся защитой от радиоактивных нуклидов.

В нашей стране имеется дефицит многих продуктов – борных соединений, создание производств которых способствовало бы росту экономики, среди которых необходимо назвать следующие позиции:

а) производство борного ангидрида, которое можно значительно оптимизировать, сочетая с выпуском трихлорида бора (BCl_3), что представляет собой экономически выгодное двойное производство и позволяет одновременно решить несколько экономических задач республики;

б) производство микроудобрений;

в) выпуск пербората натрия и буры;

г) производство эмалей, востребованных в строительной индустрии;

д) синтез комплексных гидридов, карборанов, тетрагидридоборатов металлов и других соединений, который можно существенно усовершенствовать, осуществляя их получение совместно с производством ацетилена и применяя плазмотронные технологии, что способствует решению ряда ключевых задач в производстве важных продуктов;

е) изготовление нитратов и карбидов бора и других веществ.

Работы [90, 134] сообщается о хлорных и кислотных методах, которыми авторы проводили разложение боратовых руд.

Данный разде посвящён исследованию разложения боратовой руды некоторым кислотами с оптимизацией физико-химических параметров разложения. Использовали следующие кислоты:

- соляную HCl ,
- серную H_2SO_4 ,
- азотную HNO_3 ,
- уксусную кислоту CH_3COOH .

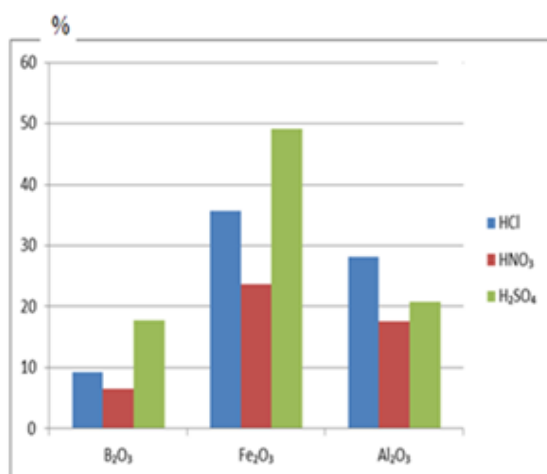
Изучены следующие основные физико-химические параметры разложения боратовой руды: T - температура, τ – время разложения, концентрация кислот, дозирование кислот, которые оказывают влияние на извлечение боросодержащих соединений.

Обобщённые результаты проведённых экспериментов представлены в таблице 3.7. Как следует из данных таблицы 3.7, максимальное извлечение B_2O_3 достигается при разложении сырья азотной кислотой. Наибольший выход борной кислоты — 93,9% — зафиксирован при оптимальных условиях: температура 95 °С, длительность процесса 60 минут, концентрация HNO_3 — 15%. Эксперименты проводились с боратной рудой, предварительно подвергнутой термической обработке при температуре 950 °С.

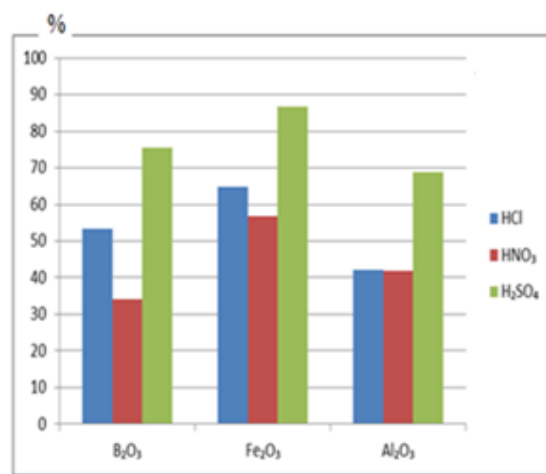
Сернокислотное разложение исходной и предварительно термически обработанной боратовой руды осуществили при оптимизации параметров разложения: $T=95^\circ\text{C}$, $\tau=60$ мин, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 30\text{-}40$ процентов.

Солянокислотное разложение предварительно термически обработанного концентрата боратовой руды (B_2O_3 не ниже 17.4%) осуществили при оптимизации параметров разложения: $T=85\text{-}90^\circ\text{C}$, $\tau=60$ мин, $C_{\text{HCl}} = 18\text{-}20$ процентов с максимумом извлечения B_2O_3 86.7 процентов.

Таким образом, проведён сравнительный анализ разложения боратовых руд кислотами HCl , H_2SO_4 , HNO_3 и CH_3COOH . Полученные данные были систематизированы на рисунках 3.14 и 3.15 и в таблице 3.7.

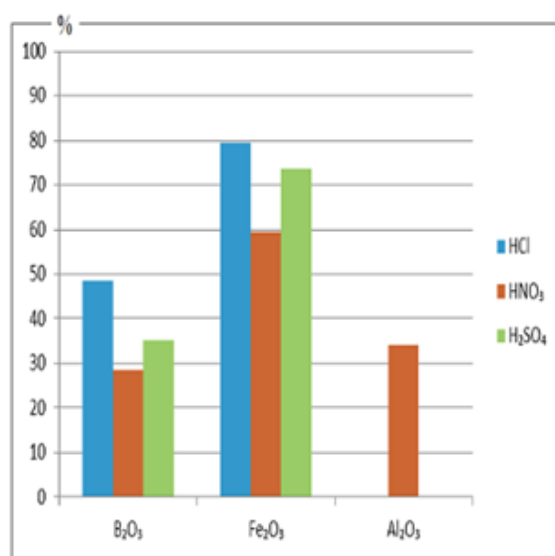


а) исходная боратовая руда

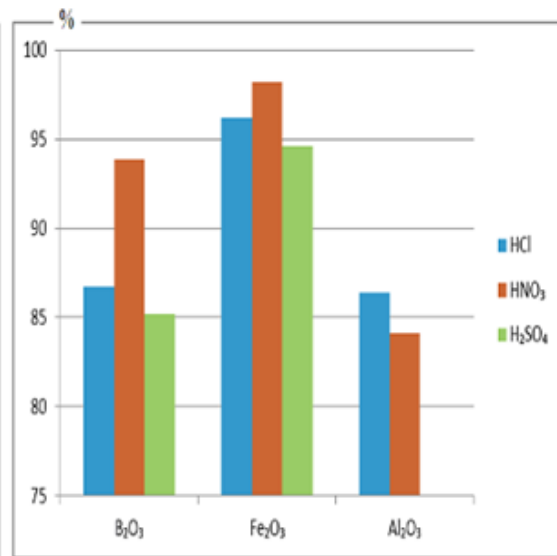


б) предварительно термообработанная боратовая руда

Рисунок 3.14. - Извлечение оксидов из боратовой руды



а) исходный концентрат



б) предварительно термообработанный концентрат

Рисунок 3.15. - Извлечение оксидов из концентрата боратовой руды

На основании систематизации и обобщения результатов по переработке боратовых руд сделано заключение, что самым перспективным сырьём для извлечения боросодержащих соединений является предварительно подвергнутый термообработке концентрат боратовой руды.

Таблица 3.7. - Разложение боратовой руды кислотами при оптимизации технологических параметров

Кислоты – оптимальные параметры	Боратовая руда											
	исходная			предварительно термически обработанная			концентрат			предварительно термически обработанный концентрат		
	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
H₂SO₄ – T=90-95°C, τ=60 мин, C _{H₂SO₄} = 30 – 40%	6.5	23.6	17.6	34.1	56.8	41.9	35.1	73.6	-	85.2	94.6	-
HCl - T=80-90°C, τ=60 мин, C _{HCl} = 20%	9.3	35.6	28.1	53.2	64.7	42.2	48.6	79.4	-	86.7	96.2	86.4
HNO₃ – T=95°C, τ=60 мин, C _{HNO₃} = 15%	17.7	49.1	20.8	75.4	86.7	68.9	28.5	59.6	34.2	93.9	98.2	84.1
CH₃COOH - T=100°C, τ=45 мин, C _{CH₃COOH} = 20%	19,7	15,4	11,6	76,5	85,1	73,4	20,9	17,6	12,5	90,1	88,2	93,5

Как показано в таблице 3.7, максимальные извлечения из боратных руд достигаются при использовании в кислотной переработке азотной (HNO₃) и уксусной (CH₃COOH) кислот и использовании в разложении предварительно термообработанный концентрат руды. Оптимизация

технологических параметров этих процессов позволила определить оптимальные параметры: $T=95^{\circ}\text{C}$, $\tau=60$ мин, при которых извлечение B_2O_3 достигается 90 процентов и более.

3.6. Разложение боратовой руды «царской водкой» и изучение кинетики процесса

Основным источником бора, извлекаемого из различных видов минерального сырья, являются боратосодержащие руды, извлечение бора из которых оптимально неорганическими кислотами. В технологических процессах по выделению боросодержащих соединений важно определить механизмы разложения и кинетические параметры, согласно которым происходит разложение компонентов боросодержащего сырья. Важным является определить химические связи, по которым осуществляются химреакции, также важны определения составов и структуры минералов сырья, определение оптимальных растворителей (неорганических кислот) и их свойств.

Составные компоненты сырья взаимодействуют в системе, которая является гетерогенной, поэтому важным является определение множества физико-химических факторов, среди которых можно назвать следующие: На кинетику взаимодействия между компонентами оказывают влияние такие параметры, как температура процесса, его продолжительность, гидродинамический режим, химический состав сырья, концентрация неорганических кислот, степень дисперсности частиц и другие факторы. При изучении кинетики разложения руд необходимо также учитывать энергетические характеристики, в частности энергию, необходимую для разрушения кристаллических решёток минералов, входящих в состав исходного сырья. Исходя из этого, при разложении боратосодержащей руды кислотами необходимо знание кинетических закономерностей, что способствует созданию эффективных производственных циклов получения борной кислоты и борных соединений из минерального сырья.

Данный раздел посвящён изучению разложения боратосодержащего сырья реагентом – смесью неорганических кислот – «царской водкой», определены механизмы химических реакций, протекающих при данном разложении, определена кинетика.

Кинетические процессы химреакций определялись следующим образом: по скорости снижения содержания исходных соединений и скорости образования конечных продуктов химреакций, в данных исследованиях проводился постоянный контроль температуры, времени разложения, концентрации кислоты, и были определены зависимости скоростей химических реакций от концентрации исходных соединений и конечных соединений. Одной из важных кинетических характеристик является порядок реакции.

Авторы [180, 181] предлагают для определения порядка химической реакции использовать интегральные и дифференциальные методы, построение кинетических кривых линий, которые характеризуют зависимости извлечения конкретных соединений (в нашем случае оксида бора и других оксидов) от температуры и времени кислотного разложения исходного сырья, эти кинетические линии должны соответствовать уравнению первого порядка.

С использованием экспоненциальной, интегральной и дифференциальной форм для элементарных необратимых реакций первого порядка кинетические уравнения имеют следующий вид:

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

где: α – степень извлечения;

t – время в минутах;

K – константа скорости разложения, минутах.

Для понимания кинетики разложения необходимо вычисление коэффициента разложения (K_p), он характеризует степень перехода основного соединений из общей формы в усвояемую при пересчёте на оксид бора и рассчитывается по выражению:

$$K_p = B_2O_{3\text{усв.}} / B_2O_{3\text{общ.}} \cdot 100\%.$$

Разлагающий реагент разрушает кристаллические решётки минералов боратосодержащего сырья, в результате чего оксид бора переходит из твёрдой фазы в жидкую фазу. В жидкой фазе происходит его взаимодействие с водородными ионами экстрагента и образование борной кислоты. Следовательно, кинетику данного процесса целесообразно исследовать по скорости образования борной кислоты (H_3BO_3).

Исследованы кинетические параметры разложения боратосодержащей руды «царской водкой» с извлечением B_2O_3 при варьировании параметров – $T = 288-348\text{ К}$, $\tau = 15-90$ минут (рисунок 3.16а).

