

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА  
ИНСТИТУТ ХИМИИ им.В.И.НИКИТИНА**

*На правах рукописи*

**МИСРАТОВ ЖАХОН АБДУРАХМОНОВИЧ**

**КИСЛОТНЫЕ И СПЕКАТЕЛЬНЫЕ СПОСОБЫ РАЗЛОЖЕНИЯ  
БОР- И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД ТАДЖИКИСТАНА**

**02.00.04 – физическая химия**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

**Научные руководители:**

доктор химических наук, профессор,

академик НАНТ

У.М. Мирсаидов,

кандидат технических наук,

ведущий научный сотрудник

Д.Х. Мирзоев

Душанбе – 2020

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>ГЛАВА 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ РАЗЛОЖЕНИЯ БОР- И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД (обзор литературы)</b>	
1.1. Термодинамическая оценка кислотного разложения боросиликатных руд Таджикистана.....	8
<i>1.1.1. Термодинамическая оценка разложения боросиликатных руд азотной кислотой</i> .....	8
<i>1.1.2. Термодинамическая оценка протекания процесса серно- и солянокислотного разложения боросиликатной руды</i> .....	10
1.2. Термодинамическая оценка разложения борного сырья растворами NaOH.....	15
1.3. Термодинамические характеристики процессов разложения борного сырья спеканием с NaOH.....	18
1.4. Термодинамическая оценка разложения борного сырья хлорным методом.....	22
1.5. Термодинамические характеристики процесса уксуснокислотного разложения боросиликатных руд.....	25
1.6. Термодинамический анализ вероятных протекающих процессов при спекании боросиликатных руд с хлоридом кальция.....	30
1.7. Термодинамические процессы разложения алюмосиликатных руд.....	33
<i>1.7.1. Оценка термодинамической вероятности протекания процесса хлорирования нефелиновых сиенитов</i> .....	33
<i>1.7.2. Расчёт термодинамических величин реакций разложения аргиллитов и зелёных глин месторождения Чаима-Санг азотной и соляной кислотами</i> .....	38
1.8. Заключение по 1 главе и задачи настоящей работы.....	42
<b>ГЛАВА 2. РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ БОР- И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД ТАДЖИКИСТАНА</b>	
2.1. Рентгенофазовый анализ алюмосиликатных руд Таджикистана.....	44

2.2. Рентгенофазовый анализ бор- и алюмосиликатных руд Таджикистана.....	46
2.2.1. Рентгенофазовый анализ (РФА) боросиликатного сырья.....	46
2.3. Дифференциально-термический анализ бор- и алюмосиликатных руд.....	49
<b>ГЛАВА 3. КИСЛОТНЫЕ И СПЕКАТЕЛЬНЫЕ СПОСОБЫ РАЗЛОЖЕНИЯ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД.....</b>	<b>53</b>
3.1. Переработка боросиликатной руды методом спекания.....	53
3.2. Спекание борсодержащих руд с натрий- и кальцийсодержащими реагентами.....	57
3.3. Извлечение борного ангидрида из боросиликатных руд.....	62
3.4. Кинетика процесса спекания боросиликатного сырья и его концентрата с сульфатом натрия.....	64
<b>ГЛАВА 4. КИСЛОТНОЕ И СПЕКАТЕЛЬНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ НЕКОТОРЫХ БОР- И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД</b>	
4.1. Разложение аргиллитов месторождения Чашма-Санг Таджикистана минеральными кислотами.....	69
4.2. Оценка процесса разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг Таджикистана минеральными кислотами.....	72
4.3. Разработка принципиальной технологической схемы переработки аргиллитов месторождения Зидды азотнокислотным методом.....	76
4.4. Изучение особенностей разложения бор- и алюмосодержащих руд спеканием с $\text{CaCl}_2$ .....	80
4.5. Физико-химические основы получения коагулянтов для очистки вод из алюмосиликатных руд Таджикистана.....	85
4.6. Влияние температурного режима на степень извлечения глинозёма из алюмосиликатных руд Таджикистана.....	91
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>94</b>
<b>ВЫВОДЫ.....</b>	<b>96</b>
<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....</b>	<b>97</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА.....</b>	<b>98</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** В связи со значительным ростом потребления борных и алюминиевых соединений, выросло и количество научно-исследовательских работ в данной области. Это обуславливает интерес, как к вопросам физико-химических основ и технологиям их производства, так и к новым продуктам, применение которых в большинстве случаев является эффективным.

Исследования в области физико-химических основ переработки бор- и алюмосиликатных руд развивается в нескольких направлениях: кислотная переработка руды, щелочно-содовая переработка, метод спекания и др.

В Республике Таджикистан научно-исследовательские работы в области кислотной переработки минералов - соединений бора или алюминия в течение ряда лет проводились в Государственном научном учреждении Институт химии им.В.И.Никитина Национальной академии наук Таджикистана (НАНТ), где была проведена разработка перспективных методов переработки данбуритовых руд, которые в перспективе можно успешно применять в промышленности.

Наряду с кислотными методами рассмотрены спекательно-щелочные методы, спекательный метод с хлорсодержащими реагентами.

Кроме того, внимание уделено разложению боросиликатного сырья уксусной кислотой.

В Республике Таджикистан в Государственном научном учреждении Институт химии им.В.И.Никитина НАН Таджикистана выполнены также научно-изыскательные исследования в области переработки низкокачественных алюминиевых руд: нефелиновых сиенитов, алунитов, каолиновых глин. Определены новые области применения продуктов разложения алюминиевых руд. Это производство смешанных коагулянтов, жидкого стекла, строительных материалов и др.

В общем, можно отметить, что расширение и углубление исследований в области переработки бор- и алюмосиликатных руд даёт возможность разработки новых эффективных методов переработки сырья, открывает новые возможности в области производства и применения борных и алюминиевых соединений.

Бор- и алюмосиликатные руды содержат незначительные количества оксидов  $B_2O_3$  и  $Al_2O_3$ , однако в их составе кроме бора и алюминия содержатся другие полезные элементы. Поэтому комплексная переработка этих руд является актуальной задачей.

**Целью** настоящей работы является изучение кислотных и спекательных способов разложения бор- и алюмосиликатных руд минеральными кислотами, а также спекание руд с различными реагентами, изучение кинетики процессов спекания руд, а также термодинамическая оценка протекающих процессов.

Основными **задачами** исследования являются:

- термодинамическая оценка процессов разложения бор- и алюмосиликатных руд;
- рентгенофазовый и дифференциально-термический анализ бор- и алюмосиликатных руд;
- кислотные и спекательные способы разложения боросиликатных руд;
- кислотные и спекательные способы разложения некоторых алюмосиликатных руд;
- изучение особенностей разложения бор- и алюмосиликатных руд спеканием с различными реагентами.

**Научная новизна** работы заключается в следующем:

- установлены механизмы химических процессов протекания кислотного разложения бор- и алюмосиликатных руд;
- установлены механизмы протекания процессов спекания бор- и алюмосиликатных руд натрий- и кальцийсодержащими реагентами;
- выявлены зависимости степени извлечения полезных компонентов от концентрации кислоты, продолжительности процесса и температуры;
- разработана принципиальная технологическая схема переработки бор- и алюмосиликатных руд кислотными и спекательными методами.

**Практическая значимость работы.**

Результаты, полученные в данном исследовании, можно применять в про-

цессе получения разнообразных продуктов из бор- и алюмосодержащих руд, а также использовать при разработке технологий по переработке указанных руд.

**Основные положения, выносимые на защиту.**

- значения полученных термодинамических характеристик разложения бор- и алюмосодержащих руд;
- результаты дифференциально-термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) анализов бор- и алюмосиликатных руд;
- результаты кислотного и спекательного разложения борного сырья Таджикистана;
- результаты кислотного и спекательного разложения низкокачественного алюминиевого сырья Таджикистана;
- результаты кинетики процесса разложения боросиликатных руд;
- разработка принципиальной технической схемы разложения бор- и алюмосодержащих руд.

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 12 работ, в том числе 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации, а также в 5 работы в материалах международных и республиканских конференций, получены 2 патента.

**Апробация работы.** Результаты исследования диссертационной работы докладывались и обсуждались на: XII Нумановских чтениях (Душанбе, 2015), II Международной научно-практической конференции «Роль молодых учёных в развитии науки, инноваций и технологий» (Душанбе, НАНТ, 2017), а также на заседаниях коллоквиумов лаборатории комплексной переработки минерального сырья и отходов Государственного научного учреждения Института химии им.В.И.Никитина НАН Таджикистана.

**Вклад автора** заключается в постановке задачи исследования, анализе литературного обзора по диссертации, определении методов решения поставленных задач и обработке полученных в ходе работы экспериментальных результатов.

**Объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из 4 глав, введения, литературного обзора, представляет собой рукопись, изложенную на 111 страницах компьютерного набора, включает 25 таблиц, 47 рисунков, а также список литературы из 113 библиографических наименований.

# ГЛАВА 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ РАЗЛОЖЕНИЯ БОР- И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД

## (обзор литературы)

Как известно, для выбора рациональных параметров реакций разложения руд различными реагентами необходимо знать термодинамические характеристики процесса разложения.

Для получения информации о возможности протекания процесса разложения и его устойчивости необходимо определение термодинамических значений  $\Delta H_{298}^0$ ,  $\Delta G_{298}^0$ ,  $C_p = f(T)$ ,  $S_{298}^0$ , а также энергии кристаллической решётки и значений равновесного давления, кроме того, для термодинамических параметров необходимо рассчитать оценочные значения.

Сопоставление различных энергетических характеристик и способностей минералов к разложению воздействием различных реагентов выполнено в различных работах [1-4]. В этих работах вопрос находит своё развитие, главным образом, для минералов и руд.

### 1.1. Термодинамическая оценка кислотного разложения боросиликатных руд Таджикистана

Боросиликаты – являются прочными соединениями, способными разлагаться при нагревании кислотами, кроме того, в раствор параллельно с различными полезными продуктами переходит борная кислота и борный ангидрид [5-9]. Авторами [10, 11] выявлено, что после предварительного обжига руды в растворы слабых кислот (сернистой, уксусной, угольной и др.) также переходит  $B_2O_3$ .

#### *1.1.1. Термодинамическая оценка разложения боросиликатных руд азотной кислотой*

При изучении различных химических реакций показано, что при образовании новых соединений происходит изменение их структур на электронном, атомном, ионном или молекулярном уровнях, при этом происходит поглощение или



выделение теплоты, а также превращение химической энергии в другие виды энергии. Для установления химизма протекающих реакций, изучения реакционных способностей веществ, при расчёте энергий межмолекулярных связей используются значения энергетических эффектов соответствующих реакций. При изучении характеристик состояния химических систем и протекающих в них изменений необходимо знание таких термодинамических характеристик систем, как энергия Гиббса ( $G$ ), энтропия ( $S$ ) и энтальпия ( $H$ ) [1-4].

При изучении изменения энергии Гиббса можно констатировать о принципиальных возможностях или невозможностях протекания определённых химических процессов. Если  $\Delta G < 0$ , то можно утверждать принципиальную возможность протекания исследуемого процесса. Как следует из уравнения  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , на величину  $\Delta G$  оказывает влияние температура, а также величина и знак значения  $\Delta S$ . Также общеизвестно, что система является равновесной, если  $\Delta G = 0$ , а при  $\Delta G > 0$  осуществление химического процесса невозможно.

А.С. Курбонов и сотр. [12-16] определили условия разложения боросиликатных руд азотной кислотой, а также для азотнокислотного разложения выявили рациональные значения: температура обжига от 950 до 1000°C в течение 1 часа, разложение руды азотной кислотой при 90°C, концентрация  $\text{HNO}_3$  составляла 15-20%. Также для исходной борной руды и её концентрата изучена кинетика разложения азотной кислотой [16].

Также А.С. Курбоновым [16] вычислены стандартные термодинамические значения, необходимые для изучения протекания возможных химических реакций входящих в состав борного сырья оксидов, представленные в таблице 1.1. Из данных таблицы 1.1 видно, что возможные реакции разложения борного сырья с азотной кислотой являются предпочтительными. В данном случае рассмотрены только оксиды веществ, которые, возможно, входят в состав борных руд.

Однако боросиликатная руда содержит различные минералы бора, а также примеси пустой породы – гранат ( $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ), геденбергит ( $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ), кальцит, волластонит, поэтому при разложении протекают

сложные гетерогенные реакции, и возможно, что для некоторых минералов  $\Delta G$  будет положительно.

### ***1.1.2. Термодинамическая оценка протекания процесса серно- и солянокислотного разложения боросиликатной руды***

Принято считать, что расчёт термодинамических характеристик процесса разложения боросиликатной руды кислотами необходим для выявления оптимальных параметров процесса разложения.

В работах [2, 3] показано, что для получения информации о возможности протекания процесса разложения и его устойчивости необходимо рассчитать величины термодинамических значений  $\Delta H_{298}^0$ ,  $\Delta G_{298}^0$ ,  $C_p = f(T)$ ,  $S_{298}^0$ , энергию кристаллической решётки, а также дать оценку величин термодинамических значений.

При разложении данбурита необходимо для всех возможных реакций учитывать варьирование термодинамических функций, чтобы полноценно оценить протекание данного процесса.

В данном подразделе приводятся значения термодинамических характеристик оксидов, входящих в состав боросиликатной руды, при взаимодействии с серной и соляной кислотами [17, 18]. Результаты приведены в таблицах 1.2 и 1.3.

У.Х. Усмоновой и др. [19-24] наряду с термодинамическими характеристиками боросиликатных руд определены условия разложения борной руды соляной и серной кислотами. Определены оптимальные условия протекания процесса разложения исходной борной руды. Исследована кинетика серно- и солянокислотного разложения руды и показано, что процесс протекает в диффузионной области.

В [26-31] изучены условия взаимодействия концентрата борсодержащего сырья месторождения Ак-Архар (Таджикистан) соляной и серной кислотами. Найдены оптимальные условия разложения концентрата борного сырья.

Также для концентрата борсодержащего сырья исследованы кинетические параметры солянокислотного разложения. Для процесса разложения концентрата руды соляной кислотой вычислена энергия активации, величина которой составила 29,44 кДж/моль, что соответствует протеканию процесса разложения в области кинетических значений.

Авторами [17, 30, 31] для комплексной переработки борсодержащей руды месторождения Ак-Архар проведена разработка принципиальных технологических схем.

**Таблица 1.1** - Термодинамический анализ возможности протекания химических реакций азотнокислотного разложения оксидов, входящих в состав борного сырья [16]

Химические реакции	$\Delta H_{373}^0$ кДж/моль·К	$\Delta S_{368}^0$ Дж/моль·К	$\Delta G_{368}^0$ кДж/моль·К	$\Delta G_{373}^0$ кДж/моль·К
$CaO + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + H_2O$	-268,26	-42,51	-255,68	-252,83
$Al_2O_3 + 6HNO_3 = 2Al(NO_3)_3 + 3H_2O$	-447,59	-497,29	-300,39	-267,07
$Fe_2O_3 + 6HNO_3 = 2Fe(NO_3)_3 + 3H_2O$	-453,60	-549,24	-291,02	-254,23
$MgO + 2HNO_3 = Mg(NO_3)_2 + H_2O$	-221,60	-108,94	-189,35	-182,05
$MnO + 2HNO_3 = Mn(NO_3)_2 + H_2O$	-189,64	-71,77	-168,40	-163,59
$K_2O + 2HNO_3 = 2KNO_3 + H_2O$	-211,61	57,87	-228,74	-232,62
$Na_2O + 2HNO_3 = 2NaNO_3 + H_2O$	-419,26	86,96	-445,00	-450,83
$8FeO + 26HNO_3 = 8Fe(NO_3)_3 + NO_2 + 13H_2O$	-2365,40	2569,32	-3125,92	-3298,06

**Таблица 1.2** - Термодинамический анализ возможности протекания химических реакций солянокислотного разложения оксидов, входящих в состав исходной борной руды [18]

Химические реакции	$\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль·К	$\Delta S_{298}^0$ , Дж/моль·К	$\Delta G_{368}^0$ , кДж/моль·К	$\Delta G_{303}^0$ , кДж/моль·К
$CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O$	-193,04	90,98	-226,52	-220,6
$Al_2O_3 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2O$	-238,80	-436,27	-78,26	-106,62
$Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O$	-125,69	-488,75	54,17	22,40
$MgO + 2HCl = MgCl_2 + H_2O$	-2,14	22,02	-10,24	-8,81
$MnO + 2HCl = MnCl_2 + H_2O$	-46,89	16,29	-52,88	-51,82
$K_2O + 2HCl = 2KCl + H_2O$	-427,83	178,35	-493,46	-481,87
$Na_2O + 2HCl = 2NaCl + H_2O$	-354,85	28,49	-365,33	-363,48
$FeO + 2HCl = FeCl_2 + H_2O$	-107,13	-119,25	-63,25	-70,99

**Таблица 1.3** - Термодинамический анализ возможности протекания химических реакций сернокислотного разложения оксидов, входящих в состав исходной борной руды [18]

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

## 1.2. Термодинамическая оценка разложения борного сырья растворами NaOH

Одним из эффективных способов переработки боросиликатных руд является их разложение NaOH и содовыми растворами. В работе [32] отмечается диффузионный характер взаимодействия минерала гидроборацита с содовым раствором при 90°C. Исследовано взаимодействие борных минералов – датолита, данбурита, улексита и др. с 10% растворами Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при 25 и 90°C. Определено сравнительно низкое значение энергии активации разложения борных минералов содой, которое свидетельствует о диффузионном характере их разложения.

Авторами работ [34-40] рассчитаны стандартные термодинамические величины взаимодействия боратных руд со щёлочью (таблица 1.4), а также определены рациональные условия разложения борного сырья щёлочью перед предварительным обжигом руды и после обжига. Для процесса разложения проведено определение рациональных параметров, которые составили: температурная обработка руды при 95°C в течение 1 часа, концентрация щёлочи 20%.

Авторами работ [35, 37] изучено выщелачивание концентрата боросиликатной руды щёлочью и найдены наиболее рациональные параметры выщелачивания: обработка руды при температуре 95°C в течение двух часов, концентрация щёлочи от 15 до 20%, кроме того определены параметры разложения предварительного обожжённого концентрата боросиликатной руды, при которых отмечается максимальное выделение из руды борного продукта (94,6%).

В работе [36] для разложения предварительного обожжённого боросиликатного сырья щёлочью рассчитаны кинетические параметры. Значение кажущейся энергии активации выщелачивания составило 29,3 кДж/моль, то есть процесс протекает в смешанной области значений.

Авторами [41] изучены кинетические параметры при выщелачивании обожжённого концентрата боросиликатной руды щёлочью. Для процесса выщелачивания определена кажущаяся энергия активации, составившая 24,62 кДж/моль, соответственно, данный процесс протекает в диффузионной области значений.

Также проведена разработка принципиальной технологической схемы с выделением из боросиликатного сырья Ак-Архарского месторождения Ак-Архар борного продукта щелочным способом, схема состоит из таких этапов, как обжиг сырья при температуре 950°C, разложение сырья щёлочью, фильтрование пульпы, кристаллизация продукта, разделение и высушивание готового продукта.



**Таблица 1.4** - Термодинамический анализ возможности протекания химических реакций щелочного ( $NaOH$ ) разложения оксидов, входящих в состав борсодержащих руд и их концентратов

Протекание реакций	$\Delta H_{298}^0$		$\Delta S_{298}^0$		$\Delta G_{298}^0$	
	ккал/моль·К	кДж/моль·К	ккал/моль·К	Дж/моль·К	ккал/моль·К	Дж/моль·К
$Fe_2O_3 + 2NaOH = 2NaFeO_2 + H_2O$	-7,1	-29,7	7,2	29,9	-9,20	-38,61
$Al_2O_3 + 2NaOH = 2NaAlO_2 + H_2O$	-3,1	-13,1	5,3	22,0	-4,68	-19,66
$B_2O_3 + 2NaOH = 2NaBO_2 + H_2O$	-291,1	-1216,9	16,6	69,3	-294,88	-1237,55
$P_2O_5 + 6NaOH = 2Na_3PO_4 + 3H_2O$	-224,5	-938,5	17,6	73,5	-228,84	-960,40
$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$	0,3	-11,0	2,5	10,3	-3,35	-14,07

### 1.3. Термодинамические характеристики процессов разложения борного сырья спеканием с NaOH

Метод спекания борного сырья с различными реагентами является перспективным методом [43-49].

В работах [43-45] найдены оптимальные параметры разложения боросиликатных руд с использованием NaOH для исходной борной руды и концентрата борной руды.

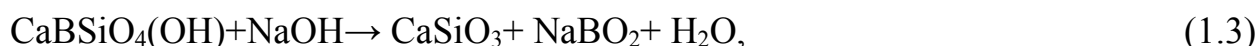
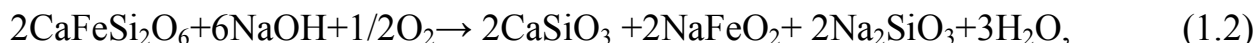
В работах [43, 49] авторы изучили кинетику разложения исходного и предварительно обожжённого борного сырья при спекании с NaOH, рассчитали энергию активации протекающих процессов, которая соответственно была равна 16,78 и 14,39 кДж/моль, что свидетельствует о протекании данных процессов в диффузионной и кинетической областях значений.

Также проведены исследования кинетики разложения концентрата и предварительно обожжённого концентрата боросиликатного сырья при спекании с NaOH [43, 46]. Найдены величины энергии активации данных процессов, которые составили, соответственно, 15,10 и 14,11 кДж/моль, таким образом, данные процессы протекают в диффузионной области значений.

Проведена разработка принципиальной технологической схемы по переработке боросиликатного сырья месторождения Ак-Архар спекательно-щелочным методом, включающая следующие этапы: обжиг сырья при температуре от 900 до 950°C, спекание со щёлочью, выщелачивание водой при 80°C, фильтрация полученной пульпы, кристаллизация полученных при разложении продуктов, их разделение и высушивание [43].

В работах [43, 48] приведены результаты термодинамического анализа процесса переработки боросиликатных руд месторождения Ак-Архара спеканием со щёлочью.

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



**Таблица 1.5** - Термодинамические характеристики веществ

№	Вещество	$\Delta_f H^0_{298}$ , кДж/моль	$S^0_{298}$ , Дж/моль·град
1	$\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_{8\text{кр}}$	-3882,75	154,8
2	$\text{CaBSiO}_4(\text{OH})_{\text{кр}}$	-2465,60	110,0
3	$\text{CaFeSi}_2\text{O}_{6\text{кр}}$	-2849,30	166,5
4	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_{3\text{кр}}$	-5806,56	341,0
5	$\text{NaAl}_3\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	-5932,50	284,5
6	$\text{CaCO}_{3\text{кр}}$	-1206,83	91,7
7	$\text{CO}_2_{\text{газ}}$	-393,50	213,6
8	$\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$	-285,84	70,0
9	$\text{SiO}_{2\text{кр}}$	-905,40	43,5
10	$\text{NaOH}_{\text{кр}}$	-425,93	64,43
11	$\text{CaSiO}_{3\text{кр}}$	-1635,23	80,75
12	$\text{NaBO}_{2\text{кр}}$	-976,13	73,51
13	$\text{Na}_2\text{SiO}_{3\text{кр}}$	-1563,56	113,8
14	$\text{NaFeO}_{2\text{кр}}$	-698,48	88,28
15	$\text{NaAlO}_{2\text{кр}}$	-1134	70,71
16	$\text{O}_{2\text{г}}$	0	205

Значения термодинамических характеристик компонентов рассматриваемых систем [42] приведены в таблице 1.5. Расчёты произведены по следующим уравнениям:

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

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

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

Результаты расчёта термодинамических характеристик предполагаемых реакций (1.1)-(1.6) в исследуемых системах приведены в таблице 1.6.

**Таблица 1.6** - Термодинамические характеристики рассматриваемых реакций

№ реакции	$\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль	$\Delta S^0_{298}$ , Дж/моль·град	$\Delta G^0_{298}$ , кДж/моль
1.1	-135,02	69,05	-155,597
1.2	-395,38	-47,92	-383,1
1.3	-5,67	49,93	-20,5193
1.4	69,93	19,81	64,02662
1.5	-181,94	103,59	-212,81
1.6	83,17	159,85	35,5347

Из таблицы 1.6 видно, судя по значениям энергии Гиббса, что при стандартных условиях термодинамическую вероятность самопроизвольного протекания имеют реакции (1.1), (1.2), (1.3) и (1.5). Вероятности протекания процессов (1.1) и (1.5) способствуют энтальпийный и энтропийный факторы. Для реакции (1.2) доминирующим является энтальпийный фактор при отрицательном влиянии энтропийного фактора. Для реакции (1.3) с повышением температуры возрастает положительное влияние энтропийного фактора на вероятности протекания процесса.

Значения энергии Гиббса процессов (1.4) и (1.6) указывают о термодинамической невозможности протекания их при стандартных условиях. Повышение температуры способствует протеканию этих процессов, но для (1.6) в большей степени, в силу большого значения энтропийного фактора.

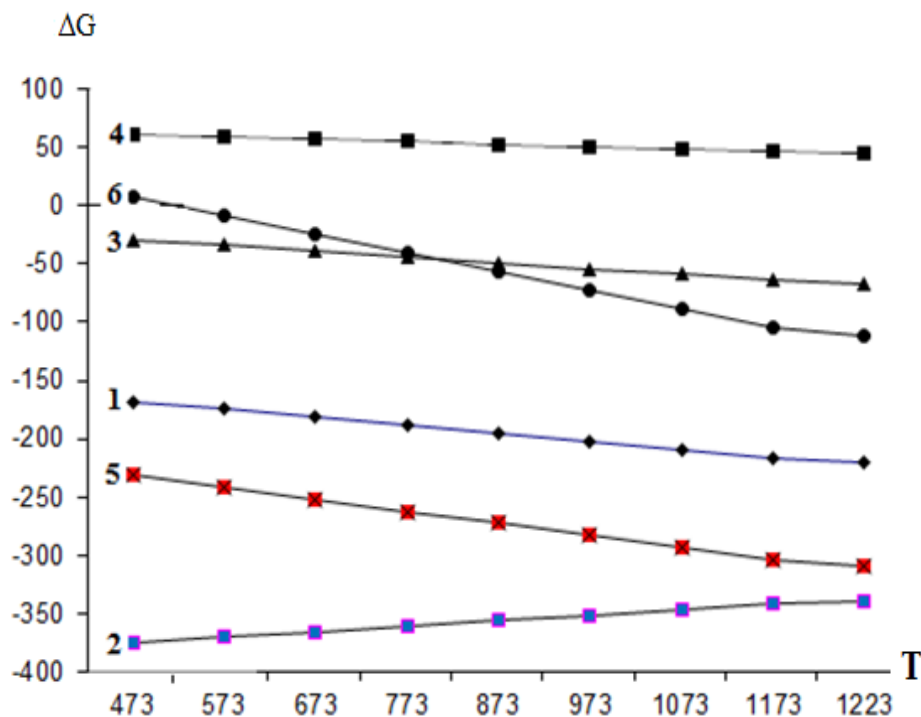
В таблице 1.7 приведены результаты влияния температуры на значения энергии Гиббса рассматриваемых процессов. На рисунке 1.1 представлены зависимости  $\Delta G$  от температуры процесса переработки боратных руд месторождения Ак-Архар спеканием со щёлочью и хлоридом кальция.

**Таблица 1.7** - Значения энергии Гиббса ( $\Delta G^0$ , кДж/моль) при различных температурах

№ реакции	$\Delta G^0_{473}$	$\Delta G^0_{573}$	$\Delta G^0_{673}$	$\Delta G^0_{773}$	$\Delta G^0_{873}$	$\Delta G^0_{973}$	$\Delta G^0_{1073}$	$\Delta G^0_{1173}$	$\Delta G^0_{1223}$
1.1	-167,68	-174,59	-181,49	-188,40	-195,30	-202,21	-209,11	-216,02	-219,47
1.2	-374,71	-369,92	-365,13	-360,33	-355,55	-350,75	-345,96	-341,17	-338,77
1.3	-29,24	-34,22	-39,21	-44,19	-49,17	-54,15	-59,14	-64,12	-66,61
1.4	60,56	58,58	56,60	54,62	52,64	50,66	48,67	46,69	45,70
1.5	-230,94	-241,30	-251,66	-262,01	-272,37	-282,73	-293,09	-303,45	-308,63
1.6	7,56	-8,42	-24,41	-40,39	-56,38	-72,36	-88,35	-104,33	-112,33

Как видно из таблицы 1.7 и рисунка 1.1, повышение температуры способствует протеканию всех рассматриваемых процессов, за исключением реакции (1.2). Для реакции (1.6) начало самопроизвольного протекания наступает при температуре  $T=573$  К. Значение этой температуры определено по формуле  $\Delta G^0_p = \Delta H^0_p - T\Delta S^0_p = 0$ .

Исследовано также разложение концентрата борной руды спеканием с  $\text{CaCl}_2$ . Термодинамический анализ процесса спекания с  $\text{CaCl}_2$  также показывает, что повышение температуры способствует протеканию процессов получения  $\text{CaB}_2\text{O}_4$  и  $\text{CaSiO}_3$  [43, 48].



**Рисунок 1.1** - Зависимости  $\Delta G$  от температуры: 1 - данбурит, 2 - пироксены, 3 - датолит, 4 - гранат, 5 - гидрослюда, 6 – кальцит.

#### **1.4. Термодинамическая оценка разложения борного сырья хлорным методом**

Для расширения сырьевой базы при производстве соединений бора необходима разработка эффективных методов по переработке борсодержащих руд, в частности, хлорных методов переработки.

П.М. Ятимовым и др. [50-61] изучено хлорное разложение борсодержащего сырья месторождения Ак-Архар, а также рассмотрены условия данного разложения. Ими для процесса хлорного разложения сырья также установлены наиболее рациональные условия процесса [50-54].

Изучено хлорное разложение концентрата данбуритовой руды [51, 57], а также приводятся наиболее рациональные условия проведения хлорирования данбуритового концентрата: обжиг при температуре от 950 до 980°C в течение 1 часа, хлорное разложение в течение 1 часа при температуре 650°C и оптимальном расходе хлора 300 мл/мин; дозировка из расчёта 100-125% стехиометрии.

Авторами [51, 60] при хлорировании предварительно обожжённого данбуритового сырья исследованы кинетические параметры, а также найдена энергия активации хлорирования, величина которой составила 15,22 кДж/моль, то есть процесс хлорирования протекает в диффузионной области значений. Кроме того, проведено изучение кинетических параметров при разложении хлором концентрата данбурита и отмечается, что кажущаяся энергия активации данного процесса равна 16,78 кДж/моль, то есть данный процесс происходит в диффузионной области значений.

Также авторами работ [56, 61] для комплексной переработки данбуритового сырья Ак-Архарского месторождения проведена разработка принципиальной технологической схемы хлорным методом.

Также были вычислены значения стандартных термодинамических характеристик, необходимых для выявления возможности химических реакций с хлором оксидов, представленных в составе боросиликатного сырья, а также его концентрата, которые приводятся в таблице 1.8.

