

На правах рукописи

УДК 546.621



ТАГОЕВ Муродбек Махмадалиевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
РАЗЛОЖЕНИЯ БОРОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ СПЕКНИЕМ С
НАТРИЙСОДЕРЖАЩИМИ РЕАГЕНТАМИ**

05.17.01 – технология неорганических веществ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Душанбе - 2019

Работа выполнена в лаборатории «Комплексная переработка минерального сырья и промышленных отходов» Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан.

Научный руководитель: Доктор химических наук, заведующий лабораторией «Комплексная переработка минерального сырья и промышленных отходов» Института химии им.В.И.Никитина АН РТ
Назаров Шамс Бароталиевич

Научный консультант: Доктор химических наук, профессор, академик АН Республики Таджикистан
Мирсаидов Ульмас Мирсаидович

Официальные оппоненты: Доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник Агентства по ядерной и радиационной безопасности АН РТ;
Назаров Холмурод Марипович

Кандидат химических наук, заместитель директора Государственного учреждения «НИИ металлургии» ГУП «Таджикская алюминиевая компания»
Бобоев Худжаназар Эшимович

Ведущая организация: Бохтарский государственный университет им.Н.Хусрава, кафедра общей химии

Защита состоится « 12 » июня 2019 года в 9⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 6D.KOA-007 при Институте химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г.Душанбе, ул. Айни 299/2.
e-mail: z.r.obidov@rambler.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Института химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан
www.chemistry.tj

Автореферат разослан «__» _____ 2019 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук, доцент



Обидов З.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

В настоящее время промышленность Таджикистана охватывает ряд производств, которые определяют её инфраструктуру. Однако такие важные производства, как производство борных продуктов, отсутствуют в стране.

В народном хозяйстве в полной мере используются такие качества кислородных соединений бора, как легкоплавкость, огнестойкость, консервирующая способность, буферное и ингибирующее действие, инсектицидные, гербицидные и бактерицидные свойства, эмульгирующая, нейтрализующая и отбеливающая способность, меньшая токсичность, катализирующая, стабилизирующая способности и целый ряд других свойств.

В последние годы производство бора и его соединений значительно расширилось, в связи с их использованием в ядерной технике, при промышленном изготовлении топлива ракетных двигателей, особо твёрдых и жаропрочных сплавов, борсодержащих бензинов, а также термостойких продуктов полимеризации. Множество новейших достижений науки и техники неизбежно связаны с бором. Это и высокоэнергетическое топливо, и новые композиционные материалы с уникальными свойствами, и препараты для лечения раковых опухолей.

Сырьевая база борсодержащего минерала в нашей республике значительно расширилась благодаря разведанным Геологоразведочным управлением месторождениям северного Памира. К таким видам сырья относятся данбуриты месторождения Ак-Архар. Эти виды сырья, несмотря на пониженное содержание оксида бора, содержат в своём составе другие полезные компоненты. Промышленная переработка этих руд является целесообразной, если её вести комплексным методом.

В настоящее время известны различные способы переработки борсодержащего сырья, такие как кислотные, щелочные, термические и комплексные.

В кислотных способах переработки низкокачественного борсодержащего сырья обычно используют минеральные кислоты (серную, соляную и азотную), которые позволяют относительно просто осуществить селективное разделение оксида бора и кремнезёма до стадии кислотной переработки руды с предварительным обжигом, что является своего рода химическим обогащением борсодержащей руды. Кислотные способы требуют специфического оборудования применение, которых связано с некоторыми трудностями. Полнота извлечения полезных компонентов силикатной руды в большинстве кислотных методов недостаточно высока.

Поэтому разработка эффективных способов переработки боросиликатных руд Таджикистана с максимальным извлечением составляющих их полезных компонентов методом спекания с натрийсодержащими реагентами, а также установление механизмов разрастания упорных минералов сырья, химические реакции, протекающих

при каждой ветви технологической стадии переработки сырья, которые служат основой для разработки технологии их переработки, является **актуальной задачей.**

Целью настоящей работы явилось исследование переработки боросиликатных руд (исходных и концентратов) методом спекания с натрийсодержащими реагентами, изучение процессов разложения руды, разделения товарных продуктов и нахождения технологических условий переработки. Установление влияния различных физико-химических факторов на разложение минеральных составляющих сырья, спёка и твёрдых остатков и извлечения ценных компонентов из них. Поиск рациональных параметров, при которых сырьё перерабатывается комплексно.

Основными задачами исследования являются:

- анализ химико-минералогических и физико-химических свойств боратной руды (исходной и концентрата);
- исследование процесса спекания борсодержащего сырья с натрийсодержащими компонентами, а также на основании РФА и ДТА методов анализа установление сущности химических и минералогических преобразований на каждой ступени процесса переработки;
- исследование воздействия ряда физико-химических параметров на разложение спёка боратной руды (исходной и концентрата), протекающих при обработке спёка серной кислотой и водой;
- исследование свойства промежуточных и конечных продуктов от переработки исходного борсодержащего сырья и концентрата;
- изучение кинетики процесса спекания руды и концентрата в присутствии натрийсодержащих компонентов;
- на основании полученных результатов исследования разработка технологических схем переработки боросиликатного сырья с сульфатом натрия методом спекания.

Научная новизна работы.

- изучены спекательные методы разложения боросиликатной руды месторождения Ак-Архар и её концентратов спекание с натрийсодержащими реагентами (нитратами, сульфатами и карбонатами натрия);
- установлены механизмы протекания химических реакций, происходящих в процессе спекания боратной руды с реагентом сульфатом натрия, а также реакций, протекающих при водной обработке и сернокислотном разложении полученного спёка;
- разработан метод, позволяющий разделить смесь борной кислоты и сернокислых солей железа, алюминия, кальция, магния и калия, с применением ацетона и этилового спирта в качестве органических растворителей;
- разработаны принципиальные технологические схемы переработки борного сырья с натрийсодержащими реагентами методом спекания.

Практическая значимость работы.

Полученные при исследовании результаты, возможно, использовать при разработке и внедрении технологии по переработке боратных руд других месторождений страны, при получении из боратных руд различных ценных компонентов. Полученные результаты исследования служат справочными и информативными данными для обучения студентов, магистров и аспирантов по тематике бора: распространение в природе, технология переработки борного сырья и соединений бора

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты химико-минералогических и физико-химических исследований боратных руд (исходных и концентратов), и продуктов, образующихся при их разложении спекательным способом;
- исследования кинетических процессов, протекающих при спекании боратных руд с натрийсодержащими реагентами;
- разработанные технологические схемы по переработке боратных руд методом спекания с натрийсодержащими реагентами (нитратами, сульфатами и карбонатами натрия);
- результаты исследования по разработке способа разделения смеси борной кислоты и сернокислых солей железа, алюминия, магния, кальция, натрия и калия органическими растворителями: этиловым спиртом и ацетоном.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликованы 3 статьи и 12 тезисов докладов.

Апробация работы. Основные результаты работы обсуждались на: республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» (Душанбе, Таджикский технический университет, 2009); ежегодной научно-практической конференции «XII Нумановские чтения: Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан» (Душанбе, 2015); Международной научно-практической конференции, посвящённой 1150-летию персидско-таджикского ученого-энциклопедиста, врача, алхимика и философа Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази (Душанбе, 2015); ежегодной научно-практической конференции «XIII Нумановские чтения: Достижения химической науки за 25 лет Государственной независимости Республики Таджикистан» (Душанбе, 2016); республиканской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан» (Душанбе, 2016); республиканской научно-практической конференции «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана» (Душанбе, 2017); республиканской конференции «Проблемы применения современных физико-химических методов для анализа и исследования веществ и материалов» (Душанбе, 2017); Международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии, в промышленности Республики Таджикистан» (Душанбе, 2018).