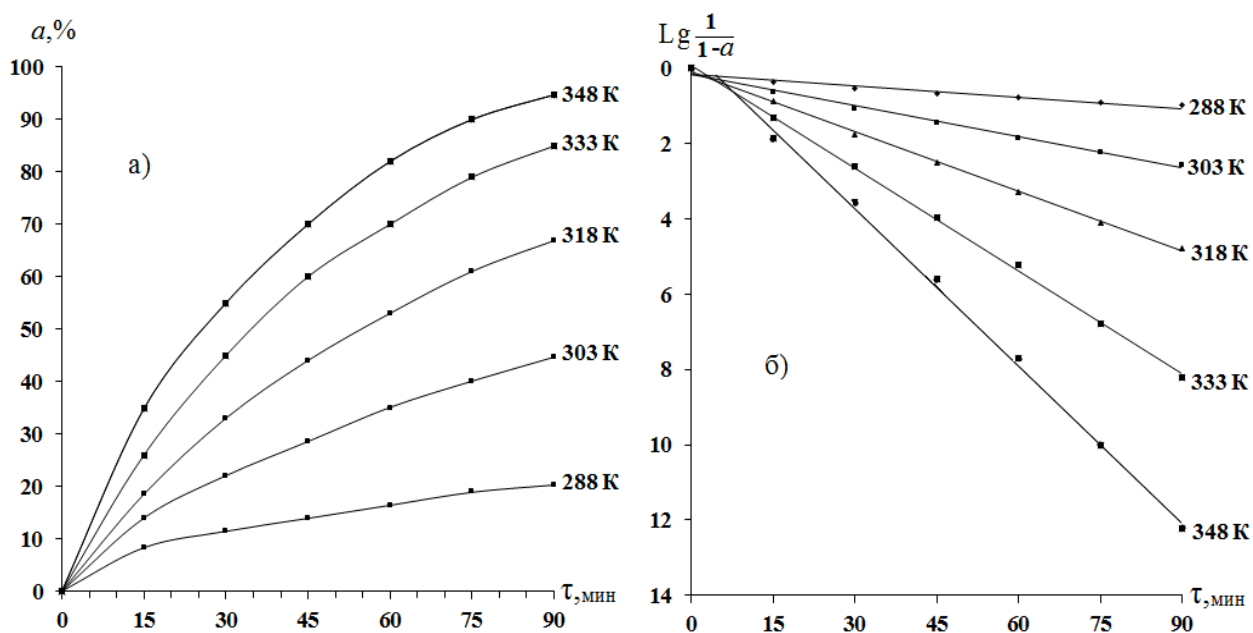


Рисунок 3.16. - Зависимость извлечения B_2O_3 от времени (а) и $lg1/(1-\alpha)$ от времени (б) при кислотном разложении боратосодержащей руды «царской водкой»

Как видно из рисунка 3.16а, при 15-минутной переработке при исследуемых температурах извлечение оксида бора незначительно, всего 20.4%, но при увеличении времени переработки до 90 минут извлечение достигает максимального значения (94,7 процента).

Увеличение времени выдержки (τ) свыше 90 минут не оказывает значимого влияния на дальнейшее извлечение B_2O_3 , поэтому 90 минут считается оптимальным временем разложения боратосодержащей руды для эффективного извлечения оксида бора.

Основные кинетические параметры - константа скорости реакции (K), температура (T) и энергия активации (E) между собой взаимосвязаны и эта взаимосвязь определяется выражением:

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

или:

$$\ln K = \ln K_0 - E/RT,$$

где: e – основание натуральных логарифмов,

T – абсолютная температура, К.

R – универсальная газовая постоянная, кДж/моль·град;

После проведения математических преобразований получаем выражение:

$$\lg(1-\alpha) = K/2,303.$$

Кинетические параметры - энергию активации (E) и предэкспоненциальный множитель K_0 были определены графически по уравнению Аррениуса, которое приведено выше.

На графике зависимости $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени (рисунок 3.16б) показано, что все полученные экспериментально точки в диапазоне $T = 288-348$ К удовлетворительно укладываются на прямую линию и имеют отрицательный наклон.

Была исследована зависимость десятичного логарифма средней константы скорости кислотного разложения исходной боратосодержащей руды от обратной абсолютной температуры с целью определения энергии активации данного процесса. На рисунке 3.17 представлен график зависимости $\lg K_{\text{ср.}}$ от $1/T$

Согласно данным рисунка 3.17, все экспериментальные точки располагаются на прямой линии Аррениуса, и по её наклону определена энергия активации этого процесса (E) = 22,8 кДж/моль, то есть можно утверждать по протекании этого процесса в области диффузионной.

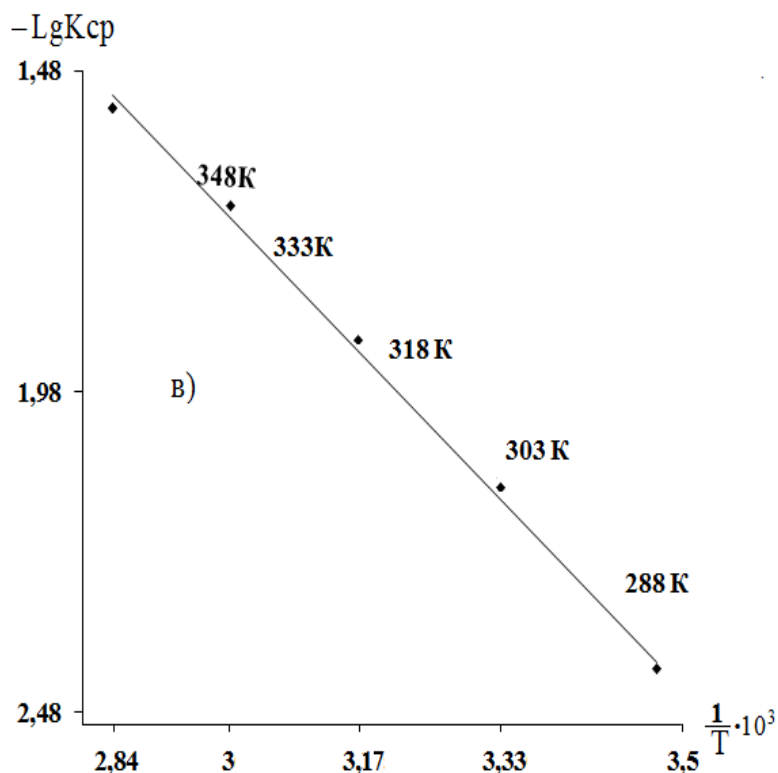


Рисунок 3.17. - Зависимость LgK от обратной абсолютной температуры при разложении боратосодержащей руды Ак-Архарского месторождения Таджикистана «царской водкой»

Также для определения (E) проводились теоретические расчёты и показано, что экспериментально полученное значение (E) имеет хорошую согласованность с (E), вычисленной теоретически.

Следовательно, кинетические исследования процесса разложения боратосодержащей руды «царской водкой» с извлечением H_3BO_3 позволили определить механизм данного процесса. Механизмы протекания реакций данного процесса в основном определяются составом и структурой минералов, способностью реагента (в данном случае «царской водки»)

разрушать кристаллические решётки минералов боратосодержащей руды. Что, в свою очередь, позволит выбрать среди значительного количества боратосодержащих руд наименее химически устойчивые и направить усилия на их переработку кислотными способами с разработкой эффективных технологий их разложения.

ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Обсуждение результатов полученных в диссертационную работу

В настоящей работе приведены результаты исследования по переработке борных материалов экстракцией, кислотным разложением и спеканием.

В литературном обзоре диссертации анализированы опубликованные источники по борным минералам, особенностям боросиликатных руд Таджикистана, приведены литературные данные по хлорному, кислотному разложению боросиликатных руд. В обзоре обсуждены извлечения по спекательным методам переработки борной руды. В первой главе диссертации также приведены экстракционные методы выделения борных продуктов.

Глава вторая диссертации охватывает методику эксперимента, химический анализ, физико-химические свойства боросодержащих материалов. В указанной главе подробно описываются методики эксперимента и техника работы с боросодержащими материалами.

Сняты ДТА и РФА исходных веществ, полупродуктов и конечных веществ борных материалов. Для разложения боратовых руд спекательными методами с реагентами CaCl_2 и NaOH приводятся термодинамические оценки, также термодинамические характеристики переработки боратовой руды кислотным методом с использованием «царской водки». Для разложения боратовых руд приводятся стехиометрические расчёты реагентов, участвующих в реакциях разложения.

Важное место в диссертации занимает переработка боросодержащих материалов экстракцией, кислотным разложением и спеканием. В данной главе представлены результаты выделения борного ангидрида методом экстракции рассола озера Сасык-Куль (Таджикистан) одноатомными алифатическими спиртами. Предложена комплексная переработка рапы озера Сасык-Куль методом экстракции.

В третьей главе приведены результаты спекания боросиликатного сырья гидродифторидом аммония, дана сравнительная оценка получения борных продуктов спеканием.

Особое место в указанной главе занимает разложение борного сырья минеральными кислотами и «царской водкой». Изучены кинетические процессы разложения сырья.

Представляет большой интерес получение борной кислоты путём экстракции этанолом, согласно этой методике непосредственно можно получать препарат для медицинских целей.

Приводятся данные, характеризующие разложение боратовой руды спекательным методом с гидродифторидом аммония, где в опыты были вовлечены как исходная руда, так и предварительно термически обработанная боратовая руда. Проведена оптимизация технологических параметров для процесса спекания, что позволило оптимизировать подбор реагентов и кислот и добиться максимальных извлечений боросодержащих и других соединений из боратовой руды.

Оптимизация технологических параметров разложения/спекания боратовых руд проведена по следующим параметрам: T разложения/спекания, t , концентрация кислот, дозирование кислот.

Для переработки боратовых руд методами разложения/спекания проведено изучение кинетики этих процессов и определение кинетических характеристик, на основании которых вычислены энергии активации этих процессов. Энергия активации процессов определялась двумя способами (графическим - по наклонам прямых линий Аррениуса) и экспериментальным статистическим методом, полученные по двум способам величины энергии активации процессов имеют хорошую согласованность друг с другом. По величинам энергии активации процессов определены области протекания разложения/спекания – диффузионные, кинетические или промежуточные.

Получены данные, характеризующие разложение боратовых руд кислотами и реагентом $\text{NH}_4(\text{HF}_2)$ – гидродифторидом аммония, обобщённые в таблице 4.1 и рисунке 4.1.

Таблица 4.1. - Разложение боратовой руды кислотамиреагентами «царской водкой», смесью кислот ($\text{HCl}+\text{HNO}_3$) и гидродифторидом аммония при оптимизации технологических параметров

Реагенты – оптимальные параметры	Боратовая руда					
	исходная			предварительно термообработанная		
	B_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	B_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3
«Царская водка» - $T=75^\circ\text{C}$, $\tau=90$ мин	94.71	52.35	80.63	-	-	-
Смесь ($\text{HCl}+\text{HNO}_3$) - $T_{\text{исх.}}=80^\circ\text{C}$, $T_{\text{после термообработки}}=60^\circ\text{C}$, $\tau=105$ мин, $C_{\text{HCl}} =$ 20%, $C_{\text{HNO}_3} = 25\%$	42.5	47.2	39.7	98.39	95.11	85.32
$\text{NH}_4(\text{HF}_2)$ – $T=250^\circ\text{C}$, $\tau=150$ мин	87.3	-	-	-	-	-

На основании данных таблицы 4.1 сделан вывод, что наиболее эффективными реагентами для разложения исходной боратовой руды являются «царская водка» с выходом B_2O_3 94,71% при оптимальных технологических параметрах ($T = 75^\circ\text{C}$, $\tau = 90$ мин) и гидродифторид аммония с выходом B_2O_3 87,3% при условиях ($T = 250^\circ\text{C}$, $\tau = 150$ мин). Для предварительно термообработанной боратовой руды наилучшим реагентом для извлечения оксида бора является смесь кислот ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$), обеспечивающая выход B_2O_3 до 98,39%.

