

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

На правах рукописи

УДК 546.621

ТАГОЕВ Муродбек Махмадалиевич

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

05.17.01 – технология неорганических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

**на соискание учёной степени
кандидата химических наук**

Научный руководитель:

доктор химических наук

Ш.Б. Назаров

Научный консультант:

доктор химических наук, профессор
академик АН Республики Таджикистан

У.М. Мирсаидов

Душанбе - 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. СПЕКАТЕЛЬНЫЕ СПОСОБЫ РАЗЛОЖЕНИЯ	
БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД (литературный обзор)	11
1.1. Краткая характеристика борного сырья.....	11
1.2. Спекательные методы разложения минерального сырья.....	15
1.2.1. Процесс спекания с использованием хлоридов металлов.....	16
1.2.2. Спекание боратных руд с хлоридом кальция.....	16
1.3. Спекание борного сырья с NaOH.....	18
1.4. Другие методы выделения борных продуктов.....	19
1.5. Заключение по обзору литературы и задачи настоящей работы.....	26
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
2.1. Химические и физико-химические методы анализа боратных руд, методики анализов.....	27
2.1.1. Комплексонометрические методы определения алюминия, железа, бора и кальция.....	27
2.1.2. Химический и минералогический состав борсодержащего сырья.....	27
2.1.3. Дифференциально-термический анализ боратных руд.....	28
2.1.4. Рентгенофазовый анализ (РФА) боратных руд.....	30
ГЛАВА 3. СПЕКАНИЕ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД С	
НАТРИЙСОДЕРЖАЩИМИ РЕАГЕНТАМИ	
3.1. Спекание боросиликатной руды с нитратом натрия.....	34
3.1.1. Спекание исходных боросиликатных руд с NaNO_3 без предварительного обжига руды.....	35
3.1.2. Спекание исходных боросиликатных руд с NaNO_3 с предварительным обжигом руды.....	38
3.1.3. Спекание концентрата боросиликатных руд с NaNO_3 без предварительного обжига руды.....	41
3.1.4. Спекание концентрата боросиликатных руд с NaNO_3 с предварительным обжигом руды.....	44

3.2. Спекание концентрата боросиликатных руд с Na_2CO_3	47
3.2.1. Спекание концентрата боросиликатных руд с карбонатом натрия без предварительного обжига.....	47
3.2.2. Спекание концентрата боросиликатных руд с Na_2CO_3 с предварительным обжигом руды.....	50
3.3. Спекание боросиликатных руд с сульфатом натрия.....	53
3.3.1. Спекание исходной боросиликатной руды с сульфатом натрия.....	53
3.3.2. Водная обработка спёка, полученного спеканием исходной боросиликатной руды с Na_2SO_4	62
3.3.3. Сернокислотная обработка спёка, полученного спеканием исходной боросиликатной руды с Na_2SO_4	64
3.3.4. Спекание концентрата боратной руды с сульфатом натрия.....	66
3.3.5. Водная обработка спёка концентрата борной руды с Na_2SO_4	72
3.3.6. Кислотная обработка спёка концентрата борной руды с Na_2SO_4	74
3.3.7. Кинетика процесса спекания исходной боратной руды и её концентрата с сульфатом натрия.....	77
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	81
4.2. Разработка принципиальной технологической схемы переработки концентрата боросиликатных руд спеканием с карбонатом натрия.....	83
4.3. Физико-химические и технологические основы комплексной переработки боратных руд с сульфатом натрия.....	84
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	99
ВЫВОДЫ	106
ЛИТЕРАТУРА	107
ПРИЛОЖЕНИЕ	115

ВВЕДЕНИЕ

В Республике Таджикистан в настоящее время существует производственная инфраструктура, в которую входят многие отрасли промышленности, в частности, перерабатывающие отрасли. Однако, не смотря на имеющийся в стране огромный запас борсодержащих руд, такие важные производства, как производство бора и борных продуктов, отсутствуют в республике.

Природное борсодержащее сырьё известно человечеству с древнейших времён, его использовали в медицинских целях, при получении или очистке золота, при получении глазури, полученная из боратных руд бура также широко использовалась при спаивании или плавлении различных деталей. В настоящее время бор и соединения на его основе широко применяются при разработке материалов, обладающих уникальными свойствами. Соединения бора стали массово использоваться в связи с такими факторами, борные месторождения распространены повсеместно и являются в основном крупными месторождениями боратных руд, а также соединения бора стали широко использовать в различных промышленных и сельскохозяйственных технологиях (в частности, борные удобрения и др.).

Соединения бора обладают такими полезными качествами, как консервирующая, эмульгирующая, отбеливающая, катализирующая, нейтрализующая способности, они легко плавятся, являются огнестойкими, проявляют свойства ингибиторов, буферов, а также их включают в состав гербицидов, инсектицидов и других удобрений.

Наиболее полным и традиционным является использование легкоплавкости борных соединений. Одной из их главных потребителей соединений бора является стекольная промышленность – это производство специальных, термостойких, оптических, электровакуумных стёкол, производство посуды для химических лабораторий, бытовых листовых стёкол.

Также борные соединения нашли широкое применение в производстве глазури и эмалей. Эмали из бора наносятся на газовые плиты, ванны, раковины, различную металлическую и химическую посуду.

Бура, вследствие своей легкоплавкости, а также способности её расплавов по растворению оксидов металлов, широко используется для выплавки или спаивания драгоценных или цветных металлов. Флюсы на основе буры защищают от окисления расплавы драгоценных или цветных металлов.