Объем диссертации. Диссертационная работа состоит из четырёх глав, введения, литературного обзора, методики эксперимента и химического анализа, результатов спекательного разложения исходной боратной руды и её концентрата в присутствии натрийсодержащих компонентов, представляет собой рукопись, изложенную на 118 страницах компьютерного набора, включает 18 таблиц, 36 рисунков, а также список литературы из 86 библиографических названий.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, отражена научная и практическая ее значимость.

В первой главе рассматриваются имеющиеся в литературе данные о путях и способах переработки борсодержащего сырья, и других полезных компонентов. На основании этого намечены направления собственных исследований.

Во второй главе приведены химические и минералогические составы борсодержащих руд месторождения Ак-Архар (исходного борного сырья и его концентрата) с использованием дифференциально-термического и рентгенофазового методов анализа.

В третьей главе изучены физико-химические и технологические основы переработки борсодержащих руд и их концентратов с нитратом, карбонатом и сульфатом натрия с предварительным обжигом и без предварительного обжига. а также разработана принципиальная технологическая схема разложения борсодержащих руд и их концентрата данными реагентами.

В четвертой главе приведена сравнительная оценка разложения борсодержащих руд различными реагентами.

Глава 2. Анализ боросиликатной руды, методика анализа и методы физико-химического анализа

Боросиликатное сырьё Ак-Архарского месторождения содержит в своём составе минералы данбурит, датолит, гидроборатит, гранит, кальцит, гидрослюды и кремнезём, поэтому применение спекательного способа обеспечивает максимальную вскрытию составляющую сырья компонентов, а сернокислотное разложение спека позволит уже в самом начале процесса провести разделение кремнезёма и полезных компонентов, резко сократить материальный поток протекающих процессов.

Кроме того, в настоящей работе исследовано боросиликатное сырьё (концентрат) с содержанием B_2O_3 более 17 мас%. Химический состав используемых боросиликатных руд приведён в таблице 1.

Таблица 1 - Химический состав боросиликатной руды Ак-Архарского месторождения (мас%)

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

2.1. Дифференциально-термический анализ боросиликатных руд

ДТА выполнен на дериватографе Q-1000 системы Паулик-Эрдей, скорость подъема температуры которого была равна 5°С/мин.

Изучена термограмма исходного боросиликатного сырья после обжига, на которой видны эндоэффекты при температурах 780 и 950°С, связанные с разложением дибората кальция и удалением кристаллизационной адсорбированной воды.

Изучена термограмма исходного концентрата боросиликатного сырья с содержанием B₂O₃ более 17%, на которой видны эффекты при температурах 860, 950 и 1020°С. Эндоэффект при 1020°, по-видимому, связан с взаимодействием минералов, которые содержатся в борной руде.

2.2. Рентгенофазовый анализ (РФА) боросиликатного сырья

При изучении исходного борного сырья Ак-Архарского месторождения методом РФА было установлено, что важнейшими рудообразующими минералами сырья являются: кварц, кальцит, гидрослюда (или геденбергит), данбурит, датолит, монтмориллонит, пироксены, гранат, гидроборацит и др.

Кроме того, нами выполнено РФА всех исходных натрийсодержащих реагентов: NaNO₃, Na₂SO₄, Na₂CO₃. Рентгенограммы указанных исходных реагентов совпадают с литературными источниками.

Для исходных натрийсодержащих реагентов также снят ДТА и проведён химический анализ.

Глава 3. Спекание боросиликатных руд с натрийсодержащими реагентами

3.1. Спекание боросиликатной руды с нитратом натрия

Метод спекания выгодно отличается от других методов извлечения полезных продуктов из борного сырья тем, что этот процесс прост в

использовании и имеет возможности увеличения выхода полезных компонентов.

Реагент нитрат натрия – NaNO_3 – выбран для разложения боросиликатной руды Ак-Архарского месторождения с целью получения полезных удобрений, содержащих наряду с азотом и борные продукты.

Как известно, NaNO_3 – это бесцветные кристаллы с ромбической кристаллической решёткой, плотность $2,257 \text{ г/см}^3$, температура плавления – 308°C , выше 380°C разлагается.

Ниже приводится схема действий переработки боросиликатных руд и их концентратов с натрийсодержащими реагентами (рисунок 1).



Рисунок 1 - Схема спекания боросиликатной руды и её концентрата с различными натрийсодержащими реагентами.

Как видно из рисунка 1, для переработки боросиликатных руд мы использовали следующие натрийсодержащие реагенты: NaNO_3 , Na_2SO_4 и Na_2CO_3 .

Для NaNO_3 выполнены 4 действия: исходная руда использовалась без обжига, затем с предварительным обжигом. С концентратом борной руды также спекание проводили сначала без обжига, затем с предварительным обжигом.

Спекание исходных боросиликатных руд с NaNO_3 без предварительного обжига руды

Для спекания исходного борного сырья был выбран NaNO_3 марки «хч» с содержанием основного вещества более 98%. Руду предварительно измельчали до размера частиц менее 0,1 мм и смешивали с NaNO_3 в различных соотношениях.

Смесь руды с NaNO_3 обжигали в муфельной печи. Спёк, состоящий их смеси борной руды и NaNO_3 растворяли в 20% соляной кислоте.

Фильтрованием отделяли раствор от твёрдого остатка и промывали водой. Полученный раствор собирали в мерную колбу объёмом 250 мл и дистиллированной водой объем раствора довели до метки. В растворе определяли содержание бора, алюминия, железа и кальция по известной методике.

Оптимальными условиями спекания руды без предварительного обжига являются: температура 800°C, соотношение реагентов 1:2, время спекания 60 мин, размер частиц 0,1 мм. При этих условиях извлечение оксидов составляет (в %): B_2O_3 – 78,2; Al_2O_3 – 84,3; Fe_2O_3 – 82,4 и CaO – 81,2.

Спекание исходных боросиликатных руд с $NaNO_3$ с предварительным обжигом руды

Исследовались следующие параметры: соотношение руды и $NaNO_3$ – от 1:1 до 1:3, температура обжига – 500-1000°C, продолжительность процесса от 15 до 60 мин, размер частиц руды составлял 0,1 мм.

Найдены оптимальные условия выделения полезных компонентов из исходной руды с предварительным обжигом, которые составляют: температура обжига – 900°C, продолжительность спекания – 60 мин, соотношение реагентов - руда и $NaNO_3$ – 1:2. При этих условиях извлечение е компонентов составляет (в %): B_2O_3 – 79,2 ; Al_2O_3 – 86,4, Fe_2O_3 – 85,0 и CaO – 81,7.

Сравнивая процесс спекания руды с $NaNO_3$ без предварительного обжига руды и с обжигом, можно заметить, что при предварительном обжиге извлечение полезных компонентов практически не изменяется (изменение составляет 2-4%). Это свидетельствует о том, что при спекании происходит одновременно и обжиг компонентов руды. В дальнейших исследованиях мы практически редко использовали процесс предварительного обжига.

Спекание концентрата боросиликатных руд с $NaNO_3$ без предварительного обжига руды

С целью определение оптимальных режимов процесса спекания концентрата боросиликатного сырья изучено влияние различных факторов на степень извлечения её полезных составляющих. Максимальное извлечение оксидов наблюдается при температуре 900°C, соотношении реагентов руда: $NaNO_3$ = 1:2, продолжительности процесса 60 мин и составляет (в %): B_2O_3 – 82,3; Al_2O_3 – 93,3; Fe_2O_3 – 91,1 и CaO – 88,4.