**Таблица 1.8** - Термодинамический анализ возможности протекания химических реакций хлорного разложения оксидов, входящих в состав борного сырья [62]

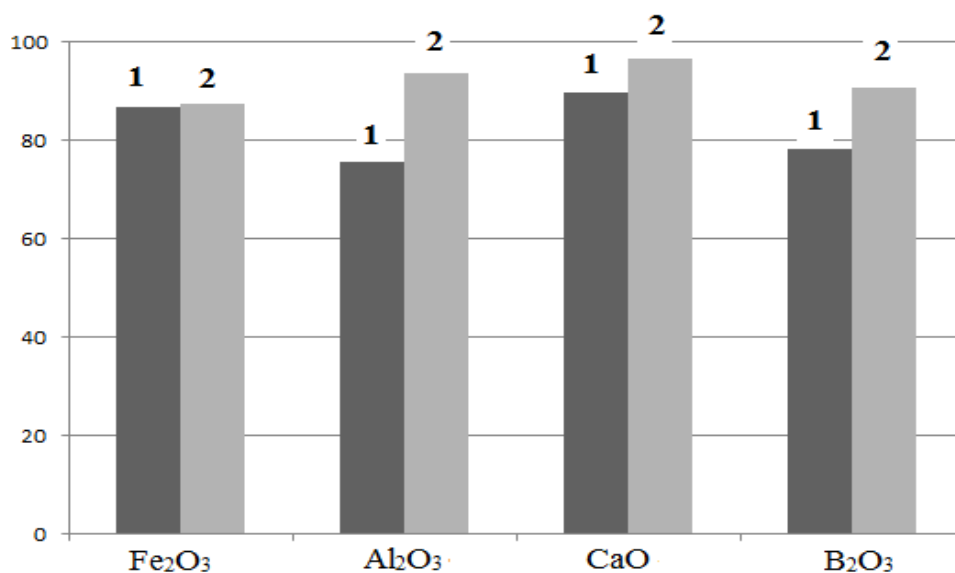
Химические реакции	$\Delta H_{298.15}^{\circ}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta S_{298.15}^{\circ}$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$\Delta G_{298.15}^{\circ}$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$\Delta G_{293.15}^{\circ}$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
$B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2BCl_3 + 3CO$	133.7	431.5	5.1	-264.5
$Al_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2AlCl_3 + 3CO$	-64.3	72.1	-85.8	-130.9
$Fe_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2FeCl_3 + 3CO$	-308.4	79.7	-332.1	-381.9
$CaO + C + Cl_2 = CaCl_2 + CO$	-271.3	39.1	-283,0	-307.4
$SiO_2 + 2C + 2Cl_2 = SiCl_4 + 2CO$	32.4	226.8	-35.2	-177,0
$FeO + 2C + 3Cl_2 = 2FeCl_3 + 2CO$	-489.8	-146.9	-446.0	-354.3
$MgO + C + Cl_2 = MgCl_2 + CO$	-153.8	31.3	-163.2	-182.7
$TiO_2 + C + 2Cl_2 = TiCl_4 + CO_2$	-253.6	-36.3	-242.8	-220.1
$MnO + C + Cl_2 = MnCl_2 + CO$	-206.1	25.3	-213.6	-229.4
$K_2O + C + Cl_2 = 2KCl + CO$	-621.5	37.9	-632.8	-656.5
$Na_2O + C + Cl_2 = 2NaCl + CO$	-518.5	38,0	-529.8	-553.5
$P_2O_5 + 5C + 5Cl_2 = 2PCl_5 + 5CO$	63.3	44.1	50.1	22.5



### 1.5. Термодинамические характеристики процесса уксуснокислотного разложения боросиликатных руд

Для данбурита отмечаются некоторые отличительные особенности процесса переработки с использованием уксусной кислоты, в частности, на первой стадии переработки данбуритового сырья из раствора выделяют ценные продукты – оксиды бора и железа, происходит выделение из технического потока балластной смеси - оксида кремния, происходит химическое обогащение руды [63].

На рисунке 1.2 в виде диаграммы представлено извлечение ценных компонентов из борсодержащего сырья (исходного борсодержащего сырья и его концентрата) в процессе его переработки с уксусной кислотой [63, 65, 108].



**Рисунок 1.2** - Извлечение оксидов из состава: 1 - исходной обожжённой борсодержащей руды, 2 - борсодержащего концентрата при оптимальных условиях.

В работах [66, 67] для уксуснокислотного разложения борсодержащей руды определены наиболее рациональные условия разложения: кислотное разложение в течение 1 часа при температуре 90°C; концентрация уксусной кислоты от 15 до 20 мас%.

Как показали результаты исследования [63, 68], наиболее полное извлечение ценных продуктов достигается при использовании предварительно обожжённого

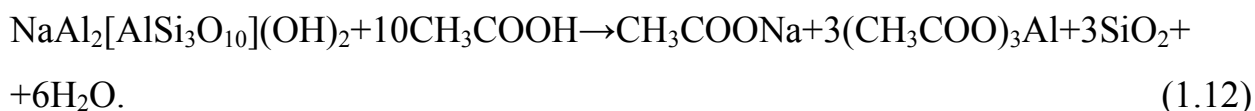
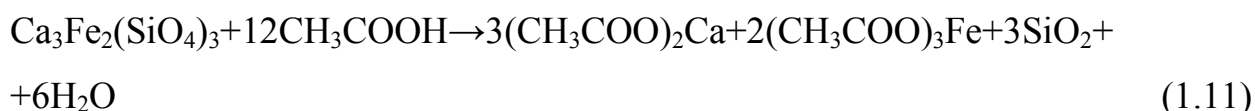
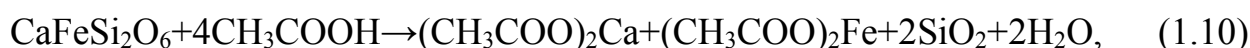
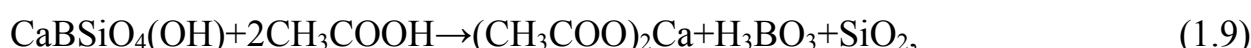
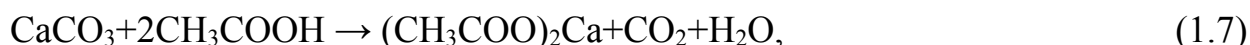
ного концентрата руды, поэтому авторы предлагают использовать предварительно обожжённый концентрат борсодержащей руды.

В работе [63] изучена кинетика уксуснокислотного разложения обожжённой борсодержащей руды. Показано, что разложение происходит в диффузионной области значений, что подтверждается вычисленной энергией активации данного процесса, которая составила 18,6 кДж/моль.

В работах [63, 64] приведены результаты кинетических исследований разложения предварительно обожжённого концентрата борсодержащего сырья уксусной кислотой. Показано, что разложение также происходит в диффузионной области значений, что подтверждается вычисленной кажущейся энергией активации процесса, которая составила в данном случае 19,0 кДж/моль.

З.Т. Якубовым [63] проведена разработка принципиальной технологической схемы переработки борного сырья месторождения Ак-Архар Таджикистана уксусной кислотой для выделения борных продуктов, которая включает следующие этапы: обжиг при 950°C, измельчение руды, выщелачивание уксусной кислотой, фильтрация пульпы, кристаллизация продукта, разделение и сушка.

При разложении минералов, входящих в состав борсодержащих руд, уксусной кислотой возможно протекание следующих реакций:



Как известно, основными функциями, характеризующими состояние системы, являются следующие термодинамические характеристики: энтальпия, энтро-

пия и энергия Гиббса. Термодинамическое обоснование вышеприведённых реакций проведено с использованием следующих уравнений:

$$\Delta H_p = \sum \Delta H_{\text{кон}} - \sum \Delta H_{\text{нач}}, \quad (1.13)$$

$$\Delta S_p = \sum \Delta S_{\text{кон}} - \sum \Delta S_{\text{нач}}, \quad (1.14)$$

$$\Delta G_p = \Delta H_p - T\Delta S_p. \quad (1.15)$$

При расчётах использованы справочные значения стандартных термодинамических характеристик [42]. Результаты расчётов представлены в таблице 1.9.

**Таблица 1.9** - Термодинамические величины веществ [63]

№	Вещество	$\Delta H^0_{\text{обр}}$ , кДж/моль	$S^0$ , Дж/моль·град
1	$\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_{8\text{кр}}$	-3882,75	154,8
2	$\text{CaBSiO}_4(\text{OH})_{\text{кр}}$	-2465,60	110,0
3	$\text{CaFeSi}_2\text{O}_{6\text{кр}}$	-2849,30	166,5
4	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_{3\text{кр}}$	-5806,56	341,0
5	$\text{NaAl}_3\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	-5932,50	284,5
6	$\text{CaCO}_{3\text{кр}}$	-1206,83	91,7
7	$\text{CO}_2_{\text{газ}}$	-393,50	213,6
8	$\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$	-285,84	70,0
9	$\text{SiO}_{2\text{кр}}$	-905,40	43,5
10	$\text{CH}_3\text{COOH}_p$	-485,64	87,6
11	$(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Fe}_p$	-1503,27	-46,2
12	$(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}_p$	-1986,60	-38,5
13	$\text{CH}_3\text{COONa}_p$	-726,05	146,5
14	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}_p$	-1514,36	118,7
15	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Fe}_p$	-1058,38	44,3
16	$\text{H}_3\text{BO}_3_p$	-1094,00	88,7

Наиболее благоприятный интервал температур для обработки уксусной кислотой – это температура 298-368 К, потому что при понижении температуры ниже указанных значений скорость реакции замедляется, а при более высоких - раствор начинает закипать. Из-за небольшого интервала изменения температуры влиянием теплоёмкости на энтальпию веществ можно пренебречь.

Из таблицы 1.9 видно, что благоприятное сочетание термодинамических факторов имеется для реакции (1.7) ( $\Delta H < 0$  и  $\Delta S > 0$ ), которые способствуют самопроизвольному протеканию процесса. Для других реакций энтропийный фактор ( $\Delta S < 0$ ) является доминирующим, особенно при более высоких температурах, при расчёте энергии Гиббса реакций по формуле (1.15).

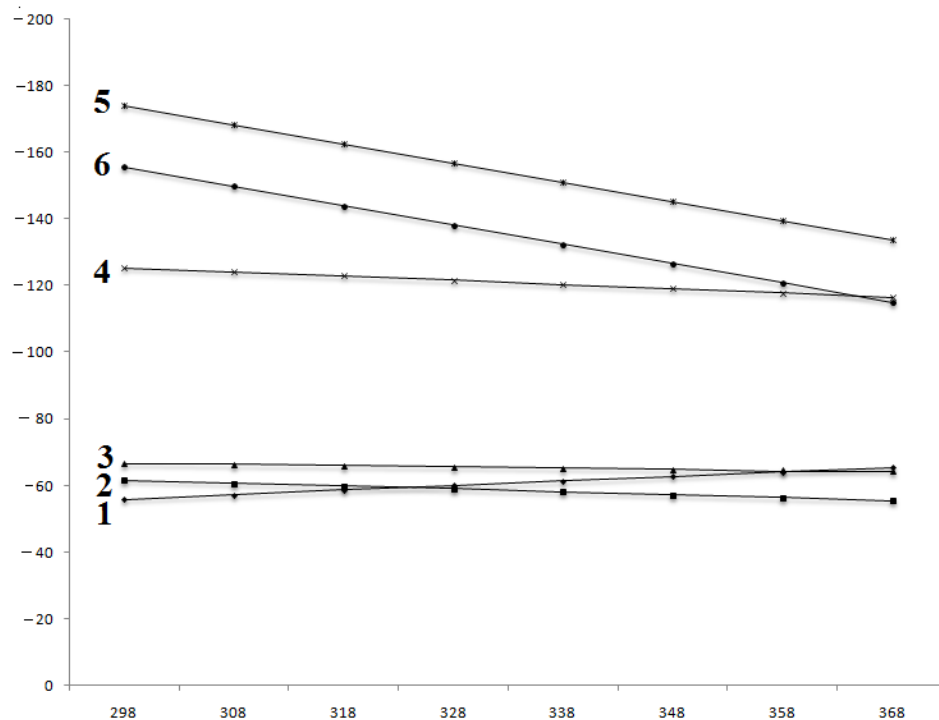
На основе изменения энтальпии (1.13) и энтропии (1.14) реакций были рассчитаны изменения энергии Гиббса в интервале температур 298-368 К (таблицы 1.10 и 1.11) и построен график температурной зависимости  $\Delta G$ , представленный на рисунке 1.3.

**Таблица 1.10** – Термодинамические характеристики рассматриваемых реакций [63]

№ реакции	$\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль	$\Delta S^0_{298}$ , Дж/моль·град	$\Delta G^0_{298}$ , кДж/моль
(1.7)	-15,59	135,35	-55,9243
(1.8)	-87,45	-86,74	-61,6015
(1.9)	-76,88	-34,26	-66,6705
(1.10)	-163,36	-126,96	-125,526
(1.11)	-346,62	-578,18	-174,322
(1.12)	-328,19	-579,11	-155,615

**Таблица 1.11** - Изменения энергии Гиббса ( $\Delta G^0_T$ , кДж/моль) при различных температурах [63]

№ реакции	$\Delta G^0_{298}$	$\Delta G^0_{308}$	$\Delta G^0_{318}$	$\Delta G^0_{328}$	$\Delta G^0_{338}$	$\Delta G^0_{348}$	$\Delta G^0_{358}$	$\Delta G^0_{368}$
(1.7)	-55,92	-57,27	-58,63	-59,98	-61,33	-62,69	-64,04	-65,39
(1.8)	-61,60	-60,73	-59,86	-58,99	-58,13	-57,26	-56,39	-55,52
(1.9)	-66,67	-66,32	-65,98	-65,64	-65,30	-64,95	-64,61	-64,27
(1.10)	-125,52	-124,25	-122,98	-121,71	-120,44	-119,17	-117,9	-116,63
(1.11)	-174,32	-168,54	-162,75	-156,97	-151,19	-145,41	-139,63	-133,85
(1.12)	-155,61	-149,82	-144,03	-138,24	-132,45	-126,66	-120,86	-115,07



**Рисунок 1.3** - Зависимости  $\Delta G$  реакций от температуры (1 - кальцит, 2 - данбурит, 3 - датолит, 4 - пироксены, 5 - гранат, 6 – гидрослюда).

Как видно из таблицы 1.11 и рисунка 1.3, первая реакция, которая протекает с увеличением энтальпии ( $\Delta S > 0$ ) и повышением температуры, приводит к увеличению отрицательного значения энергии Гиббса, что благоприятствует протеканию процесса. Для остальных реакций, которые протекают с уменьшением эн-

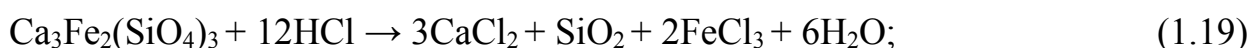
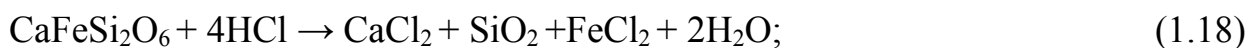
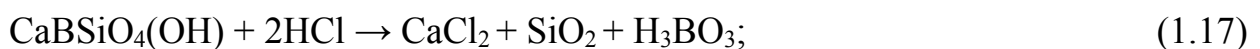
тропии, с повышением температуры отрицательные значения  $\Delta G$  снижаются. Таким образом, протеканию процесса препятствует высокотемпературный режим. При более высоких температурах  $\Delta G$  приобретает положительное значение. Но в данных системах процессы разложения происходят при не очень высоких температурах и изменения энергии Гиббса незначительны. Поэтому имеется термодинамическая возможность протекания всех рассмотренных реакций.

### **1.6. Термодинамический анализ вероятных протекающих процессов при спекании боросиликатных руд с хлоридом кальция**

В настоящем подразделе приведены результаты термодинамического анализа процесса спекания боросиликатного сырья Ак-Архарского месторождения с использованием хлорида кальция.

Известно, что минералы, составляющие боросиликатную руду, не вступают непосредственно в химические реакции с HCl, для всех реакций при разложении минералов боросиликатной руды с соляной кислотой значения энергии Гиббса положительны. Вследствие малой растворимости компонентов боросиликатной руды в соляной кислоте, целесообразно было бы сначала активировать руду с последующей её кислотной обработкой.

В работах [63, 70, 71] в качестве активатора использовали хлорид кальция и активированный уголь. При спекании боросиликатных руд в присутствии хлорида кальция, угля и кислорода воздуха происходит разрушение внутренних конструкций упорных минералов, при этом частично образуются бораты и силикаты кальция, которые легко растворяются в минеральных кислотах. Термическую обработку смеси боросиликатной руды, хлорида кальция и активированного угля проводили при температуре 800-850°C. При этом протекают следующие реакции:





В таблицах 1.12-1.13 представлены рассчитанные для каждой реакции термодинамические характеристики процесса.

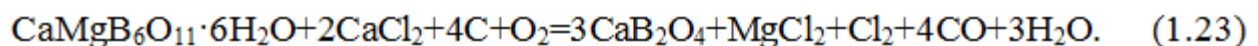
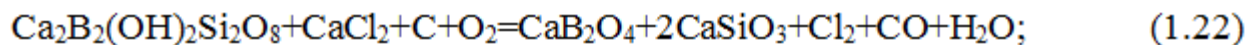
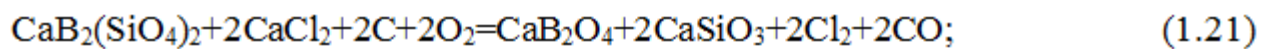
**Таблица 1.12** – Расчёт термодинамических характеристик реакций, протекающих при взаимодействии минералов боросиликатной руды с HCl

№	$\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль	$\Delta S^0_{298}$ , Дж/моль·град	$\Delta G^0_{298}$ , кДж/моль
1.16	1244,67	-32,36	1254,16
1.17	349,84	63,62	331,19
1.18	1236,92	59,48	1219,48
1.19	2763,46	98,72	2734,52
1.20	411,13	233,23	342,76

**Таблица 1.13** - Значения энергии Гиббса ( $\Delta G^0$ , кДж/моль) рассматриваемых реакций при различных температурах

№ реакции	$\Delta G^0_{298}$	$\Delta G^0_{308}$	$\Delta G^0_{318}$	$\Delta G^0_{328}$	$\Delta G^0_{338}$	$\Delta G^0_{348}$	$\Delta G^0_{358}$	$\Delta G^0_{368}$
(1.16)	1254,156	1254,48	1254,804	1255,127	1255,451	1255,774	1256,098	1256,422
(1.17)	331,1898	330,5536	329,9174	329,2812	328,645	328,0088	327,3726	326,7364
(1.18)	1219,483	1218,889	1218,294	1217,699	1217,104	1216,509	1215,915	1215,32
(1.19)	2734,52	2733,533	2732,546	2731,559	2730,571	2729,584	2728,597	2727,61
(1.20)	342,7586	340,4263	338,094	335,7617	333,4294	331,0971	328,7648	326,4325

При совместном спекании боросиликатных руд месторождения Ак-Архар с хлоридом кальция имеется вероятность протекания следующих процессов:



Значения термодинамических характеристик компонентов рассматриваемых систем приведены в таблице 1.14. Расчёты произведены по следующим уравнениям:

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

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

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

**Таблица 1.14** - Термодинамические характеристики веществ

№	Вещество	$\Delta H^0_{\text{обр}}$ , кДж/моль	$S^0$ , Дж/моль·град
1	$\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_{8\text{кр}}$	-3882,75	154,80
2	$\text{Ca}_2\text{B}_2(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_8$	-2465,60	110,00
3	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}}$	-6479,73	366,50
5	C	0	5.740
6	$\text{O}_2$	0	205.04
7	$\text{CO}_{\text{газ}}$	-393,50	213,60
8	$\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$	-241,80	188,70
9	$\text{SiO}_{2\text{кр}}$	-905,40	43,50
10	$\text{CaCl}_2$	-796.30	108.37
11	$\text{CaB}_2\text{O}_4$	-2031.08	105.02
12	$\text{CaSiO}_3$	-1635.23	80.75
13	$\text{Cl}_2$	0	222.98
14	$\text{MgCl}_2$	-644.80	89.54
15	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	-822.16	87.45
16	$\text{CaAl}_2\text{O}_4$	-2326.18	114.22
17	CO	-110,52	197,54

Как следует из значений таблицы 1.14, что, судя по значениям энергии Гиббса, при стандартных условиях термодинамическую вероятность самопроизволь-



ного протекания имеют реакции (1.21.-1.23). Вероятности протекания процессов (1.21) и (1.23) способствуют энтальпийный и энтропийный факторы.

Результаты расчёта термодинамических характеристик предполагаемых реакций (1.21-1.23) в исследуемых системах приведены в таблице 1.15.

**Таблица 1.15** - Термодинамические характеристики рассматриваемых реакций

№ реакции	$\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль	$\Delta S^0_{298}$ , Дж/моль·град	$\Delta G^0_{298}$ , кДж/моль
1.21	-47,23	314,50	-140,95
1.22	-209,38	352,66	-314,47
1.23	-965,11	1172,50	-1314,52

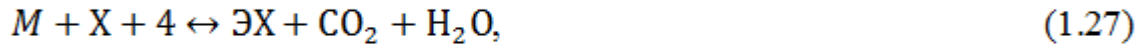
В таблице 1.16 приведены результаты влияния температуры на значения энергии Гиббса рассматриваемых процессов. Как видно из таблицы 1.16 и рисунка 1.4, повышение температуры способствует протеканию всех рассматриваемых процессов. Значение этой температуры определено по формуле:  $\Delta G^0_p = \Delta H^0_p - T\Delta S^0_p = 0$ .

## **1.7. Термодинамические процессы разложения алюмосиликатных руд**

### ***1.7.1. Оценка термодинамической вероятности протекания процесса хлорирования нефелиновых сиенитов***

В работах [70, 71] проведено исследование процессов хлорирования оксидов, входящих в состав нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Республики Таджикистан, кроме того представлены итоги ориентировочного термодинамического анализа осуществления хлорирования главных минералов, из которых состоит нефелиновый сиенит (гётита – FeOOH; гематита - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; кальцита – CaCO<sub>3</sub>; микроклина - KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>; альбита - NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> и нефелина - Na<sub>0,78</sub>K<sub>0,22</sub>AlSiO<sub>4</sub>). В качестве восстановителей авторы использовали активированный уголь, оксид

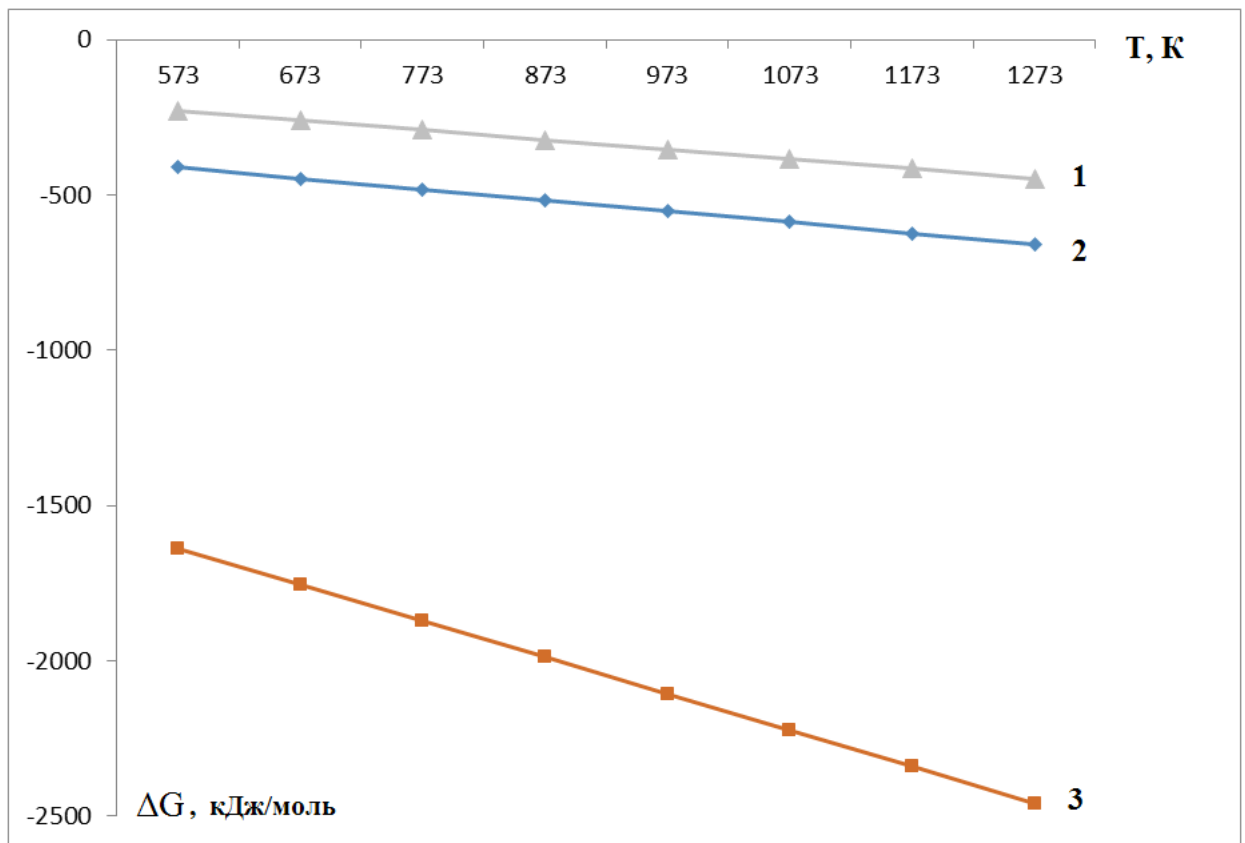
углерода, метан и фосген, Определены пути протекания данных химических реакций:



где: М - соответствующий минерал;

X - газообразный хлор;

ЭХ - смесь хлоридов соответствующих элементов, входящих в состав минералов.



**Рисунок 1.4** - Зависимости  $\Delta G$  от температуры разложения минералов борсодержащей руды: 1 - данбурит, 2 - датолит, 3 - гидроборацил.

Кроме того, при протекании процессов хлорирования вышеуказанных минералов с различными исходными веществами возможен большой спектр вариантов с получением различных конечных продуктов. Авторами работ [70, 72] была

разработана компьютерная программа, с помощью которой были проведены экспериментальные расчёты температур на начальных стадиях протекания реакций ( $T_H$ ), вычислены энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) и их изменения в ходе реакций, а также рассчитаны логарифмы констант равновесия ( $\lg K$ ). При расчётах были использованы термодинамические величины, ранее определённые авторами работ [42, 72]. Следует отметить, что при этом не учитывалась теплота фазовых переходов и зависимости корреляции теплоты образования от температур. Таким образом, для процессов хлорирования указанных минералов рассчитаны величины  $T_H$  и  $\lg K$  в температурном интервале от 250 до 1200 К по схемам (1.24-1.27). Для данных реакций вычисление значений  $\Delta G$  и  $\lg K$  не проводили в случае, когда  $T_H$  превышала 1200 К.

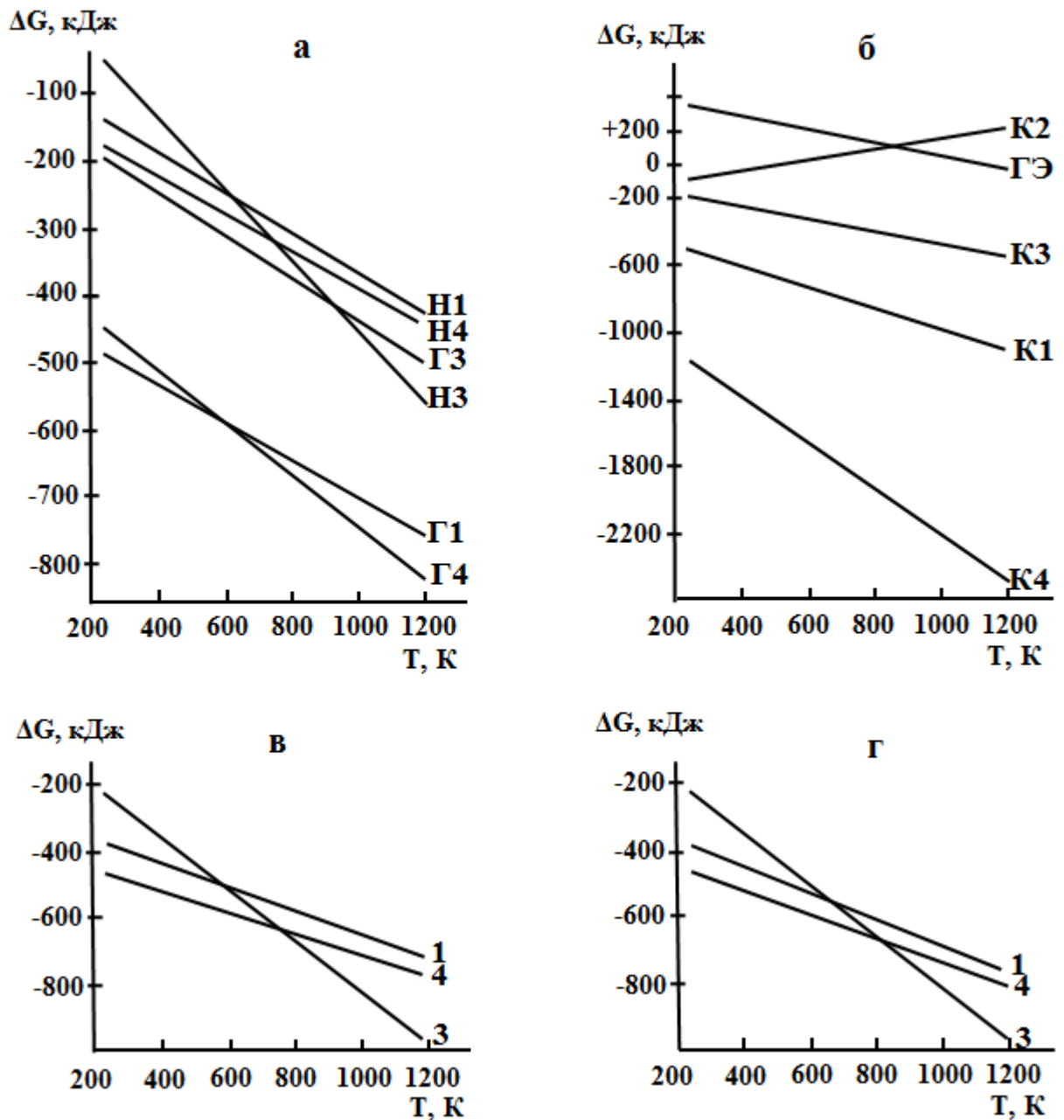
На рисунке 1.5 видно, что величины  $\Delta G$  для реакций хлорирования по схемам (1.24, 1.26, 1.27) изучаемых алюмосодержащих минералов являются отрицательными, то есть в изучаемом температурном интервале возможно протекание данных процессов.

Одинаковый характер изменения зависимости  $\Delta G$  от температуры для алюминийсодержащих минералов (нефелин, альбит, микроклин) отражает сходность природы оксидов, составляющих эти минералы, а почти полное совпадение численных значений  $\Delta G$  и её зависимости от температуры для альбита и микроклина свидетельствует об одинаковой природе этих минералов, что экспериментально подтвердили в своих исследованиях авторы работ [70-72].

При исследовании варьирования энергии Гиббса в зависимости от пути прохождения процесса выявлено, что при температурах ниже 700-800 К для алюмосодержащих минералов термодинамически предпочтительными являются схемы (1.24 и 1.27), а при температурах выше 800 К - (1.26).