Борные соединения используют в качестве покрытий на поверхностях листовых электротехнических сталей, данные покрытия проявляют высокие антикоррозионные, электроизоляционные и маслостойкие свойства. Также соединения с участием бора применяются в качестве спекающей добавки, улучшают сцепление поверхностей огнеупорных материалов стенок печей, в которых происходят расплавы при высоких температурах.

Соединения на основе бора, получаемые при переработке природных боратных руд, в частности, борную кислоту, буру и др., используются в химической промышленности для получения различных борных продуктов - фтороборных соединений, боридов и боратов металлов, галогенидов, бороводородов, перборатов, борного ангидрида и др. ценных продуктов.

Разработаны различные способы разложения боратных руд с получением таких ценных продуктов, как бораты металлов, в частности, щелочных и щёлочно-земельных, исследования учёных направлены на повышение сортности и качества получаемых из боратных руд основных продуктов – борной кислоты, боратов металлов и др.

Борные соединения обладают таким важным качеством, как антисептирующая способность. Показывает хорошие результаты пропитывание изделий из древесины препаратами, в состав которых входят бура и борная кислота, соединения бора снижают процессы гниения древесины, защищают изделия из дерева от плесени, грибков, насекомых.

Бура служит добавкой в тормозных жидкостях, охлаждающих жидкостях двигателей внутреннего сгорания, она замедляет коррозионные процессы, увеличивая срок использования металлических деталей агрегатов и оборудования.

Также благодаря эмульгирующему действию бору, она широко используется в производстве красок, лаков, а также в парфюмерной промышленности. Соединения на основе бора нашли применение, как пигменты (бораты цинка, свинца, метаборат бария и др.).

Борная кислота входит в состав электролитов электролитических конденсаторов, её применяют для анодирования алюминия. Для получения первичного алюминия в электролизных ваннах в качестве раскислителя используют безводную бору, при разливке алюминия применяют бор-алюминиевые лигатуры.

Таким образом, соединения бора с кислородом – это исходное сырьё для получения целого ряда борных продуктов, среди которых можно назвать элементарный бор, бориды, карбиды, галогениды металлов, борсодержащие лигатуры и другие не кислородные соединения, которые нашли своё применение наряду с кислородными соединениями бора, однако области их применения являются специфическими и не такими значительными по сравнению с кислородсодержащими соединениями бора.

В настоящее время значительно расширилось производство бора и борных соединений на его основе, которые широко применяются в различных отраслях промышленности – это получение топлива для ракетных двигателей, борсодержащие бензины, особо жаропрочные и твёрдые сплавы с металлами, борные соединения также нашли своё место в ядерной технике.

Борные соединения являются уникальными по своему использованию в различных отраслях промышленности, медицины, сельского хозяйства. Их используют как добавки к высокоэнергетическому топливу, на основе бора созданы современные композиционные материалы, обладающие уникальными свойствами, в медицине бор используют в качестве добавок к препаратам, снижающих рост раковых клеток.

Таким образом, промышленность Таджикистана нуждается в борных продуктах, которые необходимы для стекольной, керамической промышленности, сельского хозяйства, поэтому обеспечение сырьём этих отраслей народного хозяйства нашей страны является актуальной задачей.

Основные запасы боратных руд Республики Таджикистан находятся в месторождениях северного Памира, самым крупным из которых является Ак-Архарское месторождение боросиликатных руд. Боросиликатные руды указанного месторождения являются уникальными, в них содержание бора невысокое, однако присутствует целый спектр различных компонентов, поэтому целесообразно перерабатывать указанные руды комплексным способом с получением различных ценных продуктов.

Для переработки боратных руд в настоящее время разработано большое количество различных методов - кислотных, щелочных, термических, комбинированных, использующих различные активаторы для разложения боратных руд.

Для кислотной переработки боратных руд традиционно применяют такие минеральные кислоты, как соляную, азотную или серную, их использование способствует селективному выделению оксидов из боратной руды, а сами минеральные кислоты выступают в качестве активатора процесса разложения. Кислотные способы требуют специфического кислотостойкого оборудования, однако при их применении извлечение оксидов из боратной руды не высокое.

Поэтому внимание исследователей направлено на поиск эффективных методов по переработке боратных руд нашей страны, которые позволят максимально извлекать полезные компоненты из указанных руд. Для наилучшего извлечения компонентов часто используют спекательные методы переработки с использованием натрийсодержащих реагентов, что является актуальной задачей.

Целью настоящей работы явилось изучение переработки боратных руд (исходных и концентратов) методом спекания с натрийсодержащими реагентами, изучение механизмов разложения руды, технологических условий переработки. Установление влияния различных факторов на разложение минеральных составляющих боросиликатного сырья, спека указанного сырья, а также выявление зависимостей извлечения ценных компонентов из боратных руд. Поиск рациональных параметров, при которых извлечение полезных составляющих будет достигать максимальных значений, что важно для народного хозяйства Таджикистана.

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 свойств промежуточных и конечных продуктов от переработки исходного борсодержащего сырья и концентрата;
- изучение кинетики процесса спекания руды и концентрата в присутствии натрийсодержащих компонентов, сернокислотного разложения твёрдого остатка от водной обработки;
- 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 получения бора и его соединений.

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;

- итоги 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);

- итоги изучения и разработки способа по разделению 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.

ГЛАВА 1. СПЕКАТЕЛЬНЫЕ СПОСОБЫ РАЗЛОЖЕНИЯ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД (литературный обзор)

1.1. Краткая характеристика борного сырья

Боросиликатные руды месторождения Ак-Архар, расположенного на Памире, в основном в своём составе имеют следующие минералы.