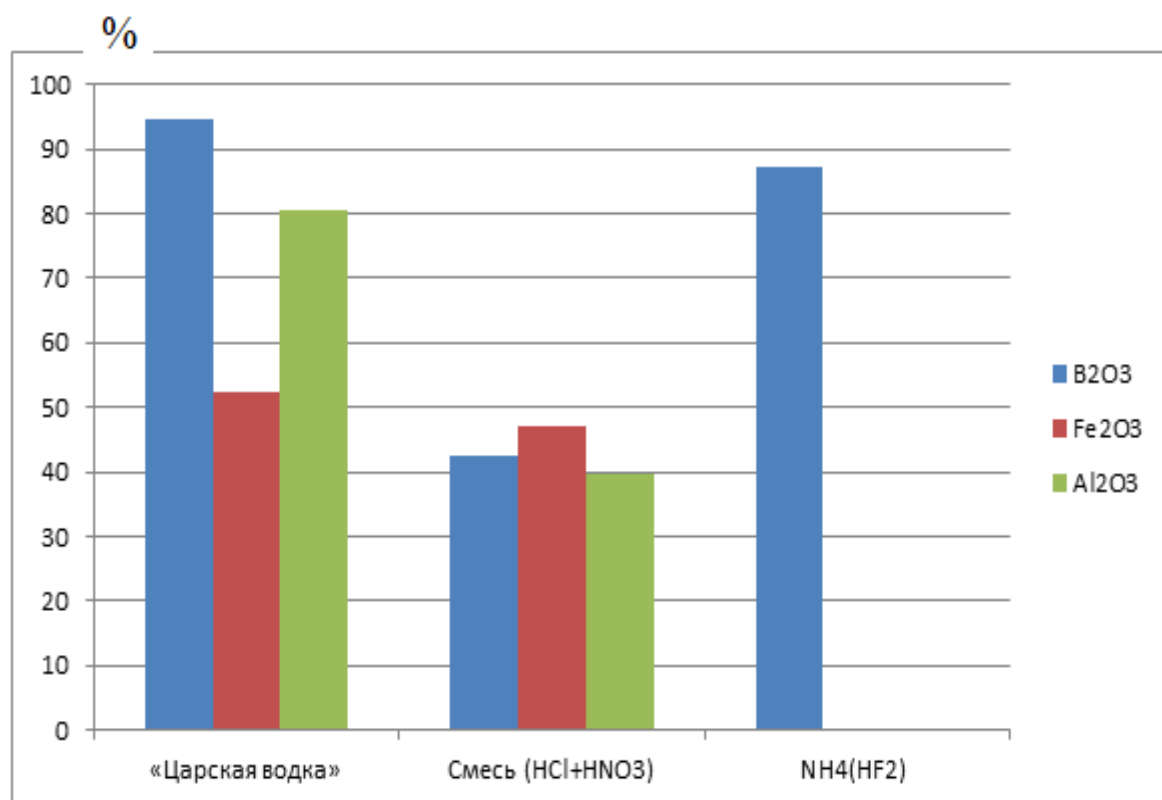


Рисунок 4.1. - Извлечение оксидов из боратосодержащей руды следующими реагентами: 1) «царской водкой», 2) смесью (HCl+HNO₃), 3) гидродифторидом аммония NH₄(HF₂)

Таким образом, можно заключить, что эффективнее проводить разложение руды предварительно термообработанной, и кислотные методы являются более предпочтительным по сравнению с другими методами, так как при их применении из руды происходит максимальное извлечение не только боросодержащих соединений, но и широкий спектр других соединений.

На рисунках 4.2 и 4.3 приводятся результаты сравнительной оценки извлечения из боратовой руды B₂O₃ в зависимости от различных технологических параметров и различными реагентами. В опытах исходная руда разлагалась «царской водкой», смесью (HCl+HNO₃) и гидродифторидом аммония NH₄(HF₂), и параллельно опыты проводили по разложению предварительно термообработанной руды, разлагая её смесью (HCl+HNO₃).

Были определены такие технологические параметры, как T процесса и τ процесса.

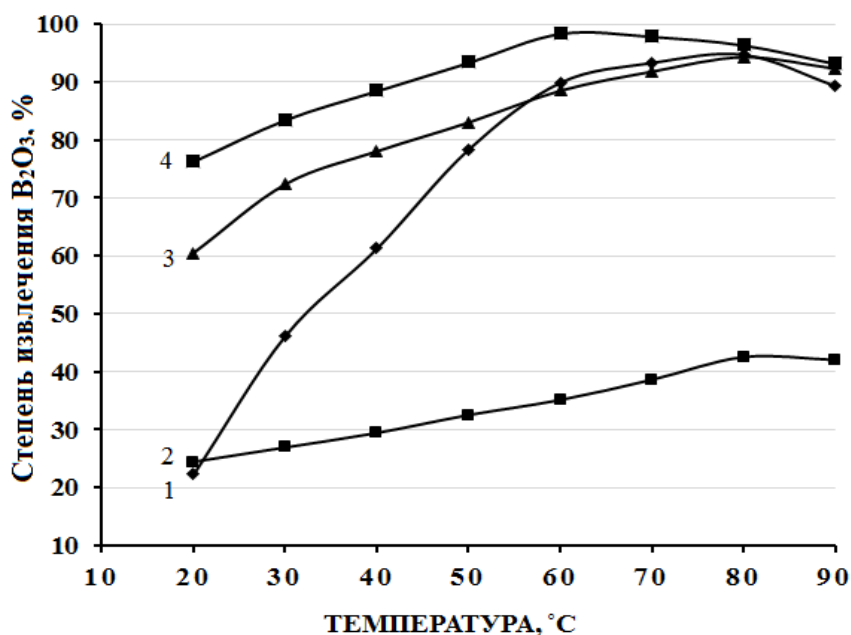


Рисунок 4.2. - Влияние (T) процесса на извлечение B_2O_3 при разложении боратосодержащей руды следующими реагентами: 1) «царской водкой», 2) смесью $HCl+HNO_3$, 3) $NH_4(HF_2)$, 4) смесью $HCl+HNO_3$ (руда предварительно термообрабатывалась)

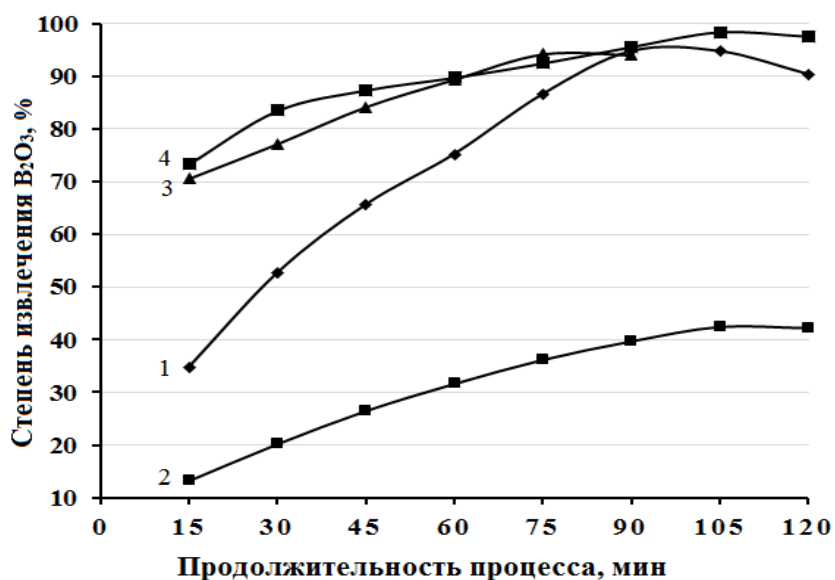


Рисунок 4.3. - Влияние (τ) процесса на извлечение B_2O_3 при разложении боратосодержащей руды следующими реагентами: 1) «царской водкой», 2) смесью $HCl+HNO_3$, 3) $NH_4(HF_2)$, 4) смесью $HCl+HNO_3$ (руда предварительно термообрабатывалась)

В работе в основном внимание было уделено извлечению из боратовых руд боросодержащих соединений, в частности B_2O_3 . Также при этом был выделено большое число других полезных соединений, которые можно использовать во многих отраслях народнохозяйственного комплекса страны. Например, алюминий- и железосодержащие соединения как показавшие хорошие коагулирующие свойства в процессах водоочистки вод различного назначения.

4.2. Кинетические аспекты разложение боросиликатного сырья минеральными кислотами

Также в целом в диссертации рассмотрены несколько методов разложения применительно к боратовым рудам и проведён сравнительный анализ кинетики разложения указанных руд.

Метод обработки серной кислотой. Боросодержащее сырьё, предварительно измельчённое до фракции около 2 мм, подвергается прокаливанию при температуре 900–950 °С в течение одного часа. После термической обработки руда дополнительно размалывается до размера частиц 0,1–0,3 мм и обрабатывается 45–50% раствором серной кислоты. Процесс кислотной обработки проводится в течение 50–60 минут при температуре 80–95 °С с постоянным перемешиванием. Горячая суспензия направляется на фильтрацию. Полученный фильтрат подвергается повторной очистке фильтрацией, а затем — кристаллизации при охлаждении раствора до 10–20 °С. Осадок, остающийся на фильтре, выводится из производственного цикла и используется для изготовления строительных материалов или борсодержащего стекла.

Метод с использованием азотной кислоты. Этот метод отличается от сернокислотного тем, что в качестве растворителя применяется азотная кислота. В связи с этим в технологическую схему вводятся дополнительные этапы, в частности повторная кристаллизация, необходимая для удаления примесей нитрата кальция.

Азотно-фосфорнокислотный метод. Боросиликатное сырьё подвергается обработке раствором смеси азотной и ортофосфорной кислот с целью получения комплексного удобрения. Технологический процесс аналогичен азотнокислотному способу переработки боросиликатного сырья.

Солянокислотный метод. Борное сырьё подвергается обработке раствором соляной кислоты. Извлечение борных соединений из полученных растворов рекомендуется выполнять двумя способами: а) кристаллизацией борной кислоты при охлаждении раствора; б) отгонкой хлорида бора.

Фосфорнокислотный метод. Растворение борных минералов осуществляется с использованием технической фосфорной кислоты. Выходящие из процесса маточные растворы содержат фосфаты кальция и магния с примесями борной кислоты, поэтому они направляются на упаривание для производства комплексных удобрений.

Уксуснокислотный метод. В целом данный способ сходен с сернокислотным, однако на некоторых этапах переработки растворов в них добавляется разбавленная соляная кислота. Это способствует растворению гидролизированных ацетатов, которые при повышении pH осаждаются и препятствуют проникновению кислоты в зону реакции. Метод относится к комплексным, поскольку позволяет одновременно получать борную кислоту и хлориды алюминия и железа, которые применяются в качестве коагулянтов для очистки сточных вод.

Щелочные способы. Минералы бора вскрываются с помощью щелочных растворов или спеканием с едким натром. При этих способах вскрытия из растворов кристаллизуют буру.

Из рассмотренных способов переработки борсодержащего сырья наиболее эффективным является азотнокислотный, при котором извлечение борной кислоты колеблется от 78 до 93%.

Компоненты сырья взаимодействуют в гетерогенной системе, причём их взаимодействие определяется множеством факторов: скоростью реакции, временем и температурой процесса, степенью дисперсности частиц,

гидродинамическими условиями, концентрацией неорганической кислоты, химическим составом сырья и другими параметрами. Кинетика разложения боратосодержащих руд также зависит от множества факторов, среди которых ключевую роль играет энергия, необходимая для разрушения кристаллических решёток минералов. Исходя из этого, при кислотном разложении боратосодержащей руды важно учитывать кинетические закономерности, что способствует разработке эффективных производственных процессов получения борной кислоты и борных соединений из минерального сырья.

Экспериментальное изучение кинетики реакций проводилось следующим образом: измерялись скорости исчезновения исходных веществ и образования продуктов реакции при постоянных параметрах — температуре, концентрации кислоты и времени разложения. При этом определялись зависимости скоростей реакций от концентраций как исходных, так и конечных соединений.

Для понимания кинетики разложения необходимо вычисление коэффициента разложения (K_p), он характеризует степень перехода основного соединений из общей формы в усвояемую при пересчёте на оксид бора и рассчитывается по выражению:

$$K_p = B_2O_{3_{усв.}} / B_2O_{3_{общ.}} \cdot 100\%.$$

Разлагающий реагент разрушает кристаллические решётки минералов боратосодержащего сырья, происходит переход оксида бора из твёрдой фазы в жидкую фазу, где происходит его связывание с водородным ионом экстрагента с получением борной кислоты. Следовательно, кинетику данного процесса достаточно исследовать по образованию борной кислоты (H_3BO_3).

С использованием экспоненциальной, интегральной и дифференциальной форм для элементарных необратимых реакций первого порядка кинетические уравнения имеют следующий вид:

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

где: α - степень извлечения;

τ - время в минутах;

K - константа скорости разложения, в минутах.