**Таблица 1.16** - Значения энергии Гиббса ( $\Delta G^0$ , кДж/моль) при различных температурах

№ реакции	$\Delta G^0_{573}$	$\Delta G^0_{673}$	$\Delta G^0_{773}$	$\Delta G^0_{873}$	$\Delta G^0_{973}$	$\Delta G^0_{1073}$	$\Delta G^0_{1173}$	$\Delta G^0_{1273}$
(1.21)	-227,439	-258,889	-290,339	-321,789	-353,239	-384,689	-416,139	-447,589
(1.22)	-411,454	-446,72	-481,986	-517,252	-552,518	-587,784	-623,05	-658,316
(1.23)	-1636,95	-1754,2	-1871,45	-1988,7	-2105,95	-2223,2	-2340,45	-2457,7



**Рисунок 1.5** - Изменение энергии Гиббса в реакции хлорирования минералов: а) нефелин (Н) и гематит (Г) по схемам (1.24, 1.26, 1.27); б) кальцит (К) по схемам (1.24, 1.25 и 1.27) и гётит (Г) по схеме (1.26); в) микроклин по схемам (1.24, 1.26, 1.27); г) альбит по схемам (1.24, 1.26, 1.27).

Для кальцита и гематита во всем интервале исследованных температур термодинамически вероятно протекание процесса хлорирования по схемам (1.24, 1.26, 1.27) и по схеме (1.25) только для кальцита ниже температуры 670 К, а по схеме (1.26) при температуре более 1100 К протекает хлорирование гётита.

Учитывая значения  $\Delta G$ , возможно полагать, что процесс хлорирования гематита и полевых шпатов протекает более интенсивно при применении в качестве восстановителя активированного угля, при хлорировании кальцита целесообразно использовать восстановитель – метан. Процесс хлорирования минералов при использовании оксида углерода в качестве восстановителя в исследуемом интервале температур термодинамически невозможен, а при использовании в качестве восстановителя фосгена все минералы, кроме гётита, должны одинаково энергично хлорироваться. Проведённые авторами работ [70-72, 98-103] исследования дают возможность проводить прогноз селективного хлорирования нефелиновых сиенитов Турпи с получением смеси хлоридов заданных составов в соответствии с поставленными целями и задачами исследования. В процессе хлорирования нефелиновых сиенитов в присутствии в качестве восстановителя активированного угля отмечается, что превращение оксидов алюминия в хлориды протекает достаточно интенсивно, однако в данном процессе оксиды кремния, железа, натрия, кальция и калия также переходят в соответствующие хлориды [72]. Таким образом, хлорирование необходимо проводить так, чтобы получить максимальную степень хлорирования оксида алюминия и минимальную - других сопутствующих оксидов, то есть осуществлять селективное хлорирование, которое можно достигнуть разными способами.

***1.7.2. Расчёт термодинамических величин реакций разложения  
аргиллитов и зелёных глин месторождения Чашма-Санг азотной и  
соляной кислотами***

В работах [73-81, 84] изучены физико-химические свойства исходных аргиллитов и зелёных глин месторождения Чашма-Санг силикатным, дифференциально-термическим и рентгенофазовым методами анализа, а также продуктов их переработки с использованием соляной и азотной кислот. Для процесса разложения зелёных глин и аргиллитов месторождения Чашма-Санг  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  определены рациональные условия проведения процессов: руду необходимо предва-

рительно обжигать при 500-600°C в течение 1 часа. Далее разложение руды вышеуказанными кислотами при 98°C в течение 1 часа, концентрация соляной кислоты - 20%, азотной кислоты – 40-45%. Таким образом, в качестве конечных продуктов получают глинозём, смешанный алюмо-железистый коагулянт, а также сырьё для производства фарфорово-фаянсовых изделий и минеральных удобрений.

Для аргиллитов и зелёных глин Чашма-Сангского месторождения при азотнокислотном разложении также исследована кинетика процесса. Аргиллитовые руды: вычислены значения кажущейся энергии активации, составившие, соответственно, для оксида алюминия - 45,42 кДж/моль, для оксида железа - 50,54 кДж/моль. Показано протекание процесса в кинетической области значений. Зелёные глины: кажущаяся энергия активации для оксида железа составила 43,58 кДж/моль, для оксида алюминия - 39,68 кДж/моль. Процесс протекает в смешанной, близко к кинетической, области.

Изучена кинетика солянокислотного разложения аргиллитов и зелёных глин Чашма-Сангского месторождения. Для аргиллитовых руд: кажущаяся энергия активации для оксида железа составляет 42,75 кДж/моль, для оксида алюминия - 44,74 кДж/моль. Процесс протекает в смешанной области, близко к кинетической. Для зелёных глин: кажущаяся энергия активации для оксида железа составляет 44,52 кДж/моль, для оксида алюминия – 39,56 кДж/моль. Процесс протекает в смешанной, близко к кинетической, области.

В работах [73-75] рассчитаны основные термодинамические величины - энтальпия, энтропия и энергия Гиббса для азотно- и солянокислотного разложения аргиллитов и зелёных глин Чашма-Сангского месторождения, представленные в таблицах 1.17-1.18.

**Таблица 1.17** – Термодинамический анализ возможности протекания химических реакций азотнокислотного разложения оксидов, входящих в состав аргиллитов и зелёных глин месторождения Чашма-Санг

Реакции	$\Delta H^0_{298,15}$ (кДж/моль·К)	$\Delta S^0_{298,15}$ (Дж/моль·К)	$\Delta G^0_{298,15}$ (Дж/моль·К)	$\Delta G^0_{371,15}$ (Дж/моль·К)
$Al_2O_3 + 6HNO_3 = 2Al(NO_3)_3 + 3H_2O$	- 458,8	- 493,8	- 311,6	- 275,7
$Fe_2O_3 + 6HNO_3 = 2Fe(NO_3)_3 + 3H_2O$	- 327,8	- 545,3	- 165,3	- 125,5
$Na_2O + 2HNO_3 = 2NaNO_3 + H_2O$	- 459,1	- 83,7	- 434,2	- 428
$K_2O + 2HNO_3 = 2KNO_3 + H_2O$	- 564,7	- 71,5	- 543,36	- 538,2
$CaO + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + H_2O$	- 208,8	- 86	- 184,2	- 177,9
$MgO + 2HNO_3 = Mg(NO_3)_2 + H_2O$	- 128,8	- 104,3	- 97,8	- 90,2
$TiO_2 + 4HNO_3 = Ti(NO_3)_4 + 2H_2O$	1389,1	- 474,3	1530,4	1565



**Таблица 1.18** – Термодинамический анализ возможности протекания химических реакций

солянокислотного разложения оксидов, входящих в состав аргиллитов и зелёных глин месторождения Чашма-Санг

Реакции	$\Delta H^0_{298,15}$ (кДж/моль·К)	$\Delta S^0_{298,15}$ (Дж/моль·К)	$\Delta G^0_{298,15}$ (Дж/моль·К)	$\Delta G^0_{371,15}$ (Дж/моль·К)
$Al_2O_3 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2O$	428,4	162,1	380,1	368,3
$Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O$	159,5	52,3	143,9	140,1
$Na_2O + 2HCl = 2NaCl + H_2O$	- 356	29,1	- 364,7	- 366,8
$K_2O + 2HCl = 2KCl + H_2O$	- 462	28,8	- 470,5	- 472,6
$CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O$	- 104,8	35,4	- 115,4	- 118
$MgO + 2HCl = MgCl_2 + H_2O$	5,9	22,2	- 0,73	- 2,4
$TiO_2 + 4HCl = TiCl_4 + 2H_2O$	427,4	121,9	391,1	382,2

### 1.8. Заключение по 1 главе и задачи настоящей работы

Необходимо отметить, что термодинамический раздел физической химии посвящён изучению зависимости свойств различных минералов и их компонентов от термодинамических функций, условий существования и рассмотрения явлений, относящихся к процессам разложения.

Как видно из таблиц 1.1-1.9, движущая сила реакции разложения определяется изменением свободной энергии  $\Delta G$ . Свободная энергия, как это видно из главы 1, является сложной функцией, зависящей от теплоты реакции ( $\Delta H$ ), вероятности протекания процесса (изменение энтропии –  $\Delta S$ ) и концентрации реагирующих компонентов.

В главе 1 с помощью основного уравнения химической термодинамики:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

рассмотрены величины  $\Delta G$  реакции разложения бор- и алюмосиликатных руд.

Реакции, имеющие положительную  $\Delta G$ , вероятно, не идут без затрат внешней работы. Однако кинетические факторы дают возможность протекания процесса разложения руд.

Согласно уравнению Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H + T \frac{d(\Delta G)}{dT},$$

которое устанавливает взаимосвязь между энергией Гиббса, теплотой реакции и температурой, можно проследить протекание процесса разложения бор- и алюмосиликатных руд (рисунки 1.1, 1.3-1.5). Как видно, теплота реакции изменяется с температурой, так как теплоёмкости реагирующих веществ и продуктов реакции по-разному зависят от температуры. Известно, что энтропия веществ возрастает с увеличением температуры. Следовательно,  $\Delta G$  и константы равновесия, зависящие от энтропии, также изменяются с изменением температуры.

В главе 1 наряду с термодинамическими характеристиками нами приведены литературные данные по кислотному и хлорному разложению бор- и алюмосиликатных руд. Кроме того, приведены литературные данные по методу спекания сырья с различными реагентами.

Исходя из анализа термодинамических характеристик, в данной работе решены следующие задачи:

- бор- и алюмосиликатные руды изучены методом дифференциально-термического анализа (ДТА);
- бор- и алюмосиликатные руд изучены методом рентгенофазового анализа (РФА);
- переработка боросиликатных руд методами спекания с  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и минеральными кислотами;
- разложение аргиллитов некоторыми минеральными кислотами;
- кинетика процесса спекания борного сырья с  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;
- коагулирующие свойства алюмосиликатных руд.

## ГЛАВА 2. РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ БОР- И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД ТАДЖИКИСТАНА

### 2.1. Рентгенофазовый анализ алюмосиликатных руд Таджикистана

Как известно, основной задачей рентгенофазового анализа (РФА) является идентификация различных фаз руды на основе анализа дифракционной картины. Учитывая, что алюмосиликатные руды в своём составе имеют различные минералы, поэтому РФА является удачным методом для определения фаз в рудах и в процессах их разложения.

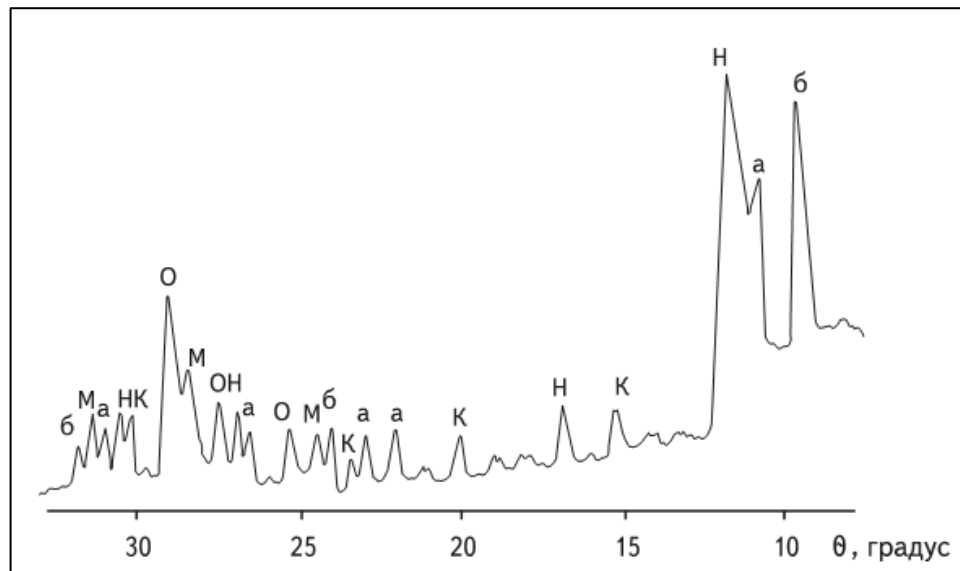
В различных работах сняты РФА бор- и алюмосиликатных руд. В [70, 71] сняты РФА нефелиновых сиенитов. Авторы работ [35, 41, 43, 62, 63] приводят результаты РФА других алюмосодержащих руд различных месторождений Таджикистана.

В настоящей работе сняты РФА боросиликатных руд и нефелиновых сиенитов, каолиновых глин, аргиллитов, цеолитов и бентонитовых глин Таджикистана. Показано, что РФА даёт возможность определить минералы, которые содержатся в бор- и алюмосодержащих породах.

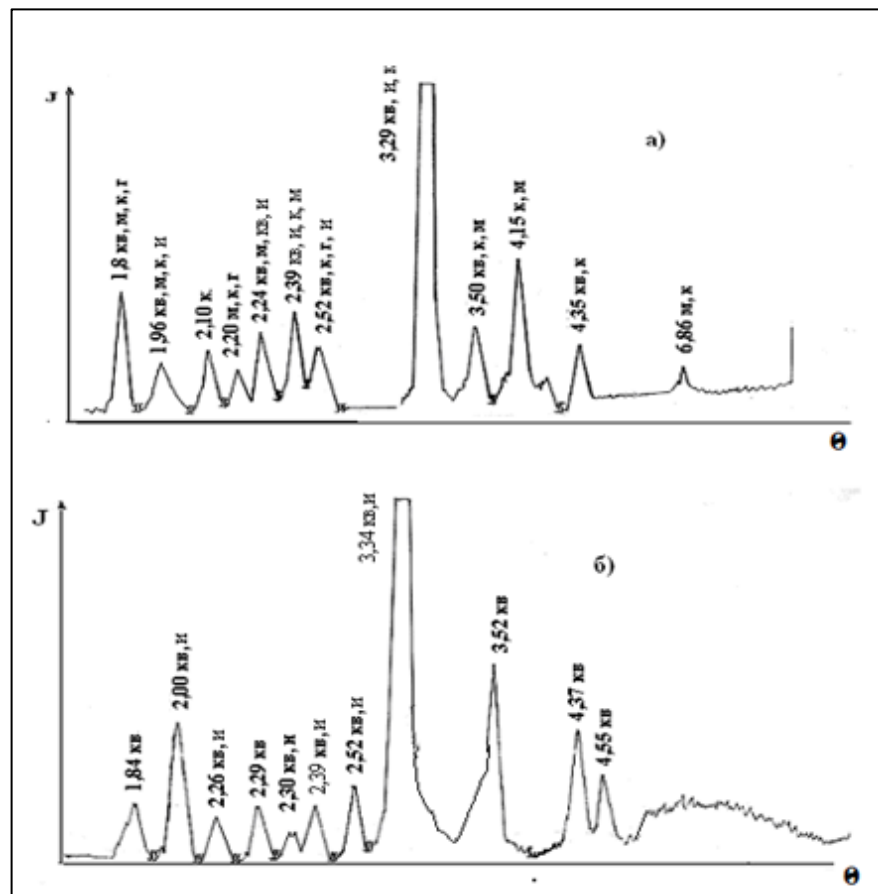
На рисунке 2.1 показана снятая рентгенограмма для исходного нефелинового сиенита, где выразительно проявляются линии минералов: нефелина, биотита, микроклина (ортоклаза), альбита и кальцита.

На рисунке 2.2 представлена рентгенограмма исходной аргиллитовой породы до и после предварительного обжига и после сернокислотной обработки. Как видно из рентгенограммы, рудообразующими минералами аргиллитовой породы являются: каолинит, иллит, монтмориллонит и гематит.

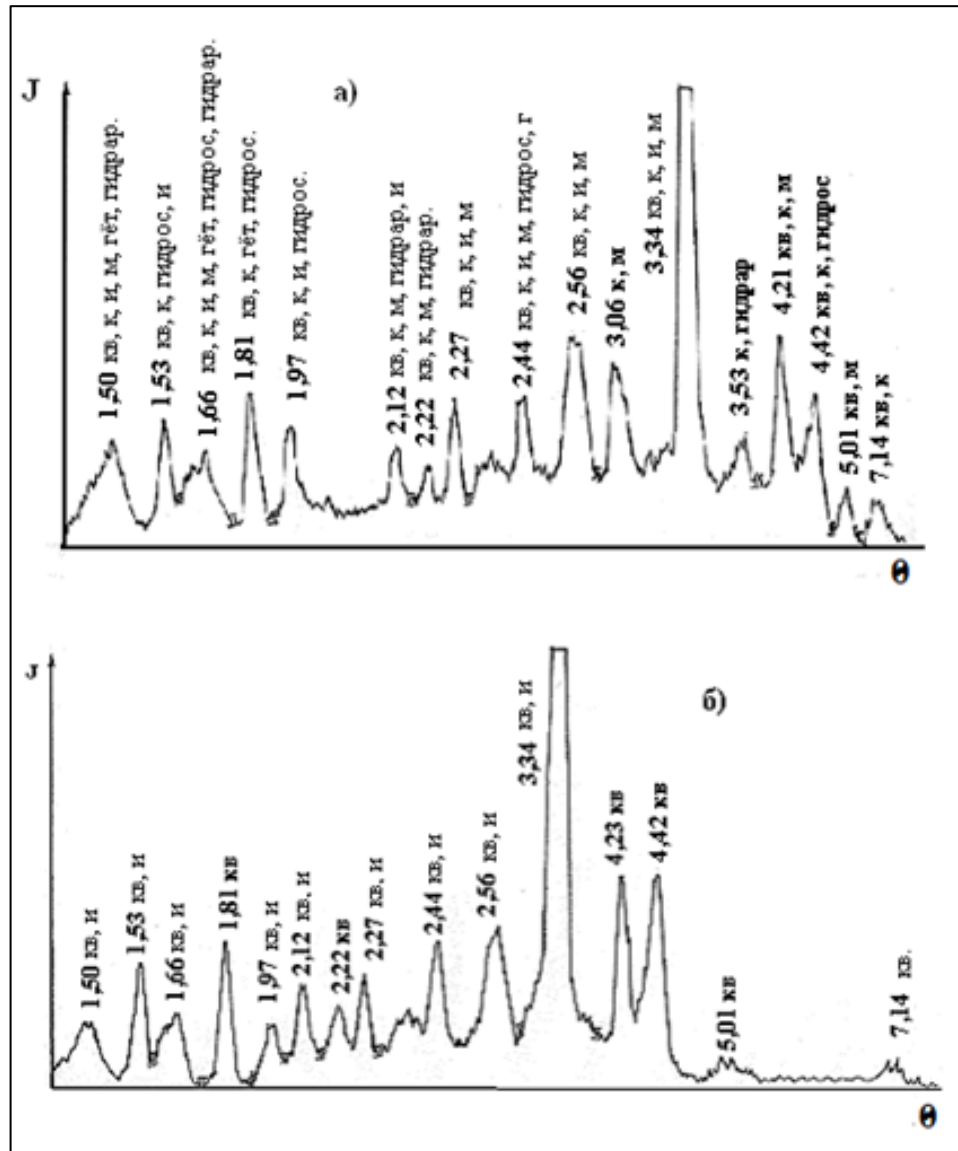
Рентгенограмма исходной каолиновой глины месторождения Чашма-Санг представлена на рисунке 2.3а. На рисунке 2.3б представлена рентгенограмма каолиновой глины, прокалённой при температуре 500°C и обработки H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



**Рисунок 2.1** - Рентгенограмма исходного нефелинового сырья:  
 б - биотит; а - альбит; н - нефелин; к - кальцит; о - ортоклаз; м - микроклин.



**Рисунок 2.2** - Рентгенограмма исходного аргиллита месторождения Зидды (а) и после прокалывания при температуре 500°C и сернокислотной обработки (б): кв – кварц; к – каолинит; н – иллит; м – монтмориллонит; г – гематит.



**Рисунок 2.3** - Рентгенограмма исходной каолиновой глины (а) и после прокаливания при температуре 500°C и сернокислотной обработки (б) каолиновой глины месторождения Чашма-Санг: кв – кварц; к – каолинит; и – иллит; м – монтмориллонит; гёт – гётит; г – гематит; гидрос – гидрослюда; гидрар – гидраргиллит.

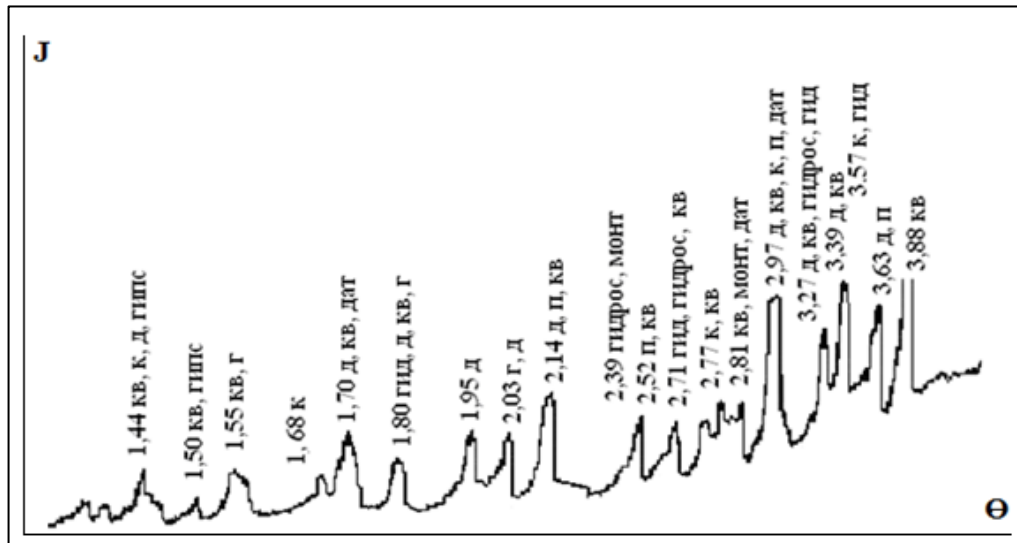
## 2.2. Рентгенофазовый анализ бор- и алюмосиликатных руд

### Таджикистана

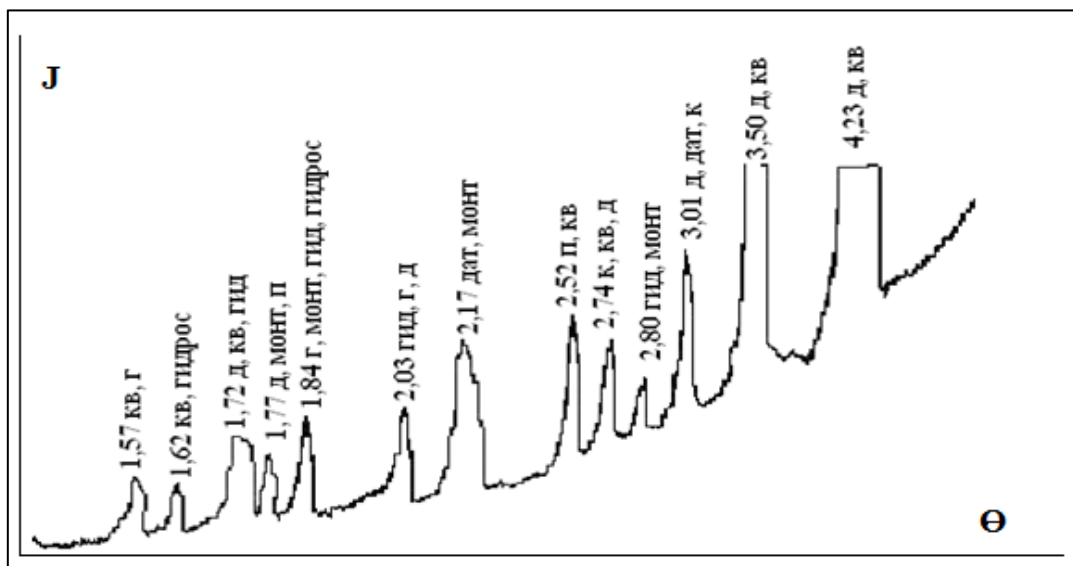
#### 2.2.1. Рентгенофазовый анализ (РФА) боросиликатного сырья

На рисунках 2.4-2.5 показаны полученные результаты РФА исходного и предварительно обожжённого боросиликатного сырья, а на рисунках 2.6 и 2.7

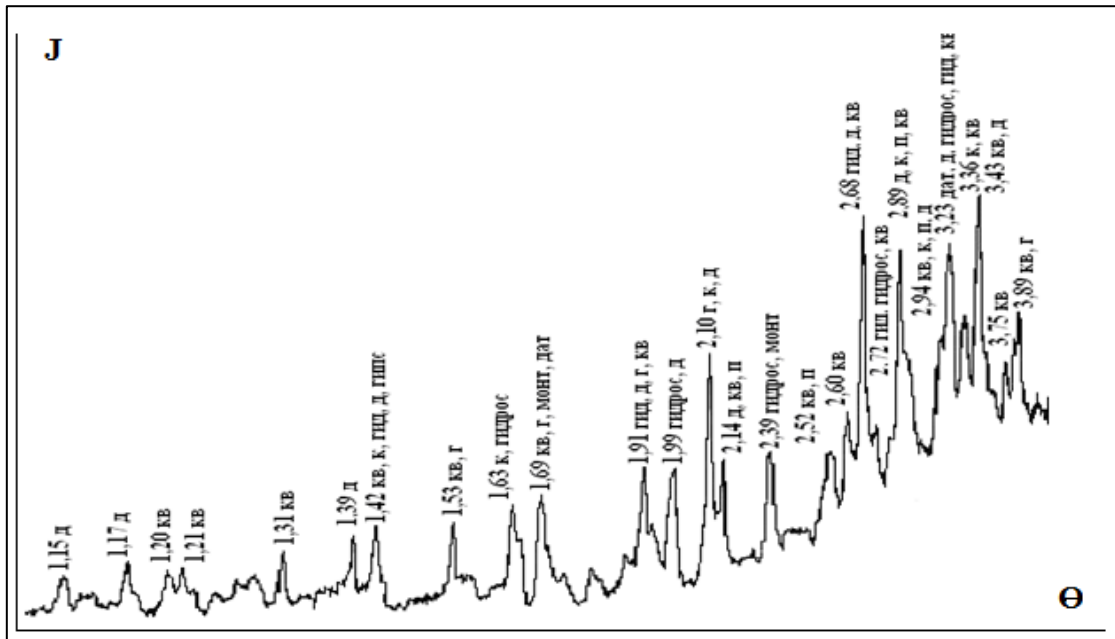
показаны результаты РФА концентрата боросиликатного сырья до обжига и после обжига (обжиг при температуре 950°C), несколько отличающихся от литературных источников.



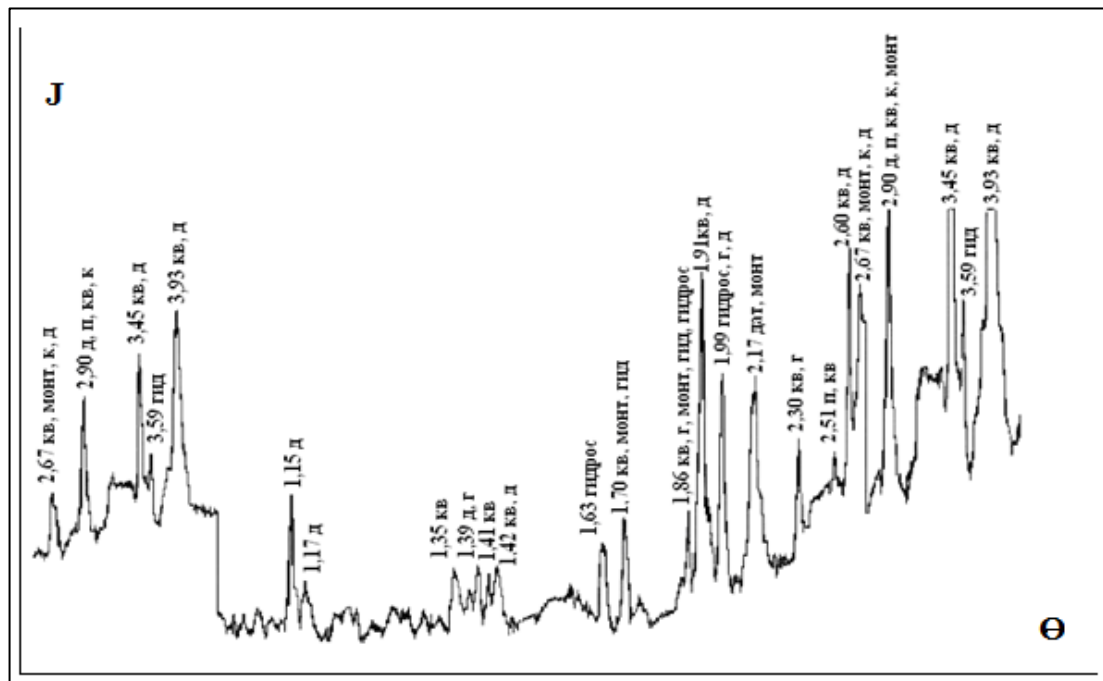
**Рисунок 2.4** – Рентгенограмма исходного боросиликатного сырья месторождения Ак-Архар: монт – монтмориллонит, гид – гидроборацит, г – гидрослюда, д – данбурит, п – пироксены, кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, дат – датолит.



**Рисунок 2.5** – Рентгенограмма предварительно обожжённого боросиликатного сырья месторождения Ак-Архар: монт – монтмориллонит, гид – гидроборацит, г – гидрослюда, д – данбурит, п – пироксены, кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, дат – датолит.



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



**Рисунок 2.7** – Рентгенограмма концентрата предварительно обожжённой боросиликатной руды: монт – монтмориллонит, гид – гидроборациит, г – гидрослюда, д – данбурит, п – пироксены, кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, дат – датолит.



### 2.3. Дифференциально-термический анализ бор- и алюмосиликатных руд

Разложение бор- и алюмосиликатных руд различными реагентами изучено достаточно хорошо, также изучены физико-химические свойства исходного сырья и химический и минералогический составы борсодержащих руд, аргиллитов и нефелиновых сиенитов.

Общеизвестно, что дифференциально-термический анализ (ДТА) – метод, заключающийся в нагревании и охлаждении объекта с определённой скоростью для измерения эндо- и экзотермических переходов в зависимости от температуры.

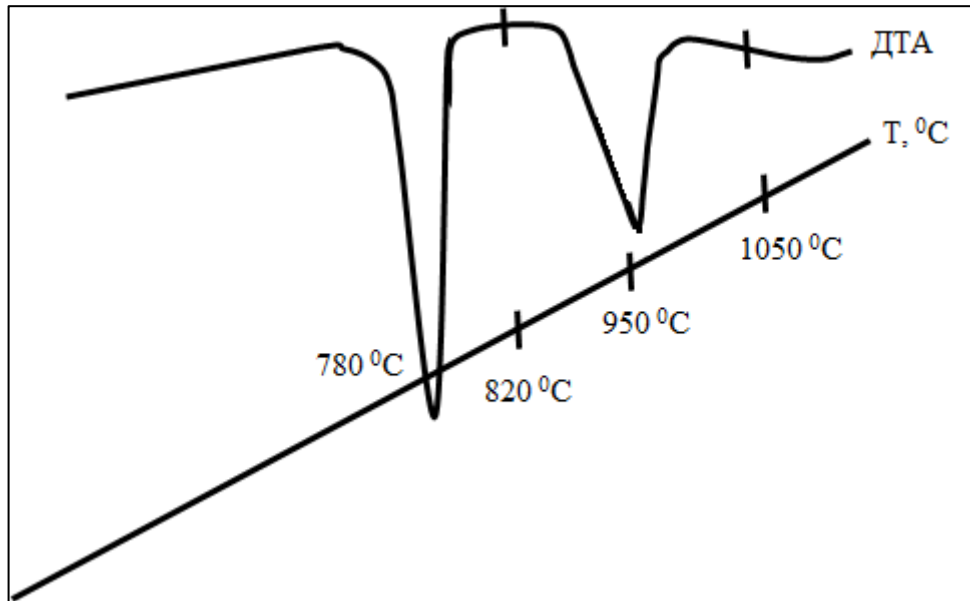
Метод ДТА широко используют в различных областях, в том числе в химии и химических технологических процессах. Обычно, прежде чем исследовать объект, снимают термограммы и, исходя из данных ДТА, ставят дальнейшие плановые работы.