Спекание концентрата боросиликатных руд с $NaNO_3$ с предварительным обжигом руды

Оптимальными условиями процесса разложения концентрата боросиликатной руды с $NaNO_3$ с предварительным обжигом являются: температура спекания – 900°C; время спекания – 60 мин; соотношение

реагентов – сырья и $\text{NaNO}_3 = 1:2$. При этих условиях извлечение компонентов составляет (в %): $\text{B}_2\text{O}_3 - 92,3$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 96,2$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 94,5$ и $\text{CaO} - 87,2$

Сравнивая процесс спекания концентрата борной руды с NaNO_3 без предварительного обжига и с обжигом, можно заметить, что результаты извлечения полезных компонентов отличаются незначительно, чем в случае исходной боросиликатной руды.

3.2. Спекание концентрата боросиликатных руд с карбонатом натрия ***Спекание концентрата боросиликатных руд с карбонатом натрия без предварительного обжига руды***

Как было отмечено выше (рисунок 1), карбонат натрия использовали при спекании только с концентратом борной руды.

Исследование процесса спекания борного сырья с карбонатом натрия проводили в муфельной печи, а выщелачивание спека осуществляли в реакторе, соединённом с термостатом, куда поместили спек и исходные растворы. Исследовано влияние различных физико-химических факторов, влияющих на процесс разложения концентрата борсодержащего сырья.

На рисунке 2 приведены зависимости степени извлечения оксидов из концентрата борного сырья без предварительного обжига руды с Na_2CO_3 от температуры (а), продолжительности процесса спекания (б), массового соотношения концентрата борного сырья и карбоната натрия и тонкости помола руды (г).

Как видно из рисунка 2, обжиг проводили в интервале температур 400-900°C, продолжительность процесса от 15 до 75 мин, соотношение реагентов от 1:0,5 до 1:3, размер частиц от 1,0 до 0,1 мм.

По результатам проведённых опытов, для эффективного спекания концентрата борного сырья (без предварительного обжига) с карбонатом натрия можно рекомендовать следующие условия: температура спекания - 800°C, продолжительность процесса - 60 мин, массовое соотношение концентрата борного сырья и карбоната натрия - 1:2. При таких условиях степень извлечения полезных компонентов составляет (в %): $\text{B}_2\text{O}_3 - 68,8$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 91,52$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 89,1$.

Спекание концентрата боросиликатных руд с карбонатом натрия с предварительным обжигом руды

Параметры спекания варьировали в следующих пределах: t – от 400 до 900°C, время спекания – от 15 минут до 1 часа, соотношение концентрат борной руды : NaCO_3 - от 1:0,5 до 1:3.

Максимальные извлечения оксидов отмечаются при $t=900^\circ\text{C}$, времени спекания 1 час и соотношении концентрат руды : карбонат натрия = 1:2, которые составили, соответственно, в %: $\text{B}_2\text{O}_3 - 82,5$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 93,2$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 90,4$; $\text{CaO} - 78,2$.

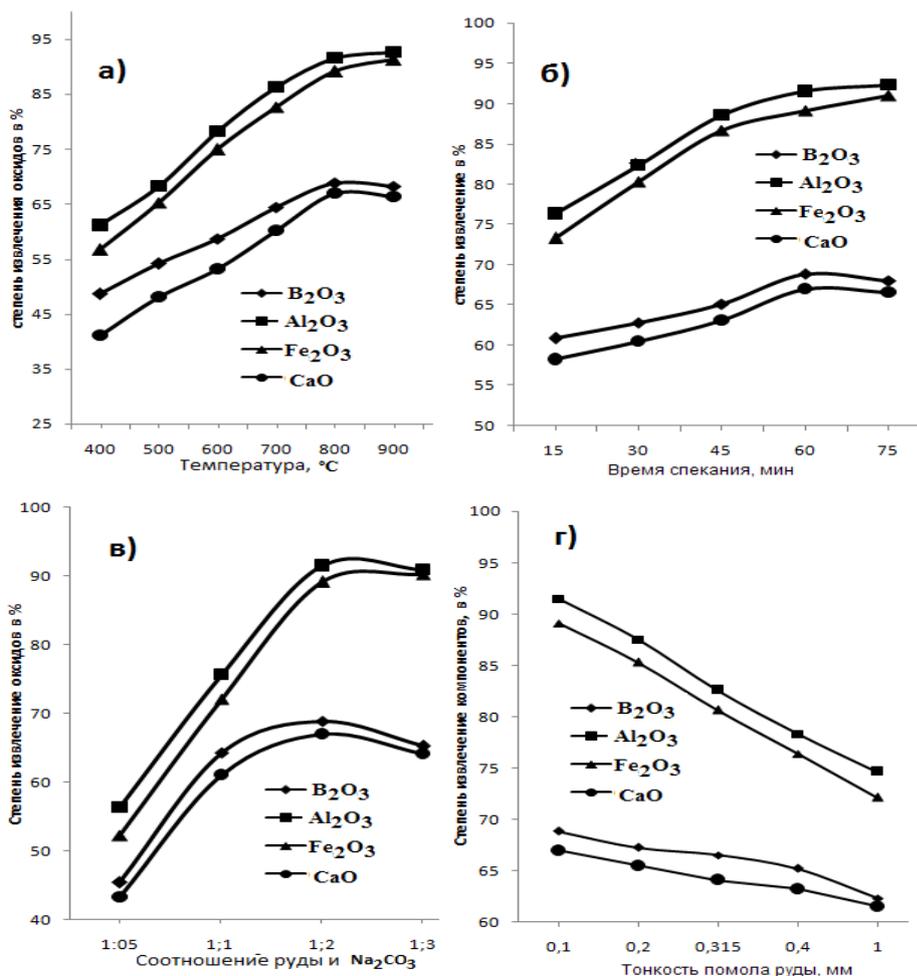


Рисунок 2 - Зависимость степени извлечения оксидов из концентрата борного сырья без предварительного обжига руды от: а) температуры спекания, б) продолжительности процесса, в) массового соотношения концентрата борного сырья и карбоната натрия, г) размер частиц руды.

3.3. Спекание боросиликатных руд с сульфатом натрия

Спекание исходной боросиликатной руды с сульфатом натрия

Оптимальными параметрами процесса являются: температура обжига – 950°C, продолжительность – 60 мин, соотношение реагентов – 1:2, размер частиц руды – 0,1 мм, при которых степени извлечения составили, в %: B₂O₃ - 82.4; Al₂O₃ - 90.2; Fe₂O₃ - 89.2.

После процесса спекания полученный спёк обрабатывали водой. Оптимальными условиями водной обработки спёка являются: температура обработки – 950-1000°C, время водной обработки – 60 мин, соотношение твёрдой и жидкой фаз – 1:2. При этих условиях удаление сульфата натрия составляет 79,1%.

Далее проводили сернокислотную обработку спёка, полученного спеканием исходной боратной руды с Na₂SO₄. Спекание боратной руды с Na₂SO₄ было проведено при t= 950°C, концентрацию серной кислоты варьировали в пределах от 20 до 100%, температуру кислотного разложения

– от 20 до 100°C, время кислотного разложения – от 20 минут до 1 часа. Соотношение руды и Na_2SO_4 – 1:2, серную кислоту дозировали от 90 до 150% стехиометрического количества.

Оптимальными условиями сернокислотной обработки спёка, полученного спеканием исходной боросиликатной руды с Na_2SO_4 , являются: концентрация кислоты – 20%, температура разложения – 95-100°C, продолжительность – 1 час, при которых извлечение составило, в %: B_2O_3 - 82.4; Al_2O_3 - 90.2; Fe_2O_3 - 89.2.