Таблица 4.2. - Константы скоростей и логарифмы константы скоростей реакций при (Т) = 303-368 К при разложении предварительно термически обработанной боратосодержащей руды

H₂SO₄					
Т (К)	303	318	333	348	368
1/Т	3.3·10 ⁻³	3.144·10 ⁻³	3.0·10 ⁻³	2.87·10 ⁻³	2.71·10 ⁻³
k _{ср} [(моль/л)·с ⁻¹]	5.1·10 ⁻³	6.4·10 ⁻³	7.6·10 ⁻³	8.8·10 ⁻³	1.03·10 ⁻²
Lg k _{ср} (моль/л)·с ⁻¹	-2.2924	-2.1998	-2.1192	-2.0555	-1.9872
HNO₃					
Т (К)	293	313	333	353	368
1/Т	3.41·10 ⁻³	3.19·10 ⁻³	3.0·10 ⁻³	2.83·10 ⁻³	2.71·10 ⁻³
k _{ср} [(моль/л)·с ⁻¹]	4.9·10 ⁻³	1.09·10 ⁻²	1.59·10 ⁻²	2.10·10 ⁻²	2.48·10 ⁻³
Lg k _{ср} (моль/л)·с ⁻¹	-2.3053	-1.9625	-1.7965	-1.6767	-1.6055
HCl					
Т (К)	303	318	333	348	368
1/Т	3.3·10 ⁻³	3.144·10 ⁻³	3.0·10 ⁻³	2.87·10 ⁻³	2.71·10 ⁻³
k _{ср} [(моль/л)·с ⁻¹]	6.1·10 ⁻³	7.9·10 ⁻³	9.8·10 ⁻³	1.15·10 ⁻²	1.35·10 ⁻²
Lg k _{ср} (моль/л)·с ⁻¹	-2.2146	-2.1023	-2.0087	-1.9393	-1.8696
CH₃COOH					
Т (К)	303	323	343	353	363
1/Т	3.3·10 ⁻³	3.0·10 ⁻³	2.91·10 ⁻³	2.83·10 ⁻³	2.75·10 ⁻³
k _{ср} [(моль/л)·с ⁻¹]	7.41·10 ⁻³	1.16·10 ⁻²	1.80·10 ⁻²	2.17·10 ⁻²	2.59·10 ⁻²
Lg k _{ср} (моль/л)·с ⁻¹	-2.13004	-1.93548	-1.74491	-1.66438	-1.58681

Таблица 4.3. - Константы скоростей и логарифмы константы скоростей реакций при (Т) = 293-368 К при разложении предварительно термически обработанного концентрата боратосодержащей руды

H₂SO₄					
Т (К)	293	313	333	353	368
1/Т	3.41·10 ⁻³	3.19·10 ⁻³	3.0·10 ⁻³	2.83·10 ⁻³	2.71·10 ⁻³
k _{ср} [(моль/л)·с ⁻¹]	-	-	-	-	-
Lg k _{ср} (моль/л)·с ⁻¹	-	-	-	-	-
HNO₃					
Т (К)	293	313	333	353	368
1/Т	3.41·10 ⁻³	3.19·10 ⁻³	3.0·10 ⁻³	2.83·10 ⁻³	2.71·10 ⁻³
k _{ср} [(моль/л)·с ⁻¹]	1.11·10 ⁻²	1.50·10 ⁻²	1.92·10 ⁻²	2.67·10 ⁻²	4.53·10 ⁻²
Lg k _{ср} (моль/л)·с ⁻¹	-1.9527	-1.8224	-1.7173	-1.5735	-1.3436
HCl					
Т (К)	293	313	333	353	368
1/Т	3.41·10 ⁻³	3.19·10 ⁻³	3.0·10 ⁻³	2.83·10 ⁻³	2.71·10 ⁻³
k _{ср} [(моль/л)·с ⁻¹]	-	-	-	-	-
Lg k _{ср} (моль/л)·с ⁻¹	-	-	-	-	-
CH₃COOH					
Т (К)	303	313	323	343	363
1/Т	3.3·10 ⁻³	3.19·10 ⁻³	3.0·10 ⁻³	2.91·10 ⁻³	2.75·10 ⁻³
k _{ср} [(моль/л)·с ⁻¹]	1.23·10 ⁻²	1.64·10 ⁻²	2.16·10 ⁻²	2.73·10 ⁻²	3.87·10 ⁻²
Lg k _{ср} (моль/л)·с ⁻¹	-1.90872	-1.78512	-1.6665	-1.56307	-1.41212
H₃PO₄					
Т (К)	303	323	333	343	363
1/Т	3.3·10 ⁻³	3.1·10 ⁻³	3.0·10 ⁻³	2.91·10 ⁻³	2.75·10 ⁻³
k _{ср} [(моль/л)·с ⁻¹]	5.66·10 ⁻³	1.13·10 ⁻²	1.59·10 ⁻²	2.15·10 ⁻²	2.61·10 ⁻²
Lg k _{ср} (моль/л)·с ⁻¹	-2.24699	-1.94587	-1.79787	-1.6681	-1.58319
Смесь HCl+HNO₃					
Т (К)	303	323	333	343	363
1/Т	3.3·10 ⁻³	3.1·10 ⁻³	3.0·10 ⁻³	2.91·10 ⁻³	2.75·10 ⁻³
k _{ср} [(моль/л)·с ⁻¹]	6.53·10 ⁻³	1.20·10 ⁻²	1.68·10 ⁻²	2.37·10 ⁻²	3.42·10 ⁻²
Lg k _{ср} (моль/л)·с ⁻¹	-2.18498	-1.92098	-1.77497	-1.62481	-1.46543

Кинетические кривые процесса были математически обработаны и вычислены логарифмы константы скорости разложения исходной предварительно термически обработанной боратосодержащей руды и её концентрата в температурном диапазоне (T) = 303-368 К (для исходной руды) и (T) = 293-368 К (для концентрата), которые соответственно обобщаются в таблицах 4.2 и 4.3.

Таблица 4.4. - Энергия активации (E_a) разложения боратосодержащих руд различными кислотами

Исходная предварительно термообработанная руда						
Кислоты	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	CH ₃ COOH	H ₃ PO ₄	HCl+HNO ₃
E_a (кДж/моль)	16.68	21.19	29.44	19.0	-	-
Предварительно термообработанный концентрат руды						
Кислоты	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	CH ₃ COOH	H ₃ PO ₄	HCl+HNO ₃
E_a (кДж/моль)	10.33	14.83	11.72	18.36	26.54	22.75

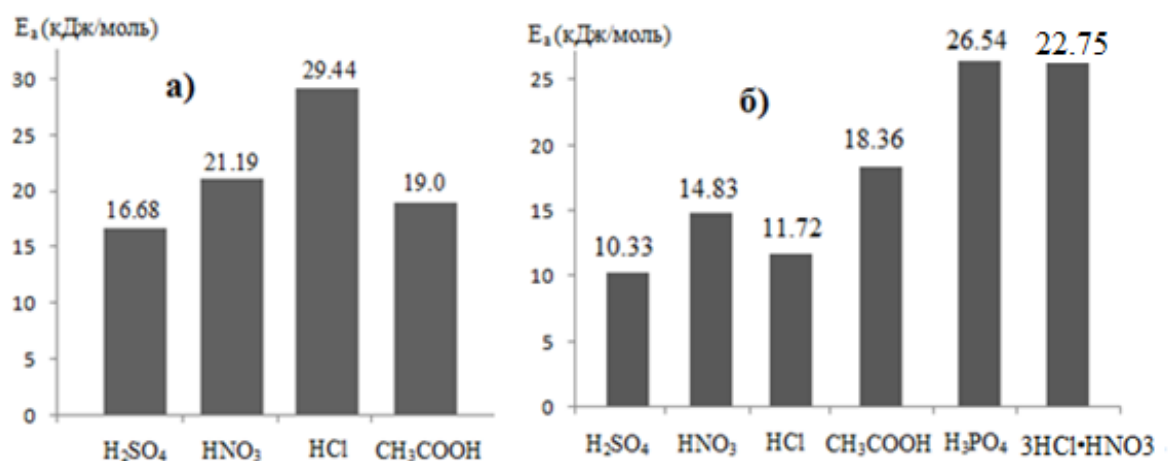


Рисунок 4.4. - Сравнительный анализ энергии активации при разложении боратосодержащих руд различными кислотами: а) исходная предварительно термообработанная руда; б) предварительно термообработанный концентрат руды

При разложении боратосодержащих руд для сравнения использовали различные кислоты и для каждого разложения графическим методом согласно уравнению Аррениуса рассчитаны энергии активации этих процессов, результаты сравнения обобщаются в таблице 4.4.

Как видно из таблицы 4.4 и рисунка 4.4, при разложении боратосодержащих руд кислотами энергия активации во всех случаях не превышает 30 кДж/моль, что свидетельствует о прохождении процесса в диффузионной или смешанной области.

В настоящей работе предложен экстракционный метод получения борного продукта, который можно использовать для получения медицинской борной кислоты.

Рассмотрен спекательный метод переработки боратовой руды с реагентом гидродифторидом аммония - $\text{NH}_4(\text{HF}_2)$, при котором извлекается определённое количество ценных продуктов.

ВЫВОДЫ

1. С применением методов рентгенофазового анализа, дифференциального термического анализа и химического исследования определены химические составы и минералогические компоненты боратовой руды месторождения «Ак-Архар» и рапы озера Сасык-Куль в Таджикистане, а также изучены их физико-химические свойства [5-А, 11-А].

2. Проведён термодинамический анализ протекания химреакций при разложении боратовой руды хлорирующими агентами и «царской водкой». Показано, что в исследуемых температурных диапазонах с использованием кислотных и спекательных методов практически во всех минералах руды происходит их разложение в соответствии с предполагаемыми реакциями [2-А, 7-А, 8-А].

3. Проведена оптимизация технологических параметров извлечения борной кислоты из рапы озера Сасык-Куль экстракционным методом с растворителями - одноатомными спиртами (гексанол и октанол). Для данного процесса получены следующие оптимизированные параметры: $\text{pH}=1-2$, $\tau=75$ минут, отношение рассол/экстрагент = 1:1, с извлечением борной кислоты (H_3BO_3) = 85 процентов. [4-А, 10-А, 17-А].

4. Проведена оптимизация технологических параметров извлечения борной кислоты из рапы озера Сасык-Куль экстракционным методом с растворителями - изобутиловым спиртом и трибутилфосфатом. Для данного процесса получены следующие оптимизированные параметры: $\text{pH}=1-2$, $\tau=60$ минут, отношение рассол/экстрагент = 1:1, с извлечением борной кислоты (H_3BO_3): реагентом (изобутиловый спирт) 210 мг/л, реагентом (трибутилфосфат) 198 мг/л. [9-А, 10-А, 17-А].

5. Исследовано разложение боратовой руды спекательным методом с реагентом гидродифтридом аммония $\text{NH}_4(\text{HF}_2)$, проведена оптимизация технологических параметров этого процесса: $T=250-300^\circ\text{C}$, $\tau=2.5$ часа, отношение руда/ $\text{NH}_4(\text{HF}_2)$ = 1:2,5, с извлечением B_2O_3 = 87,5% и более. [5-А, 6-А, 12-А, 15-А, 16-А].

6. Изучена кинетика разложения боратовой руды «царской водкой». Вычислена энергия активации процесса (22.75 кДж/моль) и определено, что процесс протекает в диффузионной области. [1-А, 2-А, 3-А, 6-А].

7. Разработана обобщённая технологическая схема по переработке боратовой руды «Ак-Архар» с применением гидрофторида аммония $\text{NH}_4(\text{HF}_2)$, где в качестве конечных продуктов получены борная кислота, фторид кальция и оксид кремния. В схему включены следующие технологические процедуры: дробление, термическая обработка смеси боратовой руды и гидрофторида аммония, выщелачивание известковым молоком, разделение твёрдой и жидкой фаз фильтрованием, кристаллизация борной кислоты. [5-А, 9-А, 13-А, 14-А].

Рекомендации по практическому использованию результатов:

- полученные данные по энергии Гиббса, кинетика также термодинамические характеристики разложения боросиликатных сырья могут быть использованы специалистами в области физической химии для получения соединений бора;

- разработанная технология экстракции борной кислоты из рапы озера Сасык-Куль позволит расширить номенклатуру боросодержащих продуктов для нужд Таджикистана;

- выявленные эффективные реагенты для разложения боратовых руд Таджикистана (гексанол, октанол, этанол, гидрофторид аммония и др.) могут быть внедрены в производства боросодержащих продуктов с получением таких ценных продуктов, как медицинская борная кислота и другие.

- численные значения термодинамических характеристик реакции разложения боросиликатных сырья пополнили справочные данные и будут использованы при написании учебных пособий и книг по переработке минерального сырья ;

ЛИТЕРАТУРА

1. Алёхин, А. М. Переработка боросиликатных руд / А. М. Алёхин, Т. Н. Утюгова. - М.: Недра, 1993.
2. Лисицына, А. Е. Поиск, разведка и оценка месторождений бора / Е. А. Лисицына. – М.: Недра, 1983.
3. Геологический словарь. – Т. 1. - М.: Недра, 1978. - С. 83.
4. Булах, А. Г. Минералы с основными кристаллогидратами / А. Г. Булах. - М.: Недра, 1989.
5. Орифов, А. Геология / А. Орифов, М. Джанобилов. – Душанбе: Изд-во «Диловар», 1998.
6. Глухов, И. А. К вопросу о механизме хлорирования молибдатов и вольфраматов / И. А. Глухов, Л. М. Шалухина // Доклады АН ТаджССР. – 1963. - Т. 6. - № 1. - С. 3-7.
7. Глухов, И. А. Исследование оптимальных условий хлорирования пятиокисей ниобия и тантала / И. А. Глухов, Л. М. Шалухина, А. Шарипов // Известия АН ТаджССР. Отд. физ-мат. и геол.-хим. наук. - 1973. - Т. 50. - № 4. - С. 48-51.
8. Шарипов, А. Ш. Планирование эксперимента при хлорировании лопаритового и пирохлорового концентрата / А. Ш. Шарипов, И. А. Глухов, Л. М. Шалухина // Известия АН ТаджССР. Отд. физ-мат. и геол.-хим. наук. - 1975. - № 1 (55). - С. 72-78.
9. Глухов, И. А. К кинетике низкотемпературного хлорирования пятиокисей ниобия и тантала / И. А. Глухов, Л. М. Шалухина, А. Шарипов // Известия АН ТаджССР. Отд. физ-мат. и геол.-хим. наук. - 1976. - № 4 (62). - С. 95-100.
10. Глухов, И. А. О кинетике восстановительного хлорирования молибдата свинца, молибдата кальция и трехокиси молибдена / И. А. Глухов, Л. М. Шалухина // Доклады АН ТаджССР. - 1969. - Т. 10. - № 3. - С. 37-39.