Данбурит – получил своё название по месторождению Данбери в США (штат Коннектикут), представляет собой боросиликат кальция. В месторождениях встречается в виде призматических кристаллов, имеющих жёлтые, жёлто-бурые или бледно-жёлтые оттенки. Цветом и формой кристаллы данбурита похожи на кристаллы топаза. Реже можно встретить данбуриты с розовой окраской кристаллов. Окраска кристаллов данбурита зависит от микропримесей, входящих в состав данбуритов различных месторождений. Гораздо реже встречаются данбуриты с прозрачными кристаллами, их используют для огранки в качестве полудрагоценных камней. Крупные месторождения данбуритов, кроме США, разрабатываются в Японии, Мексике, Швейцарии.

Данбурит является прочным соединением, поэтому его разложение целесообразно проводить при помощи сильных минеральных кислот [1, 2].

Датолит – химическая формула $\text{Ca}[\text{BOH}(\text{SiO}_4)]$, представляет собой боросиликатный минерал, входящий в подкласс основных силикатов. Представляет собой кристаллы светлого цвета, в породах представлен плотными агрегатами, натёчными лучисто-радиальными выделениями или зернистыми вкраплениями. Твёрдость датолита 5-5,5; плотность от 2,9 до 3,6 г/см³. Датолит имеет гидротермальное происхождение. Впервые описан датско-норвежским учёным И. Эсмарком в 1806 году.

Датолит получил своё название потому, что является зернистым. Цвет датолита варьирует в широких пределах – от бесцветного, белого, с переходом в бледно-зелёный, бледно голубой и насыщенные голубой и зелёный цвета. Имеет металлический блеск. Минерал датолит в связи с металлическим блеском и зернистостью часто применяют в качестве ювелирных украшений. Размер кристаллов

датолита также варьируется в широких пределах – от 1 мм до 5 см, редко встречаются кристаллы датолита размером до 20 см.

Первое месторождение датолита было открыто в России (г.Дальнегорск) [1, 9, 10].

Месторождения датолита встречаются по всему миру, это распространённый минерал, имеются месторождения датолита в США, Италии, Норвегии, Австрии, в Приморском крае Российской Федерации.

Гидроборацит – химическая формула $\text{CaMg}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, является водным боратом магния и кальция. Своё название получил исходя из состава минерала, в котором присутствуют вода и бор. Впервые открыт в 1834 г. на Кавказе. Большие месторождения гидроборацита имеются в Казахстане, в районе г. Атырау.

Состав гидроборацита: CaO - 13,6%; MgO - 9,8%; B_2O_3 - 50,5%; H_2O - 26,2%. Гидроборацит имеет моноклинную сингонию. Кристаллы гидроборацита длинные и уплощённые, игольчатые или столбчатые. Агрегаты пластинчато-волокнистые, радиально-лучистые; встречается в виде тонкозернистых агрегатов или плотных сплошных масс. Твёрдость от 2 до 3, плотность составляет 2,0-2,2 г/см³. В чистом виде гидроборацит бесцветный или белый, при наличии примесей – спектр окраски гидроборацита также варьирует в широких пределах – от серого, жёлтого, коричневатого, зеленоватого до розово-красного.

Гидроборацит, как минерал, образовался в горных породах осадочного, вулканогенного и галогенного типа. Является одним из важнейших минералов бора. Образуется, как химический озёрный осадок, а также вследствие метасоматических процессов. Для его разложения часто используют метод флотации, поскольку он слабо растворяется в кипящем водном слое [9, 10].

Гранит – также входит в состав боросиликатных руд, в состав гранита входят биотит, калиевый полевой шпат, плагиоклаз, кварц. Имеет широкое распространение по всему миру. Граниты обладают чрезвычайно высокой плотностью – до 2700 кг/м³, высокой температурой плавления – от 1215 до 1260°C;

прочностью на сжатие - до 300 Мпа, однако при обработке гранита водой и давлением отмечается снижение температуры плавления почти в два раза.

Гранитовые породы имеют широкое распространение в земной коре, встречаются повсеместно, их формирование происходило различными путями [3-5].

Гидрослюды – данный минерал относится к классу силикатов. Отличительной чертой от простых слюд является наличие в гидрослюдах большего содержания связанной воды, которую легко можно удалить нагреванием гидрослюд, имеют меньшее содержание катионов, связывающих слои гидрослюд. Образование указанного минерала происходило в гидротермальных процессах при низких температурах, при выветривании изверженных пород. В некоторых случаях образование гидрослюд происходило при поглощении сложными алюмокремневыми гелями калия и других щелочных элементов из морской воды. Необходимым условием существования гидрослюд является богатая водой среда.

Граниты нашли широкое применение в промышленном комплексе - для производства иллита (керамогранита), в качестве звуко- и теплоизолирующих материалов, используемых в ядерной энергетике, граниты также используются в качестве калийных удобрений (глауконит) в сельском хозяйстве [4, 7].

Кальцит – входит в группу карбонатных минералов, является природной формой карбоната кальция (CaCO_3). Широко распространён в земной коре, является породообразующим минералом. Кальцит входит в состав таких пород, как меловые породы, известняки, карбонатиты. Кроме того, кальцит является самым распространённым биоминералом, он присутствует в составе раковин, покрывающих тела некоторых микроорганизмов и беспозвоночных животных.

Кальцит кроме основной модификации – карбоната кальция также представлен некоторыми полиморфными модификациями – это ифатерит (имеет гексагональную сингонию) и арагонит (представлен ромбической сингонией).

Своё официальное название кальцит получил в 1845 году (Гайдингер) от названия химического элемента кальция.