Спекание концентрата боратной руды с сульфатом натрия

Параметры спекания варьировали в следующих пределах: t – от 600 до 1000°C, время спекания – от 15 до 75 минут, соотношение концентрат боратной руды : Na_2SO_4 - от 1:0,25 до 1:2,5.

Выявлено, что при спекании концентрата боратной руды с сульфатом натрия наиболее рациональными являются параметры: спекание при $t=950^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, соотношение концентрата руды и $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 1:2$, при которых максимальные извлечения оксидов составляют, в %: B_2O_3 - 92,2; Al_2O_3 - 93,3; Fe_2O_3 - 94,3.

В процессе спекания борного концентрата с Na_2SO_4 часть сульфата натрия не взаимодействует с сырьём, часть Na_2SO_4 участвует в разрушении трудновскрываемых минералов, остаток Na_2SO_4 необходимо удалить водной обработкой.

Затем проводили водную обработку полученного спёка. Температуру водной обработки варьировали в пределах от 20 до 100°C, время водной обработки – от 20 минут до 1 часа, а соотношение твёрдой и жидкой фаз (Т:Ж) – от 1:2 до 1:12. Наилучшие результаты достигаются при температуре водной обработки, равной 100°C в течение 1 часа, при соотношении Т:Ж=1:2, при этих условиях удаление Na_2SO_4 отмечается максимальным, составляя 89,62%.

Далее проводили сернокислотную обработку спёка. Определены следующие оптимальные параметры процесса: обработка спёка серной кислотой (20%) при $t=100^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, при которых извлечения оксидов достигают, в %: B_2O_3 - 92,2; Al_2O_3 - 96,3; Fe_2O_3 - 94,3.

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

Кинетику процесса спекания боросиликатного сырья с сульфатом натрия исследовали в интервале температур 600-950 С и продолжительности процесса от 10 до 60 минут. На основе полученных результатов построили кинетические кривые (рисунок 3).

Отмечается, что извлечение B_2O_3 из спёка боратной исходной руды с сульфатом натрия значительно увеличивается при увеличении температуры процесса и времени кислотной отработки (рисунок 3а), достигая

максимальных значений при спекании в течение 1 часа. Полученные экспериментально кинетические кривые данного процесса согласованы с уравнением 1-го порядка.

Из рисунка 3б видно, что полученные в ходе серии экспериментов кинетические кривые направлены отрицательно.

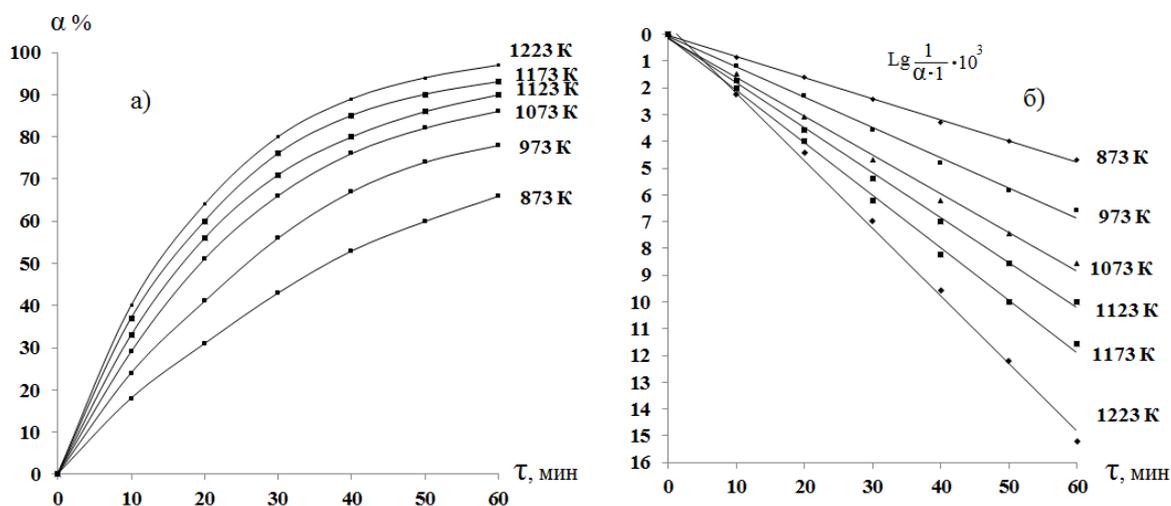


Рисунок 3 - Зависимость степени извлечения оксида бора от времени (а); и $\text{lg}1/1-\alpha$ от времени (б) при кислотном разложении исходного сырья с сульфатом натрия.

Также была рассчитана энергия активации спекания боратной руды с сульфатом натрия. Расчёт энергии активации и выявления области протекания процесса проводили с помощью построения графика (рисунок 4) и уравнения Аррениуса. Энергия активации (E) спекания боратной руды с сульфатом натрия = 26,4 кДж/моль, то есть данный процесс проходит под диффузионным контролем.

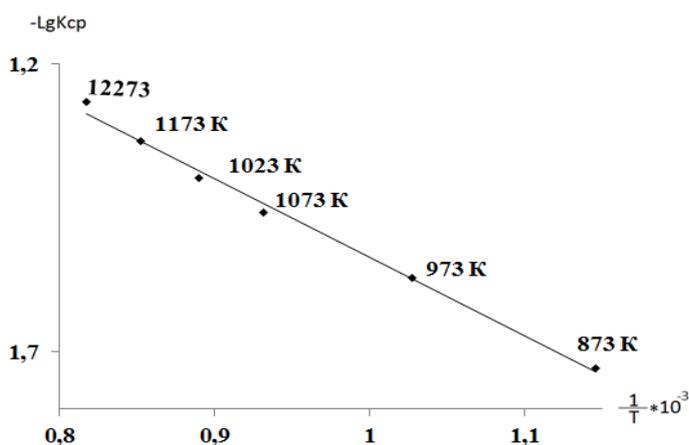


Рисунок 4 - Зависимость $\text{lg}K$ от обратной абсолютной температуры при спекании исходной боросиликатной руды.

Была изучена также кинетика процесса спекания боросиликатного концентрата в присутствии реагента Na_2SO_4 . Кинетические исследования

спекания боросиликатного концентрата с Na_2SO_4 проводили в температурном интервале от 600 до 850°C в течение времени от 15 минут до 1 часа. В изученном интервале температур степень извлечения оксида бора увеличивается от 24,1 до 97,8%

Также была рассчитана энергия активации спекания концентрата боратной руды с сульфатом натрия, 29,2 кДж/моль, то есть данный процесс проходит под диффузионным контролем

Глава 4. Технологические основы переработки боросиликатного сырья Ак-Архарского месторождения методом спекания с натрийсодержащими реагентами

4.1. Разработка принципиальной технологической схемы переработки борного сырья спекательным способом с NaNO_3

Использование при спекании боратных руд различных неорганических солей относится к твёрдофазным процессам. В качестве реагента для переработки боросиликатных руд часто используют NaOH . В качестве неорганических солей с целью получения хлоридных компонентов можно использовать NaCl , CaCl_2 , KCl и другие.

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

Используя полученные результаты спекания боросиликатных руд с NaNO_3 и кислотного выщелачивания спека, предложена принципиальная технологическая схема переработки боросиликатных руд спеканием с NaNO_3 (рисунок 5).

Предварительно обожжённая боратная руда и NaNO_3 в соотношениях 1:2 смешиваются, с помощью ленточного транспортёра загружаются в реактор, в котором происходит спекание смеси при $t =$ от 800 до 900°C, спекание проводят в течение 1 часа. Далее смесь измельчают до тонкости помола руды 0,1 мм.

Полученный спек обрабатывают кислотой для разделения образовавшихся продуктов.