В настоящем подразделе изучены ДТА некоторых бор- и алюмосиликатных руд с целью выявления фазовых переходов и термических превращений минералов.

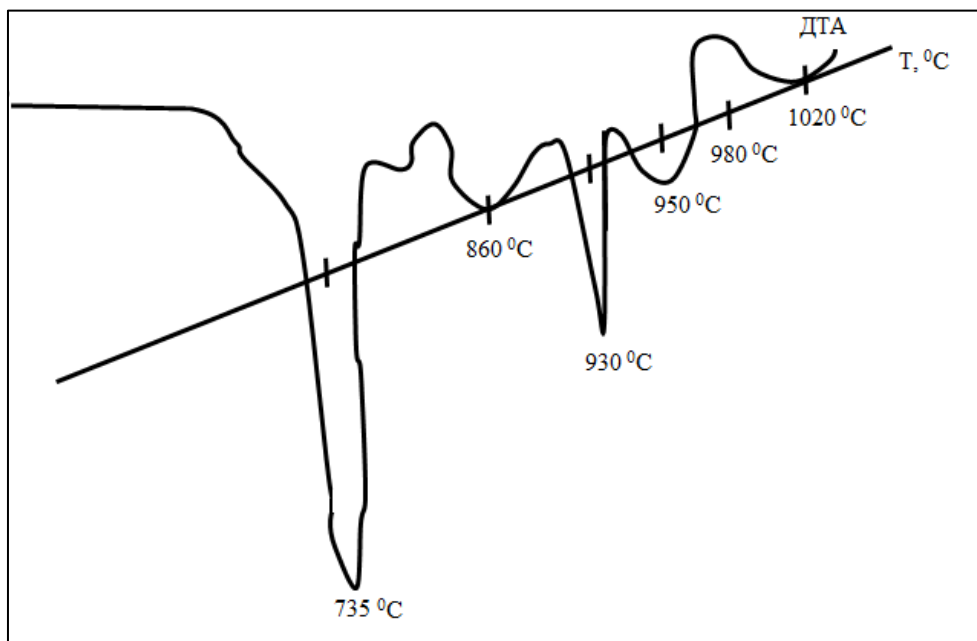
В Таджикистане имеется крупное месторождение боросиликатных руд Ак-Архар на Памире.

Нами сняты ДТА различных образцов борного сырья. На рисунке 2.8 приведена термограмма борного сырья с содержанием  $B_2O_3$  10.4%. Учитывая скорость нагрева  $7^\circ C/мин$ , при снятии термограммы зафиксированы основные эффекты сырья при  $780$  и  $950^\circ C$ , которые, по-видимому, связаны с превращением кальцита.

Термограмма более концентрированного борного сырья (содержание  $B_2O_3$  – 17.1%) имеет более сложный характер (рисунок 2.9). На термограмме зафиксированы четыре небольших эндоэффекта и два глубоких эндоэффекта при  $735$  и  $930^\circ C$ . Природу небольших эндоэффектов трудно определить. Глубокие эндоэффекты показывают фазовые превращения минералов борного сырья.

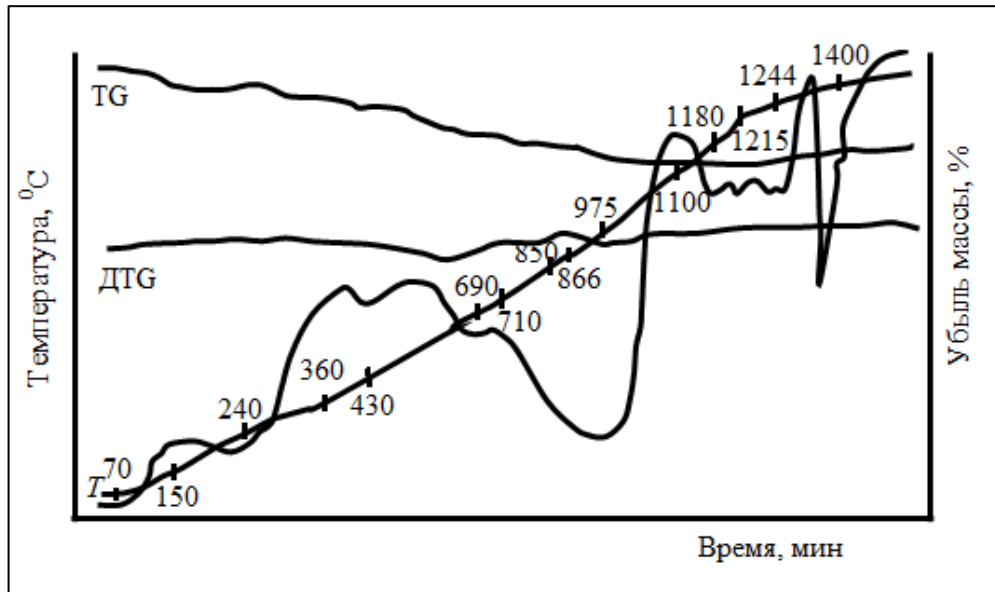


**Рисунок 2.8** - Термограмма боросиликатного сырья.



**Рисунок 2.9** - Термограмма боросиликатного концентрата.

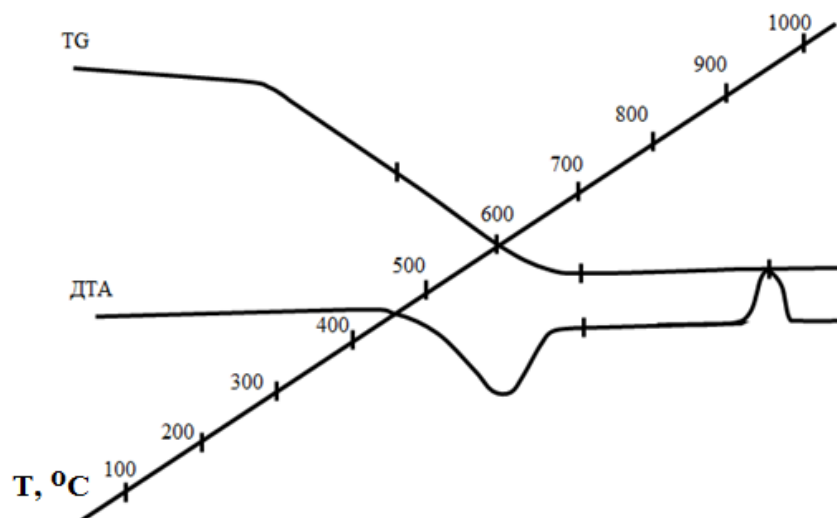
Термограммы алюмосиликатных руд отличаются друг от друга (рисунки 2.10-2.11). Термограмма нефелинового сырья представлена на рисунке 2.10, из которого видно, что эффекты при 150-240°C соответствуют процессу удаления воды. В интервале температур 690-850°C, по-видимому, происходит процесс спекания и фазовых превращений минералов. При температуре 975°C отмечается эндоэффект, соответствующий термическому разложению кальцита.



**Рисунок 2.10** - Термограмма нефелинового сырья.

При более высоких температурах (1100-1260°C) наблюдается переход нефелина в корнегиит, а далее происходят процессы расплавления минералов, главным образом – полевошпатовых компонентов.

На рисунке 2.12 представлена термограмма исходного аргиллита месторождения Чашма-Санг Таджикистана, где имеются эндоэффект при 600°C и экзоэффект при 950°C. Эндоэффект указывает на разложение аргиллита и перестройку структуры аргиллита.



**Рисунок 2.11** - Термограмма исходного аргиллита месторождения Чашма-Санг.

Полученные данные по термическому анализу показывают, что при средней скорости нагрева  $7^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  фиксируются основные эффекты бор- и алюмосиликатных руд. Распад концентрата борного сырья имеет более сложный характер, что связано, по-видимому, с содержанием  $\text{B}_2\text{O}_3$  и его взаимодействием с другими минералами. Среди алюмосиликатных руд наиболее сложный характер распада имеют нефелиновые сиениты.

Полученные результаты показывают, что метод ДТА может быть эффективным при выборе режимов спекания сырья с другими реагентами.

Исследование образцов сырья методом ДТА показало для всех образцов наличие эффекта при температурах  $120\text{-}240^{\circ}\text{C}$ , соответствующего удалению кристаллизационной воды, а эндоэффекты при более высоких температурах указывают на фазовые превращения и взаимодействие минералов в составе руды.

## ГЛАВА 3. КИСЛОТНЫЕ И СПЕКАТЕЛЬНЫЕ СПОСОБЫ РАЗЛОЖЕНИЯ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД

### 3.1. Переработка боросиликатной руды методом спекания

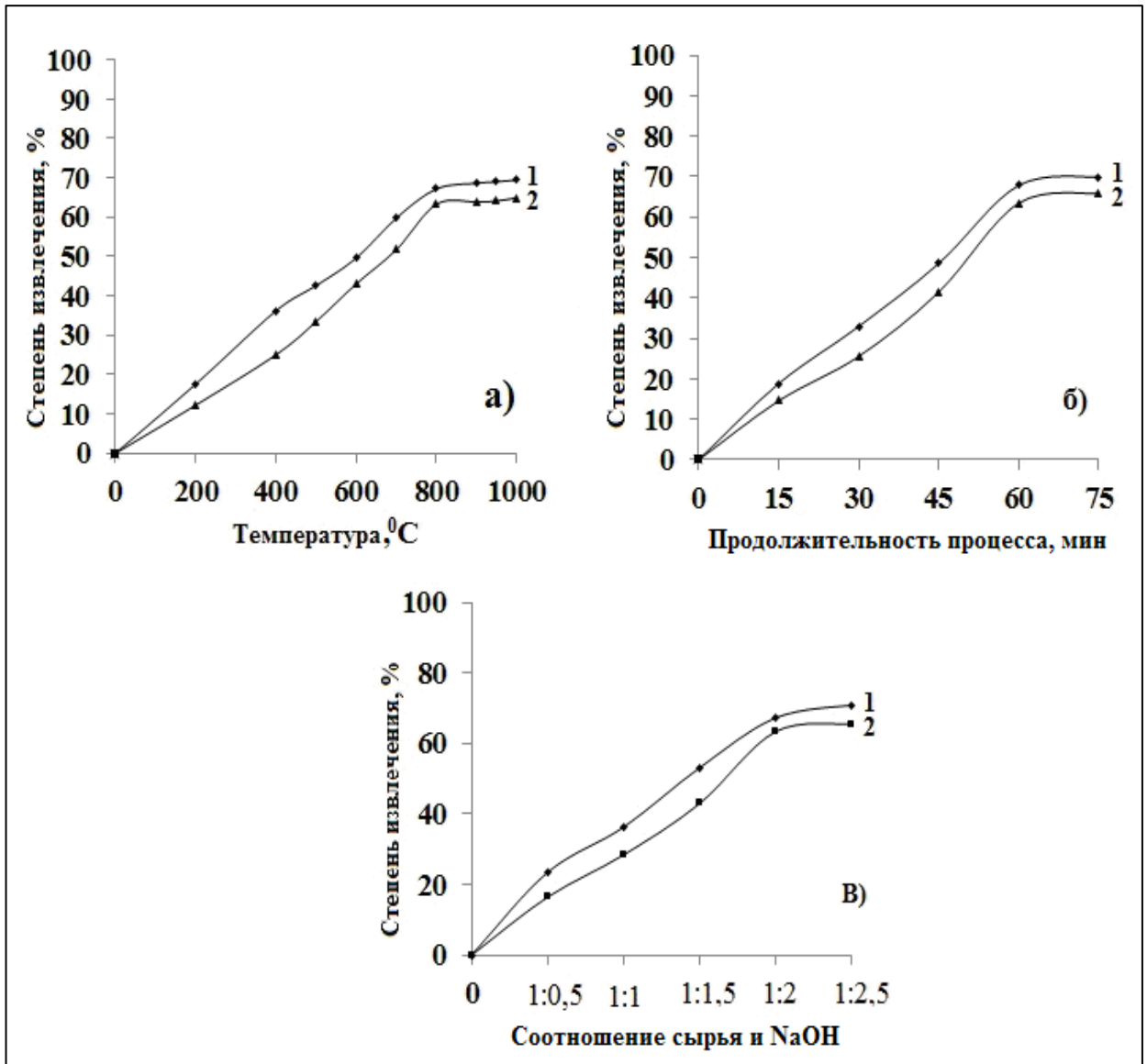
В настоящем подразделе представлены результаты процесса разложения исходной борсодержащей руды при совместном спекании с NaOH.

Методика подготовки эксперимента, химический анализ и характеристики боросиликатной руды приведены в работах [7, 43, 44, 47, 94, 95].

На рисунке 3.1 представлены результаты изучения влияния различных физико-химических факторов на степень извлечения ценных продуктов из исходного боросиликатного сырья с помощью метода спекания с гидроксидом натрия.

**Влияние температуры.** Изучено влияние температуры в процессе спекания от 200 до 1000°C (рисунок 3.1а). Установлено, что борное сырьё начинает вскрываться уже при температуре 200-250°C. Процесс спекания проводили при массовом соотношении NaOH к сырью - 2:1 в течение 1 часа. При повышении температуры извлечение ценных компонентов возрастает, максимальное извлечение достигается при 800°C и составляет (в %):  $B_2O_3$  – 67.8;  $Al_2O_3$  - 63.5.

**Влияние продолжительности процесса.** Изучена взаимосвязь продолжительности процесса разложения исходной боросиликатной руды и степени извлечения ценных продуктов, отмечается, что оптимальными условиями процесса являются: температура 800°C, массовое соотношение NaOH к сырью - 2:1, продолжительность процесса 15 мин с момента спекания смеси боросиликатной руды и NaOH. При этих условиях вскрываемость сырья достигает (в %):  $B_2O_3$  – 20.1;  $Al_2O_3$  – 15.2 (рисунок 3.1б). Установлено, что при увеличении времени процесса спекания до 1 часа извлечение компонентов увеличивается и составляет (в %):  $B_2O_3$  – 68.1;  $Al_2O_3$  – 64,0. При дальнейшем увеличении длительности обработки руды гидроксидом натрия не отмечается увеличения степени извлечения оксидов из состава руды.



**Рисунок 3.1** - Зависимости степени извлечения оксидов  $B_2O_3$  (1) и  $Al_2O_3$  (2) из состава исходной боросиликатной руды от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) соотношения сырья и NaOH.

**Влияние соотношения NaOH и боросиликатной руды.** Результаты исследования влияния массового соотношения гидроксида натрия и боросиликатной руды свидетельствуют, что увеличение в массовом соотношении количества гидроксида натрия от 0.5 до 2.5 значительно увеличивает вскрытие руды. Оптимальным соотношением компонентов, которые вводятся в реакцию, является 2:1, при данном соотношении извлечение компонентов из состава боросиликатного сырья составляет (в %):  $B_2O_3$  – 67.2;  $Al_2O_3$  - 63.3 (рисунок 3.1в).

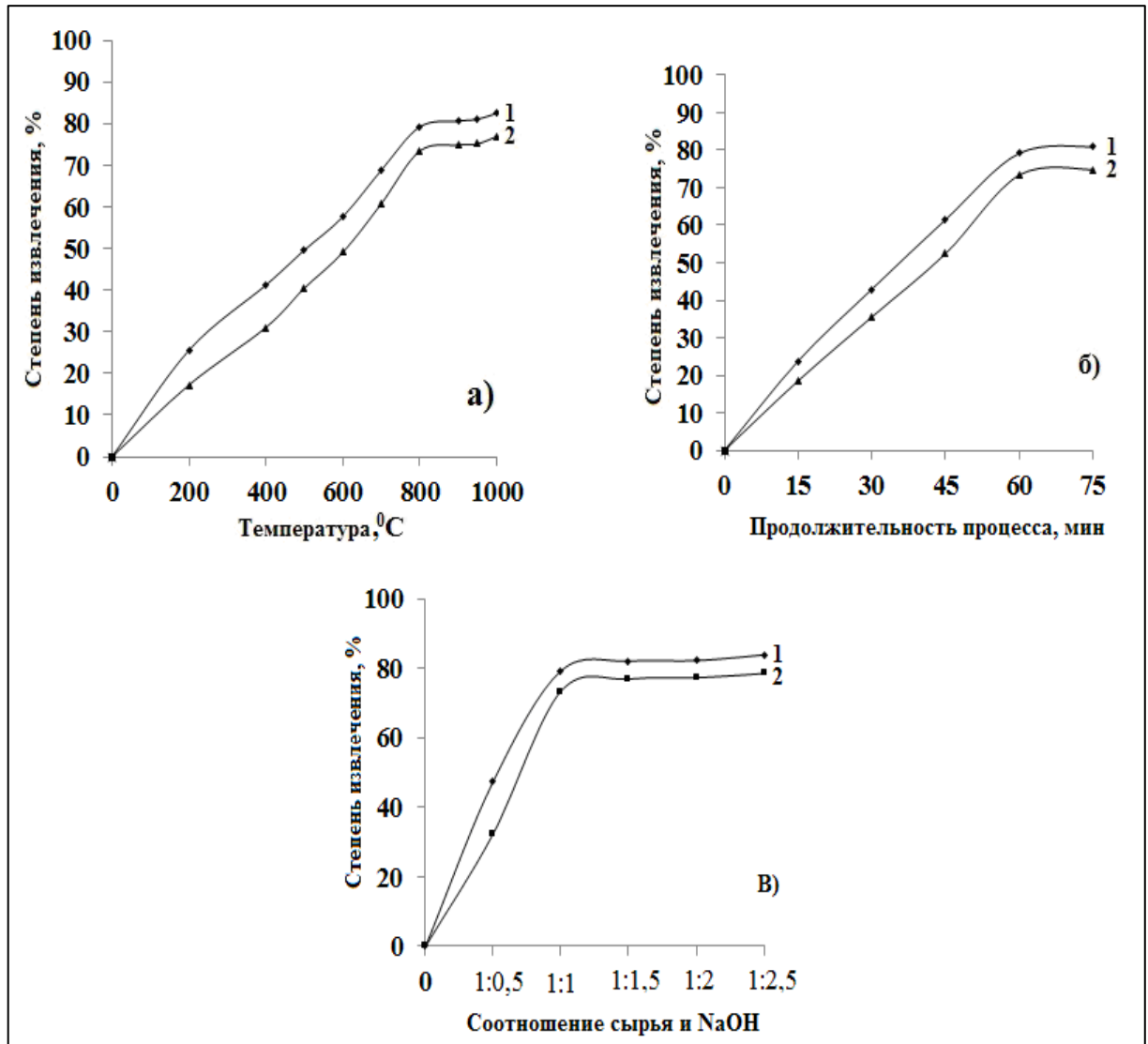
Таким образом, для спекания боросиликатной руды с NaOH рекомендуются следующие наиболее рациональные параметры спекания: спекание руды при температуре 800°C в течение 1 часа, массовое соотношение гидроксид натрия : сырьё = 2:1. При таких условиях достигаются следующие значения извлечения ценных продуктов из руды (в %):  $B_2O_3$  – 68.1;  $Al_2O_3$  – 63.5.

Для сравнения выхода полезных продуктов при разложении боросиликатного сырья спеканием с NaOH, нами исследовано разложение предварительно обожжённого исходного боросиликатного сырья, результаты которого приставлены на рисунке 3.2.

**Влияние температуры.** На рисунке 3.2а приведена температурная зависимость степени извлечения компонентов из состава предварительно обожжённого исходного боросиликатного сырья, где видно, что извлечение сильно меняется в температурном интервале от 200 до 1000°C. Максимальная степень извлечения компонентов наблюдается при температуре 800-850°C, при которой извлечение оксидов бора и алюминия, соответственно, составляет (в %): 79.23 и 73.62.

**Влияние продолжительности процесса (рисунок 3.2б).** Данную зависимость изучали при условии, что постоянными факторами являлись температура спекания, равная 800°C и соотношение NaOH : сырьё = 1:1. Показано, что уже спустя 15 минут с начала процесса спекания извлечение компонентов достигает более 20%. Длительность спекания 1 час способствует увеличению извлечения оксидов бора и алюминия, извлечение при этом составляет (в %): 81.2 и 78.8, соответственно.

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



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

Исходя из полученных результатов, наиболее оптимальными параметрами спекания обожжённых боросиликатных руд являются следующие: спекание при температуре от 800 до 850°C в течение одного часа, массовое соотношение руды и гидроксида натрия равно 1:1. При данных условиях спекания степень извлечения составляет:  $B_2O_3$  – 79.58%,  $Al_2O_3$  – 73.43%.



### 3.2. Спекание борсодержащих руд с натрий- и кальцийсодержащими реагентами

В настоящем подразделе представлены результаты исследования по спеканию борсодержащих руд с хлоридами кальция, натрия, а также приводится оценка процесса спекания сырья с различными натрий- и кальцийсодержащими реагентами.

Процесс спекания проводили в муфельной печи в течение 60 мин при соотношении реагентов борная руда :  $\text{CaCl}_2 = 1:2$ . Температура обжига составляла 850-950°C. Степень извлечения компонентов определяли путём разложения спека соляной кислотой.

Исходя из полученных результатов, при указанных условиях степень извлечения компонентов при солянокислотной обработке составила:

- для исходного борного сырья (в %):  $\text{B}_2\text{O}_3 - 84.3$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 87.3$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 94.1$ ;
- для концентрата борного сырья (в %):  $\text{B}_2\text{O}_3 - 93.2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 95.3$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 88.6$ .

В таблицах 3.1-3.2 и на рисунках 3.3-3.8 приведены результаты спекания исходного борного сырья и его концентрата с различными реагентами. Из рисунков 3.3-3.5 наглядно можно увидеть, что степень извлечения борного ангидрида спеканием сырья с  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  составляла от 78.2 до 84.3% (для исходного сырья). Извлечение глинозёма колеблется от 84.3 до 90% и оксида железа – от 80.0 до 94.1%.

На рисунках 3.6-3.8 приведены результаты спекания и извлечения борного ангидрида, глинозёма и оксида железа для концентрата борного сырья.

Степень извлечения  $\text{B}_2\text{O}_3$  для концентрата борного сырья при спекании с  $\text{CaCl}_2$  составляет 93.2%. Для остальных реагентов колеблется в пределах 68.0-92.1%.

**Таблица 3.1** - Извлечение полезных компонентов в процессе спекания исходного боросиликатного сырья с натрий- и кальцийсодержащими реагентами

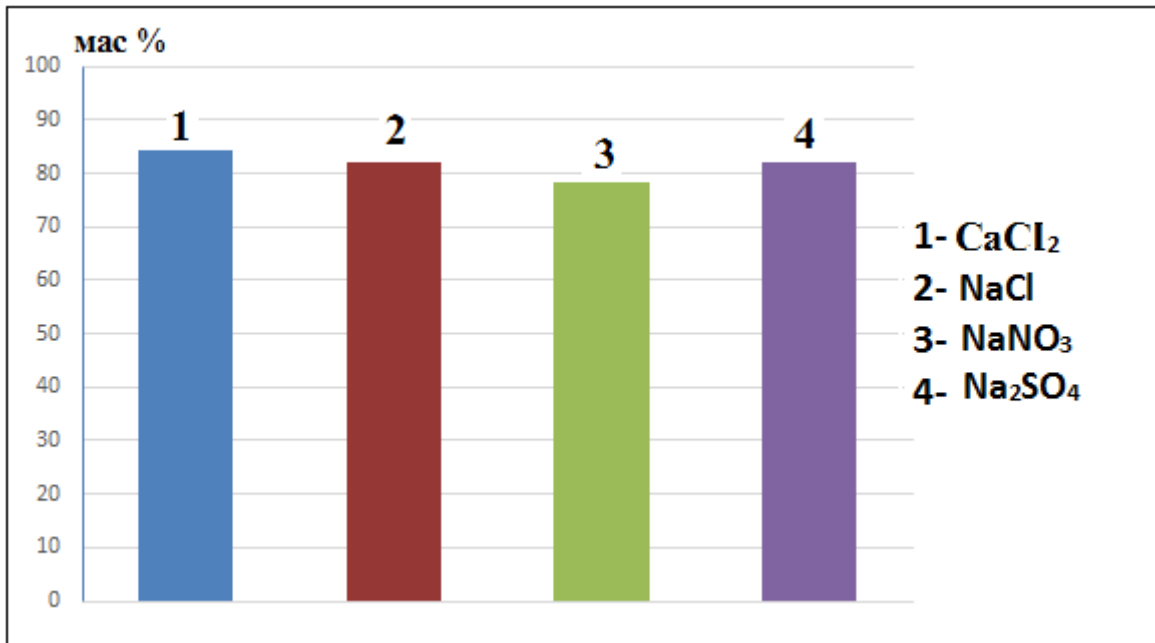
Извлечение компонентов, %	Реагенты			
	NaNO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaCl	CaCl <sub>2</sub>
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	78.2	82.0	82.1	84.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	84.3	90.0	28.7	87.3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	82.4	80.0	91.7	94.1

**Таблица 3.2** - Извлечение полезных компонентов в процессе спекания концентрата боросиликатного сырья с натрий- и кальцийсодержащими реагентами

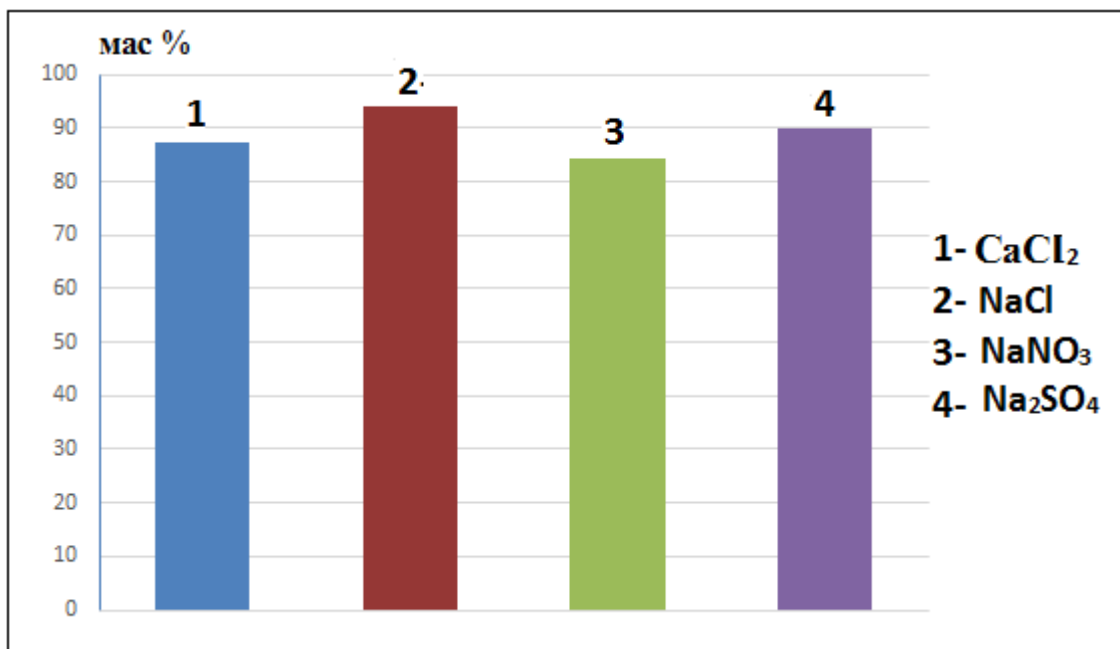
Извлечение компонентов, %	Реагенты				
	CaCl <sub>2</sub>	NaCl	NaNO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	93.2	91.1	91.0	82.0	92.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95.3	94.0	96.0	78.0	96.3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	88.6	98.0	94.0	91.0	95.4

Извлечение глинозёма при спекании с кальций- и натрийсодержащими реагентами составило от 78.0 до 96.3% (рисунки 3.6-3.8). Максимальное извлечение оксида железа наблюдается при спекании с сульфатом натрия.

Таким образом, проведённые исследования по спеканию борного сырья с различными реагентами позволили найти оптимальные условия выделения полезных компонентов. Изучено влияние различных реагентов в процессе спекания с борным сырьём. Опыты показали, что для спекания боросиликатных руд наиболее перспективным является хлорид кальция. Этот реагент является доступным и сравнительно дешёвым компонентом. В некоторых производствах, в частности, в ТХП Яванского района, CaCl<sub>2</sub> является продуктом производства.



**Рисунок 3.3** - Степень извлечения оксида  $B_2O_3$  методом спекания исходной боросиликатной руды с различными реагентами.



**Рисунок 3.4** - Степень извлечения оксида  $Al_2O_3$  методом спекания исходной боросиликатной руды с различными реагентами.

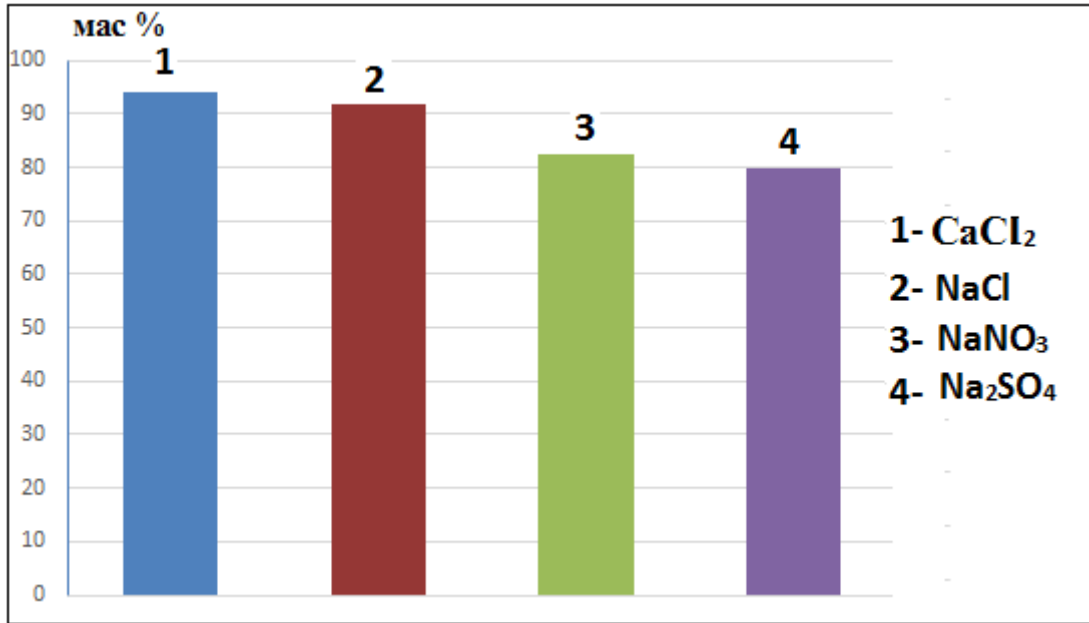


Рисунок 3.5 - Степень извлечения оксида  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  методом спекания исходной боросиликатной руды с различными реагентами.