Кальцит имеет белую или прозрачную окраску в зависимости от кристаллической структуры. Различные оттенки кальциту придают примеси, присутствующие

щие в составе кальцита. Марганцевые кальциты имеют розовую окраску, никелевые – зелёную окраску, пирит в составе кальцита придаёт ему зеленоватую или синеватую окраску. Примеси железа в составе кальцита придают красно-коричневую, буроватую или желтоватую окраску, примеси хлорита - зелёную. Угли в составе кальцита придают ему неравномерный чёрный цвет.

Кальцит имеет плотность от 2,6 до 2,8, твёрдость по шкале Мооса - 3, ромбоэдрическую спайность и перламутровый или стеклянный блеск. При взаимодействии с соляной кислотой слабых концентраций отмечается вскипание кальцита.

Кальцит имеет тригонально-скаленоэдрическую симметрию, тригональную сингонию. Форма кристаллов также широко варьируется от ромбоэдрических (тупые, острые и основные ромбоэдры) до пластинчатых («папир-шпат»), призматических, скаленоэдрических. Кальциты, представляющие собой ромбоэдрические прозрачные кристаллы, имеющие двупреломление, называют «исландским шпатом». Кроме того, кальциты встречаются в природе в виде сталактитов, сталагмитов, сталагнатов в карстовых пещерах. Агрегаты кальцита чрезвычайно разнообразны – это щётки, друзы, сростки, налёты, корки, а также зернистые агрегаты и сплошные массы [9, 10].

Кварц – химическая формула - SiO_2 , является породообразующим минералом, имеет широкое распространение в метаморфических и магматических породах. В виде силикатов или смесей встречается в составе многих других минералов. Его содержание в земной коре составляет около 12%, а массовая доля - более 60%.

В переводе с немецкого языка слово «кварц» означает «твёрдый». Кварц является полиморфной модификацией диоксида кремния.

Кварц имеет тригональную сингонию, кристаллы кварца имеют сложную форму, чаще это псевдогексагональные призмы с шестью гранями, с одного или обоих концов находятся трёхгранные или шестигранные головки в виде пирамидок. Призмы имеют на своих гранях поперечную штриховку.

В метаморфических или магматических горных породах кристаллы кварца часто имеют форму неправильных изометричных зёрен, которые срastaются с другими минералами.

Минерал кварц в чистом виде имеет белую или бесцветную окраску, однако при включении в кварцевые породы различных микроэлементов кварц приобретает различную окраску, в зависимости от присутствующих микроэлементов – фиолетовый, черный, жёлтый, коричневый и др.

Кварц растворим в расплавах щелочей и плавиковой кислоте, имеет высокую температуру плавления – более 1700°C [8-10].

Кроме того, в боросиликатных рудах Ак-Архарского месторождения могут присутствовать в незначительных количествах аксинит, улуксит, кернит и другие [1].

1.2. Спекательные методы разложения минерального сырья

В литературе имеются многочисленные работы по получению ценных продуктов методом спекания с различными реагентами. Особенно в процессе разложения минерального сырья широко используются: хлорсодержащие реагенты - хлориды кальция, натрия; сульфаты кальция, калия, натрия; фториды натрия, магния, кальция и др.

Авторами работ [10-12] изучалось спекание боратных руд с реагентами хлоридами кальция, калия и натрия. В присутствии угля хлорирующими агентами для глинозёма могут служить хлориды натрия и кальция [10, 11]. В ряде работ [13-15] широко использовали в качестве хлорирующих реагентов различные соли - хлориды кальция (CaCl_2), сильвиниты ($2\text{NaCl}+\text{KCl}$), каменную соль (NaCl). Отмечено, что процесс хлорирования при использовании малолетучего реагента хлорида кальция протекает с разложением боратных руд парами воды, при этом происходит образование соляной кислоты.

Хлоридовозгонка является разновидностью хлорирования с использованием хлоридных солей. В отличие от хлорирующего обжига, процесс хлоридовозгонки боратных руд протекает при участии более высоких температур, при которых

хлориды металлов улетучиваются, данный процесс признан комбинированным, поскольку при его применении из руд отмечаются более высокие степени извлечения редких, цветных металлов.

Применение хлоридовозгонки для золотых мышьякосодержащих концентратов изучено в работе [16]. Авторами [16] исследован процесс хлоридовозгонки золотых мышьякосодержащих концентратов месторождений Тарор и Чоре Таджикистана с применением хлорида натрия.

1.2.1. Процесс спекания с использованием хлоридов металлов

В работах [24-28] изучены процессы спекания золотосодержащих руд месторождений Чоре и Тарор Таджикистана с хлоридами натрия и кальция. Определены энергии активации процессов, отмечено, что реакции разложения указанных руд протекают в кинетически контролируемых областях. Авторы исследовали влияние температурного режима и времени разложения руд на извлечение из флотоконцентратов благородных металлов, определили условия процесса, при которых достигаются максимальные извлечения ценных продуктов. Показано, что максимальные извлечения серебра и золота из руд (порядка 93-97%) достигаются при спекании с реагентами в течении от одного до двух часов. Авторы также проводили дополнительное выщелачивание огарков месторождения Тарор с извлечением золота в пределах от 58,9 до 75,3% и из огарков месторождения Чоре – от 86,1 до 90,5%.

В работах [24, 28] разработаны технологические схемы по переработке мышьяк-, медно- и золотосодержащих концентратов методом спекания. Согласно разработанным схемам, извлечение полезных продуктов из указанных руд составляет 96-98%.