Кислотную обработку спека проводят при температуре 80-90°C, при этом полезные компоненты переходят в раствор, в осадке остаётся большое количество кремнезёма, который облегчает переработку раствора путём кристаллизации и разделения с получением полезных продуктов.

Необходимо отметить, что при кислотной обработке тонкость помола частиц спека составляла 0,1 мм, соотношение жидкой и твёрдой фаз – от 3:1 до 4:1. Пульпа, полученная при этом, была перекачана на нучт-фильтр, где происходила разделение жидкой и твёрдой фазы. В жидкую фазу

переходили бор- и алюмосодержащие компоненты. Степень извлечения полученных компонентов зависит от соблюдения оптимальных параметров процесса спекания.

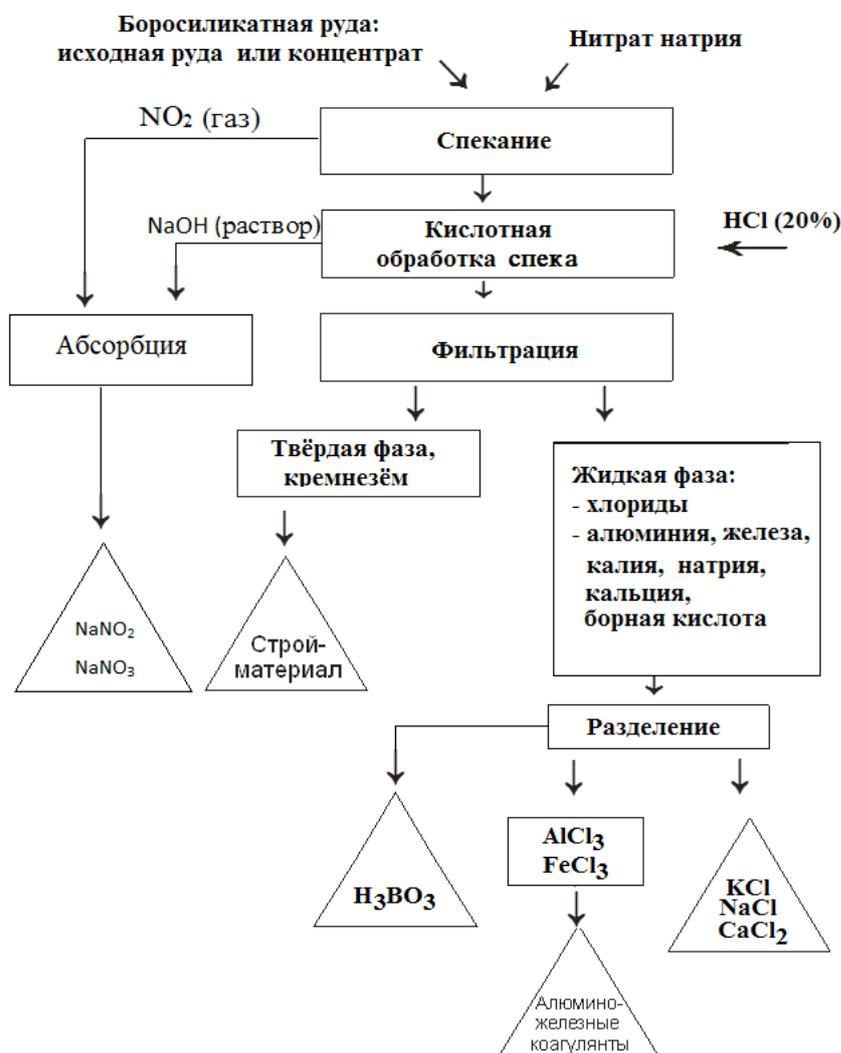


Рисунок 5 - Принципиальная технологическая схема переработки боросиликатных руд спеканием с NaNO_3 .

4.2. Разработка принципиальной технологической схемы переработки концентрата боросиликатных руд спеканием с карбонатом натрия

Используя результаты исследований по установленным оптимальным параметрам спекания борной руды с Na_2CO_3 , разработана принципиальная технологическая схема переработки концентрата боросиликатных руд спеканием с карбонатом натрия.

Технологическая схема переработки состоит из стадий: измельчение руды до размера частиц 0,1 мм и сортирования по крупности; далее измельчённую руду совместно с Na_2CO_3 помещают в муфельную печь (реактор) в массовом соотношении руда : Na_2CO_3 = 1:2. Спекание производится при температуре 800°C , затем отделяют спёк, и его обрабатывают кислотой – HCl (20%). Процесс обработки спёка производится

традиционным способом переработки руд минеральными кислотами (рисунок 6).

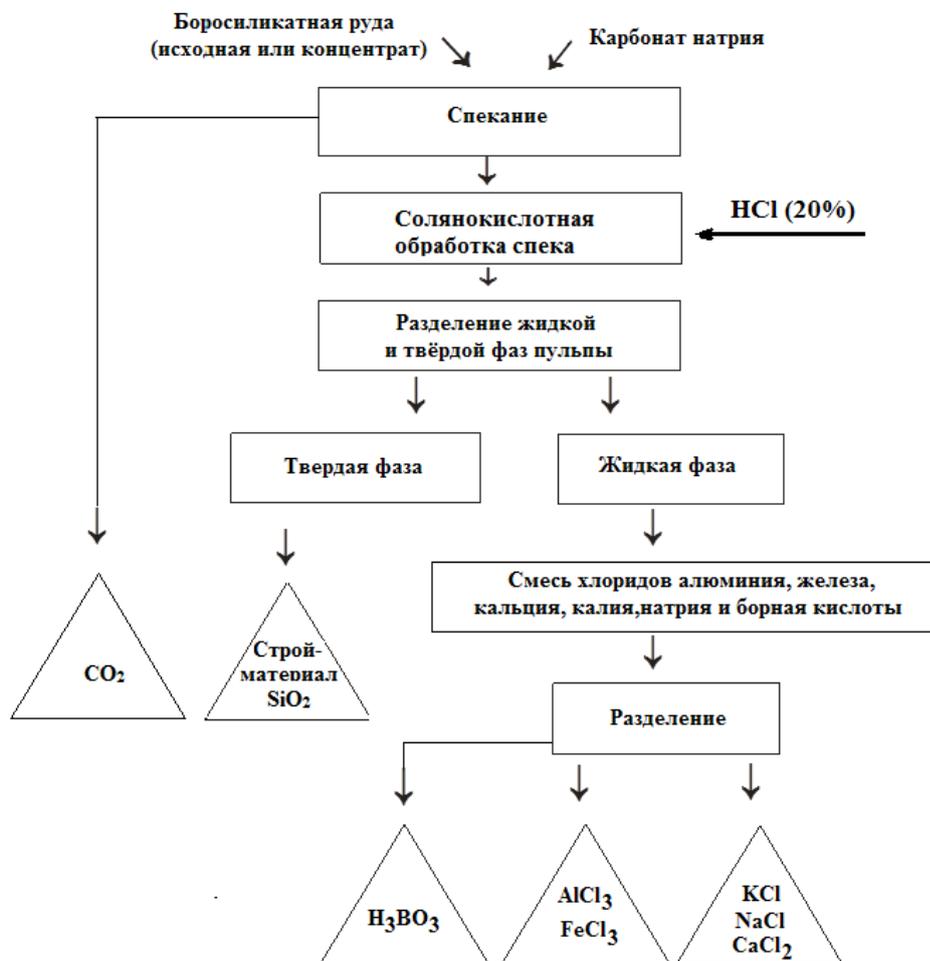


Рисунок 6 - Принципиальная технологическая схема переработки концентрата борного сырья методом спекания с Na_2CO_3 .