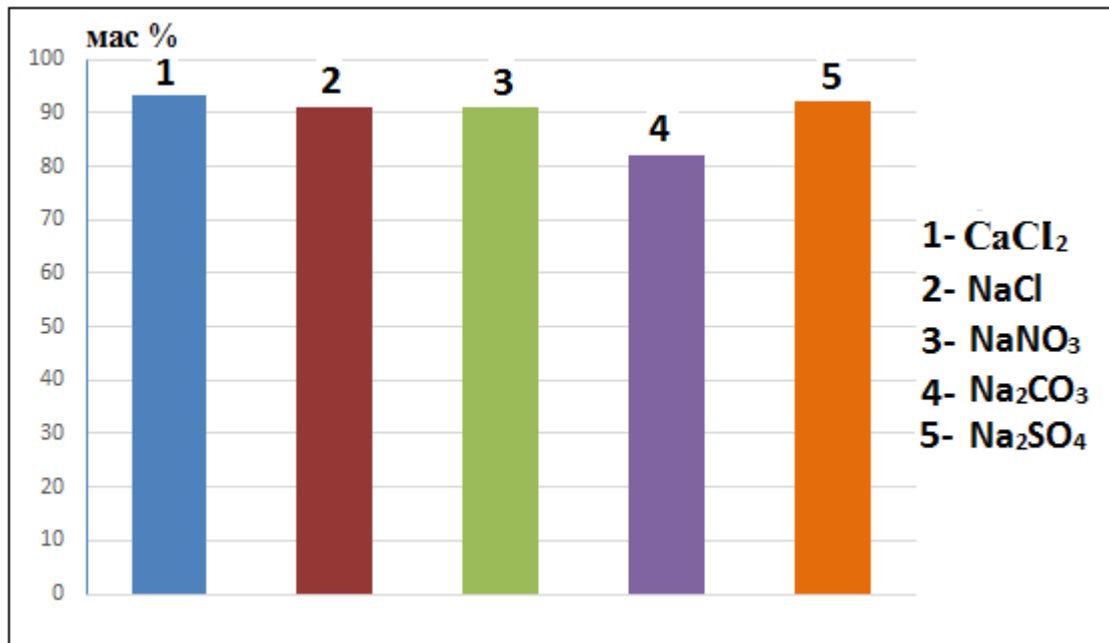
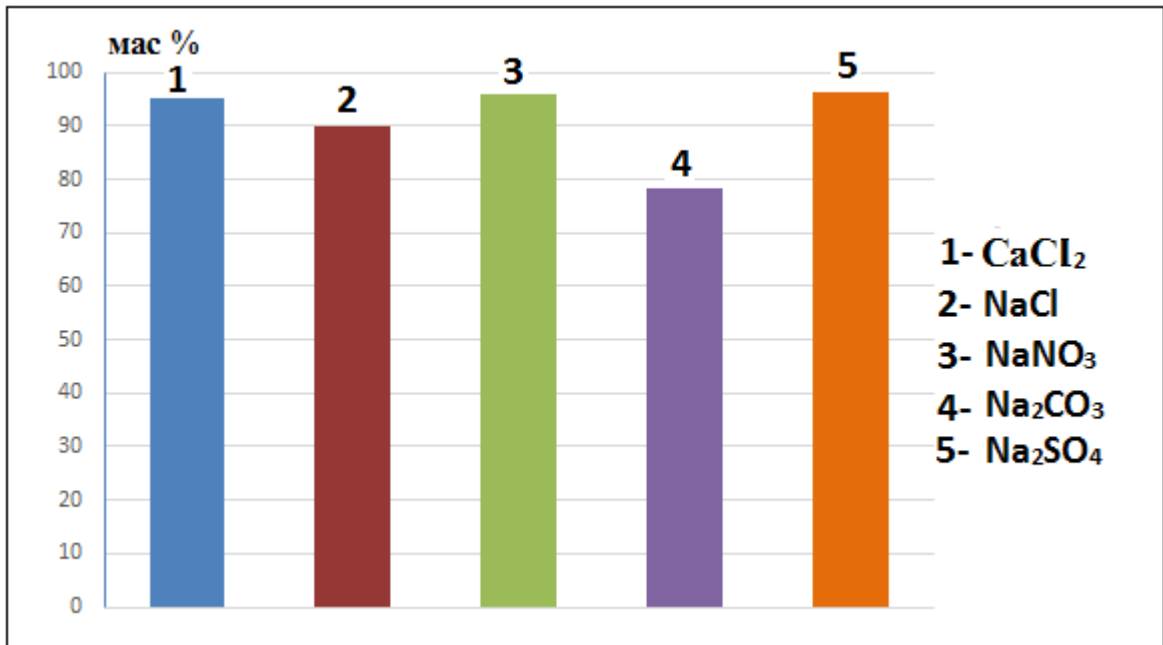
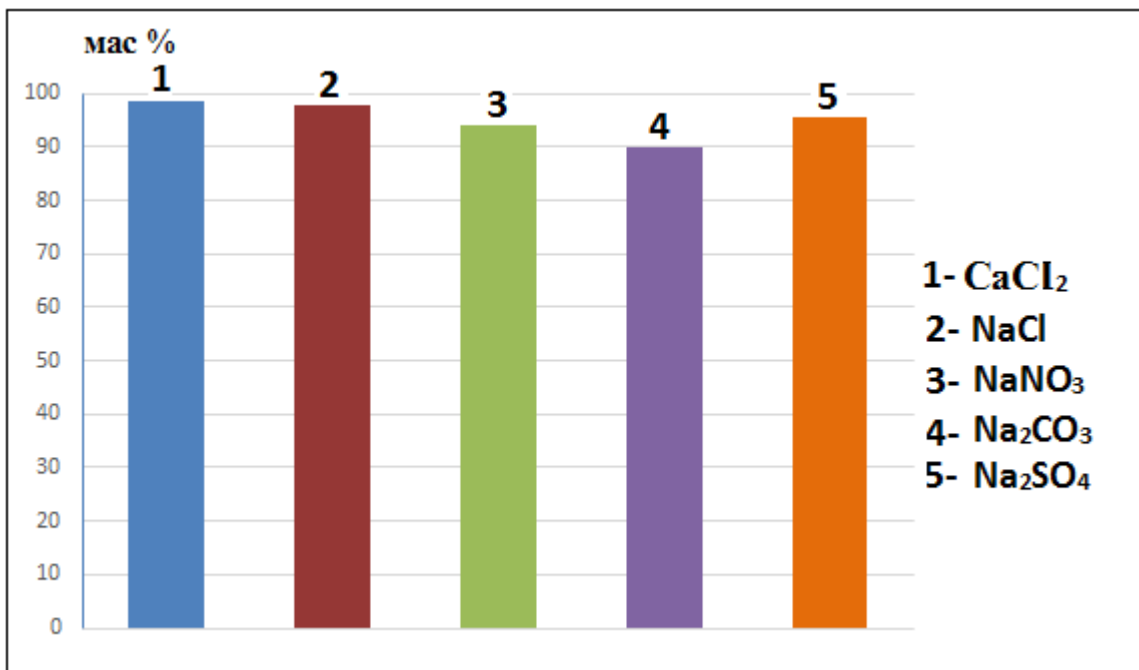


Рисунок 3.6 - Степени извлечения  $\text{B}_2\text{O}_3$  из концентрата боросиликатной руды методом спекания с различными реагентами.



**Рисунок 3.7** - Степени извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из концентрата боросиликатной руды методом спекания с различными реагентами.



**Рисунок 3.8** - Степени извлечения  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  из концентрата боросиликатной руды методом спекания с различными реагентами.

Полученные компоненты, которые содержатся в боросиликатной руде, широко используют в различных отраслях промышленности. Поэтому при ком-

плексной переработке боросиликатной руды можно параллельно с другими полезными продуктами получать оксиды бора, алюминия и железа.

### 3.3. Извлечение борного ангидрида из боросиликатных руд

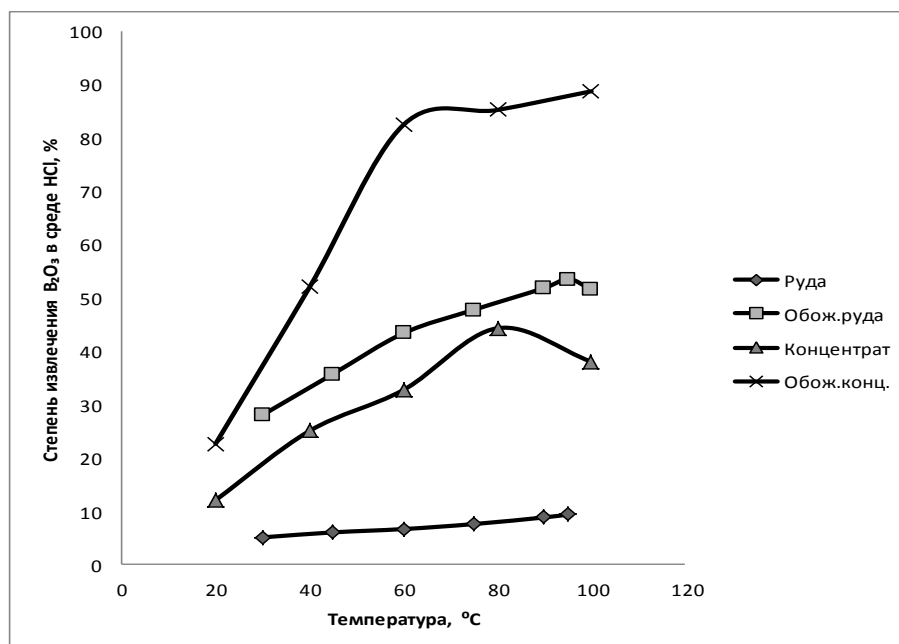
В настоящем подразделе рассматривается разложение борного сырья минеральными кислотами ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) при различных условиях с выделением борного ангидрида [113].

Для исследования были выбраны образцы исходного боросиликатного сырья с содержанием  $\text{B}_2\text{O}_3 \approx 10 \text{ мас}\%$  и концентрата – с содержанием  $\text{B}_2\text{O}_3 \approx 17 \text{ мас}\%$ .

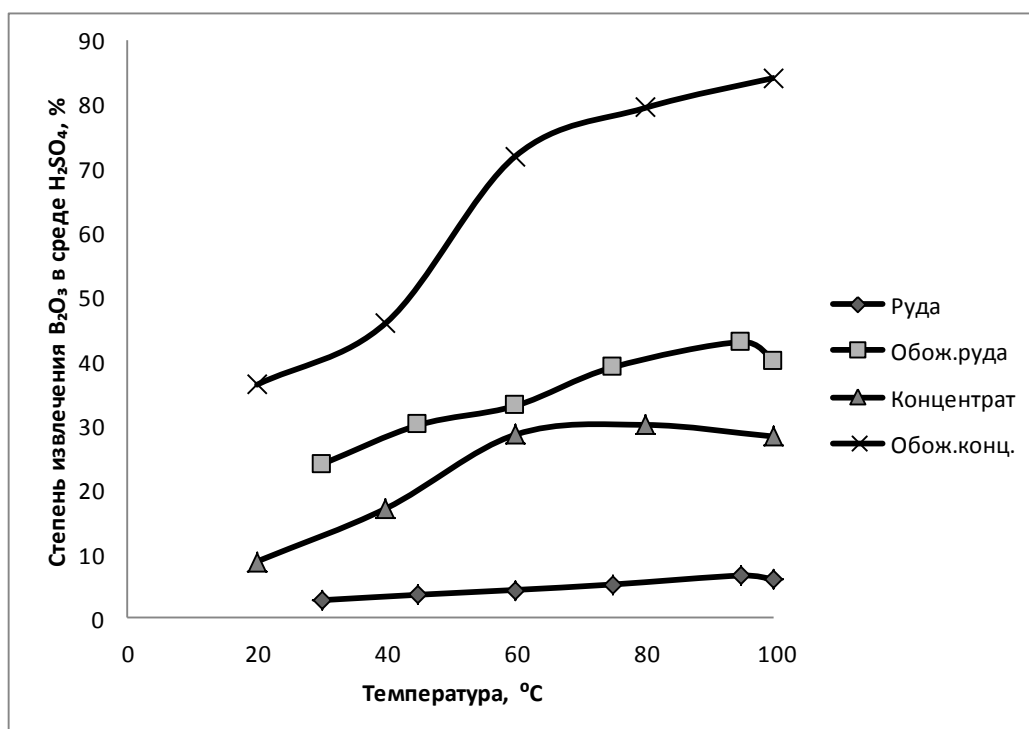
Предварительно были изучены характеристики боросиликатных руд Таджикистана, в которых определены основные рудообразующие минералы: кальцит, гранат, кварц, гидроборацит, данбурит и др.

Результаты разложения боросиликатных руд минеральными кислотами в зависимости от процесса разложения, представлены на рисунках 3.9-3.11.

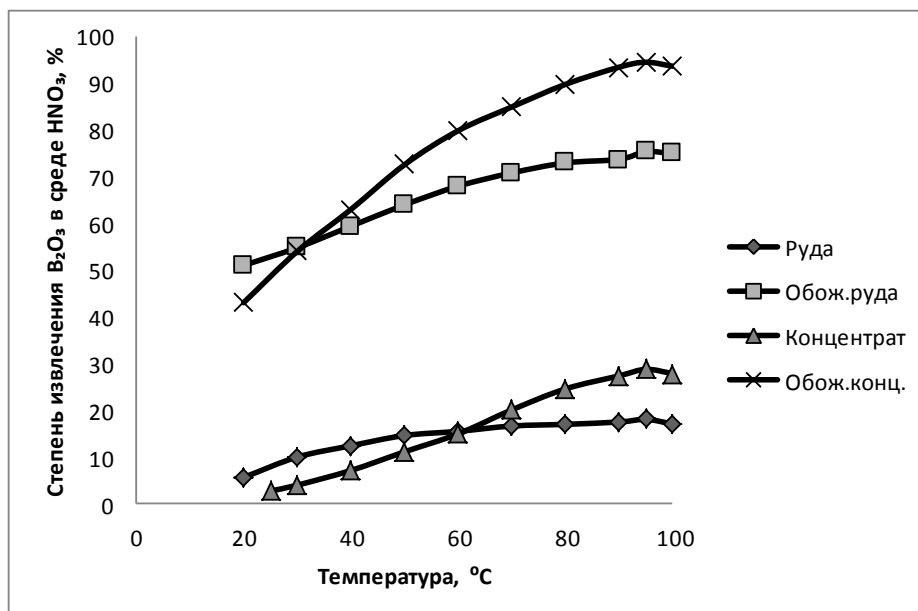
Как видно из представленных рисунков, степени извлечения из исходного боросодержащего сырья без использования предварительного обжига борного ангидрида в зависимости от температуры низкие, порядка 8-10 мас%.



**Рисунок 3.9** - Извлечение борного ангидрида при солянокислотном разложении в зависимости от температуры.



**Рисунок 3.10** - Извлечение борного ангидрида при сернокислотном разложении в зависимости от температуры.



**Рисунок 3.11** - Извлечение борного ангидрида при азотнокислотном разложении в зависимости от температуры.

Как видно из рисунков 3.9-3.11, лучшие результаты извлечения борного ангидрида из состава сырья отмечаются при применении предварительно обожжён-

ного концентрата боросиликатной руды, особенно в случае использования азотной кислоты.

Применение азотной кислоты выгодно тем, что другие полезные компоненты также получают в виде нитратных соединений -  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{KNO}_3$  и др. Эти соединения имеют широкий спектр применения наряду с борным ангидридом.

Следовательно, с использованием физико-химических методов исследования определены химические и минералогические составы борсодержащего сырья Республики Таджикистан. Определены рациональные параметры разложения борсодержащего сырья минеральными кислотами с различными содержаниями борного ангидрида в зависимости от температуры. Определены условия разложения исходной и концентрата боросиликатной руды соляной, серной и азотной кислотами.

### **3.4. Кинетика процесса спекания боросиликатного сырья и его концентрата с сульфатом натрия**

В данном подразделе изучена кинетика процесса совместного спекания исходного боросиликатного сырья, а также концентрата руды с сульфатом натрия, определение механизмов протекающих реакций и установление кинетических параметров процесса термохимического разложения сырья.

Боросиликатную руду смешивали с безводным сульфатом натрия в массовых соотношениях 1:2, и полученную смесь прокаливали в интервале температур от 600 до 950°C в течение одного часа. Полученный спёк подвергался измельчению, затем обработке раствором серной кислоты (20%) при 90°C.

Кинетические процессы спекания боросиликатной руды с реагентом сульфатом натрия были изучены в температурном интервале от 600 до 950°C, продолжительность спекания составляла 10-60 минут. Были получены результаты, на основании которых построены кинетические кривые (рисунок 3.12).

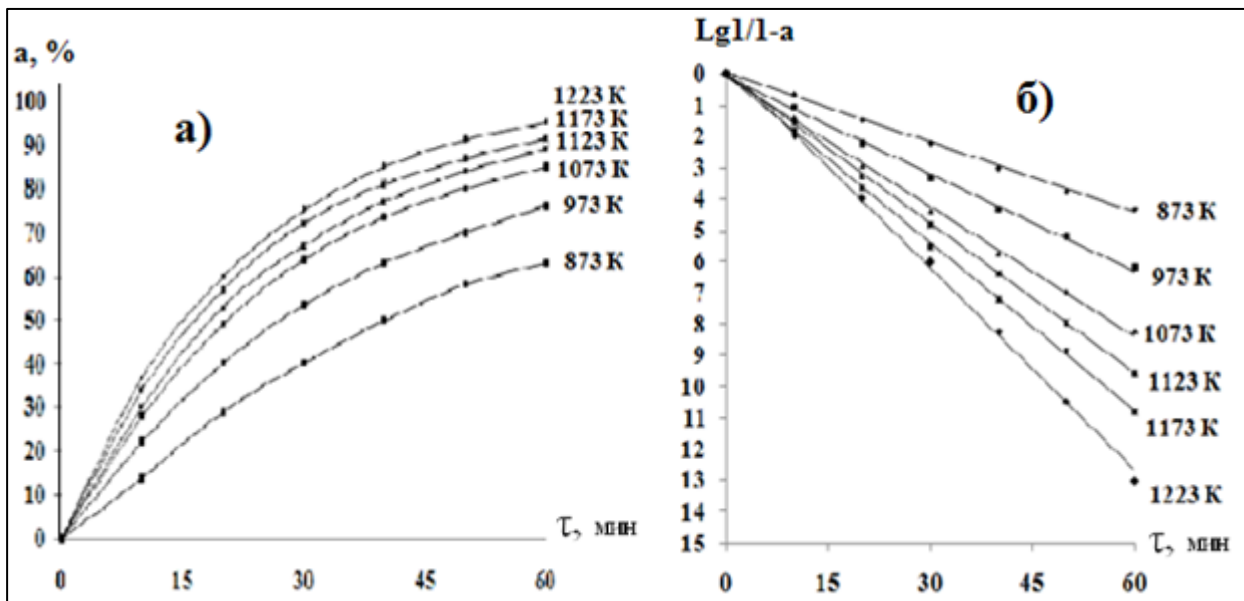


Как видно на рисунке 3.12а, степень извлечения оксида бора из боросиликатного сырья значительно возрастает при увеличении продолжительности процесса спекания и температуры спекания. Максимальное извлечение  $B_2O_3$  отмечено при спекании в течение одного часа. Полученные кинетические кривые соответствуют уравнению первого порядка.

На графике зависимости  $\lg 1/1-a$  от времени (рисунок 3.12б) полученные прямые имеют отрицательный наклон, равный  $\frac{K}{2,303}$ . Величину кажущейся энергии активации (E) и предэкспоненциальный множитель ( $K_0$ ) определяли графическим методом с использованием уравнения Аррениуса:

$$K = K_0 \cdot e^{-E/RT} \quad \text{или} \quad \lg = -\lg K_0 - \frac{E}{2,303RT}, \quad \text{где: } R - \text{универсальная газовая}$$

постоянная, кДж/моль·град, T – абсолютная температура, К.



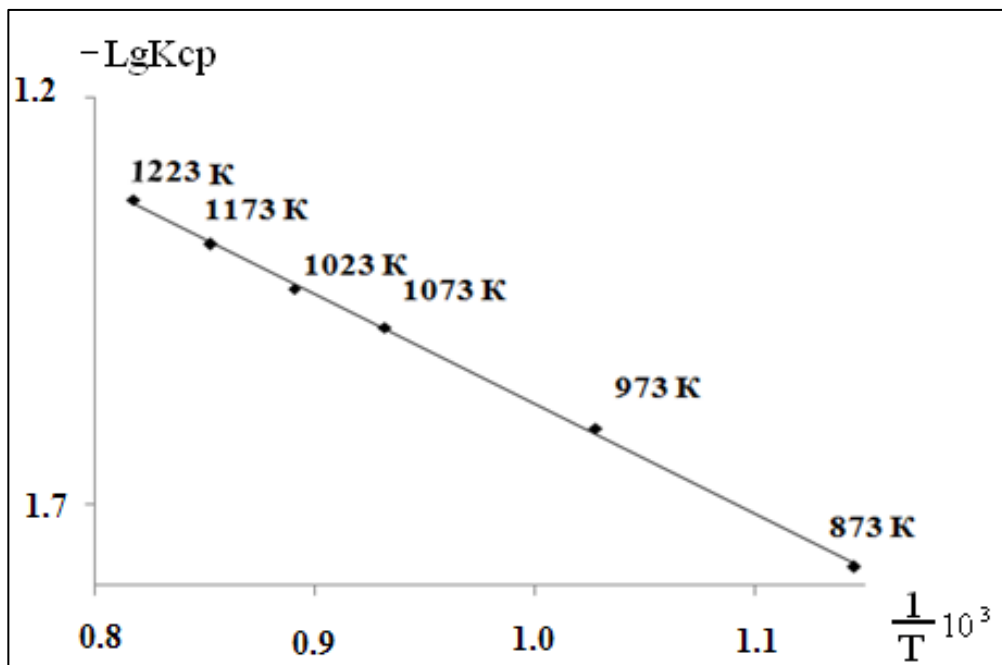
**Рисунок 3.12** - Зависимость степени извлечения оксида бора от времени (а) и  $\lg 1/1-a$  от времени (б) при спекании исходного сырья с сульфатом натрия.

Также был построен график зависимости логарифма средних значений констант скоростей реакции от абсолютной обратной температуры, для более

точного нахождения областей прохождения изучаемого спекательного процесса, а также для расчёта энергии активации данного процесса (рисунок 3.13).

На рисунке 3.13 видно, что экспериментальные точки располагаются практически вплотную к прямой линии Аррениуса, по наклону данной линии нами было рассчитано численное значение кажущейся энергии активации, которое составило 26.4 кДж/моль. Данное значение показывает, что процесс протекает в смешанной области значений.

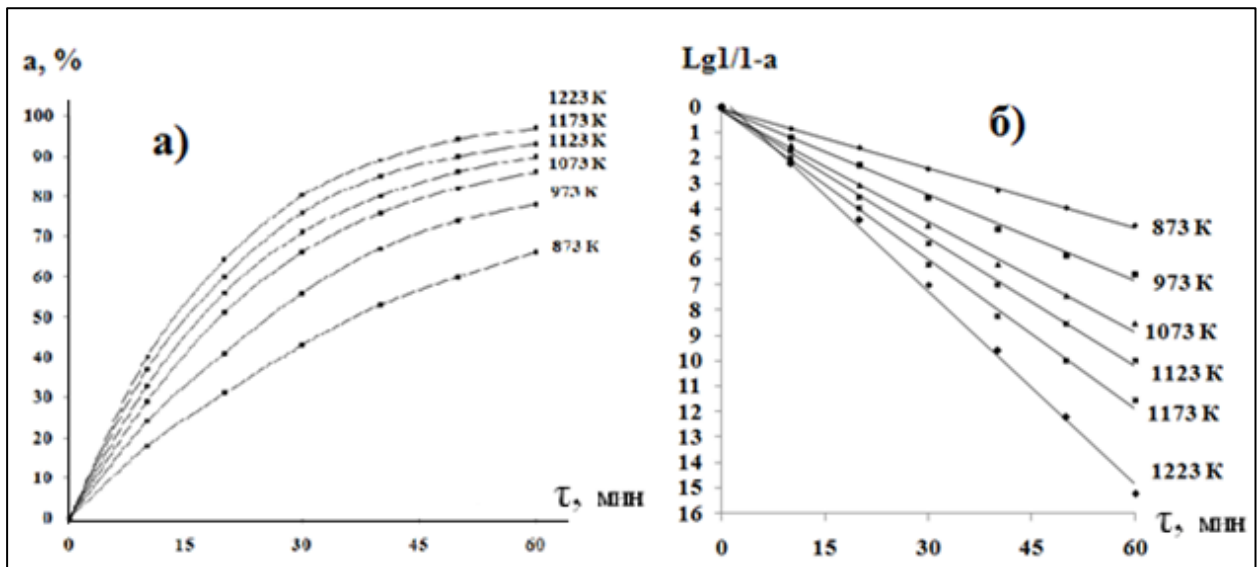
Далее нами были исследованы кинетические параметры для процесса спекания концентрата борной руды с сульфатом натрия. Полученный спёк затем разлагали серной кислотой в течение 15-60 минут при температуре от 600 до 850°C с получением оксида бора. Экспериментально полученные результаты полученных зависимостей представлены на рисунке 3.14а, на основании чего можно констатировать, что при температурах от 600 до 950°C степень извлечения из концентрата борной руды возрастает от 24.1 до 97.8%, соответственно. Таким образом, извлечение оксида бора из концентрата борного сырья при повышении температуры процесса значительно увеличивается.



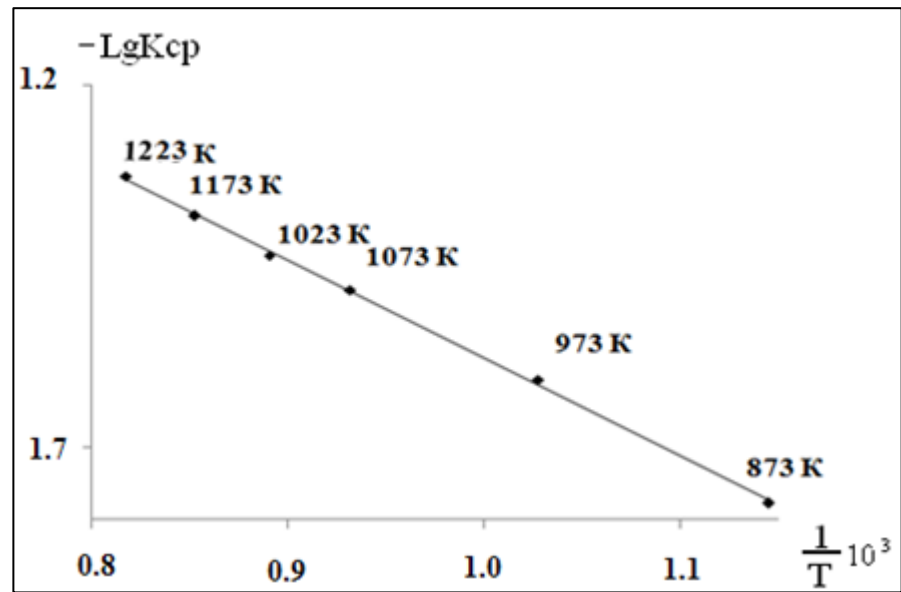
**Рисунок 3.13** - Зависимость  $lgK$  от обратной абсолютной температуры при спекании исходной боросиликатной руды с сульфатом натрия.

Для вычисления констант скорости разложения борного сырья применяли кинетическое уравнение 1-го порядка. Как видно из рисунка 3.14б, график зависимости  $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$  от времени представляет собой прямую линию с отрицательным наклоном.

На рисунке 3.15 приведена зависимость логарифма константы скорости процесса спекания концентрата боросиликатного сырья с сульфатом натрия от значений абсолютной обратной температуры, из которого видно, что экспериментально полученные значения расположены на прямой линии Аррениуса, по наклону которой нами рассчитано значение кажущейся энергии активации, составившее для данного процесса 29.19 кДж/моль. Таким образом, процесс спекания концентрата борного сырья с сульфатом натрия проходит в диффузионной области, о чем свидетельствует величина энергии активации процесса.



**Рисунок 3.14** - Зависимость степени извлечения оксида бора от времени (а) и  $\lg \frac{1}{1-\alpha}$  от времени (б) при спекании концентрата боросиликатного сырья с сульфатом натрия.



**Рисунок 3.15** - Зависимость  $\text{lg}K_{\text{cp}}$  от обратной абсолютной температуры при спекании боросиликатного концентрата с сульфатом натрия.

## ГЛАВА 4. КИСЛОТНОЕ И СПЕКАТЕЛЬНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ НЕКОТОРЫХ БОР- И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД

### 4.1. Разложение аргиллитов месторождения Чашма-Санг Таджикистана минеральными кислотами

Аргиллиты Чашма-Сангского месторождения Республики Таджикистан являются перспективным алюмосодержащим сырьём, так как они являются высококремнезёмсодержащими породами. В связи с этим, при переработке этих руд кремнезём, как ценный продукт, возможно выделять на начальных стадиях процесса разложения аргиллитов, что значительно сокращает материальные потоки процесса переработки аргиллитов [85, 86, 92, 93].

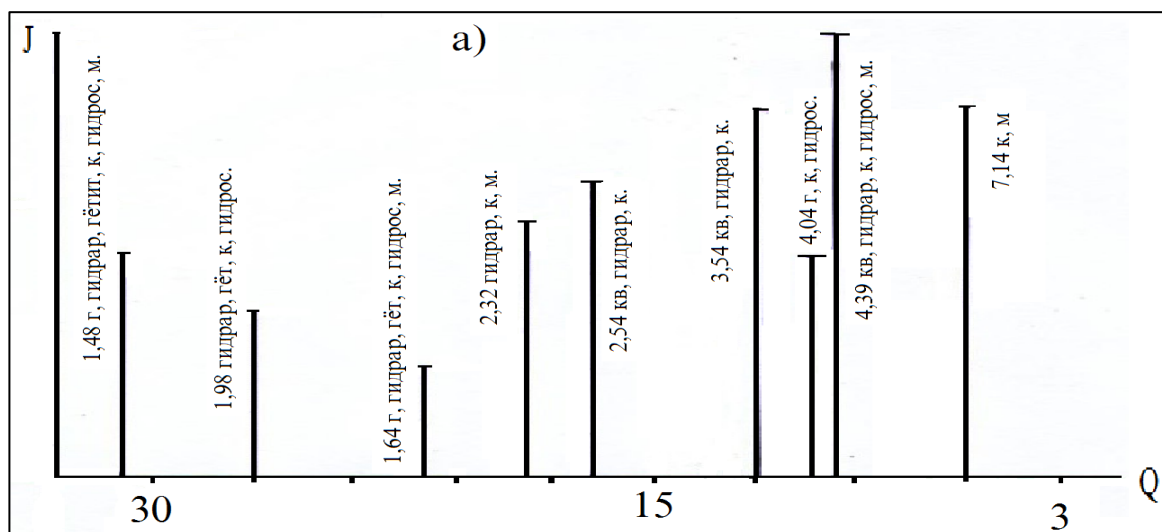
В настоящем подразделе исследованы процессы разложения аргиллитов такими минеральными кислотами, как азотной, серной и соляной [81, 83, 87, 88, 89, 90, 104, 110].

Минералогический состав исходных аргиллитов Чашма-Сангского месторождения определяли после снятия рентгенограмм (рисунок 4.1). Как видно из рисунка 4.1, состав исходный аргиллит представлен такими минералами, как каолинитом, гематитом, кварцем, монтмориллонитом.