11. Глухов, И. А. Кинетика хлорирования двуокиси титана и рутила / И. А. Глухов, Л. М. Шалухина // Доклады АН ТаджССР. - 1969. - Т. 12. - № 5. - С. 26-28.
12. Хлорирование нефелиновых сиенитов месторождения Турпи / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А. К. Запольский, У. Мирсаидов // Комплексное использование минерального сырья. - 1986. - № 8. - С. 40-42.
13. Двухстадийное хлорирование сиаллитов Зидды / Э. Д. Маматов, Х. Э. Бобоев, Х. С. Сафиев, У. М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2000. - Т. 43. - № 1-2. - С. 23-26.
14. Маматов, Э. Д. Хлорирование сиаллитов месторождения Зидды / Э. Д. Маматов, Х. Э. Бобоев, У. М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2000. - Т. 43. - № 1-2. - С. 27-30.
15. Хлорирование аргиллитов месторождения Чашма-Санг (Таджикистан) / Д. Д. Расулов, Э. Д. Маматов, А. С. Курбонов, У. М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2008. - Т. 51. - № 10. - С. 754.
16. 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.
17. Изучение процессов хлорирования нефелинов / А. Шарипов, Х. Сафиев, Ибрагим Сори, И. Сахибов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 1994. - Т. 37. - № 7-8. - С. 21.
18. Маматов, Э. Д. Хлорирование данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана в присутствии смеси газообразного хлора и хлоридов серы / Э. Д. Маматов, П. М. Ятимов, У. М. Мирсаидов // В сб.: «Материалы семинаров: 2011 год – Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана». – Душанбе, 2011. - С. 62.

19. Ятимов, П. М. Хлорное разложение боросиликатных руд Таджикистана: автореф. дис. ... канд. хим. наук / П. М. Ятимов. – Душанбе, 2015. – 21 с.
20. Фурман, А. А. Основы химии и технологии безводных хлоридов / А. А. Фурман, Б. Г. Рабовский. – М.: Химия, 1970. - 256 с.
21. Морозов, И. С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов / И. С. Морозов. – М.: Наука, 1966. - 253 с.
22. Спицын, В. И. Хлорирование окислов и природных соединений / В. И. Спицын, О. М. Гвоздева. – М.: И-т прикладной минералогии, 1931.
23. Фурман, А. А. Неорганические хлориды / А. А. Фурман. - М.: Химия, 1980. - 416 с.
24. Фурман, А. А. Хлорсодержащие окислительно-отбеливающие и дезинфицирующие вещества / А. А. Фурман. – М: Химия, 1976. - 86 с.
25. Норматов, И. Ш. Об особенностях низкотемпературной плазмы в переработке алюмо- и борсодержащих минералов / И. Ш. Норматов, У. М. Мирсаидов // II Международная конференция «Физика плазмы и плазменные технологии». – Минск, 1997. - С. 108.
26. 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.
27. Хлорирование предварительно обожженного концентрата данбурита и расчёт кинетических параметров / У. М. Мирсаидов, П. М. Ятимов, Э. Д. Маматов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2013. - № 2 (151). - С. 79-84.
28. Хлорирование концентрата данбурита / У. М. Мирсаидов, П. М. Ятимов, Э. Д. Маматов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2014. - № 1 (154). - С. 84-87.
29. 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.

30. 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.

31. Ятимов, П. М. Разложение данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана хлорным способом / П. М. Ятимов, Э. Д. Маматов // Республиканская научно-практическая конференция, посвящ. 100-летию академика АН РТ С. М. Юсуповой «Горные, геологические, экологические аспекты и развитие горнорудной промышленности в XXI веке». - Душанбе, 2010. - С. 129-132.

32. Разработка принципиальной технологической схемы переработки данбурита месторождения Ак-Архар / П. М. Ятимов, Э. Д. Маматов, Р. Г. Шукуров [и др.] // Республиканская конференция «Новые теоретические и прикладные исследования химии в высших учебных заведениях Республики Таджикистан». – Душанбе, 2010. – С. 139-142.

33. Ятимов, П. М. Хлорирование данбуритового концентрата месторождения Ак-Архар / П. М. Ятимов, Э. Д. Маматов, У. М. Мирсаидов // Материалы семинаров «2011 год - Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана». - Душанбе, 2011. - С. 71-73.

34. Маматов, Э. Д. Низкотемпературное хлорирование данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана / Э. Д. Маматов, М. П. Ятимов // V Международная научно-практическая конференция «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствование технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ». – Душанбе, 2011. – С. 299-301.

35. Ятимов, П. М. Перспективы переработки данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана хлорным методом / П. М. Ятимов, Э. Д. Маматов, У. М. Мирсаидов // Республиканская научно-практическая

конференция, посвящ. 16-ой сессии Верховного Совета, 15-летию мира и национального согласия Республики Таджикистан и 2012 году - году развития энергетики. -Курган-Тюбе, 2012. - С. 345-347.

36. Особенности хлорирования борсодержащего сырья Таджикистана / Э. Д. Маматов, П. М. Ятимов, Н. А. Ашуров, А. Тагоев // Сб. научных статей по итогам Международной научно-практической конференции «От кризиса к модернизации: мировой опыт и российская практика фундаментальных и прикладных научных разработок в экономике, проектном менеджменте, образовании, юриспруденции, языкознании, культурологии, экологии, зоологии, химии, биологии, филологии, философии, медицине, психологии, политологии, социологии, градостроительстве, информатике, технике, математике, физике, истории, растениеводстве». - Санкт-Петербург, 2014. - С. 80-88.

37. Ятимов, П. М. Получение борной кислоты хлорным методом – материала для защиты от нейтронов / П. М. Ятимов, З. Т. Якубов // Республиканская конференция «Ядерно-физические методы анализа состава биологических, геологических, химических и медицинских объектов». – Душанбе, 2014. – С. 135-138.

38. Процесс хлорирования данбурита с использованием углей Таджикистана / У. М. Мирсаидов, Э. Д. Маматов, У. Х. Усмонова [и др.] // Конференция «Комплексный подход к использованию и переработке угля»: тезисы докладов. – Душанбе, 2013. - С. 149-151.

39. Мирсаидов, У. М. Кислотное разложение боросиликатных руд / У. М. Мирсаидов, А. С. Курбонов, Э. Д. Маматов. – Душанбе: Дониш, 2015. – 91 с.

40. Особенности процесса солянокислотного разложения бор- и алюминийсодержащего сырья Таджикистана / Э. Д. Маматов, У. Х. Усмонова, Ш. Б. Назаров [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. - 2012. - № 4 (149). - С. 51-55.

41. Усмонова, У. Х. Разложение обожжённого исходного данбурита соляной кислотой / У. Х. Усмонова, Э. Д. Маматов, У. М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2012. – Т. 55. - № 5. – С. 378-381.

42. Сравнительная оценка разложения обожженного исходного данбурита и данбуритового концентрата соляной кислотой / У. Х. Усмонова, Н. А. Ашуров, Э. Д. Маматов, У. М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. - 2012. - № 2 (147). - С. 71-76.

43. Выщелачивание исходного и обожжённого данбурита серной кислотой / У. Х. Усмонова, Э. Д. Маматов, А. Курбонбеков, У. М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2013. – Т. 56. - № 4. - С. 305-309.

44. Изучение взаимодействия данбуритовой породы с соляной кислотой / Э. Д. Маматов, У. Х. Усмонова, А. Н. Ашуров, Машаллах Сулаймони // Республиканская научно-практическая конференция «Вклад биологии и химии в обеспечение продовольственной безопасности и развитие инновационных технологий в Таджикистане», посвящ. 80-летию ХГУ имени академика Б. Гафурова и 80-летию факультета биологии и химии. - Худжанд, 2012. - С. 231-233.

45. Усманова, У. Х. Получение борной кислоты – материала для защиты от нейтронов из данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана / У. Х. Усманова, Э. Д. Маматов, У. М. Мирсаидов // Международный семинар «Урановое наследие Советского Союза в Центральной Азии: проблемы и решения». - Душанбе, 2012. - С. 76-78.

46. Усмонова, У. Х. Физико-химические основы разложения боросиликатных руд соляной и серной кислотой: автореф. дис. ... канд. хим. наук / У. Х. Усмонова. – Душанбе, 2015. – 22 с.

47. Маматов, Э. Д. Изучение химического и минералогического состава данбурита и выщелачивания серной и соляной кислотами / Э. Д. Маматов, Н. А. Ашуров, А. Шарипов // Международная научно-практическая конференция «Сино и мировая цивилизация». – Душанбе, 2006. - С. 79-81.

48. Солянокислотное разложение данбурита месторождения Ак-Архар / Э. Д. Маматов, Н. А. Ашуров, А. С. Курбонов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2008. - Т. 51. - № 4. - С. 271-273.

49. Солянокислотное разложение предварительно обожженного данбурита месторождения Ак-Архар / Э. Д. Маматов, Н. А. Ашуров, А. С. Курбонов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2008. - Т. 51. - № 5. - С. 356-361.

50. Сернокислотное разложение данбурита / Н. А. Ашуров, Э. Д. Маматов, А. С. Курбонов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2008. - Т. 51. - № 6. - С. 432-435.

51. Сернокислотное разложение данбурита месторождения Ак-Архар с последующим обжигом / Н. А. Ашуров, Э. Д. Маматов, А. С. Курбонов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2008. - Т. 51. - № 9. - С. 672-676.

52. Ашуров, Н. А. Сернокислотное разложение предварительно обожженного данбурита месторождения Ак-Архар / Н. А. Ашуров, Э. Д. Маматов // Международная конференция «Наука и современное образование: проблемы и перспективы», посвящ. 60-летию ТГНУ. – Душанбе, 2008. - С. 131-132.

53. Кинетика сернокислотного разложения данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана / Н. А. Ашуров, Э. Д. Маматов, П. Ятимов, У. М. Мирсаидов / Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2008. - № 4 (133). – С. 43-47.

54. Ашуров, Н. А. Кислотное разложение данбуритов месторождения Ак-Архар (Таджикистан): автореф. дис. ... канд. хим. наук / Н. А. Ашуров. – Душанбе, 2009. – 23 с.

55. Мирсаидов, У. Комплексная переработка боратных руд Таджикистана / У. Мирсаидов // Материалы семинаров «2011 год – Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана». – Душанбе, 2011. – С. 11-16.

56. Усмонова, У. Х. Кинетика соляно- и сернокислотного разложения исходного обожжённого данбурита месторождения Ак-Архар / У. Х. Усмонова, Э. Д. Маматов, У. М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2015. – Т. 59. - № 3-4. - С. 138-141.

57. Получение борной кислоты разложением индерсных боратовых руд смесью азотной и серной кислот / А. М. Поляк, Е. Н. Пинаевская, Г. Б. Ромов [и др.] // Труды конференции по химии бора и его соединений. – М., ГХИ, 1950. - С. 135.

58. Мирсаидов, У. М. Комплексная переработка бор- и алюминийсодержащих руд Таджикистана / У. М. Мирсаидов, Э. Д. Маматов. – Душанбе: Дониш, 2013. – 115 с.

59. Ткачев, К. В. Технология неорганических соединений бора / К. В. Ткачев, Ю. С. Плышевский. – Л.: Химия, 1983. – 208 с.

60. Технология борных соединений: Труды УНИХИМ. – Свердловск, 1976. - Вып. 40. – 92 с.

61. Курбонов, А. С. Разложение данбурита выщелачиванием азотной кислотой / А. С. Курбонов, Э. Д. Маматов // Республиканская научно-практическая конференция, посвящ. 100-летию академика АН РТ С. М. Юсуповой «Горные, геологические, экологические аспекты развития горнорудной промышленности в XXI веке». – Душанбе, 2010. - С. 126-128.