3.8. Разработка комплексной принципиальной технологической схемы переработки боросиликатного сырья спекательным методом с сульфатом натрия

На основании проведенных исследований переработки боросиликатных руд Ак-Архарского месторождения с сульфатом натрия и полученных результатов разложения сырья, водного выщелачивания спека, сернокислотного разложения твердого остатка от водной обработки, а также применения органических растворителей разработана технологическая схема комплексной переработки боратных руд с сульфатом натрия (рисунок 7).

Боросиликатная руда (тонкость помола руды составляет 0.16 мм и менее) загружается по ленточному транспортёру в бункер, в котором происходит смешивание её с сульфатом натрия (крупность частиц 0.4 мм и менее). После получения однородной смеси полученная масса направляется для спекания во вращающуюся печь. Процесс спекания смеси боратной руды

и сульфата натрия происходит при $t =$ от 850 до 950°C в течение 50 минут (до 1 часа) и массовом соотношении сырья к $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 1:2$. По окончании процесса спекания остывшая гранул образная масса образованного спека крупностью от 3.15 до 12 мм подвергается измельчению в шаровых мельницах до тонкости помола 0.5 мм и менее.

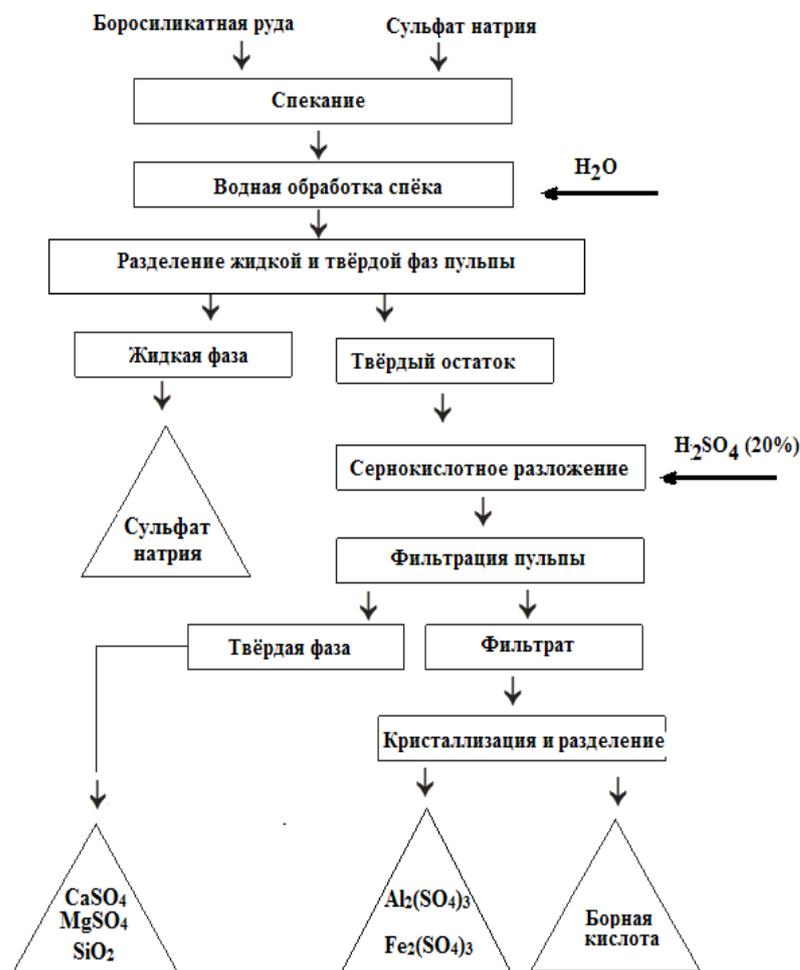


Рисунок 7 - Принципиальная технологическая схема комплексной переработки боратной руды с сульфатом натрия спекательным способом.

Далее из бункера шаровой мельницы, измельченный спек посредством ленточного транспортёра направляется в реактор для водной обработки. Сущность водной обработки заключается в разделении водорастворимых компонентов спека и нерастворимых компонентов в процессе спекания руды с сульфатом натрия.

Водная обработка полученного спека осуществляется при $t =$ от 95 до 100°C в течение 1 часа, массовое соотношение жидкой и твердой фаз варьировали в пределах от 5:1 до 10:1, тонкость помола спека составляла 0,5 мм и менее. Далее полученную пульпу направляли на нутч-фильтр, на которой происходит разделение твердой и жидкой фаз, и в жидкую фазу переходит сульфат натрия. Полученный сульфат натрия после водной обработки можно вторично использовать для спекания боросиликатных руд.

Твёрдый остаток подвергается сернокислотной обработке для выделения полезных компонентов.

Подводя итоги можно прийти к заключению, что спекание боратных руд с нитратом натрия проведено с использованием исходной руды (с содержанием оксида бора 10,4%) и её концентрата (с содержанием оксида бора 17,4%). Спекание проводилось при t от 400 до 1000°C, время спекания и соотношение реагентов варьировалось в широких пределах.

Спекание исходной боратной руды без предварительного обжига с нитратом натрия проводили при температурах 500-1000°C, соотношении реагентов от 1:0,5 до 1:3, время спекания составляло от 15 до 60 мин, тонкость помола руды составляла 0,1 мм. Отмечается, что при соблюдении данных условий извлечение оксидов из состава исходной боратной руды составляет, в %: B_2O_3 - 78,2; Al_2O_3 - 84,3; Fe_2O_3 - 82,4; CaO - 81,2.

Для процесса спекания предварительно обожжённых исходных боратных руд определены наиболее рациональные условия протекания процесса спекания, которыми являются: обжиг при $t=900^\circ C$ в течение 1 часа, соотношение руда : $NaNO_3 = 1:2$, при которых отмечаются следующие степени извлечения, в %: B_2O_3 - 79,2; Al_2O_3 - 86,4; Fe_2O_3 - 85,0; CaO - 81,7.

Для концентрата без предварительного обжига максимальные извлечения оксидов отмечаются при $t=900^\circ C$, времени спекания 1 час и соотношении концентрат руды : нитрат натрия = 1:2, и составляют, в %: B_2O_3 - 82,3; Al_2O_3 - 93,3; Fe_2O_3 - 91,1; CaO - 88,4.

Для предварительно обожжённого концентрата максимальные извлечения оксидов отмечаются при $t=900^\circ C$, времени спекания 1 час и соотношении концентрат руды : нитрат натрия = 1:2, и составляют, в %: B_2O_3 - 92,3; Al_2O_3 - 96,2; Fe_2O_3 - 94,5; CaO - 87,3.

При спекание борного сырья с карбонатом натрия (Na_2CO_3) исследовано спекание концентрата боратных руд (с содержанием оксида бора 17,4%) с карбонатом натрия без предварительного обжига и с предварительным обжигом. Изучены различные параметры, влияющие на спекание.

Спекание концентрата боратной руды без предварительного обжига с карбонатом натрия изучено при t от 400 до 900°C. Установлено, что оптимальной температурой для спекания концентрата борного сырья с карбонатом натрия является температура 800°C, степень извлечения оксидов при этой температуре и времени спекания 1 час достигает, в %: B_2O_3 - 68,8; Al_2O_3 - 91,5; Fe_2O_3 - 89,1; CaO - 67,0.

При спекании концентрата боратной руды с предварительным обжигом максимальные извлечения оксидов отмечаются при $t=900^\circ C$, времени спекания 1 час и соотношении концентрат руды : карбонат натрия = 1:2, которые составили, в %: B_2O_3 - 82,5; Al_2O_3 - 93,2; Fe_2O_3 - 90,4; CaO - 78,2.

При спекании борного сырья с сульфатом натрия изучена зависимость разложения исходной борной руды спеканием с Na_2SO_4 , которая является дешёвым и доступным реагентом.