В процессе исследования также были сняты рентгенограммы аргиллита после обжига при 550-600°C и последующей кислотной обработки, на которых видно, что минерал кварц из состава аргиллита не разлагается, а другие минералы разлагаются при обработке аргиллита азотной кислотой с переходом в раствор.

Для аргиллитов Чашма-Сангского месторождения определён химический состав (мас%):  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 31.6;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 8.7;  $\text{SiO}_2$  – 42.9;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0.1;  $\text{K}_2\text{O}$  – 3.0;  $\text{CaO}$  – 1.0;  $\text{MgO}$  – 1.0; п.п.п. – 10.0.

Изучена зависимость извлечения оксидов железа и алюминия из состава аргиллитов при обработке их азотной кислотой (рисунок 4.2). Продолжительность обработки варьировали от 10 минут до одного часа. Показано, что наиболее рациональными условиями при азотнокислотном разложении аргиллитов являются обработка 45%  $\text{HNO}_3$  в течение одного часа.



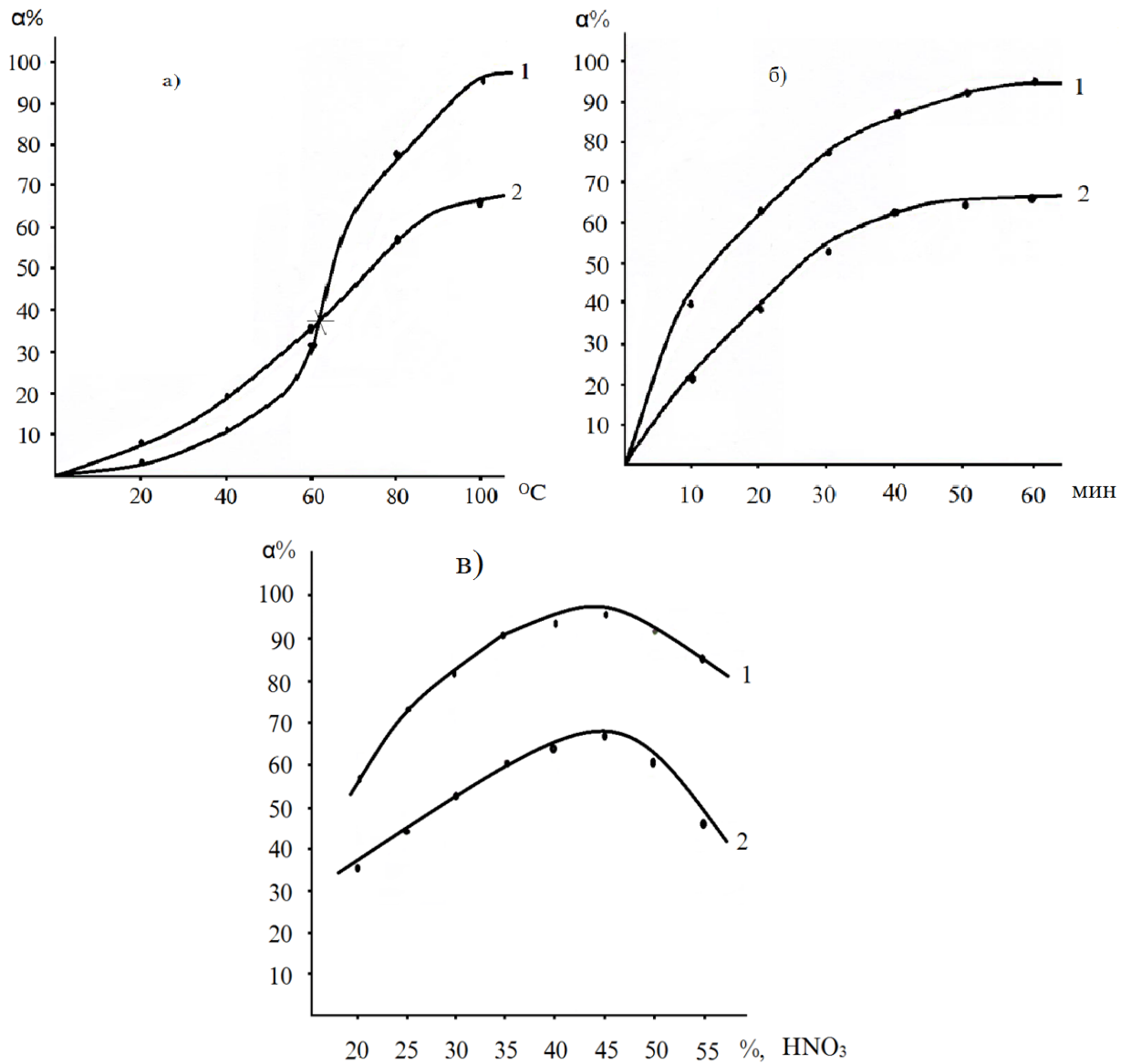
**Рисунок 4.1** - Штрих-диаграмма исходного аргиллита месторождения Чашма-Санг Таджикистана (г - гематит, гидрар – гидраргиллит, к - каолинит, кв - кварц, м – монтмориллонит, гидрос – гидрослюда).

В результате исследования азотнокислотного разложения аргиллитов Чашма-Сангского месторождения определены наиболее рациональные параметры для проведения процесса разложения: обжиг аргиллитов в интервале температур от 550 до 600°C; кислотное разложение при 98°C в течение одного часа; концентрация  $\text{HNO}_3$  45%; размер частиц породы не более 0.1 мм.

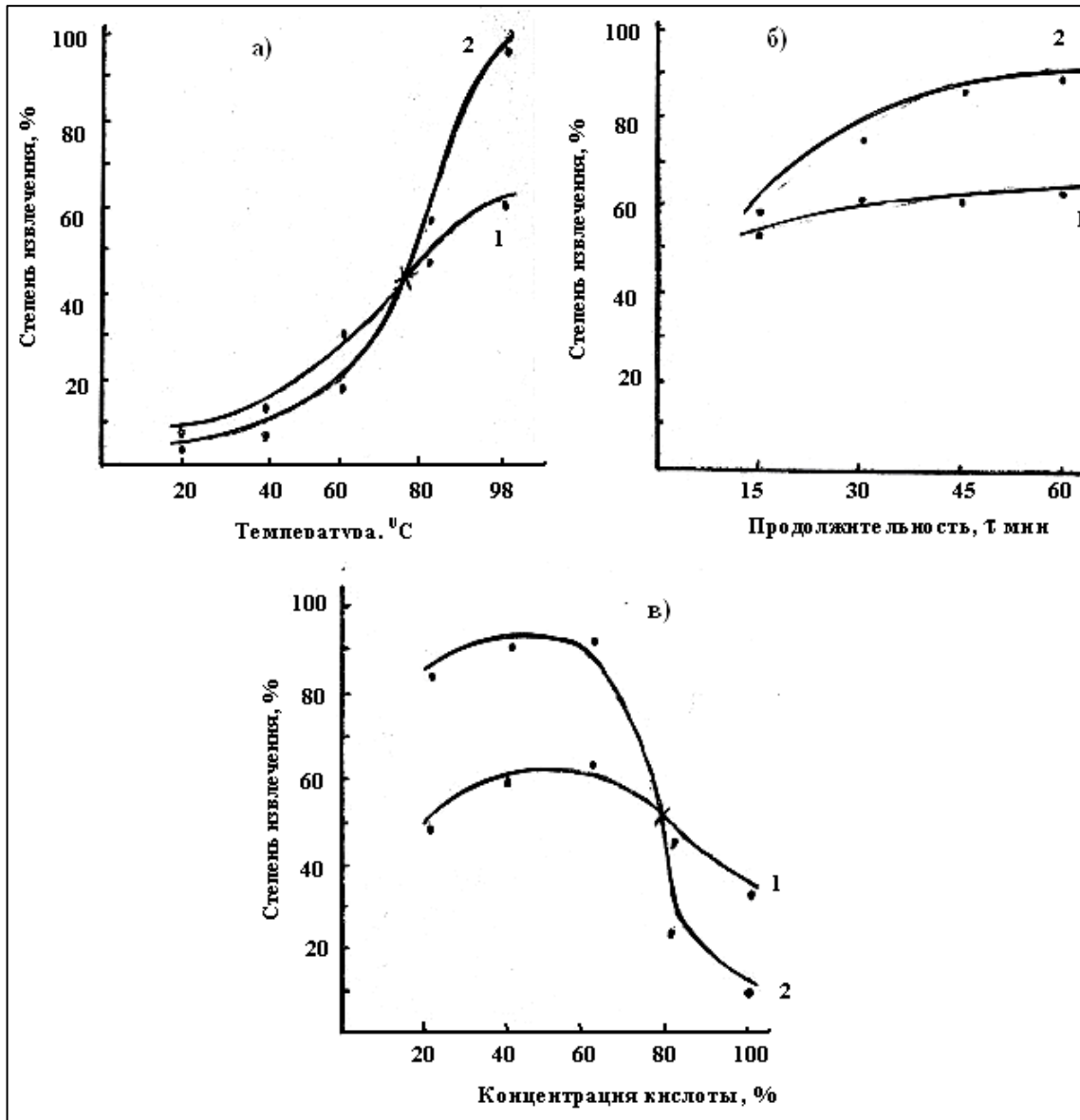
Определены наиболее рациональные условия для процесса разложения аргиллитов соляной кислотой: обжиг при температуре от 500 до 600°C в течение одного часа, кислотное разложение при 95-98°C, концентрация соляной кислоты 15-20% и размер частиц – 0,1 мм.

На рисунке 4.3 представлены результаты разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг серной кислотой.

Для разложения аргиллитов серной кислотой после проведения исследований определены следующие рациональные условия процесса разложения: обжиг при температуре от 500 до 600°C; кислотное разложение при 90-98°C в течение одного часа, концентрация серной кислоты от 40 до 60% и размер частиц аргиллита не более 0,1 мм.



**Рисунок 4.2** - Зависимость степени извлечения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1) и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) от: температуры (а), продолжительности процесса (б) и концентрации HNO<sub>3</sub> (в) при азотнокислотном разложении аргиллитов месторождения Чашма-Санг.



**Рисунок 4.3** - Зависимость степени извлечения Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) в раствор от: температуры (а); продолжительности процесса (б) и концентрации кислоты (в) при сернокислотном разложении аргиллитов месторождения Чашма-Санг.

#### **4.2. Оценка процесса разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг Таджикистана минеральными кислотами**

В настоящем подразделе дана оценка процесса разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг основными минеральными кислотами - соляной, серной, азотной и фосфорной и представлены результаты исследования по разработ-



ке принципиальной технологической схемы переработки алюмосиликатного сырья [105].

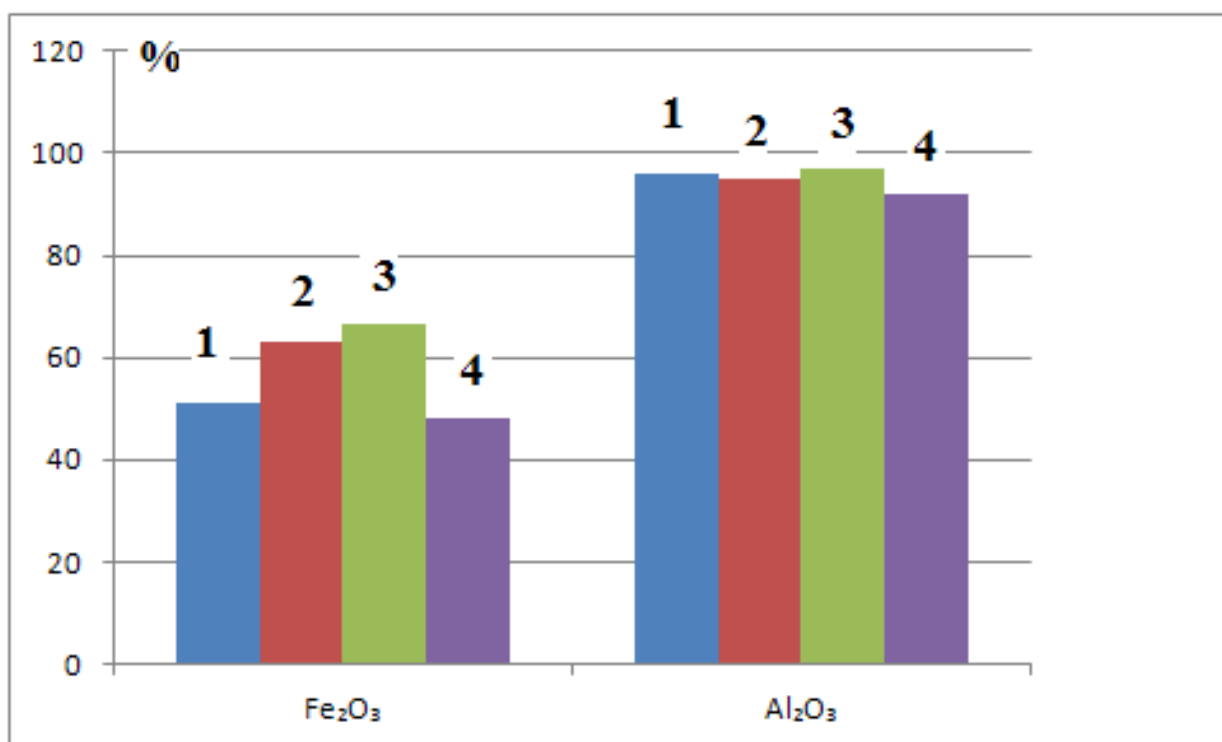
Оптимальные параметры солянокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг при обжиге породы при температуре 600°C следующие: разложение соляной кислотой в течение 90 минут при температуре 98°C, концентрация кислоты 20%. При выполнении данных условий извлечение оксидов алюминия и железа, соответственно, составило (мас%) - 96.0 и 55,0.

Исследован процесс разложения обожжённых аргиллитов азотной кислотой и определены следующие рациональные условия проведения разложения: разложение при температуре от 90 до 100°C в течение одного часа, концентрация  $\text{HNO}_3$  - 45%. При выполнении данных условий извлечение оксидов алюминия и железа, соответственно, составило (мас%): 97.0 и 66.5.

Исследован процесс разложения аргиллитов серной кислотой и определены следующие рациональные условия проведения разложения: обжиг при температуре 600°C, разложение после обжига при температуре от 95 до 100°C в течение одного часа, концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 40-60%. При выполнении данных условий извлечение оксидов алюминия и железа, соответственно, составило (мас%): 95.0 и 63.0.

Исследован также процесс разложения аргиллитов фосфорной кислотой и определены следующие рациональные условия проведения разложения: разложение при температуре 98°C в течение одного часа; концентрация фосфорной кислоты 30%. При выполнении данных условий извлечение оксидов алюминия и железа, соответственно, составило (мас%): 92.0 и 48.0.

На рисунке 4.4 для сравнения приведена диаграмма процессов извлечения ценных продуктов при разложении аргиллитов различными минеральными кислотами при оптимальных параметрах.



**Рисунок 4.4** - Извлечение полезных компонентов из аргиллитов минеральными кислотами (1- HCl, 2 - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3 - HNO<sub>3</sub>, 4 - H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).

Как видно из рисунка 4.4, при разложении аргиллитов азотной кислотой выход оксида алюминия составляет более 97%.

После нахождения рациональных условий процессов разложения аргиллитов минеральными кислотами, нами проведена разработка общей принципиальной схемы разложения аргиллитов минеральными кислотами (рисунок 4.5) [112].

Также был рассчитан материальный баланс кислотного разложения на 1 кг аргиллита месторождения Чашма-Санг. Данные представлены в таблице 4.1.

Рассчитан материальный баланс солянокислотного разложения на 1 кг аргиллита месторождения Чашма-Санг (таблица 4.2).

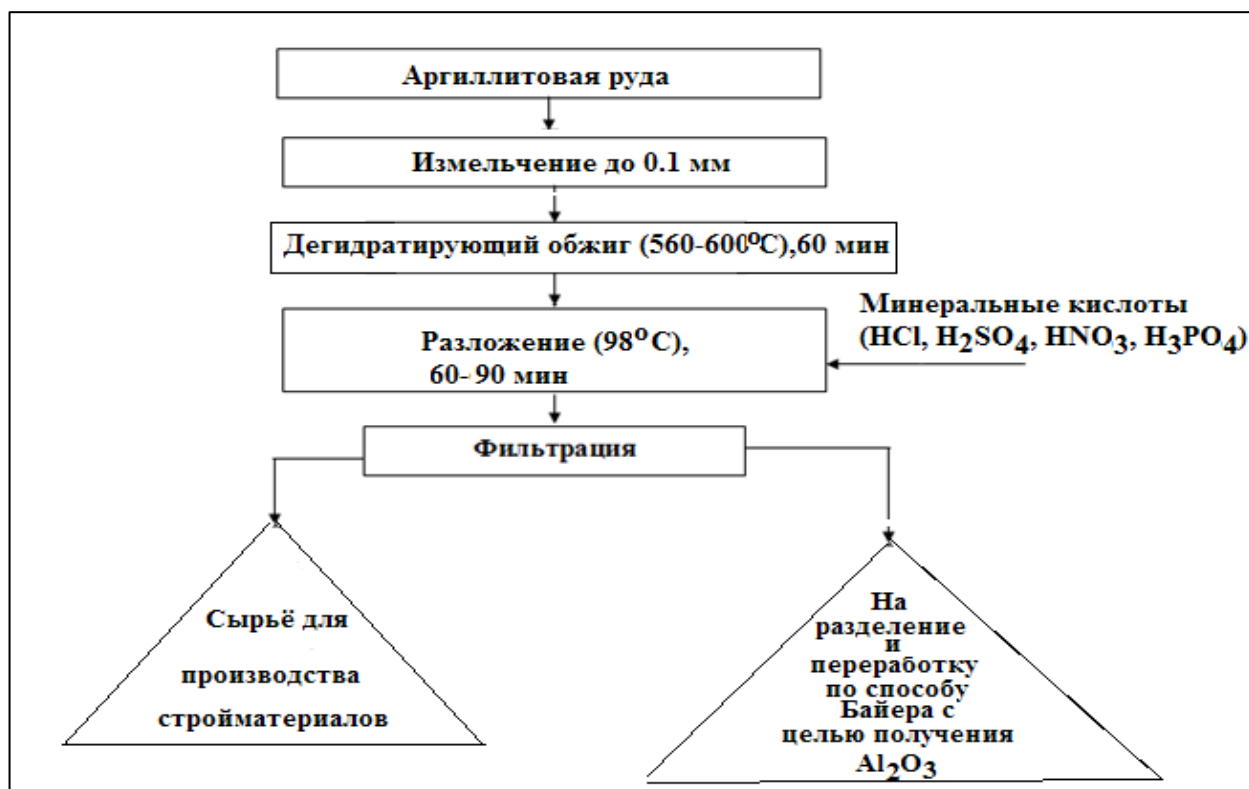


Рисунок 4.5 - Принципиальная технологическая схема переработки аргиллитов месторождения Чашма-Санг минеральными кислотами.

Таблица 4.1 – Расчёт материального баланса кислотного разложения на 1 кг аргиллита месторождения Чашма-Санг

Приход			Расход		
Наименование	В граммах	%	Наименование	В граммах	%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	316	12,64	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1165	46,60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	87,4	3,50	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	156,24	6,25
K <sub>2</sub> O	29,5	1,18	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60	2,40
MgO	10	0,40	MgSO <sub>4</sub>	34,5	1,38
CaO	10	0,40	CaSO <sub>4</sub>	27,5	1,11
TiO <sub>2</sub>	10	0,40	Ti(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	34,5	1,38
Na <sub>2</sub> O	1	0,04	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,6	0,10
SiO <sub>2</sub>	429	17,16	SiO <sub>2</sub> , в т.ч. непрореагировавшие элементы	469,06	18,76
Кристаллизационная вода	107,1	4,28	H <sub>2</sub> O	348,6	13,94
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 60%	1500	60	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , избыток	202	8,08
<b>ИТОГО:</b>	<b>2500</b>	<b>100</b>	<b>ИТОГО:</b>	<b>2500</b>	<b>100</b>

**Таблица 4.2** - Расчёт материального баланса солянокислотного разложения на 1 кг аргиллита месторождения Чашма-Санг

<b>Приход</b>			<b>Расход</b>		
Наименование	В граммах	%	Наименование	В граммах	%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	316,0	16,73	AlCl <sub>3</sub>	794,1	42,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	87,4	4,63	FeCl <sub>3</sub>	114,3	6,04
Na <sub>2</sub> O	1,0	0,05	NaCl	1,9	0,10
K <sub>2</sub> O	29,5	1,57	KCl	46,8	2,46
CaO	10,0	0,54	CaCl <sub>2</sub>	19,8	1,05
MgO	10,0	0,54	MgCl <sub>2</sub>	23,8	2,50
TiO <sub>2</sub>	20,0	1,08	TiCl <sub>4</sub>	47,5	2,50
SiO <sub>2</sub>	428,6	22,70	SiO <sub>2</sub> , в том числе непрореагировавшие элементы	639,9	33,86
Кристаллизационная вода	97,5	5,16			
HCl, 20%	890,0 (4,04 л)	47,0	H <sub>2</sub> O	202,0	10,70
<b>ИТОГО:</b>	<b>1890,0</b>	<b>100</b>	<b>ИТОГО:</b>	<b>1890,0</b>	<b>100</b>

#### **4.3. Разработка принципиальной технологической схемы переработки аргиллитов месторождения Зидды азотнокислотным методом**

Аргиллиты Зиддинского месторождения имеют следующий химический состав, представленный в таблице 4.3 [73].

**Таблица 4.3** – Химический состав аргиллитов месторождения Зидды

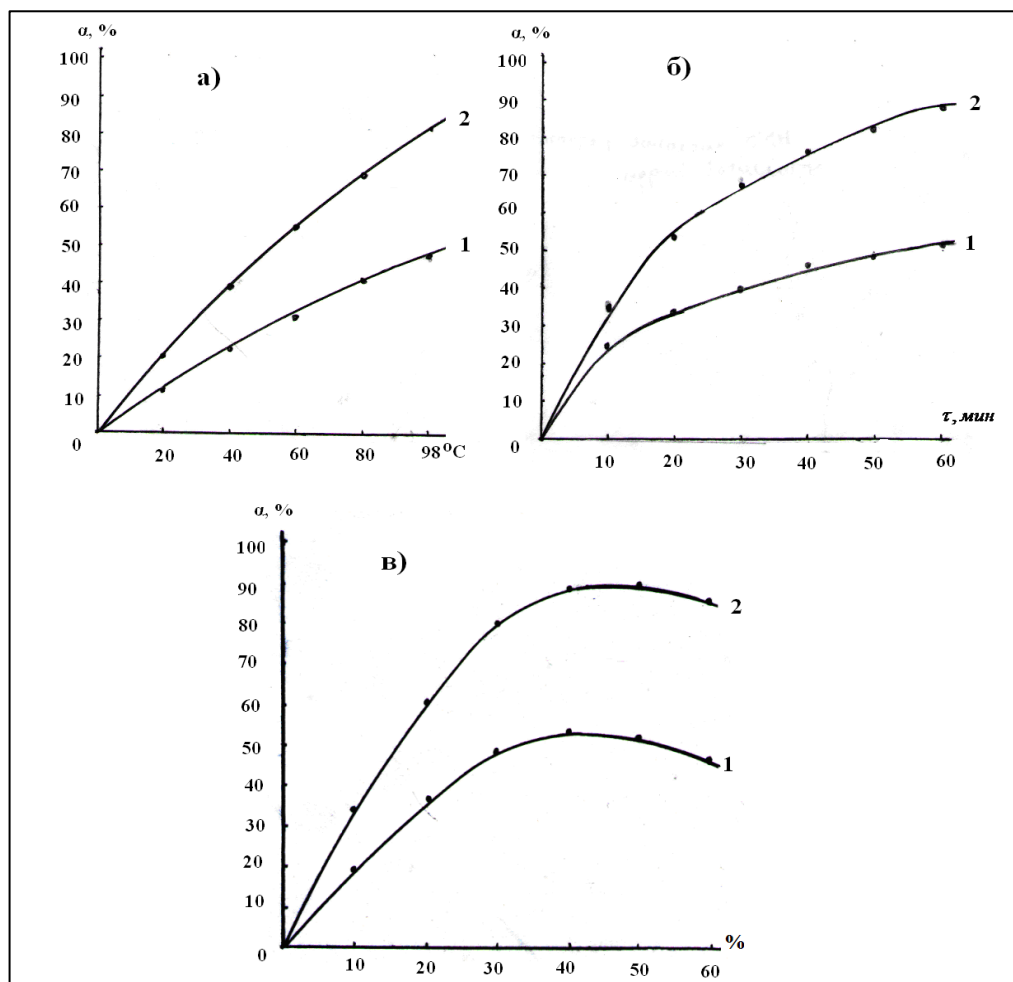
Компоненты	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	П.п.п
Мас%	19,75	4,99	60,0	0,1	1,2	1,0	1,0	10,0

Аргиллиты Зиддинского месторождения представлены следующим минералогическим составом: кварцем, каолинитом, иллитом, гематитом и другими минералами.

Пробу предварительного обожжённого при 500-600°C аргиллита подвергали обработке азотной кислотой (концентрация HNO<sub>3</sub> 40 мас%) в течение одного часа

при температуре от 95 до 98°C. Анализ составляющих компонентов проводился по общепринятым методикам.

Для аргиллитов месторождения Зидды изучены зависимости степеней извлечения оксидов алюминия и железа от различных физико-химических параметров (рисунок 4.6).



**Рисунок 4.6** - Зависимость степени извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1) и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (2) в раствор из состава предварительно обожжённого аргиллита: от температуры (а), продолжительности процесса (б) и концентрации азотной кислоты (в).

В соответствии с результатами, представленными на рисунке 4.6, рекомендованы следующие рациональные параметры для азотнокислотного разложения аргиллитов Зиддинского месторождения: обжиг при температуре от 500 до 600°C; кислотное разложение при температуре от 95 до 98°C в течение одного часа, концентрация азотной кислоты 40%, размер частиц аргиллита 0.1 мм.

После проведения исследований нами на основании полученных данных проведена разработка принципиальной технологической схемы по получению ценных компонентов, в том числе нитратов железа и алюминия (рисунок 4.7).

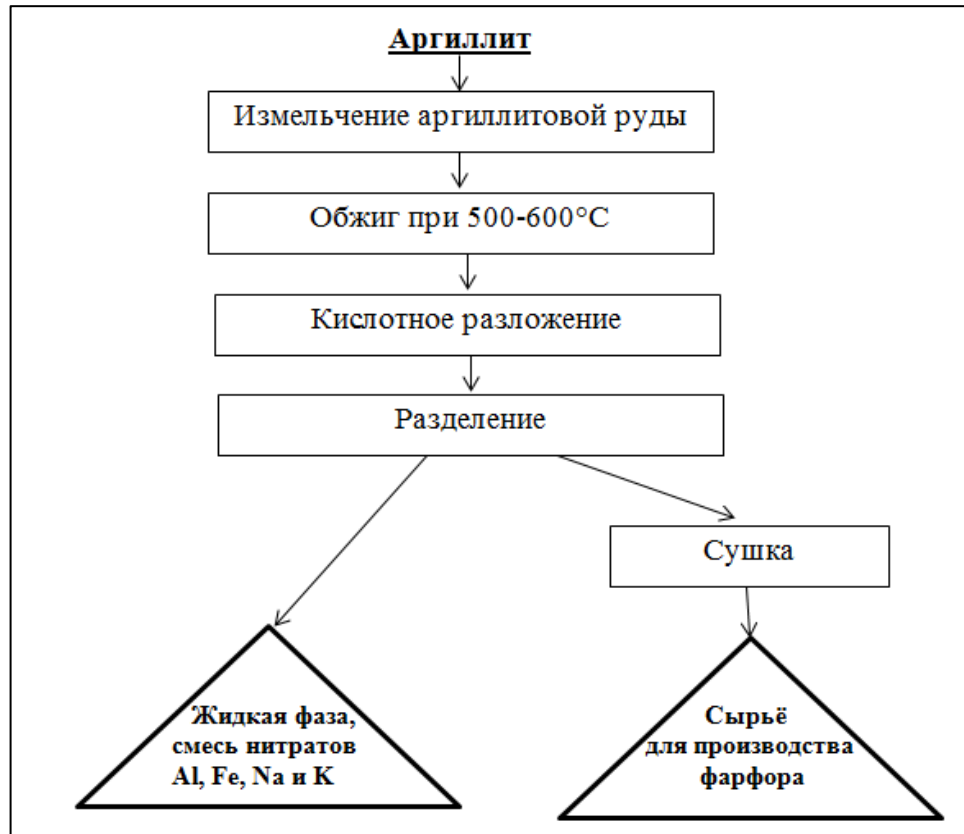
Данная технологическая схема состоит из следующих основных стадий:

- дробление аргиллита до размеров частиц руды 0.1 мм и менее;
- дегидратирующий обжиг в течение одного часа в температурном интервале от 500 до 600°C;
- разложение аргиллита азотной кислотой при температуре от 95 до 100°C в течение одного часа;
- фильтрование.

При разложении аргиллитов азотной кислотой в раствор происходит извлечение нитратов железа, алюминия, калия и натрия. Осадок представлен в основном оксидом кремния, который можно использовать в фарфорово-фаянсовом производстве.

Нитраты натрия и калия после разделения полученного раствора можно применять для производства минеральных удобрений, а нитраты железа и алюминия, предварительно разделив их щелочным методом, можно использовать для получения глинозёма  $Al_2O_3$  по технологии Байера.

Рассчитан материальный баланс азотнокислотного разложения на 1 кг аргиллита месторождения Чашма-Санг (таблица 4.4).



**Рисунок 4.7** - Принципиальная технологическая схема переработки аргиллитов месторождения Зидды азотнокислотным способом.

**Таблица 4.4** - Расчёт материального баланса азотнокислотного разложения на 1 кг аргиллита месторождения Чашма-Санг

Приход			Расход		
Наименование	В граммах	%	Наименование	В граммах	%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	316,0	12,46	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1280,0	50,50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	87,4	3,45	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	174,5	6,90
Na <sub>2</sub> O	1,0	0,04	NaNO <sub>3</sub>	2,7	0,10
K <sub>2</sub> O	29,5	1,16	KNO <sub>3</sub>	63,4	2,50
CaO	10,0	0,40	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	29,3	1,16
MgO	10,0	0,40	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	37,0	1,50
TiO <sub>2</sub>	20,0	0,80	Ti(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	62,0	2,40
SiO <sub>2</sub>	428,6	16,90	SiO <sub>2</sub> , в том числе непрореагировавшие элементы	682,1	26,86
Кристаллизационная вода	97,5	3,84			
HNO <sub>3</sub> , 45%	1536,0 (2,78 л)	60,55	H <sub>2</sub> O	205,0	8,08
<b>ИТОГО:</b>	<b>2536,0</b>	<b>100</b>	<b>ИТОГО:</b>	<b>2536,0</b>	<b>100</b>

#### 4.4. Изучение особенностей разложения бор- и алюмосодержащих руд спеканием с $\text{CaCl}_2$

Как известно, для активации процесса переработки сырья необходимо спекание сырья с различными минеральными солями. Активаторами, которые способствуют разрушениям внутренних конституций упорных минералов, являются ряд галлидов щелочных и щёлочноземельных металлов, наиболее часто используются хлориды и фториды натрия и кальция.

В настоящем подразделе изучены особенности спекания бор- и алюмосодержащих руд с  $\text{CaCl}_2$  [111].