62. Рентгенофазовый анализ исходного и прокаленного данбурита месторождения Ак-Архар / А. С. Курбонов, Н. А. Ашуров, Э. Д. Маматов [и др.] // Республиканская научно-практическая конференция «Роль образования и науки в учении и воспитании молодого поколения». - Курган-Тюбе, КТГУ, 2010. - С. 271-273.

63. Разложение исходного данбурита азотной кислотой / А. С. Курбонов, Э. Д. Маматов, Б. А. Машаллах Сулеймани, У. М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2010. - Т. 52. - № 12. - С. 865-869.

64. Разработка принципиальной технологической схемы переработки данбурита кислотными способами / Э. Д. Маматов, Н. А. Ашуров, А. С.

Курбонов, Д. Е. Малышев // IV Международная научно-практическая конференция «Перспективы развития науки и образования». - Душанбе, ТТУ, 2010. - С. 211-213.

65. Разложение данбуритового концентрата азотной кислотой / А. С. Курбонов, Э. Д. Маматов, Б. А. Машаллах Сулеймани, У. М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2011. - Т. 53. - № 1. - С. 42-45.

66. Курбонов, А. С. Азотнокислотное разложение данбуритов месторождения Ак-Архар Таджикистана: автореф. дис. ... канд. хим. наук / А. С. Курбонов. – Душанбе, 2011. - 25 с.

67. Выщелачивание концентрата данбурита азотной кислотой / Э. Д. Маматов, А. С. Курбонов, Н. А. Ашуров [и др.] // Известия Вузов. Прикладная химия и технология. – Иркутск. - 2012. - № 2. – С. 173-176.

68. Топорцева, Н. Т. – В кн.: Химия кислородных соединений бора / Н. Т. Топорцева, Н. Е. Хомутов. – Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1981. – С. 114.

69. Федорова, Т. П. – В кн.: Химия кислородных соединений бора / Т. П. Федорова, Н. Б. Кондриков. – Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1981. – С. 147.

70. Хохлов, Ю. А. – В кн.: Химия кислородных соединений бора / Ю. А. Хохлов, Н. Т. Топорцева, Н. Е. Хомутов. – Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1981. – С. 158.

71. Работы по технологии борных соединений. – Свердловск: УНИХИМ, 1969. – С. 233-261.

72. Ткачёв, К. В. Технология соединений бора / К. В. Ткачёв. - Л.: Химия, 1974. - 120 с.

73. 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.

74. 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.

75. 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.

76. 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.

77. 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.

78. Изучение физико-химических основ щелочной обработки данбуритов / Э. Д. Маматов, Д. Н. Худоёров, А. С. Курбонов, Н. А. Ашуров // Вестник Таджикского национального университета. – 2012. - № ½ (88). - С. 122-126.

79. 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.

80. 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.

81. 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.

82. 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.

83. Маматов, Э. Д. Разложение данбуритов щёлочью / 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.

84. 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.

85. Худоёров, Д. Н. Щелочная переработка боросиликатных руд Таджикистана: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Д. Н. Худоёров. – Душанбе, 2016. – 24 с.

86. Спекательные методы переработки боросиликатных руд Таджикистана / У. М. Мирсаидов, А. С. Курбонов, Ф. А. Назаров, М. М. Тагоев. – Душанбе: Дониш, 2020. – 124 с.

87. Изучение особенности разложения бор- и алюмосиликатных руд с CaCl_2 / Ш. Б. Назаров, А. М. Баротов, А. С. Курбонов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2017. - № 2 (167). - С. 95-100.

88. Баротов, А. М. Физико-химические и технологические основы переработки боросиликатных руд методом спекания с хлоридами натрия и кальция: дис. ...канд. техн. наук / А. М. Баротов. - Душанбе, 2018. - 100 с.

89. Оценка процесса спекания боросиликатных руд с натрийсодержащими реагентами / М. М. Тагоев, А. М. Баротов, Ш. Б. Назаров [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2017. - № 4 (169). - С. 91-96.

90. Солянокислотное разложение спёка, полученного после совместного спекания исходной боросиликатной руды и её концентрата с хлористым натрием / А. С. Курбонов, А. М. Баротов, Ж. А. Мисратов [и др.] / Доклады АН Республики Таджикистан. - 2018. - Т. 61. - № 2. - С. 167-171.

91. Study of kinetics of the process of hydrochloric acid decomposition of the sinter of borosilicate ore concentrate with calcium chloride / A. S. Kurbonov,

A. M. Barotov, J. D. Juraev, U. M. Mirsaidov // Applied Solid State Chemistry. - 2018. - № 3 (4). - P. 9-11.

92. Mirsaidov, U. M. Kinetics of acid decomposition of borosilicate ores of Tajikistan / U. M. Mirsaidov, A. S. Kurbonov, A. M. Barotov // Applied Solid State chemistry. - 2018. - № 3 (4). - P. 17-18.

93. Курбонов, А. С. Технологические основы переработки боросиликатных руд кислотными и спекательными методами: автореф. дис. ... д-ра хим. наук / А. С. Курбонов. – Душанбе, 2021.

94. Оценка процесса спекания боросиликатной руды с различными реагентами / А. М. Баротов, Ф. А. Назаров, А. С. Курбонов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. – 2018. - № 1 (170). – С. 73-77.

95. Переработка боросиликатной руды методом спекания / Ф. А. Назаров, А. С. Курбонов, А. М. Баротов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2017. – Т. 60. - № 7-8. – С. 329-332.

96. Спекательный способ переработки концентрата борсодержащей руды Таджикистана в присутствии едкого натрия / Ф. А. Назаров, А. С. Курбонов, Дж. Д. Джураев [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2017. – Т. 60. - № 5-6. – С. 242-246.

97. Назаров, Ф. А. Спекательно-щелочная переработка боросиликатных руд Таджикистан: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Ф. А. Назаров. – Душанбе, 2018.

98. Тагоев, М. М. Физико-химические и технологические основы разложения боросиликатного сырья спеканием с натрийсодержащими реагентами: автореф. дис. ... канд. техн. наук / М. М. Тагоев. – Душанбе, 2019. – 23 с.

99. Маматов, Э. Д. Спекание боросиликатной руды с нитратом натрия / Э. Д. Маматов, М. М. Тагоев, У. М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2015. – Т. 59. - № 3. – С. 232-234.

100. Тагоев, М. М. Рентгенофазовый анализ спёка от переработки боросиликатного сырья с сульфатом натрия / М. М. Тагоев, Ш. Б. Назаров, Д.

Н. Худоёров // Вестник Таджикского национального университета (ТНУ). – 2018. - № 3. – С. 218-225.

101. Тагоев, М. М. Переработка боросиликатных руд методом спекания / М. М. Тагоев, Э. Д. Маматов, У. М. Мирсаидов // XII Нумановские чтения «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан». – Душанбе, 2015. – С. 47-49.

102. Тагоев, М. М. Спекание исходного данбурита в присутствии нитрата натрия / М. М. Тагоев, Э. Д. Маматов // Международная научно-практическая конференция, посвящённая 1150-летию персидско-таджикского ученого-энциклопедиста, врача, алхимика и философа Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази. - Душанбе, 2015. – С. 25-26.

103. Маматов, Э. Д. Спекание боросиликатной руды в присутствии соды и известняка / Э. Д. Маматов, М. М. Тагоев, М. Ш. Рахматуллоева // XIII Нумановские чтения «Достижения химической науки за 25 лет Государственной независимости Республики Таджикистан». – Душанбе, 2016. – С. 108-110.

104. Тагоев, М. М. Спекание обожжённой боросиликатной руды в присутствии нитрата натрия / М. М. Тагоев, П. М. Ятимов, Э. Д. Маматов // Республиканская научно-практическая конференция «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан». – Душанбе, 2016. – С. 134-135.

105. Переработка боросиликатной руды Ак-Архарского месторождения методом спекания / М. М. Тагоев, Э. Д. Маматов, Д. О. Давлатов [и др.] // Республиканская научно-практическая конференция «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана». - Душанбе, 2017. - С. 2-5.

106. Исследование комплексной переработки данбуритов Ак-Архарского месторождения Таджикистана методом спекания с сульфатом натрия / М. М. Тагоев, Дж. Х. Джураев, Ш. Б. Назаров, У. М. Мирсаидов // Там же. – С. 7-10.

107. Исследование совместной комплексной переработки нефелиновых сиенитов Турпи и данбуритов Ак-Архарского месторождения Таджикистана методом спекания с сульфатом натрия / Д. Д. Давлатов, М. М. Тагоев, Ш. Б. Назаров, У. М. Мирсаидов // Там же. - С. 45-47.

108. Самборский, И. В. Иониты, селективные к бору / И. В. Самборский, В. А. Вакуленко, Л. П. Потапенко // В сб.: Ионообменные материалы в народном хозяйстве: Тезисы докладов Всесоюзного семинара ВДНХ СССР. - М., 1977. - С. 3-4.

109. Нуриев, А. Н. Извлечение бора из растворов боратов и природных вод на amino-эпоксидном анионите СБ-1 / А. Н. Нуриев, А. Д. Аббасов, В. Х. Алиева // В сб.: Химия и технология редких, цветных металлов и солей. - Фрунзе, 1982. - С. 42.

110. Извлечение бора из сточных вод на сорбентах / Б. А. Петров, С. Ю. Плышевский, Н. Г. Фатихова [и др.] // Всесоюзное совещание «Химия кислородных соединений бора»: Тезисы докладов. - Рига, 1981. - С. 107-108.

111. Состояние и перспективы утилизации бора из природных вод и промстоков / Б. А. Петров, С. Ю. Плышевский, Н. Г. Фатихова, С. В. Макеев // Там же. - С. 105-107.

112. Исследование сорбции бора в системах в статических условиях анионитом СБ-1 / А. Д. Аббасов, А. Н. Нуриев, З. А. Джаббарова, В. Х. Алиева // Азербайджанский химический журнал. - 1983. - № 3. - С. 138-142.

113. Сорбция бора из разбавленных растворов гидратированным диоксидом отрокonia // Журнал прикладной химии. - 1982. - Т. 55. - № 12. - С. 2662-2666.

114. Вольхин, В. В. Сорбция бора из растворов гидроокисями двухвалентных металлов / В. В. Вольхин, Т. К. Томчук, Г. В. Леонтьева // Журнал прикладной химии. - 1983. - Т. 56. - С. 767-772.

115. Исследование процесса сорбции бора в статических условиях / Л. И. Болтенкова, А. М. Ходжамамедов, В. Г. Морозова [и др.] // Известия АН ТуркмССР. Серия физ.-техн., хим. и геол. наук. - 1979. № 3. - С. 62-68.

116. Валяшко, М. Г. К вопросу о состоянии бора в водных растворах (по данным инфракрасной спектроскопии) / М. Г. Валяшко, Е. В. Власова // Геохимия. – 1966. - № 7. - С. 818-831.

117. Ахманова, М. В. Применение ИК-спектров поглощения к исследованию структуры природных боратов / М. В. Ахманова // Журнал структурной химии. – 1962. – Т. 3. – С. 28-34.

118. Власова, Е. В. Инфракрасные спектры водных боратов / Е. В. Власова, М. Г. Валяшко // Журнал неорганической химии. – 1966. – Т. 2. - № 17. - С. 1539-1547.

119. Суслина, Т. Г. Некоторые закономерности сорбции борной кислоты сильноосновным анионитом АВ-17 / Т. Г. Суслина, В. А. Углянская, В. Б. Войтович // В сб.: Теория и практика сорбционных процессов. - Воронеж, Изд-во Воронежского ун-та, 1971. - Вып. 6. - С. 37-41.

120. Взаимодействие борной кислоты с аминогруппами анионитов / М. А. Запечалов, П. Е. Тулупов, В. И. Костин, В. И. Сергиенко // Журнал прикладной химии. – 1982. - № 1. - С. 148-152.

121. Рогинская, Б. С. Поведение борнокислой и хлоридной форм анионита АВ-17 при повышенных температурах // Б. С. Рогинская, Ю. П. Знаменский, Г. Н. Давыдова // Журнал физической химии. – 1984. - Т. 58. - № 3. - С. 673-676.

122. Филиппова, З. О. Исследование сорбции борат-ионов анионитами АВ-17 и ЭДЭ-ЮП: автореф. дис. ... канд. хим. наук / З. О. Филиппова. - Алма-Ата, 1975. - 23 с.

123. Исследование сорбции из солевых растворов в динамических условиях сорбентами гидроокись циркония-анионит / А. Н. Рябинин, Ю. А. Афанасьев, Е. И. Лазарева, В. П. Еремин // Журнал прикладной химии. – 1975. – Т. 48. - № 2. - С. 35-39.