Для изучения процесса спекания параметры варьировали в широком диапазоне изменения: температуру – от 600 до 1000°C, время спекания – от 15 до 75 минут, соотношение твёрдой и жидкой фаз – от 1:0,25 до 1:2,5, тонкость помола руды – от 0,1 до 1,0 мм.

Оптимальными параметрами процесса являются: температура обжига – 950°C, продолжительность – 60 мин, соотношение реагентов – 1:2, размер частиц руды – 0,1 мм, при которых степени извлечения оксидов составили, в %: B_2O_3 - 82,4; Al_2O_3 - 90,2; Fe_2O_3 - 89,2.

При спекании концентрата боратной руды с сульфатом натрия наиболее рациональными являются параметры: спекание при $t=950^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, соотношение концентрата руды и $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 1:2$, при которых максимальные извлечения оксидов составляют, в %: B_2O_3 - 92,2; Al_2O_3 - 93,3; Fe_2O_3 - 94,3.

Таким образом, для спекания боратных руд эффективными реагентами являются натрийсодержащие соединения. Реагент нитрат натрия позволяет также получать наряду с борными и азотными соединениями также и комплексные удобрения. Среди натрийсодержащих реагентов более рациональным является Na_2SO_4 , так как при использовании сульфата натрия из боратных руд извлекается более 90% ценных компонентов.

В настоящем заключении дана оценка процесса спекания борного сырья с NaNO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 и CaCl_2 с целью выявления наиболее эффективного реагента для процесса спекания.

На рисунках 8-10 приведены результаты спекания концентрата боросиликатного сырья. Как видно, для спекания боросиликатных руд и их концентратов наиболее перспективным являются хлорид кальция и сульфат натрия.

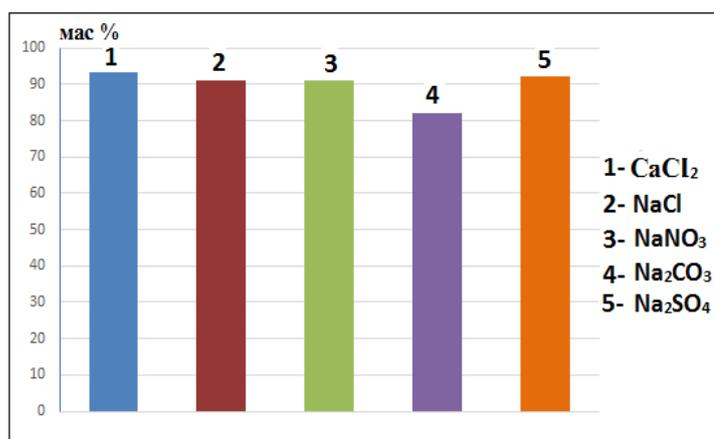


Рисунок 8 - Степень извлечения оксида B_2O_3 из концентрата боросиликатной руды методом спекания с различными реагентами.

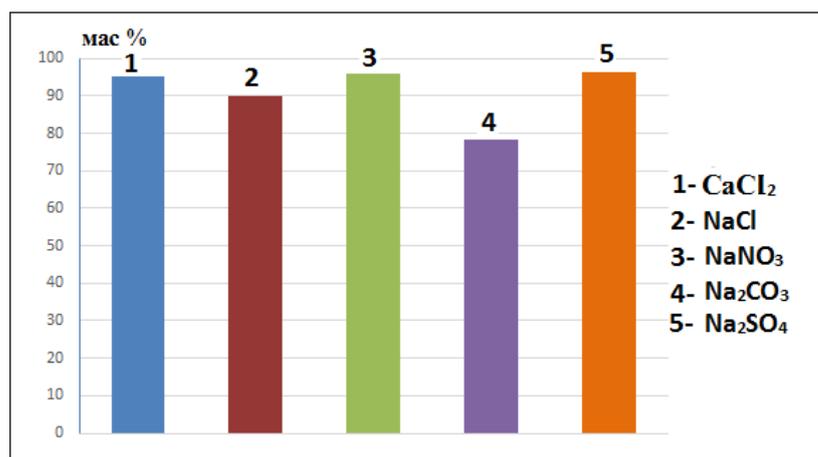


Рисунок 9 - Степень извлечения оксида Al₂O₃ из концентрата боросиликатной руды методом спекания с различными реагентами.

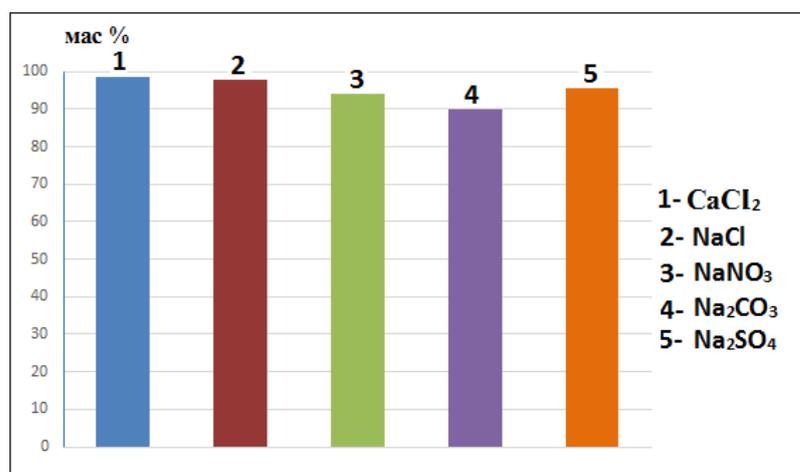


Рисунок 10 - Степень извлечения оксида Fe₂O₃ из концентрата боросиликатной руды методом спекания с различными реагентами.

ВЫВОДЫ

1. Проведён обзор литературы и анализ существующих в мировой практике технологии переработки боросиликатных руд методами спекания с различными реагентами, а также кислотными, щелочными и комбинированными способами. Оценены преимущество и недостатки этих методов.
2. Физико-химическими методами анализа установлены химический и минералогический состав исходной боросиликатной руды и её концентрата, а также образуемых в процессе переработки сырья промежуточных веществ и конечных продуктов. Определены технологические условия переработки боросиликатов Ак-Архара с нитратом, карбонатом и сульфатом натрия.

Исследованиями определены оптимальный режим проведения разложения как исходной, так и обожженного боросиликатов Ак-Архара методом их спекания с нитратом и карбонатом натрия с

последующими обработками каждого спека растворами соляной кислоты:

- для процесса спекания: - температура спекания сырья с нитратом натрия - 900°C, массовое соотношение сырья и нитрата натрия равный 1:2, длительность процесса спекания - 40 мин, крупность частиц исходной руды - 0,16 мм и менее. При этих условиях извлечение компонентов руды составляет, %: В₂О₃ - 82,25; Al₂О₃ - 93,32; Fe₂О₃ - 91,12 и СаО - 88,36. Эти же условия применимы при переработке сырья с карбонатом натрия.

- для процесса солянокислотного разложения спека от переработки сырья с нитратом натрия: - концентрация кислоты - 15 - 20%, температура кислотной обработки спека - 95-100°C, продолжительность обработки - 1 - 1,5 часа, дозировка кислоты - 110% от стехиометрии на образовании хлоридов металлов входящие в состав сырья. При идентичных же условиях происходит разложение спека от переработки боросиликатного сырья с карбонатом натрия, как для исходного, так и для обожженного сырья.

3. Установлены оптимальные физико-химические параметры переработки боросиликатов Ак-Архарского месторождения с сульфатом натрия на различных стадиях технологического предела:

- стадия спекания сырья с сульфатом натрия: температура процесса спекания - 900 - 950°C; продолжительность процесса - 40 мин; массовое соотношение руды к сульфату натрия - 1:2, размер частиц исходной боросиликатной руды - 0,16 мм и менее;

- стадия водной обработки спека: температура водной обработки спека - 90 -100°C; длительность обработки - 60 мин; массовое соотношение жидкой к твердой фазе - 8:1, крупность частиц спека - 0,1 мм и менее.