Для исследования выбраны нефелиновые сиениты месторождения Турпи и борная руда месторождения Ак-Архар. Химический состав нефелиновых сиенитов месторождения Турпи представлен в таблице 4.5.

**Таблица 4.5** – Химический состав нефелиновых сиенитов месторождения Турпи

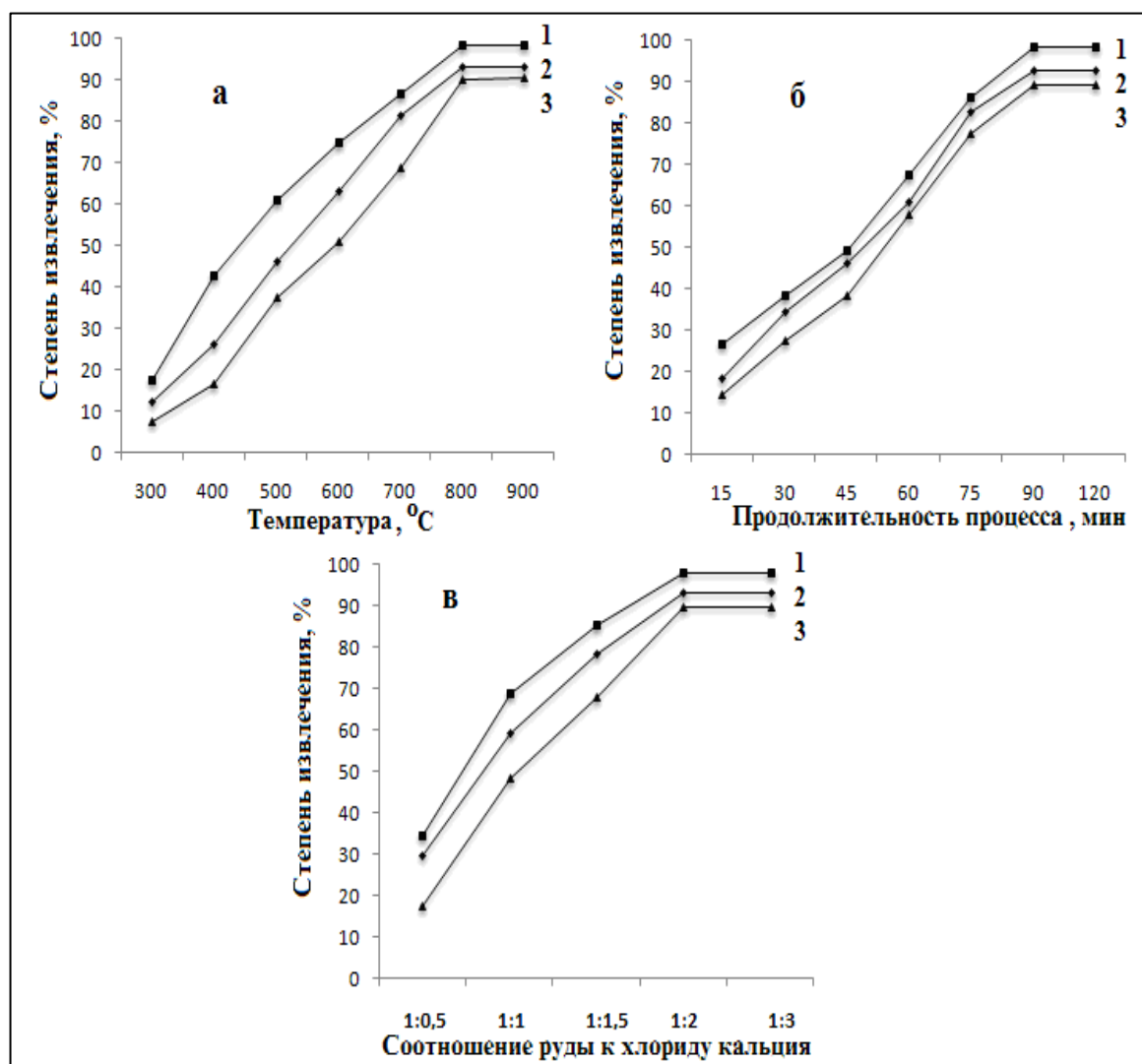
Компоненты							
Содержание, мас%	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{SiO}_2$	П.п.п.
		22.4	6.4	6.5	6.6	2.5	53.0

Опыты по спеканию руды с  $\text{CaCl}_2$  проводили следующим образом. Нефелиновые сиениты предварительно дробили до размера частиц 0.1 мм, затем пробы руды смешивали с хлоридом кальция в различных соотношениях, и подвергали спеканию в муфельной печи. Далее полученный спёк подвергали водной обработке при температуре  $80^\circ\text{C}$  в течение 60 минут, чтобы устранить избыток хлорида кальция. На следующем этапе полученную пульпу фильтровали, затем подвергали обработке  $\text{HCl}$ .



Изучено влияние различных факторов (температура, продолжительность процесса, соотношение компонентов) на спекание руды и на водно-кислотную обработку (глава 3).

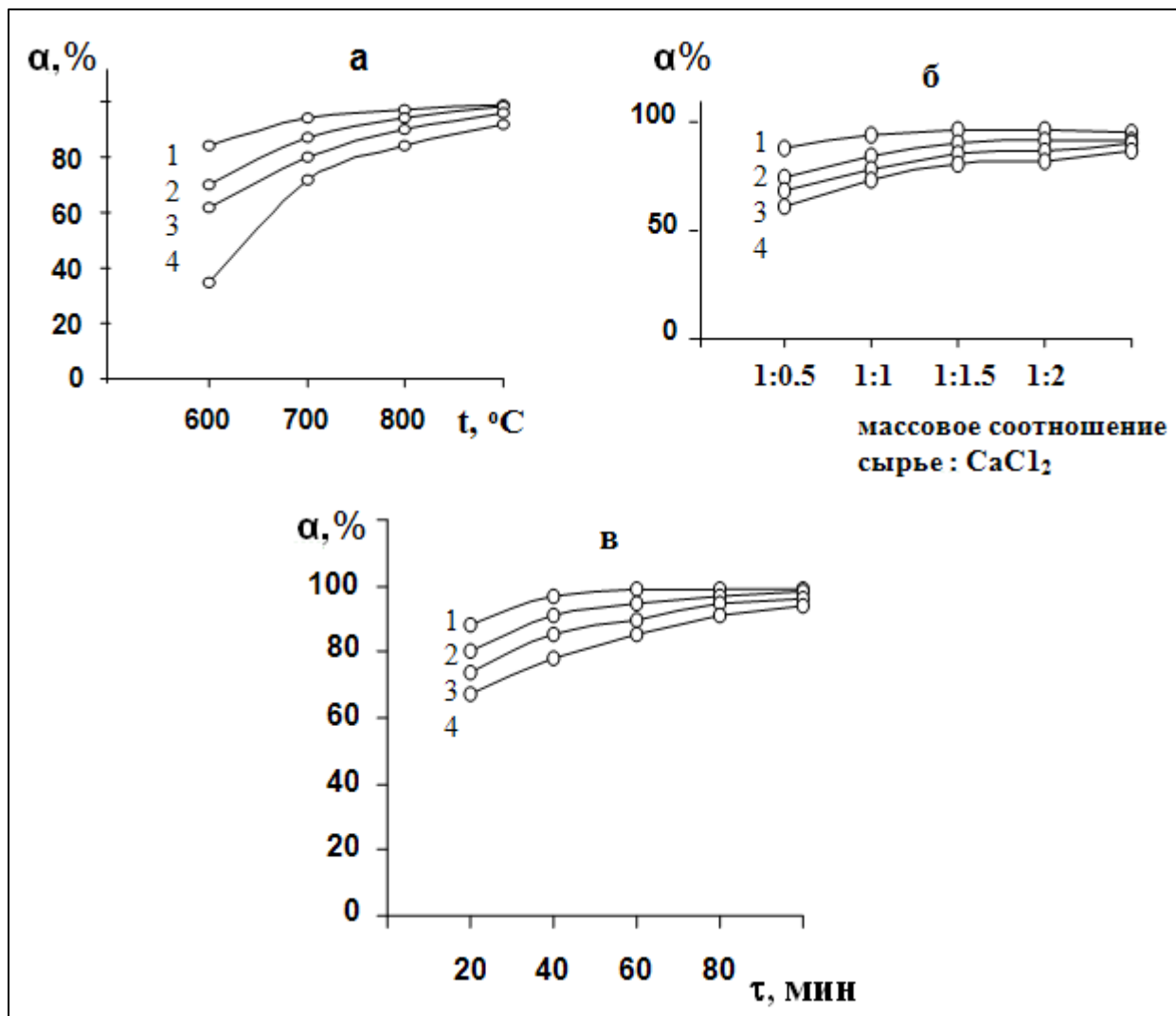
Как видно, из рисунка 4.8, наиболее оптимальными условиями спекания борной руды с  $\text{CaCl}_2$  являются: температура - 800-850°C; продолжительность – 90 мин; пропорция руды и  $\text{CaCl}_2$  составляла 1:2. Установлено, что при данных условиях протекания процесса разложения в раствор переходит 92,2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 89.6%  $\text{B}_2\text{O}_3$  и 96,9%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



**Рисунок 4.8** - Зависимости степени извлечения оксидов из состава концентрата борсодержащей руды от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) массового соотношения руды к  $\text{CaCl}_2$ .

1 -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 2 -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3 -  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Изучено влияние различных физико-химических факторов на спекание нефелиновых сиенитов с активатором  $\text{CaCl}_2$ , а также на водную и соляно-кислотную обработку полученного спёка, результаты исследования приведены на рисунке 4.9.



**Рисунок 4.9** - Зависимость степени извлечения полезных компонентов из нефелинового сырья от: температуры спекания (а), соотношения сырья :  $\text{CaCl}_2$  (б) и продолжительности процесса (в). 1 -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 2 -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3 -  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 4 -  $\text{K}_2\text{O}$ .

Отмечается, что на разложение нефелиновых сиенитов при спекании с хлоридом кальция большое влияние оказывает массовое соотношение  $\text{CaCl}_2$  к сырью (рисунок 4.9б). Из рисунка 4.9б видно, что степень извлечения из нефелиновых

сиенитов значительно увеличивается, достигая 80% при температуре 850°C и соотношении  $\text{CaCl}_2$  : сырьё =1:1. Данный процесс является более рациональным, чем широко известный метод спекания алюминиевого сырья с известняком  $\text{CaCO}_3$ , когда такой же процент извлечения возможен только при температуре 1100°C и массовом соотношении  $\text{CaO}$  :  $\text{SiO}_2$ =2:1. Также при использовании нашего способа возможно увеличить степень извлечения оксидов железа, алюминия, натрия и калия до 95% и выше, если изменить массовое соотношение  $\text{CaCl}_2$  : сырьё до 2:1.

Дальнейшее увеличение соотношения  $\text{CaCl}_2$  : сырьё свыше 2:1 не показало большего извлечения полезных компонентов из сырья, напротив, происходит увеличение массы затрачиваемых веществ, соответственно, увеличиваются теплозатраты процесса.

На рисунке 4.9в представлены результаты исследования влияния продолжительности процесса на спекание где постоянными величинами оставались: температура спекания, составлявшая 900°C и соотношение  $\text{CaCl}_2$  : сырьё = 2:1. Отмечается, что уже через 20 мин от начала процесса извлечение компонентов из состава сырья составляет более 70%. При спекании сырья в течение 90 мин происходит максимальное извлечение из сырья ценных компонентов, степени извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ , соответственно, достигают (в %): 98.7; 100.0; 95.9; 97.8.

Таким образом, найдены рациональные условия процесса спекания нефелиновых сиенитов с  $\text{CaCl}_2$ : спекание при температуре 950°C в течение одного часа, массовое соотношение нефелинового сиенита и хлорида кальция равно 1:2.

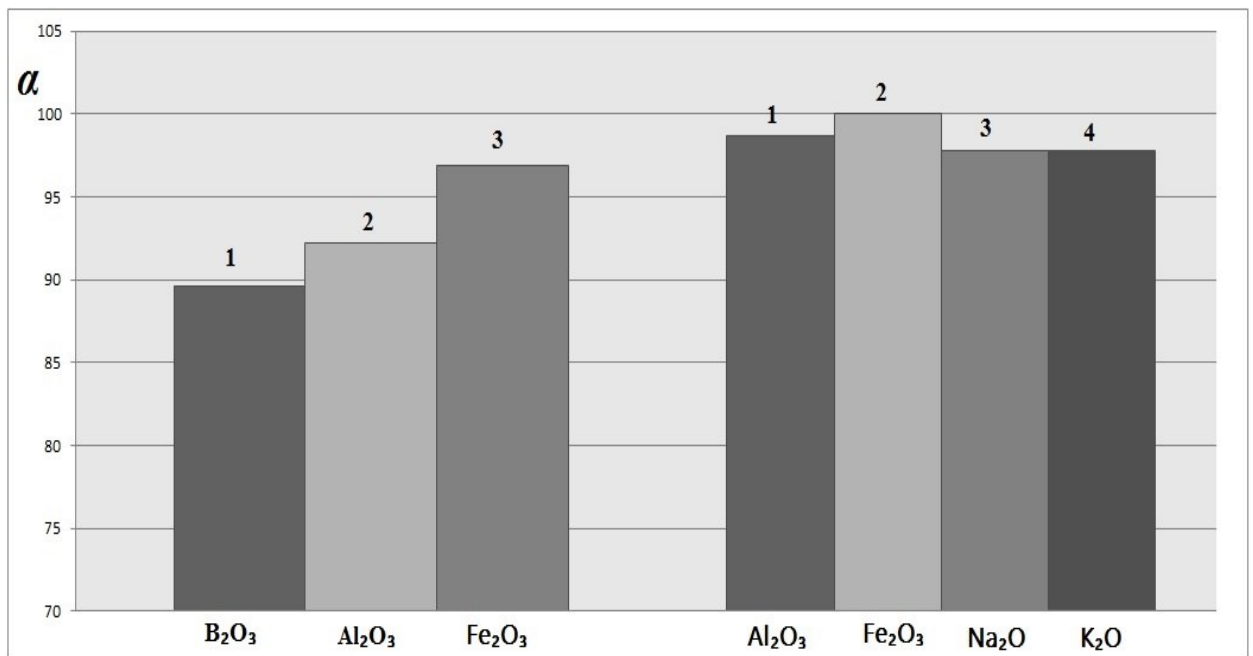
Особенности спекания бор- и алюмосодержащих руд с  $\text{CaCl}_2$  состоят в следующем: для боросодержащих руд наблюдается постепенное увеличение степени извлечения в зависимости от температуры, продолжительности процесса и соотношения реагентов (рисунок 4.8). Для нефелиновых сиенитов извлечение полезных компонентов мало зависит от данных параметров (рисунок 4.9). Эти особенности, по-видимому, объясняются минеральным составом указанных руд. Борная

руда в основном состоит из данбурита, датолита, гидроборацита, аксинита. Эти минералы разлагаются при более низкой температуре (300°C) при спекании с хлоридом кальция.

Нефелиновые сиениты представлены минералами, которые способны к разложению при повышенных температурах. Например, в составе нефелиновых сиенитов присутствует железосодержащий минерал биотит, при спекании переходящий в форму минерала гематита, который разлагается при температуре 700-900°C. Это касается и других минералов, особенно микроклина, ортоклаза и нефелина.

Для нефелиновых сиенитов наряду с выделением  $Al_2O_3$  важное значение имеют и другие продукты –  $K_2O$  и  $Fe_2O_3$ , которые широко используются в сельском хозяйстве.

На рисунке 4.10 представлена сравнительная оценка извлечения полезных компонентов из бор- и алюмосодержащих руд.



**Рисунок 4.10** - Сравнительная оценка извлечения полезных компонентов из бор- и алюмосодержащих руд.

Из рисунка 4.10 видно, что при оптимальных параметрах из бор- и алюмосодержащих руд выделяется до 90% полезных компонентов. Исключение составляет  $B_2O_3$  (89.6%).

Таким образом, метод спекания для борного сырья и нефелиновых сиенитов является наиболее рациональным методом, так как использует наиболее доступный реагент  $CaCl_2$  с высоким выходом полезных продуктов.

#### **4.5. Физико-химические основы получения коагулянтов для очистки вод из алюмосиликатных руд Таджикистана**

В настоящем подразделе представлены результаты получения смешанных коагулянтов из нефелиновых сиенитов и каолиновых глин и изучение их коагулирующих свойств.

При очистке воды хорошие результаты показало использование смешанных коагулянтов, которые представляют собой комплекс солей железа и алюминия [91]. При их использовании область оптимальных значений pH значительно расширяется, поскольку в процессе гидролиза происходит образование ряда продуктов, имеющих четко проявляющиеся коагулирующие свойства [96].

При использовании смешанного коагулянта при очистке воды даже при низких температурах не происходит выпадения в осадок оксида железа, потому что хлопья образуются и выпадают в осадок до прохождения воды через фильтры. Также отмечается более равномерное осаждение хлопьев, чем при использовании коагулянтов порознь, а в отстойниках отмечается лучшее осветление воды, что способствует снижению нагрузки на фильтрационные установки. Если для обработки воды сульфатом алюминия или сульфатом железа требуется поддержание температур, соответственно, 80 и 50°C, то при обработке смешанным коагулянтом достаточной является температура 20°C, что подтверждает лучшие качества смешанного коагулянта [97, 107].

Среди разработанных кислотных методов по переработке высококремнистого алюминиевого сырья наиболее перспективным принято считать соляно-кислотные способы. Соляная кислота наиболее дешёвая и менее агрессивна.

Для получения смешанных коагулянтов нами были выбраны образцы руд - нефелиновые сиениты месторождения Турпи и каолиновые глины месторождения Миёнаду. Химический и минералогический составы этих руд представлены в работе [70]. Для нефелиновых сиенитов содержание основных компонентов (в %):  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 22.4,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 6.4,  $\text{Na}_2\text{O}$  – 6.5,  $\text{K}_2\text{O}$  – 6.6,  $\text{CaO}$  – 2.5,  $\text{SiO}_2$  – 53.0.

При исследовании нефелиновых сиенитов кислотное разложение проводили в термостатированном реакторе, снабжённом обратным холодильником, а также при перемешивании компонентов. Необходимо отметить, что при исследовании механизмов процесса разложения нефелинового сырья с извлечением в раствор основных оксидов учитывались такие внешние факторы, как температурный режим, концентрация и дозировка  $\text{HCl}$ , продолжительность процесса, а также размер частиц измельчённого нефелинового сырья.

Содержание компонентов в растворе определяли по общепринятым методикам. Нерастворимый осадок отделяли от маточного раствора, сушили и анализировали.

При изучении разложения нефелиновых сиенитов определено, процесс их разложения начинается при комнатной температуре, то есть при  $20^\circ\text{C}$ . Нефелиновые сиениты разлагали в течение двух часов 20% соляной кислотой, взятой в стехиометрическом количестве. Извлечение компонентов из состава сырья в раствор с увеличением температуры увеличивается, составляя при температуре  $98^\circ\text{C}$  (в %):  $\text{K}_2\text{O}$  – 40.0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 51.0;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 99.0.

Кислотное разложение каолиновых руд также проводили по методикам, описанным в [3, 5].

Вскрываемость сырья изучали в широком интервале изменения параметров, таких, как температура, продолжительность процесса разложения, концентрация

и дозировка кислоты. Химический состав каолиновых глин представлен в работе [70].

Для необожжённых каолиновых глин месторождения Миёнаду степени извлечения при обработке 20% соляной кислотой в течение двух часов следующие: для  $Al_2O_3$  - 10-14%, для  $Fe_2O_3$  - от 69.3 до 85.4%. Для предварительно обожжённых каолиновых глин при температуре 600°C отмечается, что при концентрации HCl, равной 20%, в течение 60 минут в раствор переходит 60.8%  $Al_2O_3$  и 84.5%  $Fe_2O_3$ .

В результате исследований был получен смешанный алюможелезный коагулянт в виде раствора жёлто-бурого цвета, активными компонентами которого являются в основном соединения, содержащие железо, алюминий и кремний. Полученный коагулянт проявляет свои коагулирующие свойства при высоких значениях мутности воды, кроме того, его можно применять для очистки воды для пищевого использования, так как при его применении в питьевой воде не отмечается присутствия остатков химических соединений, оказывающих на здоровье людей вредного влияния.

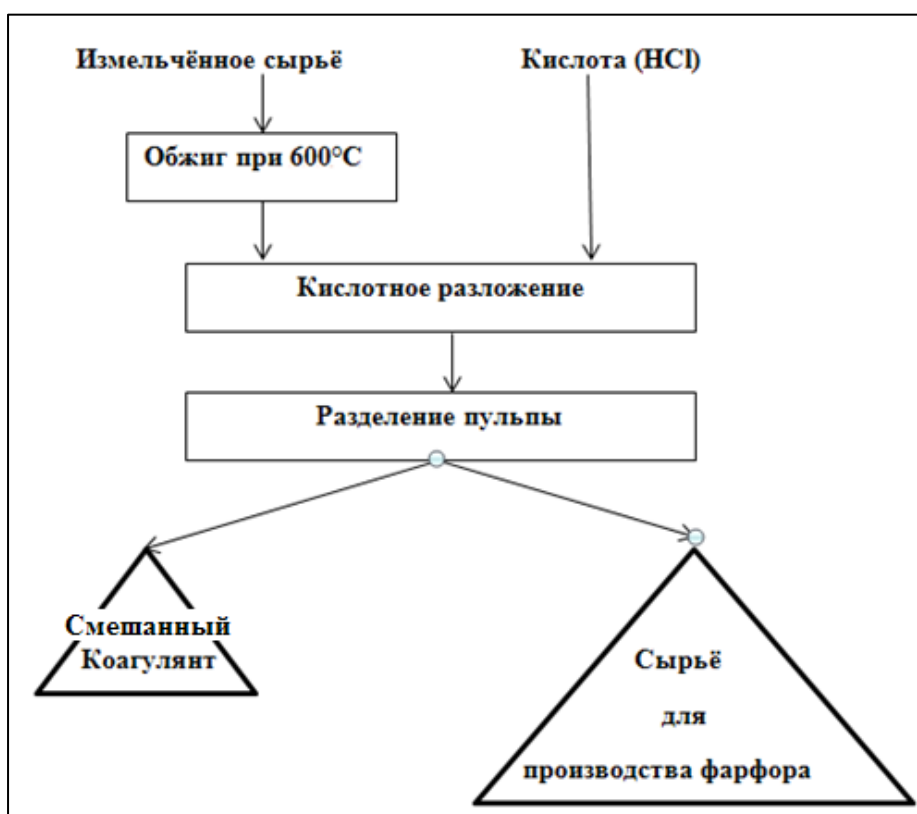
Отмечается, что в процессе коагулирования с использованием алюможелезосодержащего коагулянта рН воды возможно меньше на 20% по сравнению с коагулянта сернокислого алюминия. Смешанный коагулянт проявляет хорошую коагулирующую способность при рН, равных 7.0-11.0, максимальная коагуляция отмечается при рН исходных вод, равном 7.8-10.0, в процессе коагулирования а этом случае отмечается образование прочных хлопьев, обладающих высокой адсорбцией, они способны быстро оседать с образованием плотного осадка.

Полученный смешанный коагулянт рекомендован для исходных вод с повышенной мутностью. Так, например, при мутности воды 3367 мг/л достаточной является доза коагулянта 40 мг/л (по оксидам алюминия и железа), при которой эффект очистки воды достигает 97.5%. Он также хорошо коагулирует тяжёлые металлы, снижает содержание в воде ионов, кроме того, очищенная этим коагу-

лянтном вода с точки зрения гигиены является более качественной, так как в процессе коагулирования образуются ионы  $\text{Cl}^-$ , а при использовании сульфата железа – ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ . Упрочению хлопьев способствует содержание в воде гидрокарбонатов и хлоридов, а сульфаты, наоборот, снижают прочность хлопьев.

На рисунках 4.11 и 4.12 представлены принципиальные технологические схемы по получению смешанных коагулянтов из каолиновых глин и нефелиновых сиенитов месторождения Турпи. Как видно из технологических схем, они довольно не сложны и состоят из 5-6 процессов, так как не требуется процесса разделения хлоридов железа и алюминия.

Результатом исследований является разработка солянокислотных способов переработки нефелиновых сиенитов и каолиновых глин с получением таких ценных продуктов, как коагулянты и высококачественное сырьё для производства фарфоровых изделий.

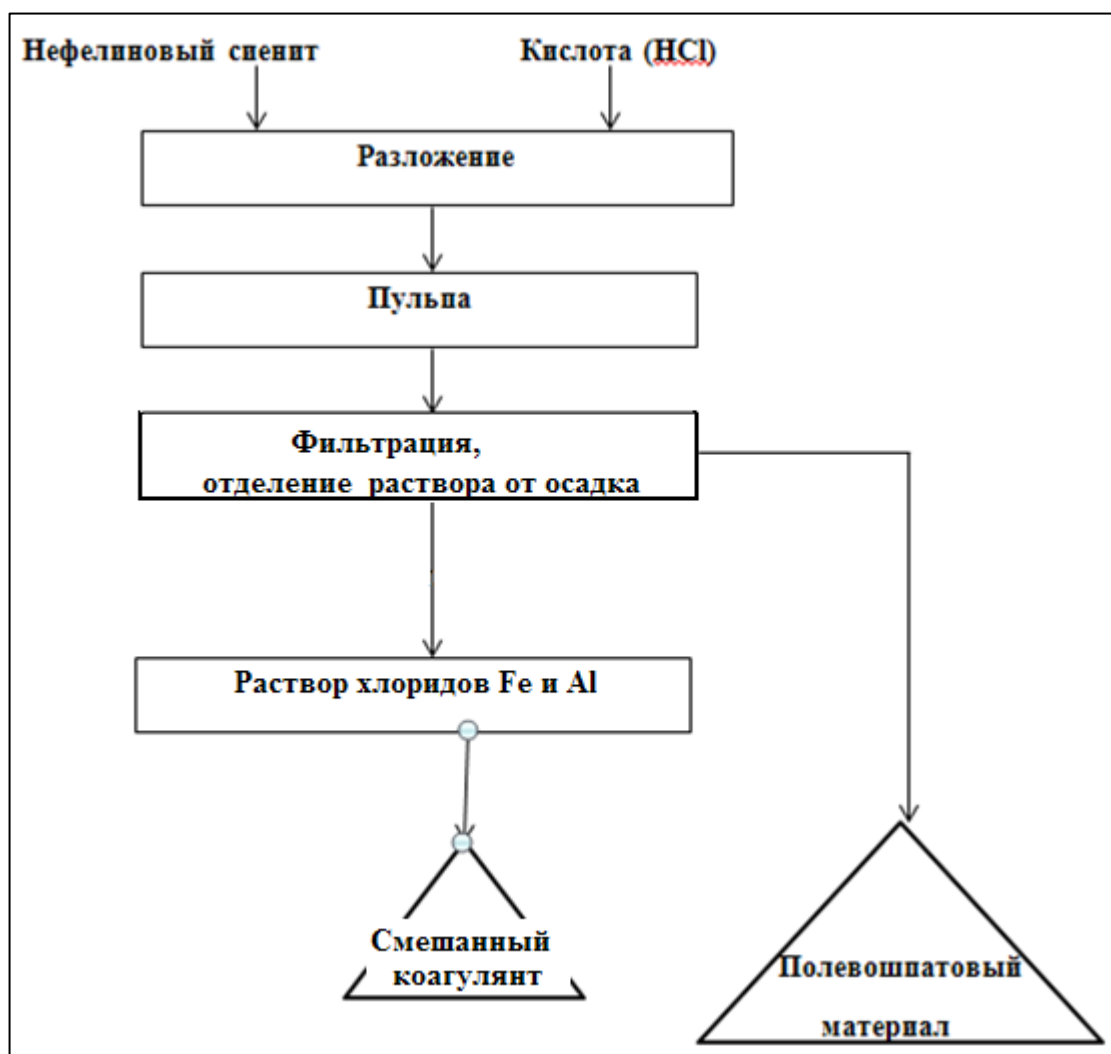


**Рисунок 4.11** - Принципиальная технологическая схема получения смешанного коагулянта из каолиновых глин.



Полученный по вышепредложенной методике коагулянт, представляющий собой смесь хлоридов железа и алюминия, прошёл испытания на коагулирующую способность в РО «Таджикводоканал». Таким образом, данный коагулянт относится к смешанным алюможелезосодержащим коагулянтам.

По внешнему виду алюможелезосодержащий коагулянт (АЖК) представляет собой раствор жёлто-оранжево-бурого цвета, кроме того, в его составе, кроме железа и алюминия, в качестве коагулирующего агента также присутствует активная форма кремнезёма.



**Рисунок 4.12** - Принципиальная технологическая схема получения смешанного коагулянта из нефелиновых сиенитов месторождения Турпи.

Для алюможелезосодержащего коагулянта были изучены такие физико-химические свойства, как:

1. pH – 3-4;
2. плотность, 1.05-1.15 г/см<sup>3</sup>;
3. вязкость – 0.4-1.2 спз;
4. содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 60-130 г/л;
5. содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 45-80 г/л;
6. содержание SiO<sub>2</sub> - 16-35 г/л;
7. содержание CaCl<sub>2</sub> - 0.66-1.02 г/л;
8. содержание NaCl - 0.02-0.09 г/л;
9. содержание KCl - 0.01-0.04 г/л.

Коагулянт АЖК рекомендовано использовать следующим образом. Он добавляется в воду в виде концентрированного раствора или при разбавлении до 10 раз. Эффект осветления обрабатываемой воды при этом не изменяется.

Испытания АЖК были проведены для очистки сточных вод ПО «Таджик-текстиль», Турсунзадевского фарфорового завода, Такобского плавиково-шпатового комбината и АО «Кухандиз». Испытания показали высокую эффективность АЖК, что позволит заменить импортируемые из-за рубежа коагулянты.

Отмечается такое положительное качество АЖК, как длительность хранения, при хранении он не теряет коагулирующую способность в течение длительного времени. Как показали испытания, эффект от использования свежеприготовленного коагулянта и хранившегося в течение 6 месяцев, не отличается. Также показано, что для осветления воды с взвешенными веществами 1600 мг/л достаточно 0.8 мл АЖК на 1 л загрязнённой воды.

Таким образом, получение смешанных коагулянтов из местных сырьевых ресурсов представляется перспективным и вполне может быть внедрено при наличии соляной кислоты в республике.

#### 4.6. Влияние температурного режима на степень извлечения глинозёма из алюмосиликатных руд Таджикистана

В Государственном научном учреждении Институт химии им.В.И.Никитина НАН Таджикистана разработан ряд принципиальных технологических схем переработки алюмосодержащих руд кислотными и хлорными методами [7, 9, 70].

Найдены оптимальные параметры для получения глинозёма из алюмосиликатных руд Таджикистана – аргиллитов месторождения Зидды, аргиллитов Чашма-Санга, каолиновых глин Чашма-Санга.

В настоящем подразделе рассматривается разложение алюмосиликатного сырья минеральными кислотами ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) в зависимости от температуры с выделением глинозёма [106, 109].

Для исследования были выбраны образцы исходного алюмосиликатного сырья с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (мас%): 19.75 – для аргиллитов месторождения Зидды; 31.6 – для аргиллитов Чашма-Санга; 24.8 – для каолиновых глин Чашма-Санга; 20.4 - для зелёной глины Чашма-Санга.