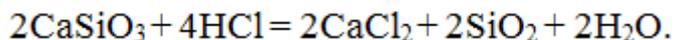
1.2.2. Спекание боратных руд с хлоридом кальция

В. Гюртлер в работе [17] изучил процесс получения глинозёма из сиаллитов с предварительной активацией. В качестве активатора был использован хлористый кальций. Сущностью данного метода является спекание глинистого сырья с CaCl_2

в потоке нагретого до температуры 800-1000°C водяного пара, соотношение $\text{CaCl}_2 : \text{SiO}_2 = (1-2):1$, то есть:



а в случае использования 4 моль CaCl_2 , образуется двухкальциевый силикат Ca_2SiO_4 . Рециклизация CaCl_2 на стадии спекания осуществляется по следующей схеме:



Однако в данном методе имеется ряд недостатков, в частности использование в процессе спекания горячего водяного пара требует специальной аппаратуры, так как водяной пар способствует образованию соляной кислоты, которая вызывает коррозионные процессы оборудования. Также ряд трудностей связан с протеканием рециклизации хлорида кальция при спекании.

Авторы работ [18, 19] изучили переработку нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Республики Таджикистан с предварительной активацией данных руд. Ими отмечается, что использование кислотных методов при переработке нефелиновых сиенитов с получением глинозёма не представляется рациональным, так как отмечаются низкие извлечения из сырья полезных компонентов. Увеличить извлечение компонентов можно за счёт предварительной активации нефелиновых сиенитов и последующей его обработки минеральными кислотами.

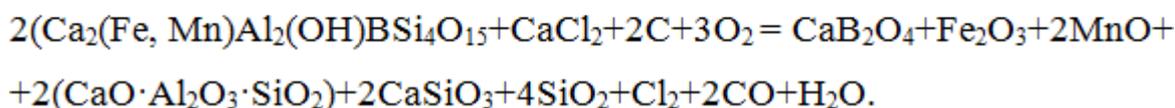
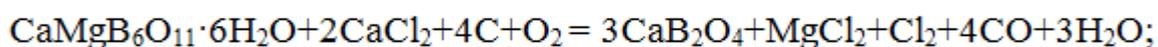
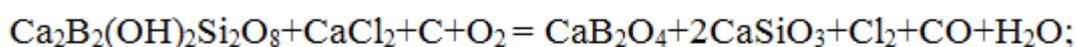
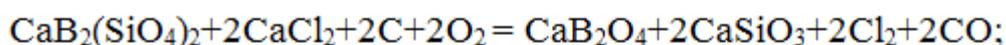
В работе [18] изучена переработка промышленных отходов ПО «Таджикхимпром» Таджикистана с активатором хлористым кальцием, данная технология важна для нашей страны, так как количества данных отходов значительны, они составляют более 1,5 млн. тонн, и их переработка является актуальной. В процессе переработки исключили обработку отходов горячим водяным паром, процесс за счёт исключения этой фазы стал более простым, а рециклизация CaCl_2 при спекании сделала данный процесс более экономичным.

В [18, 19] авторами изучено спекание нефелиновых сиенитов с активатором – хлоридом кальция, а также последующая водная и солянокислотная обработка спёка, а также влияние на процесс спекания различных физико-химических факторов.

Авторами работ [18, 19] предложены оптимальные условия проведения спекания указанных руд с CaCl_2 : спекание при $t=950^\circ\text{C}$ в течение 1 часа; соотношение нефелиновой руды и хлорида кальция = 1:2; тонкость помола руды $<0,1$ мм.

В работах [29-31] представлены результаты разложения борного сырья спекательным способом с CaCl_2 .

Авторы работ для спекания использовали в качестве активаторов активированный уголь и хлорид кальция. При спекании нефелиновых сиенитов с CaCl_2 протекают реакции:



Для разложения боратных руд спеканием с хлоридом кальция определены наиболее рациональные параметры: спекание при $t=800-850^\circ\text{C}$ в течение 1,5 часа, соотношение боратной руды и хлорида кальция = 1:2. При данных параметрах спекания извлечение оксидов бора, алюминия и железа, составило, соответственно, в %: 89.6; 92.2; 96.9 [29-31].

1.3. Спекание борного сырья с NaOH

В работах [32-35] изучено разложение исходного борного сырья с гидроксидом натрия. После спекания боратной руды с NaOH авторами рекомендованы следующие наиболее рациональные параметры для спекания руды: спекание боратной руды при $t=800^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, соотношение гидроксид натрия : боратная руда = 2:1. При этих параметрах процесса спекания извлечения оксидов бора и алюминия из состава боратных руд следующее, соответственно, в %: 68.1; 63.5. Как видно, выходы оксидов бора и алюминия при спекании исходной боратной руды незначительные, поэтому авторы [32-35], чтобы повысить извлечение полезных компонентов из боратного сырья, изучили условия разложения боратного сырья, предварительно подвергнутого термической обработке. Таким об-

разом, авторы работ рекомендуют наиболее оптимальные параметры для процесса спекания боратных руд, предварительно подвергнутых термической обработке, которыми являлись следующие: спекание предварительно обожжённой боратной руды при $t =$ от 800 до 850°C в течение 1 часа, соотношение гидроксида натрия и боратной руды = 1:1, при которых отмечаются более высокие извлечения оксидов бора и алюминия, составившие, соответственно, в %: 79.6; 73.4.

1.4. Другие методы выделения борных продуктов

В [36] изучены методы выделения борных продуктов из его хлоридных соединений. Хлорный метод разложения боратных руд требует высоких температур процесса разложения, при этом происходит селективное извлечение полезных компонентов, в частности выделяют такой ценный продукт, как хлорид бора - BCl_3 . Как показывают результаты исследования по хлорированию боросиликатных руд, основным продуктом хлорирования является BCl_3 . Трёххлористый бор – важнейшее соединение для многих отраслей народного хозяйства. На рисунке 1.1 приводятся основные отрасли народного хозяйства, в которых применяются борная кислота и хлорид бора.