- стадия сернокислотного разложения твердого остатка от водной обработки спека: концентрация серной кислоты - 15-20%; температура процесса - 95 - 100°C, длительность кислотного разложения - 60 мин; массовое соотношение жидкой к твердой фазы - 6:1.

- стадия разделения товарных продуктов с применением органических растворителей: масса этилового спирта - 0,4 тонна; масса ацетона 0,3 - тонна; температура обработки - 40°C; длительность обработки - 20-30 мин. При этом в органическую фазу переходит 0,185 т Н₃ВО₃.

4. Установлены химизм процессов разложения упорных минералов исходного боросиликатного сырья как данбурита, датолита, гидроборацита, глинистых минералов, а также пироксенов на стадии спекания с сульфатом натрия. Рентгенофазовым анализом установлен, что процесс спекания боросиликатного сырья с сульфатом натрия сопровождается образованием многочисленных минералов как гаюин - $3\text{Na}[\text{AlSiO}_4]\cdot\text{CaSO}_4$, мелилит- $(\text{Ca},\text{Na},\text{K})_2(\text{Mg},\text{Al},\text{Fe})[(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7]$,

волластонит - CaSiO_3 и др. Минералы гидрослюда и монтмориллонит вместе с другими алюмо-, железо- и боросиликатами щелочных и щелочноземельных металлов состава сырья образуют бораты, и алюмо-, железо -, кальций, натрий, калий и магнийсодержащие силикатные минералы, которые при спекании обезвоживаются и становятся легко вскрываемыми и хорошо растворимыми в минеральных кислотах.

5. Изучены кинетики процесса спекания боросиликатного сырья и её концентрата с Na_2SO_4 , найдены численные значения энергии активации процессов. Установлено, что энергия активации процесса спекания сырья с сульфатом натрия равна - 26,4 кДж/моль. Численное значение энергии свидетельствует о протекании процесса в диффузионной области.

Вычисленная по уравнению Аррениуса величина кажущийся энергии активации, который соответствует процессу спекания концентрата борной руды с сульфатом натрия, составляет - 29,19 кДж/моль совпадает со значением, найденным графическим методом. Этот значение энергии активации процесса также свидетельствует о её протекании процесса в диффузионной области.

6. Разработаны принципиальные технологические схемы переработки боросиликатных руд месторождения Ак-Архара Таджикистана методом спекания с нитратом, карбонатом, и сульфатом натрия.

Переработка боросиликатного сырья с сульфатом натрия, обеспечивает комплексную её переработку с получением следующих товарных продуктов: борная кислота, сульфаты алюминия и железа (коагулянты), сульфаты калия и натрия (сырьё для стекольного производства), строительных материалов (сульфат кальция и магния), а также чистого по железу кремнезема.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан

1. Маматов, Э.Д. Спекание боросиликатной руды с нитратом натрия / Э.Д. Маматов, **М.М. Тагоев**, У.М. Мирсаидов // ДАН РТ. – 2015. –Т.59. -№3. –С.232-234.
2. **Тагоев М.М.** Оценка процесса спекания боросиликатных руд с натрийсодержащими реагентами / **Тагоев М.М.**, А.М. Баротов, Ш.Б. Назаров, А.С. Курбонов, У.М. Мирсаидов // Изв. АН РТ. – 2017. – №4(169). – С91-96.
3. **Тагоев М.М.** Рентгенофазовый анализ спека от переработки боросиликатного сырья с сульфатом натрия / **Тагоев М.М.** Ш.Б. Назаров, Д.Н. Худоёров // Вестник ТНУ. – 2018. - №3. – С218-225

Публикации в материалах конференций и патенты на изобретение

4. **Тагоев, М.М.** Переработка боросиликатных руд методом спекания / М.М. Тагоев, Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов // 12 Нумановские чтения «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан». –Душанбе, 2015. –С.47-49.
5. **Тагоев, М.М.** Спекание исходного данбурита в присутствии нитрата натрия / М.М. Тагоев, Э.Д. Маматов // Международная научно-практическая конференция, посвящ. 1150-летию персидско-таджикского ученого-энциклопедиста, врача, алхимика и философа Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази. -Душанбе, 2015. –С.25-26.
6. Маматов, Э.Д. Спекание боросиликатной руды в присутствии соды и известняка / Э.Д. Маматов, **М.М. Тагоев**, М.Ш. Рахматуллоева // 13 Нумановские чтения «Достижения химической науки за 25 лет Государственной независимости Республики Таджикистан». –Душанбе, 2016. –С.108-110.
7. **Тагоев, М.М.** Спекание обожжённой боросиликатной руды в присутствии нитрата натрия / М.М.Тагоев, П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов // Республ. науч.-практ. конф. «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан». –Душанбе, 2016. –С.134-135.
8. **Тагоев, М.М.** Переработка боросиликатной руды Ак-Архарского месторождения методом спекания / М.М. Тагоев, Э.Д. Маматов, Д.О. Давлатов, Д.Н. Худоёров, Ш.Б. Назаров, У.М. Мирсаидов // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана». -Душанбе, 2017. -С.2-5.

9. **Тагоев, М.М.** Исследование комплексной переработки данбуритов Ак-Архарского месторождения Таджикистана методом спекания с сульфатом натрия / М.М. Тагоев, Дж.Х. Джураев, Ш.Б. Назаров, У.М. Мирсаидов // Там же. –С.7-10.
10. Давлатов, Д.О. Исследование совместной комплексной переработки нефелиновых сиенитов Турпи и данбуритов Ак-Архарского месторождения Таджикистана методом спекания с сульфатом натрия / Д.Д. Давлатов, **М.М. Тагоев**, Ш.Б. Назаров, У.М. Мирсаидов // Там же. –С.45-47.
11. Назаров, Ш.Б. Применение физико-химических методов анализа для определения химических продуктов, получаемых при переработке растворов алюминия с карбонатом натрия / Ш.Б. Назаров, Д.О. Давлатов, **М.М. Тагоев** // Материалы Республиканской конференции «Проблемы применения современных физико-химических методов для анализа и исследования веществ и материалов». – Душанбе, 2017. – С.14-18.
12. **Тагоев, М.М.** Пламенно-фотометрическое определение щелочных и щёлочноземельных металлов при переработке данбуритов Ак-Архарского месторождения Таджикистана / М.М. Тагоев, Д.О. Давлатов, Ш.Б. Назаров // Там же. –С.34-37.
13. Давлатов, Д.О. Применение физико-химических методов для исследования процесса вскрытия нефелиновых сиенитов Турпи и данбуритов Ак-Архарского месторождения Таджикистана / Д.О. Давлатов, **М.М. Тагоев**, Ш.Б. Назаров // Там же. –С.37-41.
14. **Тагоев, М.М.** Водная обработка спёка от переработки боросиликатной руды с сульфатом натрия / М.М. Тагоев, Б.Ш. Назаров, Рамазони Шамсулло, Ш.Б. Назаров, У.М. Мирсаидов // Международная научно-практическая конференция «Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии, в промышленности Республики Таджикистан». –Душанбе, 2018. – С.84-87.
15. Баротов, А.М. Солянокислотное разложение спёка от переработки алюмосиликатного сырья на смешанные алюможелезистые коагулянты / А.М. Баротов, Б.Ш. Назаров, **М.М. Тагоев**, Ш.Б. Назаров, У.М. Мирсаидов // Там же. –С.87-89.