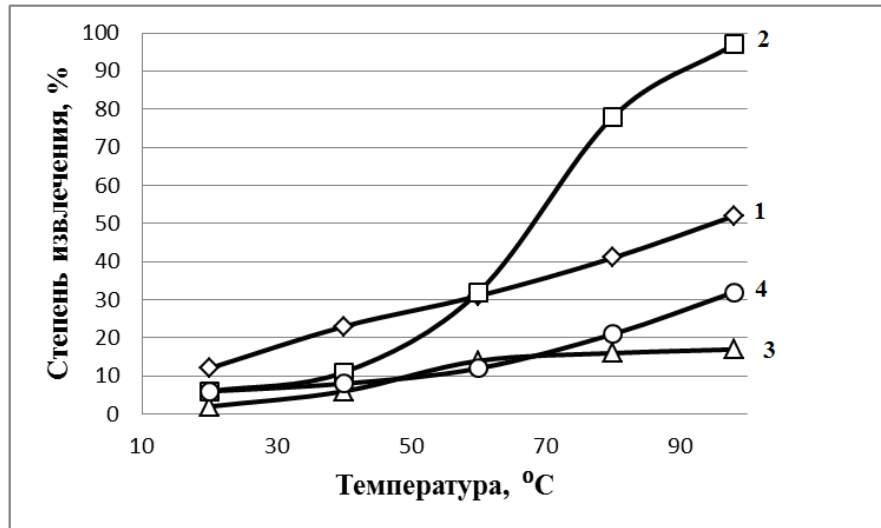
Предварительно были изучены характеристики алюмосиликатных руд Таджикистана. Было установлено, что основными рудообразующими минералами для аргиллитов и каолиновых глин являются: каолинит, гематит, кварц, иллит, монтмориллонит и др.

Результаты разложения алюмосиликатных руд минеральными кислотами в зависимости от температуры показаны на рисунках 4.13-4.15.

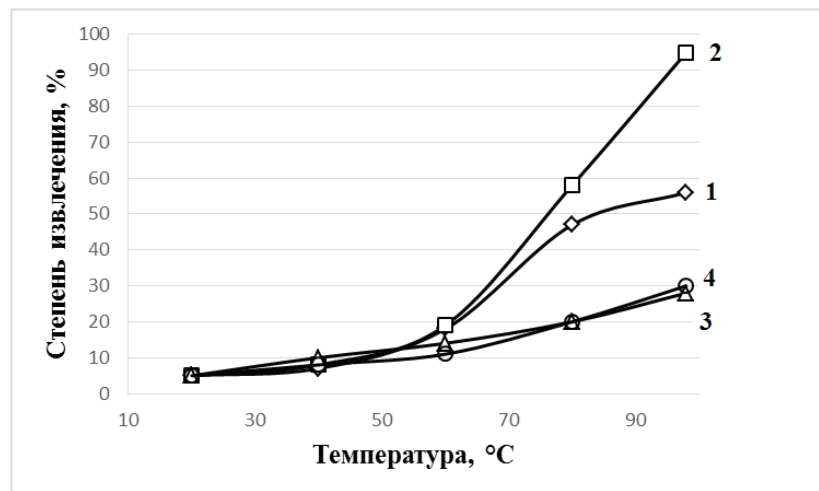
Как видно из представленных рисунков, наиболее лучшие результаты получены при разложении аргиллитов месторождения Чашма-Санга, особенно в случае использования азотной кислоты.

Применение азотной кислоты выгодно тем, что другие полезные компоненты также получают в виде нитратных соединений –  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{KNO}_3$  и др. Эти соединения имеют широкий спектр применения наряду с глиноземом.

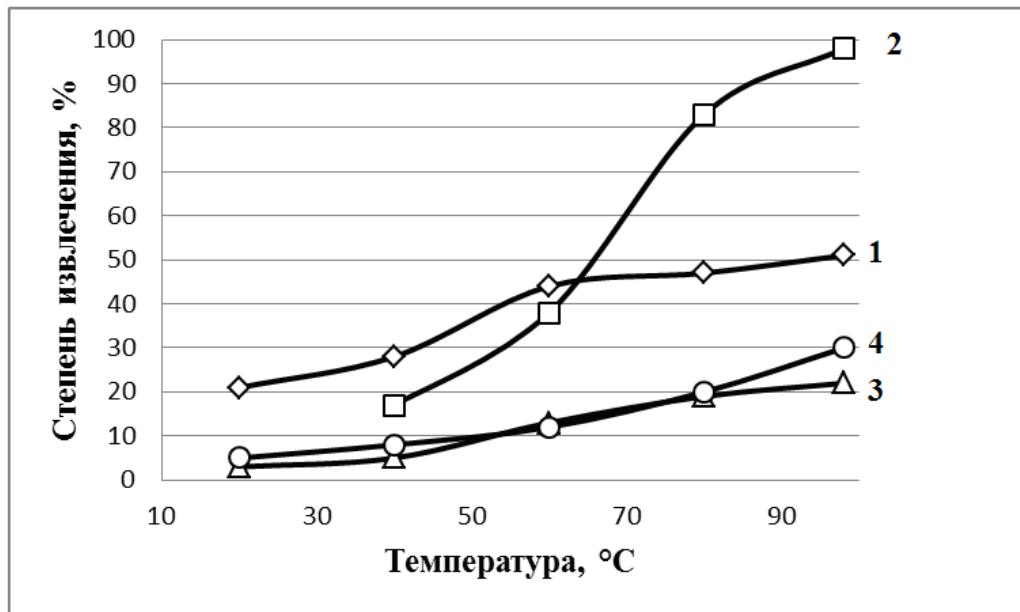
Таким образом, физико-химическими методами установлены химический и минералогический составы алюмосиликатных руд Таджикистана. Определены оптимальные условия разложения алюмосиликатных руд минеральными кислотами с различным содержанием  $Al_2O_3$  в зависимости от температуры.



**Рисунок 4.13** - Извлечение глинозёма при азотнокислом разложении в зависимости от температуры. 1 - аргиллиты месторождения Зидды, 2 - аргиллиты месторождения Чашма-Санг, 3 - каолиновая глина месторождения Чашма-Санг, 4 - зелёная глина месторождения Чашма-Санг.



**Рисунок 4.14** - Извлечение глинозёма при сернокислом разложении в зависимости от температуры. 1 - аргиллиты месторождения Зидды, 2 - аргиллиты месторождения Чашма-Санг, 3 - каолиновая глина месторождения Чашма-Санг, 4 - зелёная глина месторождения Чашма-Санг.



**Рисунок 4.15** - Извлечение глинозёма при солянокислом разложении в зависимости от температуры. 1 - аргиллиты месторождения Зидды, 2 - аргиллиты месторождения Чашма-Санг, 3 - каолиновая глина месторождения Чашма-Санг, 4 - зелёная глина месторождения Чашма-Санг.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Бор и алюминий являются самыми популярными и стержневыми элементами для многих отраслей промышленности.

Борные и алюминиевые месторождения Таджикистана являются особенными, и их переработка требует специфического подхода.

Ак-Архарское месторождение бора на Памире является труднодоступным, но, учитывая потребности бора в различных отраслях промышленности, при комплексной переработке сырья, указанное месторождение является перспективным.

Бор и его соединения по своим свойствам являются уникальными веществами. Элементарный бор обладает свойством, которое позволяет считать его промежуточным элементом между металлами и неметаллами. Бор является прекрасным полупроводником. При сравнении бора с кремнием, они значительно похожи, и соединения кремния и бора образуют однотипные полимерные сетки.

При комплексной переработке борной руды важнейшим продуктом является борная кислота, которая используется в следующих отраслях народного хозяйства (рисунок 5.1).

Проведённые исследования по переработке боросиликатных руд кислотным и спекательным методами позволяют оценить эффективность спекательного метода, как эффективного способа переработки.

Нами найдены оптимальные условия выделения полезных компонентов из борного сырья при спекании с различными реагентами: NaOH, CaCl<sub>2</sub>, NaCl.

В настоящей работе наряду с переработкой борной руды изучены способы переработки алюмосиликатных руд. Ранее ряд авторов [7-9, 11, 14, 22] изучал переработку алюмосиликатных руд: нефелиновых сиенитов, сиаллитов, цеолитов, бентонитовых глин и др. хлорными и кислотными методами.

Нами изучено разложение аргиллитов месторождения Чашма-Санг минеральными кислотами и дана оценка процесса разложения аргиллитов кислотами

(соляной, серной, азотной и фосфорной) и предложены принципиальные технологические схемы по переработке руд.



**Рисунок 5.1** – Использование борной кислоты в различных отраслях народного хозяйства.

При разложении аргиллитов азотной кислотой оптимальными условиями являются: обжиг при температуре 550°C, температура кислотного разложения 98°C в течение 1 часа, концентрация азотной кислоты 45%. При данных параметрах степень извлечения продуктов составляет:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 97,2%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 66,8%.

Для солянокислотного разложения оптимальными параметрами являются: обжиг руды при температуре 600°C в течение 1 часа, температура разложения с соляной кислотой 98°C, концентрация  $\text{HCl}$  20%. При данных условиях степень извлечения оксида железа равна 63,0%, оксида алюминия - 92,3%.

Нами изучено также влияние различных физико-химических факторов на спекание нефелиновых сиенитов с  $\text{CaCl}_2$  и показана эффективность использования хлорида кальция при переработке нефелиновых сиенитов и борного сырья.

## ВЫВОДЫ

1. Дан анализ термодинамических характеристик процесса разложения бор- и алюмосиликатных руд Таджикистана окислными и спекательными способами.
2. Исследованы физико-химические свойства исходных бор- и алюмосиликатных руд Таджикистана дифференциально-термическим и рентгенофазовым анализами. Изучены особенности разложения бор- и алюмосодержащих минералов при термическом разложении.
3. Найдены оптимальные условия разложения борного сырья методом спекания с натрий- и кальцийсодержащими реагентами и изучены кинетические процессы спекания боросиликатного сырья и его концентрата с сульфатом натрия.
4. Кинетические параметры для процесса спекания исходной борной руды с сульфатом натрия показывают, что процесс протекает в диффузионной области с значением энергии активации 26,4 кДж/моль. Кинетические параметры для процесса спекания с концентратом борной руды с  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  показали, что процесс также протекает в диффузионной области со значением энергии активации 29,19 кДж/моль.
5. Найдены оптимальные условия кислотного разложения алюмосиликатных руд минеральными кислотами и разработана принципиальная технологическая схема переработки алюмосиликатных руд (аргиллитов) кислотным способом.
6. Изучены особенности разложения бор- и алюмосодержащих руд спеканием с хлоридом кальция и показаны преимущества  $\text{CaCl}_2$ , как эффективного реагента при спекании.
7. Найдены физико-химические основы получения смешанных коагулянтов для очистки вод из алюмосиликатных руд и показана высокая эффективность коагулянта на основе  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{FeCl}_3$ .



**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ**

- |                         |   |
|-------------------------|---|
| 1. ПДК                  | Предельно-допустимая концентрация             |
| 2. ВОЗ                  | Всемирная организация здравоохранения         |
| 3. СТО                  | Свалка твёрдых отходов                        |
| 4. ТАлКо                | Таджикская алюминиевая компания               |
| 5. ГУП                  | Государственное унитарное предприятие         |
| 6. РФА                  | Рентгенофазовый анализ                        |
| 7. ДТА                  | Дифференциально-термический анализ            |
| 8. ИКС                  | Инфракрасная спектроскопия                    |
| 9. ПФМ                  | Пламенная фотометрия                          |
| 10. ГИПХ                | Государственный институт прикладной химии     |
| 11. ВАТЗ                | Вахшский азототуковый завод                   |
| 12. ЩЗМ                 | Щёлочноземельные металлы                      |
| 13. П.п.п.              | Потери при прокаливании                       |
| 14. ХГУ                 | Худжандский государственный университет       |
| 15. ТХП                 | Таджикхимпром Яванского района                |
| 16. РО                  | Таджикводоканал                               |
| 17. АЖК                 | Алюможелезосодержащий коагулянт               |
| 18. ПО «Таджиктекстиль» | Производственное объединение «Таджиктекстиль» |
| 19. АО «Кухондиз»       | Акционерное общество «Кухондиз»               |
| 20. ТПШК                | Такобский плавикошпатовый комбинат            |

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Гибс, Д.В. Термодинамические работы / Д.В. Гиббс / Пер. с англ. – М.-Л., 1950.
2. Карапетьянц, Х.М. Химическая термодинамика. – 2-е изд. / К.М. Карапетьянц. – М.-Л., 1953.
3. Киреев, В.А. Курс физической химии. – 2-е изд. / В.А. Киреев. – М.-Л., 1956.
4. Карапетьянц, М.Х. Таблица некоторых термодинамических свойств различных веществ / М.Х. Карапетьянц, М.Л. Карапетьянц. – М., 1961.
5. Позин, М.Е. Технология Минеральных солей. – Ч.1 / М.Е. Позин. – Л.: Химия, 1970. – 791 с.
6. Плышевский, Ю.С. Труды УНИХИМ. – Вып.8 / Ю.С. Плышевский. – М., 1959.
7. Мирсаидов, У.М. Комплексная переработка бор- и алюмосиликатных руд Таджикистана / У.М. Мирсаидов, Э.Д. Маматов. – Душанбе: Дониш, 2013. – 115 с.
8. Мирсаидов, У.М. Кислотное разложение боросиликатных руд / У.М. Мирсаидов, А.С. Курбонов, Э.Д. Маматов. – Душанбе: Дониш, 2015. – 97 с.
9. Мирсаидов, У.М. Особенности процесса хлорного разложения бор- и алюмосиликатных руд / У.М. Мирсаидов, Э.Д. Маматов, Х.С. Сафиев. – Душанбе: Дониш, 2013. – 75 с.
10. Ткачев, К.В. Технология неорганических соединений бора / К.В. Ткачев, Ю.С. Плышевский. – Л.: Химия, 1983. – 208 с.
11. Грейвер, Н.С. Основы металлургии. Легкие металлы / Н.С. Грейвер, А.И. Беляев. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по чёрной и цветной металлургии. – 1963. – Т.3. – 519 с.
12. Якубов, З.Т. Физико-химические основы уксуснокислотного разложения боросиликатных руд: автореф. дис. ... канд. хим. наук / З.Т. Якубов. – Душанбе, 2018. – 23 с.

13. 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»: Материалы конференции. - Курган-Тюбе, КТГУ, 2010. - С.271-273.
14. 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.
15. 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»: Материалы конференции. - Душанбе, ТТУ, 2010. - С.211-213.
16. 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.42-43.
17. Курбонов, А.С. Азотнокислотное разложение данбуритов месторождения Ак-Архар Таджикистана: автореф. дис. ... канд. хим. наук / А.С. Курбонов. – Душанбе, 2011. – 24 с.
18. Ашуров, Н.А. Кислотное разложение данбуритов месторождения Ак-Архар (Таджикистан): автореф. дис. ... канд. техн. наук / Н.А. Ашуров. – Душанбе, 2009. – 23 с.
19. Усмонова, У.Х. Физико-химические основы разложения боросиликатных руд соляной и серной кислотами: автореф. дис. ... канд. хим. наук / У.Х. Усмонова. – Душанбе, 2015. – 24 с.
20. 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.

21. 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.
22. 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.
23. 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.
24. 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», посвящённая 80-летию ХГУ имени академика Б.Гафурова и 80-летию факультета биологии и химии: Материалы конференции. - Худжанд, 2012. -С.231-233.
25. 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»: Материалы семинара. - Душанбе, 2012. -С.76-78.
26. 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»: Материалы конференции. -2006. - С.79-81.
27. 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.

28. Солянокислотное разложение предварительно обожжённого 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.
29. 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.
30. 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.
31. Ашуров, Н.А. Сернокислотное разложение предварительно обожжённого данбурита месторождения Ак-Архар / Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов // Международная конференция «Наука и современное образование: проблемы и перспективы», посвящённая 60-летию ТГНУ: Материалы конференции. – 2008. -С.131-132.
32. Ашуров, Н.А. Кинетика солянокислотного разложения данбурита месторождения Ак-Архар (Таджикистан) / Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов, П. Ятимов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2009. –Т.52. -№3. - С.43-47.
33. Ткачёв, К.В. Труды УНИХИМ. –Вып.13 / К.В. Ткачёв, Ю.С. Плышевский, И.И. Чубарова.
34. Здановский, А.Б. Кинетика разложения некоторых боратов содой в растворе: В кн. «Технология соединений бора» / А.Б. Здановский, И.И. Стрежнева, К.В. Ткачёв. – Л.: Химия. – С.29-31.
35. Изучение физико-химических основ щелочной обработки данбуритов / Э.Д. Маматов, Д.Н. Худоёров, А.С. Курбонов, Н.А. Ашуров // Вестник Таджикского национального университета. -2012. -№1/2(88). -С.122-126.
36. 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.

37. 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.
38. 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.
39. 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.
40. Маматов, Э.Д. Разложения данбуритов щёлочью (NaOH) / Э.Д. Маматов, Д.Н. Худоёров, У.М. Мирсаидов // Семинары «2011 год - Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана»: Материалы семинаров. - Душанбе, 2011. -С.57-61.
41. 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 совершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ». -Ч.2, Душанбе, 2011. -С.140-142.
42. Худоёров, Д.Н. Щелочная переработка борсодержащих руд Таджикистана: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Д.Н. Худоёров. –Душанбе, 2016.
43. Термодинамические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. – М., 1978. – 521 с.
44. Назаров Ф.А. Спекательно-щелочная переработка боросиликатных руд Таджикистана: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Ф.А. Назаров. – Душанбе, 2018.
45. Спекательный способ переработки концентрата борсодержащей руды Таджикистана в присутствии едкого натрия / А.С. Курбонов, Ф.А. Назаров,

- Д.О. Давлатов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -2017. –Т.60. - №5-6. –С.242-246.
46. 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.
47. Кинетика процесса спекания обожжённого боросиликатного концентрата с NaOH / Ф.А. Назаров, А.С. Курбонов, З.Т. Якубов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2017. –Т.60. -№7-8. –С.329-332.
48. 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.
49. Термодинамический анализ процессов, протекающих при спекании боросиликатных руд со щёлочью / А.С. Курбонов, Ф.А.Назаров, Ш.Б. Назаров [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2017. –Т.60. в печати.
50. Кинетика процесса спекания обожжённой исходной боросиликатной руды в присутствии NaOH / Ф.А.Назаров, А.С. Курбонов, З.Т. Якубов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2018. В печати.
51. 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.
52. Хлорирование предварительно обожжённого концентрата данбурита и расчёт кинетических параметров / У.М. Мирсаидов, П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук. -2013. - №2(151). -С.79-84.
53. Хлорирование концентрата данбурита / У.М. Мирсаидов, П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук. -2014. - №1(154). -С.84-87.

54. 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.
55. 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.
56. 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»: Материалы конференции. - Душанбе, 2010. -С.129-132.
57. 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.
58. 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.
59. Маматов, Э.Д. Низкотемпературное хлорирование данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана / Э.Д. Маматов, П.М. Ятимов / V Международная научно-практическая конференция «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ». – Душанбе, 2011. –С.299-301.



60. Ятимов, П.М. Перспективы переработки данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана хлорным методом / П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов // Материалы республиканской научно-практической конференции, 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.
61. Особенности хлорирования борсодержащего сырья Таджикистана / Э.Д. Маматов, П.М. Ятимов, Н.А. Ашуров, А. Тагоев // Международная научно-практическая конференция «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»: Сборник научных статей. -Санкт-Петербург, 2014. -С.80-88.
62. 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», посвящённая 55-летию кафедры ядерной физики и 75-летию со дня рождения профессорско-преподавательского состава С. Шухиева, О. Аббосова, Я. Шукурова, С. Кодирова и Х. Назриева. – Душанбе, 2014. –С.135-138.
63. Ятимов, П.М. Хлорное разложение боросиликатных руд Таджикистана: автореф. дис. ... канд. хим. наук / П.М. Ятимов. – Душанбе, 2015.
64. Якубов, З.Т. Физико-химические основы уксуснокислотного разложения боросиликатных руд: автореф. дис. ... канд. хим. наук / З.Т. Якубов. – Душанбе, 2018. – 23 с.
65. Кинетика уксуснокислотного разложения обожжённого данбуритового концентрата / А.С. Курбонов, А.М. Баротов, З.Т. Якубов, Ф.А. Назаров, У.М.

- Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. -2014. -№4(157). -С. 829-833.
66. Извлечение борного ангидрида из боросиликатных руд / У.М. Мирсаидов, А.С. Курбонов, Ж.А. Мисратов, З.Т. Якубов // Известия АН Республики Таджикистан. – 2015. -№2(159). -С.21-24.
67. Сравнительная оценка процесса разложения обожжённого боросиликатного концентрата уксусной кислотой и щёлочью / А.С. Курбонов, Д.Н. Худоёров, З.Т. Якубов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. – 2015. -№2(159). -С.29-32.
68. Сравнительная оценка хлорного и уксуснокислотного разложения данбуритового концентрата / А.С. Курбонов, П.М. Ятимов, З.Т. Якубов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. – 2016. -№2(163). -С.76-80.
69. Уксуснокислотное разложение боросиликатного концентрата / А.С. Курбонов, З.Т. Якубов, Д.Дж. Джураев, У.М. Мирсаидов // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан». – Душанбе, 2016. -С.128-130.
70. 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.
71. Мирсаидов, У.М. Комплексная переработка низкокачественного алюмосодержащего сырья: Монография / У.М. Мирсаидов, Х.С. Сафиев. – Душанбе, 1998.
72. Сафиев, Х.С. Физико-химические основы комплексной переработки низкокачественного алюминийсодержащего сырья: автореф. дис. ... д-ра хим. наук / Х.С. Сафиев. – Душанбе, 1997.
73. Мирзоев, Б. Термодинамический анализ процесса хлорирования минералов, входящих в состав нефелиновых сиенитов месторождения Турпи / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, Б.С. Азизов // Известия АН ТаджССР. – 1992. -№1. –С.64-66.

74. Азотнокислотное разложение аргиллитов месторождения Зидды Таджикистан / Д.Х. Мирзоев, М.М. Худойкулов, А.М. Каюмов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2012. -Т.55. -№2. -С.141-144.
75. Кинетика солянокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг / Д.Х. Мирзоев, А.М. Каюмов, М.Х. Мирзоев [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -2012. -Т.55. -№4. -С.317-321.
76. Азотнокислотное разложение аргиллитов месторождения Чашма-Санг Таджикистана / А.М. Каюмов, Д.Х. Мирзоев, У.А. Турсунов, А.М. Баротов // Известия АН Республики Таджикистан. -2015. -№2(159). -С.17-20.
77. Каюмов, А.М. Кинетика азотнокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг / А.М. Каюмов, Д.Х. Мирзоев, А.М. Баротов // Известия АН Республики Таджикистан. -2015. -№2(159). -С.47-51.
78. Влияние продолжительности процесса и концентрации минеральных кислот на степень извлечения глинозема из алюмосиликатных руд / Д.Х. Мирзоев, А.М. Каюмов, С.М. Гафурзода, Ш.О. Аъзамов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2016. -Т.59. -№3-4. -С.146.
79. Азотнокислотное разложение аргиллитов месторождения Зидды Таджикистана / Д.Х. Мирзоев, А.М. Каюмов, Х.Э. Бобоев, У.М. Мирсаидов // IV Международная научно-практическая конференция «Перспективы развития науки и образования». –Душанбе, 2010. -С.28.
80. Солянокислотное разложение аргиллитов месторождения Чашма-Санг Республики Таджикистан / Д.Х. Мирзоев, М.М. Худойкулов, А.М. Каюмов, У.М. Мирсаидов // Материалы семинаров «2011 год - Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистан». –Душанбе, 2011. -С.46-48.
81. Мирзоев, Д.Х. Кислотное разложение аргиллитов и каолиновых глин месторождения Зидды / Д.Х. Мирзоев. М.М. Худойкулов. А.М. Каюмов // Республиканская научно-практическая конференция «Роль молодёжи в решении мировых проблем и глобализации»: Сборник статей и тезисов. – Душанбе, 2014. -С.150.

82. Переработка аргиллитов месторождения Чашма-Санг соляной кислотой / Д.Х. Мирзоев, М.М. Худойкулов, М.Х. Мирзоев [и др.] // 5-я Международная научно-практическая конференция «Всемирная торговая организация развития науки, техники и образования». – Душанбе, 2014. – С.14-19.
83. Мирзоев, Д.Х. Сернокислотное разложение аргиллитов Зиддинского месторождения / Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2005. – Т. XLVIII. – №2. – С.81-85.
84. Патент №298 ТД (Таджикистан). Способ переработки глиноземсодержащего сырья / Ш.Б. Назаров, А.К. Запольский, У.М. Мирсаидов, Х. Сафиев, Д.Д. Рузиева, О.Х. Амиров. – Оpubл. в Б.И., 1998. – №12.
85. Разработка технологии переработки аргиллитов месторождения Чашма-Санг / Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев, М.С. Пулатов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2006. – Т.49. – №8. – С.741-745.
86. Мирзоев, Д.Х. Разработка технологии переработки аргиллитов Чашма-Сангского месторождения / Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев, У.М. Мирсаидов // Республиканская конференция Минпрома Республики Таджикистан «Прогрессивные технологии разработки месторождений и переработки полезных ископаемых, экологические аспекты развития горнорудной промышленности»: Тезисы докладов. – Душанбе, 2005. – С.23-24.
87. Разработка технологии переработки каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана азотной кислотной / Д.Х. Мирзоев, М.С. Пулатов, А.М. Каюмов, М.М. Худойкулов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2012. – Т.55. – №1. – С.35-38.
88. Мирзоев, Д.Х. Сернокислотное разложение аргиллитов и каолиновых глин месторождения Зидды и Чашма-Санг Таджикистана / Д.Х. Мирзоев, М.М. Худойкулов, А.М. Каюмов // 6-ая Международная научно-практическая конференция «Перспективы и развития науки и образования», посвящённая 20-летию 16 созыва Высшего совета Республики Таджикистан. – Душанбе, 2012. – С.374.

89. Кинетика сернокислотного разложения аргиллитов месторождения Зидды / Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев, М.С. Пулатов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2005. -Т.48. -№9-10. –С.95-99.
90. Кинетика сернокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг / Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев, М.С. Пулатов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2005. - Т.48. -№11-12. –С.60-63.
91. Разработка технологических основ получения коагулянтов из алюминийсодержащих руд / Х.Э. Бобоев, Д.Х. Мирзоев, Д.Д. Расулов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2005. -Т.48. -№9-10. –С.34-38.
92. Разработка технологии комплексного использования аргиллитов месторождения Чашма-Санг / Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев, М.Х. Мирзоев, У.М. Мирсаидов // Горный журнал. -2013. -№3. -С.82-84.
93. Мирзоев, Д.Х. Физико-химические основы сернокислотного разложения аргиллитов и каолиновых глин Таджикистана: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Д.Х. Мирзоев. – Душанбе, 2007. – 25 с.
94. Сафиев, Х.С. // Химическая технология / Х.С. Сафиев, А.С. Плыгунов, А.К. Запольский, А.К.. -1976. -№1. –С.5-7.
95. Крешков, А.П. Основы аналитической химии / А.П. Крешков. - М.: Химия, 1970. – 471 с.
96. Мирсаидов, У.М. Исследование коагулирующей способности смешанного алюможелезистого коагулянта, полученного из бентонитовых глин / У.М. Мирсаидов, Д.Р. Рузиев, К.Ф. Эмомов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. -№9-10. -С.48-51.
97. Мирсаидов, У.М. Применение активированных бентонитовых глин для умягчения воды / У.М. Мирсаидов, Д.Р. Рузиев, К.Ф. Эмомов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. -№9-10. -С.52-57.
98. Сафиев, Х. Хлорирование алюмосиликатных минералов нефелиновых сиенитов Турпи / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, К. Рахимов // Известия АН Республики Таджикистан. Серия физ.-мат., хим. и геол. наук. -1995. -№3. -С.69-71.

99. Сафиев, Х. Хлорирование алюмосиликатных минералов нефелиновых сиенитов Турпи / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, У. Мирсаидов // Научная конференция, посвящ. памяти акад. И.У. Нуманова: Тезисы докладов.– Душанбе, 1994. - С.31.
100. Расулов, Д.Д. Кислотное и хлорное разложение аргиллитов Таджикистана: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Д.Д. Расулов. – Душанбе, 2009. – 27 с.
101. 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.
102. 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.
103. Хлорирование аргиллитов месторождения Зидды / Д.Д. Расулов, Э.Д. Маматов, А.С. Курбанов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2008. -Т.51. -№11. -С.829-833.
104. Разложение аргиллитов месторождения Чашма-Санг Таджикистана минеральными кислотами / Д.Х. Мирзоев, А.М. Каюмов, Ж.А. Мисратов [и др.] // Материалы XII Нумановских чтений. –Душанбе, 2015. -С.74-76.
105. Оценка процесса разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг Таджикистана минеральными кислотами / Д.Х. Мирзоев, Ж.А. Мисратов, А.М. Каюмов [и др.] // Материалы XII Нумановских чтений. –Душанбе, 2015. - С.76-78.
106. Влияние температурного режима на степень извлечения глинозема из аргиллитов и каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана минеральными кислотами / Д.Х. Мирзоев, Ж.А. Мисратов, А.М. Каюмов [и др.] // Материалы XII Нумановских чтений. –Душанбе, 2015. -С.157-159.

107. Мирзоев, Д.Х. Получение коагулянтов из каолиновых глин месторождения Чашма-Санг / Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев, Д.Д. Расулов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. -№9-10. -С.39-42.
108. Мирзоев, Д.Х. Влияние температурного режима на степень извлечения глинозема из алюмосиликатных руд Таджикистана / Д.Х. Мирзоев, А.М. Каюмов, С.М. Гафорода, Ж.А. Мисратов, У.М. Мирсаидов // ДАН РТ. – 2015. – Т.58. -№12. –С.1124-1127.
109. Курбонов, А.С. Изучение особенностей разложения бор- и алюмосиликатных руд минеральными кислотами / А.С. Курбонов, Д.Х. Мирзоев, Ш.Б. Назаров, Ж.А. Мисратов, У.М. Мирсаидов // Изв. АН РТ. – 2017. -№1. –С.84-87.
110. Назаров, Ш.Б. Изучение особенности разложения бор- и алюмосиликатных руд спеканием с  $\text{CaCl}_2$  / Ш.Б. Назаров, А.М. Баротов, А.С. Курбонов, Ж.А. Мисратов, У.М. Мирсаидов // Изв. АН РТ. – 2017. -№2. –С.95-100.
111. Мирзоев, Д.Х. Разработка принципиальной технологической схемы переработки аргиллитов месторождения Зидды азотнокислотным методом / Д.Х. Мирзоев, А.М. Каюмов, Ж.А. Мисратов, У.М. Мирсаидов // Материалы XII Нумановских чтений. – Душанбе, 2015. – С. 78-80.
112. Якубов, З.Т. Оценка разложения боросиликатных руд различными кислотами / З.Т. Якубов, Ф.А. Назаров, Ж.А. Мисратов, Д.Н. Худоёров, А.С. Курбонов // Материалы II Международной научно-практической конференции «Роль молодых учёных в развитии науки, инноваций и технологий». -Душанбе, АН РТ, 2017. – С.72-74.
113. Кинетика процесса спекания боросиликатного сырья и его концентрата с сульфатом натрия / М.М. Тагоев, Ш.Б. Назаров, Ж.А. Мисратов, У.М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. – 2018. -№2. –С.86-90.