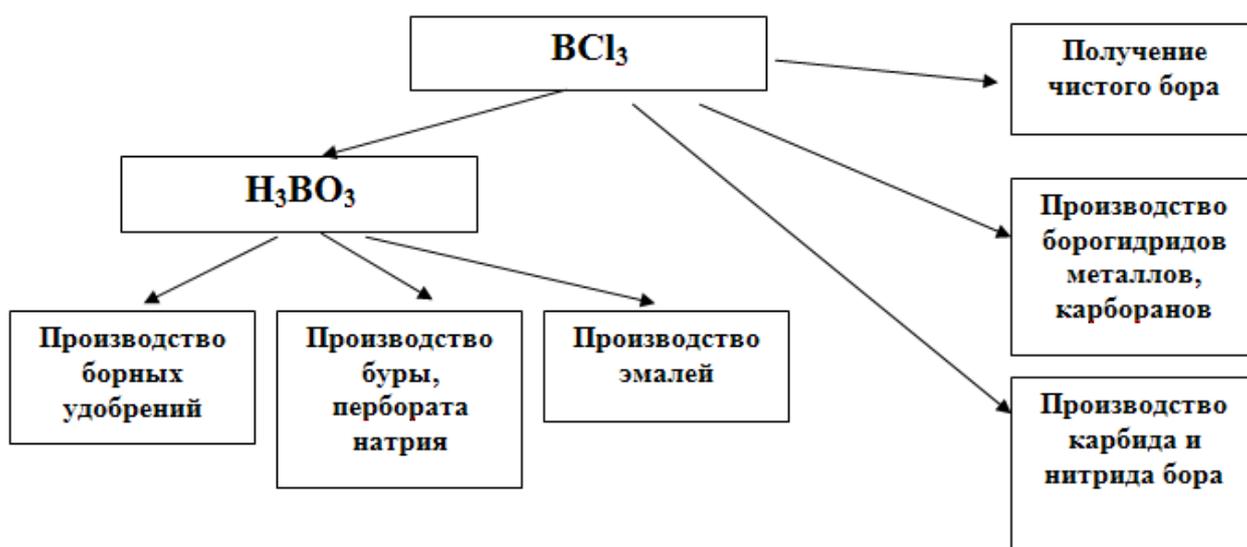


Рисунок 1.1 - Основные отрасли народного хозяйства, в которых применяются борная кислота и хлорид бора.

Экстракционные методы получения борных продуктов с использованием различных экстрагентов изучались в [36-48]. Авторами на основе проведённых исследований по извлечению бора из солевых водных растворов выявлены наиболее перспективные экстрагенты. Авторами также изучены условия выделения соединений бора из кислых растворов.

В работах [36, 39, 48] приводятся характеристики рекомендуемых экстрагентов и указаны наиболее целесообразные области их применения.

В работе [39] описана экстракция борной кислоты органическими реагентами с последующей обработкой раствором щёлочи.

Каждый из рассмотренных органических экстрагентов имеет свои индивидуальные особенности, определённые оптимальные условия и области применения [36-43].

Одними из наиболее эффективных экстрагентов борной кислоты из водных солевых растворов являются одноатомные алифатические спирты [49-51]. Кроме того, в литературе приводятся результаты лабораторных исследований, проведённых для изучения получения борной кислоты методом экстракции из солевых водных растворов с применением алифатических спиртов [52-56].

Кроме того, перспективными являются методы получения борной кислоты из хлормagneйных природных рассолов, образующихся при испарении и концентрировании морских вод, где эффективными экстрагентами выступают технические спирты C_7-C_9 [57-59].

Авторами [57-59] также показано, что получать растворы концентрированной борной кислоты возможно при противоточной реэкстракции, где в качестве реэкстрагента целесообразно использовать воду, что значительно удешевляет данный метод. Растворы борной кислоты с максимальной концентрацией получены при увеличении температуры процесса реэкстракции. Для получения бора из природных рассолов в качестве оборудования разработаны центробежные экстракционные колонны с вибрационными насадками [56-59].

В работах [60-71] подробно рассмотрена переработка боросиликатных руд минеральными кислотами и уксусной кислотой.

Авторы изучили разложение боратных руд различными кислотами с целью выявления кислоты, наиболее подходящей для разложения руд, при использовании которой будут наблюдаться наибольшие выходы оксидов из руды.

Для повышения выходов оксидов из боратных руд авторами были изучены такие параметры, оказывающие существенное влияние на разложение боратных руд, как t процесса разложения, время разложения, концентрации кислот и их дозирование для процессов разложения, что позволило выявить наиболее оптимальные величины этих параметров.

Кроме того, изучены кинетические процессы, протекающие при разложении боратных руд различными минеральными кислотами. Авторы после проведения опытов с различными кислотами, пришли к выводу, что скорости разложения боратных руд кислотами подчиняются уравнению Аррениуса и уравнению 1-го порядка. Для протекающих процессов разложения боратных руд с различными минеральными кислотами определены энергии активации протекания процессов, рассчитанные экспериментально и выявленные графически из построенных графиков. Авторы считают, что разложение боратных руд кислотами протекает под кинетическим или диффузионным контролем.