124. Афанасьев, Ю. А. О химизме сорбции бора сорбентами гидроокись циркония-анионит / Ю. А. Афанасьев, А. И. Рябинин, В. П. Еремин // Журнал прикладной химии. – 1977. - Т. 50. - № 15. – С. 1037-1040.

125. Рябинин, А. И. Соосаждение бора из морской воды с гидроокисью циркония / А. И. Рябинин, В. П. Баранник, Л. В. Соловьева // Журнал прикладной химии. – 1974. - Т. 47. - № 5. - С. 975-980.
126. Боровик, Г. Р. Экстракция бора из хлормagneйевых растворов спиртами / Г. Р. Боровик // Известия СО АН СССР. Серия хим. наук. – 1966. - Вып.1. - № 3. – С. 142-143.
127. Азарова, Е. И. Исследование сорбции ионов бора анионитом СБ-1 из природных концентрированных хлор-магнеиевых рассолов в статических условиях / Е. И. Азарова, Л. А. Гаврилова, А. М. Ходжамамедов // Известия АН ТуркмССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. наук. – 1980. - № 1. – С. 68-69.
128. Сорбция борной кислоты из водных растворов / П. Е. Тулупов, И. В. Шевелева, М. А. Запевалов [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1982. - Т. 55. - № 3. - С. 535-540.
129. Новые селективные к бору ионообменные материалы / Б. А. Петров, С. Ю. Плышевский, Н. Г. Фатихова [и др.] // В сб.: Применение ионообменных материалов. - Воронеж, 1981. - С. 147.
130. Взаимодействие борной кислоты с гидроксилсодержащими соединениями / Г. В. Кисельгоф, Л. К. Архангельский, Н. А. Бочкова [и др.] // В сб.: Ионный обмен и ионометрия. - Л. – 1986. - № 5. - С. 80-89.
131. Шевелева, И. В. Сорбция борной кислоты поливиниленгликолем / И. В. Шевелева, М. А. Запевалов // Журнал прикладной химии. – 1983. - Т. 56. - № 7. - С. 1650-1652.
132. Термические константы веществ / Отв. ред. В. П. Глушко. – Москва, 1978 (все выпуски).
133. Сравнительная оценка разложения боросиликатных руд кислотами и щёлочью / А. С. Курбонов, Ф. А. Назаров, Ж. А. Мисратов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. – 2016. - № 4 (165). - С. 71-75.
134. Хлорное и кислотное разложение боросиликатных руд Таджикистана / А. С. Курбонов, З. Т. Якубов, Ф. А. Назаров [и др.] // VIII

Международная научно-практическая конференция «Перспективы развития науки и образования». – Душанбе, 2016. - С. 23-25.

135. Мирсаидов, У. М. Комплексная переработка низкокачественного алюмосодержащего сырья: Монография / У. М. Мирсаидов, Х. С. Сафиев. - Душанбе, 1998.

136. Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction / Ed. by C. Hanson. - Oxford: Pergamon press, 1971. - P. 39-43.

137. Tural, B. Investigation of some 1,3-diols for the requirements of solvent extraction of boron: 2,2,6-trimethyl-1,3 eptanediol as a potential boron extractant / B. Tural, S. Tural, H. Hosëgëoren // Turk. J. Chem. – 2007. - Vol. 31. - P. 163-170.

138. Шварц, Е. М. Комплексные соединения бора с полиоксисоединениями / Е. М. Шварц. - Рига: Изд-во АН ЛатвССР, 1968. - 224 с.

139. Виноградов, Е. Е. // Журнал неорганической химии. – 1967. - Т. 12. - Вып. 6. - С. 1624-1627, 1930-1936; 1977. - Т. 22. - Вып. 7. - С. 1896.

140. Бораты народному хозяйству: Сборник научных трудов / Под ред. Г. К. Года. – Рига, 1982. - 135 с.

141. Саидмуродов, Х. М. Таджикистан (природа и природные ресурсы) / Х. М. Саидмуродов, К. В. Станюкович. – Душанбе: Дониш, 1982. - 604 с.

142. Ткачёв, К. В. Технология неорганических соединений бора / К. В. Ткачёв, Ю. С. Плышевский. – Л.: Химия, 1983. - 208 с.

143. Галиция, Н. Б. Сорбенты для извлечения бора из минерализованных растворов / Н. Б. Галиция, Л. Д. Слабков, Г. Н. Кононов // Ионообменные материалы. – 1983. - С. 83-84.

144. Спекательные методы переработки боросиликатных руд Таджикистана / У. М. Мирсаидов, А. С. Курбонов, Ф. А. Назаров, М. М. Тагоев. – Душанбе: Дониш, 2020. - 24 с.

145. Мирсаидов, У. М. Кислотное разложение боросиликатных руд / У. М. Мирсаидов, А. С. Курбонов, Э. Д. Маматов. - Душанбе: Дониш, 2016. - 97 с.
146. Пат. № 2077508 (Франция).
147. Малый патент № TJ 848. Способ переработки боросиликатного сырья / А. С. Курбонов, А. М. Баротов, Ф. А. Назаров, Д. О. Давлатов, У. М. Мирсаидов. От 02.10.2017 г.
148. Бор, его соединения и сплавы / Г. В. Самсонов, Л. Я. Марковский, А. Ф. Жигач, М. Г. Валяшко. - Киев: АН УССР, 1960. - 590 с.
149. Некоторые свойства сплавов боридов тугоплавких переходных металлов / Г. А. Меерсон, Г. В. Самсонов, Р. К. Котельников [и др.] // В кн.: Бор. Труды конференции по химии бора и его соединений. - М., 1958. - С. 58-59.
150. Кешан, А. Д. Синтез боратов в водных растворах и их исследование / А. Д. Кешан. - Рига: АН ЛатвССР, 1955. - 180 с.
151. Берлин, Л. Е. Производство борной кислоты, буры и борных удобрений / Л. Е. Берлин. - М.-Л.: Химия, 1950. - С. 9-10.
152. Технология соединений бора / Е. К. Каверзин, А. Я. Футарянский, Ю. С. Плышевский [и др.]. - Л.: Химия, 1974. - 117 с.
153. Об ингибиторных и умягчающих свойствах комплексных полиоксисоединений бора / В. М. Кадек, Е. М. Шварц, А. Х. Бауманис [и др.] // Известия АН ЛатвССР. Серия химия. - 1970. - № 3. - С. 238-239.
154. Мельников, Н. Н. Химия гербицидов и регуляторов роста растений / Н. Н. Мельников, Ю. А. Баскоков. - М.: ИЖЕХЛ, 1962. - 52 с.
155. Оценка процесса разложения обожжённого боросиликатного концентрата минеральными кислотами и уксусной кислотой / А. С. Курбонов, З. Т. Якубов, Ф. А. Назаров [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2015. - № 2 (159). - С. 43-46.

156. Разложение концентрата боросиликатной руды методом спекания с хлоридом кальция / А. С. Курбонов, А. М. Баротов, Ф. А. Назаров [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2016. - Т. 59. - № 1-2. - С. 53-57.

157. Комплексная переработка датолитового минерального сырья гидрофторидом аммония / Г. Ф. Крысенко, Д. Г. Эпов, Е. Б. Меркулов, М. А. Медков // Комплексное использование минерального сырья. - 2017. - № 4 (303). - С. 26-33.

158. Крысенко, Г. Ф. Изучение взаимодействия датолитового концентрата с гидрофторидом аммония / Г. Ф. Крысенко, Д. Г. Эпов, М. А. Медков // Журнал неорганической химии. - 2010. - Т. 55. - № 8. - С. 1235-1238.

159. Мельниченко, Е. И. Процессы обескремнивания при переработке и обогащении минерального сырья гидрофторидом аммония / Е. И. Мельниченко, Г. Ф. Крысенко, Д. Г. Эпов // Журнал прикладной химии. - 1996. - Т. 69. - Вып. 8. - С. 1248-1251.

160. Патент RU 2731225. С1 (Российская Федерация). Способ переработки датолитового концентрата / М. А. Медков, Д. Г. Эпов, Г. Ф. Крысенко, Е. Э. Дмитриева. - 31.08.2020.

161. Крысенко, Г. Ф. Гидрофторид аммония - перспективный реагент для вскрытия и концентрирования полезных компонентов полиметаллического и техногенного сырья / Г. Ф. Крысенко, Д. Г. Эпов, М. А. Медков // Труды Кольского научного центра РАН. - 2015. - № 5 (31). - С. 75-80.

162. Вскрытие некоторых минералов с использованием бифторида и сульфата аммония / М. А. Медков, Г. Ф. Крысенко, Д. Г. Эпов, Е. Э. Дмитриева // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. - 2023. - Т. 14. - № 2. - С. 154-159.

163. Патент № 2715192 (Российская Федерация). Способ переработки ильменитового концентрата / М. А. Медков, Г. Ф. Крысенко, Д. Г. Эпов. Оpubл. 25.02.2020.

164. Разработка способа низкотемпературного обескремнивания полиметаллического шлака раствором NH_4HF_2 / А. А. Смороков, А. С. Кантаев, Д. В. Брянкин, А. А. Миклашевич // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». - 2022. - Т. 65 (8). - С. 70-76.

165. Thermodynamics and kinetics of rutile leaching process by sulfuric acid reactions / K. A. Dubenko, M. V. Nikolenko, E. V. Aksenenko [et al.] // Processes. - 2020. - Vol. 8. - № 6. Article 640. <http://doi.org/10.3390/pr8060640>.

166. Decomposition of diverse solid inorganic matrices with molten ammonium bifluoride salt for constituent elemental analysis / M. J. O'Hara, C. M. Kellogg, C. M. Parker [et al.] // Chemical Geology. - 2017. - Vol. 466. - P. 341-357. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.06.023>

167. Solid matrix transformation and tracer addition using molten ammonium bifluoride salt as a sample preparation method for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry / J. W. Grate, J. J. Gonzalez, M. J. O'Hara [et al.] // Analyst. - 2017. - Vol. 142. - № 18. - P. 3333-3340. <http://doi.org/10.1039/c7an00777>

168. On the fluorination of plutonium dioxide by ammonium hydrogenfluoride / B. Claux, O. Benes, E. [et al.] // Journal of Fluorine Chemistry. - 2016. - Vol. 183. - P. 10-13. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.12.009>

169. Effect of the value of $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ on the digestion of plasma-dissociated zircon / W. Plessis, A. D. Pienaar, C. J. Postma, P. L. Crouse // International Journal of Mineral Processing. - 2016. - Vol. 147. - P. 43-47. <http://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.01.002>

170. Laptash, N. Hydrofluoride decomposition of natural materials including zirconium-containing minerals / N. Laptash, I. Maslennikova // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. - 2016. - Vol. 112. - Article 012024. <http://doi.org/10.1088/1757-899X/112/1/012024>

171. Гузеев, В. В. Фтороаммонийный способ разложения циркона / В. В. Гузеев, А. Н. Дьяченко, А. Ш. Уралбаев // Известия Томского политехнического университета. - 2002. - Т. 305. - Вып. 3. - С. 185-190.

172. Смороков, А. А. Получение диоксида циркония с использованием фторидов аммония / А. А. Смороков, Р. И. Крайденко // Ползуновский вестник. - 2017. - № 3. - С. 126-131.

173. Thereseearch of $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ solution purification effectiveness / A. N. Dyachenko, R. I. Kraydenko, I. V. Petlin, L. N. Malyutin // Procedia Engineering. - 2016. - Vol. 152. - P. 51-58. <http://doi.org/10.1016/j>

174. Physics and chemistry of the hydrogen fluoride productionprocess from fluorine containing waste / A. N. Dyachenko R. I. Kraydenko, M. S. Lesnikova [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. - 2016. - Article 012012. <http://doi.org/10.1088/1757-899X/135/1/012012>

175. Андреев, А. А. Фтороаммонийный способ переработки ильменита / А. А. Андреев, А. Н. Дьяченко, Р. И. Крайденко // Химическая промышленность сегодня. - 2007. - № 9. - С. 13-17.

176. Андреев, А. А. Галогенаммонийное разделение минеральной оксидной смеси на индивидуальные компоненты / А. А. Андреев, А. Н. Дьяченко, Р. И. Крайденко // Химическая промышленность сегодня. - 2007. - № 3. - С. 6-11.

177. Smorokov, A. A. Research of titanomagnetite concentrate decomposition by means of ammonium fluoride and ammonium hydrogen fluoride / A. A. Smorokov, A. S. Kantaev, V. A. Borisov // AIP Conference Proceedings. - 2019. - Vol. 2143. - Article 020022. <http://doi.org/10.1063/1.5122921>

178. Исследование свойств фтораммонийных комплексов железа / С. К. Дурбаева, А. В. Летуев, Л. Н. Малютин, А. А. Смороков // XXIII Международная научно-техническая конференция «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». – Екатеринбург, 2018. - С. 353-357.