По результатам работ [61-74] проведена сравнительная характеристика боратных руд (исходной руды, термически обработанной исходной руды, концентрата и термически обработанного концентрата боратной руды), минеральных кислот (соляной, серной, азотной) и уксусной кислоты, применяемых для разложения указанных руд, а также оптимальных параметров, применяемых для разложения указанных руд указанными кислотами с целью выявления максимальных извлечений ценных продуктов (таблица 1.1).

Таблица 1.1 - Разложение боросиликатных руд кислотами при оптимальных параметрах

Кислоты	Боросиликатная руда											
	исходная боросиликатная руда			обоженная боросиликатная руда			концентрат боросиликатного сырья			обоженный концентрат боросиликатного сырья		
	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
HCl , оптимальные параметры разложения: t=80-90°C, τ=60 мин, C _{HCl} =20%	9.28	35.6	28.1	53.2	64.7	42.2	48.6	79.4	-	86.7	96.2	86.4
H₂SO₄ , оптимальные параметры разложения: t=90-95°C, τ=60 мин, C _{H₂SO₄} =30-40%	6.5	23.6	17.6	34.1	56.8	41.9	35.1	73.6	-	85.2	94.6	-

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
HNO₃ , оптимальные параметры разложения: t=95°C, τ=60 мин, C _{HNO₃} =15%	17.7	49.1	20.8	75.4	86.7	68.9	28.5	59.6	34.2	93.9	98.2	84.1
CH₃COOH , оптимальные параметры разложения: t=100°C, τ=45 мин, C _{CH₃COOH} =20%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90.1	87.5	93.9

Как видно из таблицы 1.1, при обработке термически обожжённой боратной руды (обожённого концентрата) азотной кислотой отмечено максимальное извлечение оксида бора, которое составило 93,9%. Данное извлечение возможно при следующих оптимальных условиях процесса: обработка концентрата при $t=95^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа, азотная кислота бралась концентрации 15%. Концентрат боратной руды предварительно термически обрабатывали при $t=950^{\circ}\text{C}$ для лучшего извлечения оксида бора.

При разложении боратной руды соляной кислотой наиболее рациональными условиями протекания процесса разложения были следующие: разложение руды при $t=95^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа, оптимальная концентрация соляной кислоты 20%. При выполнении этих условий извлечение оксидов бора, железа и алюминия из состава предварительно обожжённого концентрата боратной руды составило, соответственно, в %: 53,9; 64,7; 42,2.

При разложении боратной руды серной кислотой наиболее рациональными условиями протекания процесса разложения были следующие: разложение руды при $t=90-95^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа, оптимальная концентрация серной кислоты от 30 до 40%. При выполнении этих условий извлечение оксидов бора и железа из состава предварительно обожжённого концентрата боратной руды составило, соответственно, в %: 85,2; 94,6.

При разложении боратной руды уксусной кислотой наиболее рациональными условиями протекания процесса разложения были следующие: разложение руды при $t=100^{\circ}\text{C}$ в течение 45 минут, оптимальная концентрация уксусной кислоты 20%. При выполнении этих условий извлечение оксидов бора, железа и алюминия из состава предварительно обожжённого концентрата боратной руды составило, соответственно, в %: 90,1; 87,5; 93,9.

Таким образом, результаты таблицы 1.1 охватывают большой цикл исследований по разложению боратных руд различными минеральными кислотами (соляной, серной, азотной) и уксусной кислотой. Из таблицы 1.1 видно, что разложение боратных руд происходит значительно лучше при использовании азотной и уксусной кислот с большим выходом ценных компонентов. Извлечение оксида бора

в случае переработки обожжённого концентрата боратной руды при разложении указанными кислотами составляло более 90% [68].

Исследование непосредственного разложения исходной боратной руды показало, что извлечение оксида бора из руды незначительное, не более 8-10% [68].

Следовательно, разложение боратных руд рекомендуется проводить азотной кислотой и для разложения боратные руды предварительно подвергать термической обработке для лучшего извлечения из состава руд ценных продуктов.

Переработка борной руды, в частности предварительно обожжённого концентрата боратной руды азотной кислотой имеет ряд преимуществ, кроме высоких выходов оксидов из руды. Одним из преимуществ также является то, что в процессе переработки происходит образование других ценных продуктов, таких, как нитраты железа, алюминия, калия, которые также нашли широкое применение в различных отраслях промышленного комплекса [69].

В работах [75-80] авторами изучены процессы разложения боратных руд хлорированием. При хлорировании боратных руд в сериях опытов варьировались различные параметры проведения процесса с целью выявления оптимальных параметров для получения максимальных выходов ценных продуктов.

Отмечено, что при разложении исходной боратной руды методом хлорирования отмечаются невысокие извлечения ценных продуктов, в частности, при хлорировании исходной боратной руды в течение двух часов при t =от 750 до 800°C, извлечение оксидов бора и железа составило, соответственно, в %: 30,6; 48,0.

При хлорировании предварительно обожжённого концентрата боратной руды извлечение оксидов бора и железа составляет более 80%.

Кроме того, авторами [81, 82] изучены особенности разложения боратных руд (исходных и концентратов) с использованием в качестве активатора хлорида кальция и показано, что извлечение оксидов из состава боратной руды составляет также более 80%.

В работе [83] показано, что активатором для разложения боратных руд также может служить хлорид натрия, который также способствует максимальному извлечению оксидов из состава боратной руды.

1.5. Заключение по обзору литературы и задачи настоящей работы

Таким образом, из литературного обзора видно, что переработке боратной руды посвящено большое количество работ. Все исследования направлены на разработку перспективных методов разложения боратных руд с повышением степени извлечения из руды оксида бора и других компонентов. Для исследования авторами использованы в основном датолитовые, данбуритовые и другие борсодежащие руды. В литературе большое внимание уделено переработке боратных руд разложением различными минеральными кислотами, так как в процессе переработки наряду с основным продуктом – борной кислотой происходит образование других ценных продуктов. Можно отметить, что центральное место по изучению кислотных методов разложения боратных руд Таджикистана (разложение серной и соляной кислотами) по праву принадлежит Институту химии АН Республики Таджикистан [4-10].