179. Hydrometallurgical processing technology of titanomagnetite ores / V. I. Sachkov, R. A. Nefedov, V. V. Orlov [et al.] // Minerals. - 2018. - Vol. 8. - № 1. - Article 2. <http://doi.org/10.3390/min8010002>

180. Павленко, Ю. В. Прогнозные ресурсы и состояние работ на цеолитсодержащие породы в Читинской области / Ю. В. Павленко // Республиканская конференция КемНИИСХ «Теоретические и прикладные проблемы внедрения природных цеолитов в народном хозяйстве РСФСР»: Тезисы. - Кемерово: Изд-во КемНИИСХ, 1988. – С. 24-26.

181. Павленко, Ю. В. Промышленная цеолитоносность Забайкалья / Ю. В. Павленко // Месторождения Забайкалья. Т. 1. Кн. 2. РАН. – Чита-Москва: Изд-во ЧитГУ, 1995. – С. 211-213.

182. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. – М.: Госхимиздат, 1957.

183. Кольтгоф И.М., Сендэл Е.Б. Руководство по неорганическому анализу. – М.: Госхимиздат, 1948.

184. Принсгейм. Флуоресценция и фосфоресценция. - М., ИЛ, 1951.

185. Немодрук А.А., Каралова З.К. Аналитическая химия бора. – М.: Наука,

186. Усатсико Ю. И. Зав. лаб., XII, 919 (1946).

187. Финкельштейн Д. Н., Крючкова Г.Н., Зав. лаб. № 4. 403 (1955).

188. (Б.Б. Танганов Химические методы анализа: учебное пособие/ ВСГТУ. – Улан-Уде, 2005.- 550 С).

189. Тихонов В.Н. Алюминий. М., Наука. 1971

Список научных публикаций соискателя по теме диссертации

[1-А]. Давлатов А.С. Кинетика разложения боросиликатных руд Таджикистана минеральными кислотами / А.С. Курбонов, А.П. Тагаев, Р.Дж. Акрамзода, А.С. Давлатов, М.М.Тагоев // Док. НАНТ. -2022. -Том 65. №7-8. -С.518-522.

[2-А]. **Давлатов А.С.** Термодинамические характеристики процессов разложения борного сырья путём активации с NaOH и CaCl₂ / Р.Дж. Акрамзода, Ф.А. Назаров, М.М. Тагоев, А.С. Курбонов, А.С. Давлатов // Изв. АН РТ. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. -2022. -№4(189).

[3-А]. **Давлатов А.С.** Изучение кинетики процесса разложения исходной боросиликатной руды царской водкой / Курбонов А.С., Давлатов А.С. Тагаев А.П., Пулатов Х.Э., Тагоев М.М. // Вестник Бохтарского государственного университета имени Носира Хусрава. Серия естественных наук. 2022. № 2-3 (102). с. 70-74.

[4-А]. **Давлатов А.С.** Экстракция борной кислоты из рассола озера Сасык-Куль Таджикистана с одноатомными алифатическими спиртами / Курбонов А.С. Давлатов А.С., Сумани Неъматулло., Акрамзода Р.Дж., Бобоев К.О. // Вестник Бохтарского государственного университета имени Носира Хусрава. Серия естественных наук. 2023. № 2/3 (113). с. 83-86.

[5-А]. **Давлатов, А. С.** Переработка боросиликатного сырья гидрофторидом аммония / А. С. Давлатов, А. С. Курбонов, А. П. Тагаев, И. М. Рахимов, У. М. Мирсаидов // Вестник технологического университета. г. Казань РФ 2024. Т.27, №12. С- 81-87.

[6-А]. **Давлатов, А.С.** Кинетика процесса спекания боросиликатного сырья гидрофторидом аммония / А.С. Давлатов, А.С. Курбонов, У.Х.Усмонова, Х.Э.Пулатов, У.М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2024. - № 4 (197). – С. 136-142.

[7-А]. **Давлатов, А.С.** Термодинамические характеристики процесса разложения борсодержащих руд с гидрофторидом аммония/ А.С.Давлатов, А.С.Курбонов, М.М.Тагоев, Ф.Б.Миров У.М.Мирсаидов// Доклады НАН Таджикистана. - 2025. – Т. 68. - № 1-2. - С. 81-87.

Публикации в материалах научных конференций:

[8-А]. **Давлатов А.С.** Термодинамические характеристики процесса разложения боросиликатных руд «Царской водкой» / А.П. Тагаев, А.С.

Курбонов, М.М. Тагоев, А.Давлатов, Е. Кудратуллоев // XVII Нумановские чтения «Результаты инновационных исследований в области химических и технических наук в XXI веке» - С. 48-50, Душанбе, 26 октября 2022

[9-А]. **Давлатов А.С.** Получение борной кислоты медицинского назначения из местных сырьевых материалов таджикистана / А.С.Давлатов, А.П.Тагаев, Х.Э.Пулатов // Актуальные вопросы современной медицины: проблемы и их решение. Материалы республиканской научно-практической конференции (III-годовая) ГОУ «Хатлонский государственный медицинский университет», посвященная 30-летию XVI-ой сессии Верховного Совета Республики Таджикистан. 16 декабря 2022. Дангара С. 427-428

[10-А]. **Давлатов А.С.** Комплексная переработка рапы озера сасык-куль таджикистана / И.Мирсаидзода, А.С.Курбонов, Р.Акрамзода, Б.Б.Баротов, А.С.Давлатов // Материалы Республиканской научно – практической конференции на тему “Современное состояние и перспективы физико-химического анализа”, посвященной провозглашению четвертой стратегической цели – индустриализации страны, 2022-2026 годы «Годами развития промышленности», 65-летию основания кафедры «Общая и неорганическая химия» и посвященной памяти заслуженного деятеля науки и техники Таджикистана, доктора химических наук, профессора, Лутфулло Солиева (15-16 марта 2023 г.) с. 25-28

[11-А]. **Давлатов А.С.** Дифференциально-термический анализ борсодержащих минералов, как реагентов для защиты от нейтронов / А.М.Исоев, А.С.Курбонов, Р.С.Ёрматов, Х.Э. Пулатов, А.С. Давлатов // НАНТ.АХБРЯ Сборник материалов международной научно-практической конференции «химическая, биологическая, радиационная и ядерная безопасность: достижения, проблемы и будущие перспективы» душанбе – 2023 с. 150-154

[12-А]. **Давлатов А.С.** Химическая безопасность при получении борных продуктов спекательным методом / А.С.Давлатов, А.С.Курбонов, Х.С.

Пулатов, А.М. Исоев, М.М. Тагоев, И.М. Рахимов // НАНТ.АХБРЯ Сборник материалов международной научно-практической конференции «химическая, биологическая, радиационная и ядерная безопасность: достижения, проблемы и будущие перспективы» душанбе – 2023 с. 165-168

[13-А]. **Давлатов А.С.** Химическая безопасность при получении борных продуктов разложением минеральными кислотами / А.С. Курбонов, Р.С. Ерматов, А.С. Давлатов, Х.Э. Пулатов, С. Кодирзода // НАНТ.АХБРЯ Сборник материалов международной научно-практической конференции «химическая, биологическая, радиационная и ядерная безопасность: достижения, проблемы и будущие перспективы» душанбе – 2023 с. 168-172

[14-А]. **Давлатов А.С.** Комплексная переработка борсодержащих руд таджикистана / Мирсаидов У.М., Рахимов И.М., Курбонов А.С., Назаров Ф.А. Давлатов А.С. // НАН Узбекистон Международная научно-техническая конференция «актуальные проблемы создания и использования высоких технологий переработки минерально-сырьевых ресурсов узбекистана», посвященная 90-летию со дня создания института общей и неорганической химии академии наук республики узбекистан и 80-летию со дня создания академии наук республики узбекистан Тошкент 16-17 ноябрь 2023 с. 501-502

[15-А]. **Давлатов А.С.** Сравнительная оценка процесса спекания боросиликатной руды с хлор- и фторсодержащими агентами / Курбонов А. С., Тагаев А. П., Давлатов А. С., Пулатов Х. Э. Мирсаидов У. М. // Материалы международной научно-практической конференции на тему “роль химии и химической промышленности в ускоренной индустриализации страны”, посвященная провозглашению 2020-2040 годов “двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования” (24 мая 2024 года) Душанбе-2024 с.104-108

[16-А]. **Давлатов, А. С.** Спекание борного сырья фторидными соединениями / А. С. Давлатов, Д. А. Солиев, Х. Э. Пулатов, Х. Р. Рахмонов, С. Кодирзода // Там же. – С. 115-117.

Патенты на изобретение:

[17-А]. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 1405. Способ получения борной кислоты медицинского назначения / **Давоаниов А.С.**, Курбонов А.С, Тагоев М.М, Акрамзода Р.Дж, Пулатов Х.Э, Тагаев А.П, Мирсаидов У.- Заявка №2201728.-Заявл. 12.09.2022; Зарег.03.07.2023г.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

ШАҲОДАТНОМА

Шахрванд Давлатов А.С.

муаллифи ихтирои

Тарзи ҳосил намудани кислотая бори таъиноти тиббӣ дошти

Ба ихтироъ
нахустпатенти № ТҶ 1405 дода шудааст.

Дорандаи
нахустпатент Институти кимёӣ ба номи В.И. Никитини Академияи
миллии илмҳои Тоҷикистон

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Курбонов А.С., Тағоев М.М., Акрамзода Р.Ҷ.,
Пулатов Х.Э., Тағоев А.П., Мирсанов У.

Аввалияти ихтироъ 12.09.2022

Таърихи рузи пешниҳоди ариза 12.09.2022

Аризаи № 2201728

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

3 июли с. 2023 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент
этибор дорад аз 12 сентябри с. 2022 то 12 сентябри 2032 с.

Ин шаҳодатнома ҳангоми амали гардонидани ҳукуку
имтисҳое, ки барои муаллифони ихтироот бо конуногузории
қарор муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

Исмоилзода М.



Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) 1405
(51) **МПК** C01B35/10

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения** К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 2201728

(22) 12.09.2022

(46) Бюл.197, 2023

(71) (73) Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана (ТJ).

(72) Курбонов А.С. (ТJ); Давлатов А.С. (ТJ); Тагоев М.М. (ТJ); Акрамзода Р.Дж. (ТJ); Пулатов Х.Э. (ТJ); Тагаев А.П. (ТJ); Мирсанов У. (ТJ).

(54) **Способ получения борной кислоты медицинского назначения**

(56) Источники информации:

1. Спекательные методы переработки боросиликатных руд Таджикистана / У.М. Мирсанов, А.С. Курбонов, Ф.А. Назаров, М.М. Тагоев. – Душанбе: Дониш, 2020. – 24 с.

2. Мирсанов, У.М. Кислотное разложение боросиликатных руд / У.М. Мирсанов, А.С. Курбонов, Э.Д. Маматов. – Душанбе: Дониш, 2016. – 97 с.

3. Ткачев, К.В. Технологии неорганических соединений бора / К.В. Ткачев, Ю.С. Плышевский. – Л.: Химия, 1983. – С. 128.

4. Малый патент № TJ 848. Способ переработки боросиликатного сырья / А.С.

Курбонов, А.М. Баротов, Ф.А. Назаров, Д.О. Давлатов, У.М. Мирсанов. От 02.10.2017 г.

5. Б.Д.Джюшвили и др. «Получение борной кислоты из природных боратов и отходов их производства» / сообщ. АН Груз. ССР// 1986 г., т. 124, №2, с. 317-319.

6. Преварительный патент KZ № 5509, кл. C01B 35/00, опубл. 15.12.97, бюл. № 5.

7. Ксандопуло Г.И. Способ получения борной кислоты. Патент KZ 23790 В

(57) Изобретение относится к области получения соединений бора, в частности борной кислоты.

Целью изобретения является получение борной кислоты медицинского назначения из боросиликатной руды при переработке борного сырья этиловым спиртом.

Боросиликатное сырье содержит более 10% оксида бора который при экстракции этиловым спиртом частично переходит в раствор в виде борноэтилового эфира. Для этого навеску 100гр исходной боросиликатной руды обжигают при температуре 900-950°C в течение 60мин. Обожженную руду измельчают до размера частиц 0,1мм и обрабатывают в объеме 2,5 литра 72-95%-ого раствора этилового спирта в течение 2-3 часа при комнатной температуре. Затем пульпу фильтруют, разделяя твердую фазу от жидкой и получают раствор борной кислоты, выход продукта составляет 80-85% от стехиометрического расчета.