Там же исследовано разложение боратных руд спеканием с NaOH [8-15].

Нами, учитывая вышеизложенное, изучен процесс разложение боратных руд спеканием с натрийсодержащими реагентами и решены следующие задачи:

- проведён анализ химических и физических свойств боратных руд Ак-Архарского месторождения;
- для боратных руд (исходных и концентратов) и конечных продуктов проведён химический анализ, ДТА и РФА;
- для спекания боратных руд с нитратом натрия определены наиболее рациональные параметры процесса;
- определены условия спекания боросиликатного сырья с карбонатом натрия;
- определены условия спекания боросиликатного сырья с сульфатом натрия;
- изучены кинетические процессы, протекающие при спекании боратных руд с натрийсодержащими реагентами;
- разработаны технологические схемы по переработке боратных руд методом спекания с нитратами, сульфатами и карбонатами натрия по отдельности;
- дан сравнительный анализ различных методов разложения боратных руд – кислотного, щелочного и спекательного.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Химические и физико-химические методы анализа боратных руд, методики анализов

Процесс спекания боросиликатной руды с натрийсодержащими реагентами (NaNO_3 , NaCO_3 , Na_2SO_4) проводили в муфельной печи с электронным регулированием заданных параметров. Пробы сырья и натрийсодержащего реагента после взвешивания (каждого в отдельности) на аналитических весах, тщательно смешивали в агатовой ступке, и полученную однородную смесь помещали в предварительно взвешенный платиновый тигель. По окончании процесса спекания определяли массу спёка, который далее подвергался водной и кислотной обработке.

Установка, на которой проводились процессы водной и кислотной обработки полученного спёка, представлена реактором с термостатом и магнитной мешалкой. Обработку спёка проводили следующим образом: навеска спёка от переработки сырья и натрийсодержащей соли помещалась в реактор, туда же добавлялась в зависимости от вида обработки вода или серная кислота из расчета сульфатизации компонентов спёка. После обработки полученную пульпу фильтровали. Из фильтрационного раствора брали пробу для определения в ней компонентов.

2.1.1. Комплексометрические методы определения алюминия, железа, бора и кальция

В отобранных пробах анализы на содержание железа и алюминия проводили с применением комплексометрического способа, в котором использовали натриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты – ЭДТА (трилон Б). Методики проведения анализов на содержание бора, железа, алюминия, натрия, калия, кальция и др. приведены в приложении 1 диссертации.

2.1.2. Химический и минералогический состав борсодержащего сырья

Боросиликатное сырьё Ак-Архарского месторождения содержит в своём составе данбурит, датолит, гидроборацит, гранит, кальцит, гидрослюды и кремне-

зём, поэтому применение спекательного способа на начальных стадиях процесса даёт возможность выделять кремнезём и полезные компоненты, что позволяет значительно снизить материальных потоков протекающих процессов.

Кроме того, в настоящей работе исследовано боросиликатное сырьё (концентрат) с содержанием B_2O_3 более 17%. В таблице 2.1 приводятся химические составы боратной руды (исходной и концентрата).

Таблица 2.1 - Химический состав боратной руды Ак-Архарского месторождения (в %)

	Компоненты												
	B_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	TiO_2	MnO	K_2O	Na_2O	P_2O_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

Исследование спекательного разложения боратных руд с участием натрийсодержащих реагентов позволят разработать научные основы по комплексной переработке борсодержащего сырья Таджикистана для извлечения из них таких ценных продуктов, как бура, борная кислота и др. Комплексная переработка борсодержащих руд позволяет наряду с получением борной кислоты и буры также выделять из состава руд множество ценных продуктов для различных нужд промышленности.

2.1.3. Дифференциально-термический анализ боратных руд

Нами для уточнения температур плавления и полиморфных превращений минералов, которые имеются в составе боратного сырья, применялся дифференциально-термический анализ (ДТА).

ДТА боросиликатных руд изучен в различных работах [6]. Так как исходные боросиликатные руды различаются между собой по составу, поэтому в настоящей работе боратная руда исследовалась с привлечением метода ДТА.

Нами ДТА выполнялся на дериватографе Q-1000 системы Паулик-Эрдей, что позволяло регистрировать автоматически кривые линии, характеризующие термические превращения веществ. Контроль вёлся по нескольким параметрам: регистрировали изменение массы и скорости её изменения, тепловой эффект протекающих реакций, а также скорости увеличения температуры нагрева исследуемых образцов, нами была выбрана для исследования скорость увеличения температуры $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Выбранная скорость нагрева образца позволяет фиксации на термограмме необходимых эффектов.

Нами для исходной боратной руды после предварительного обжига была снята термограмма, на которой видно проявление двух эндоэффектов (при $t = 780$ и 950°C) (рисунок 2.1), которые указывают на разложение дибората кальция и удаление кристаллизационной адсорбированной воды. Данные термограммы отличаются от данных других работ [13] тем, что в них отсутствует эндоэффект при 120°C . Это, по-видимому, связано с предварительной сушкой исследуемого сырья.

Также термограмма была снята для образца концентрата боратной руды (с содержанием B_2O_3 более 17%), на которой видно проявление трёх эффектов при $t = 860, 950$ и 1020°C , природа которых не определена (рисунок 2.2).

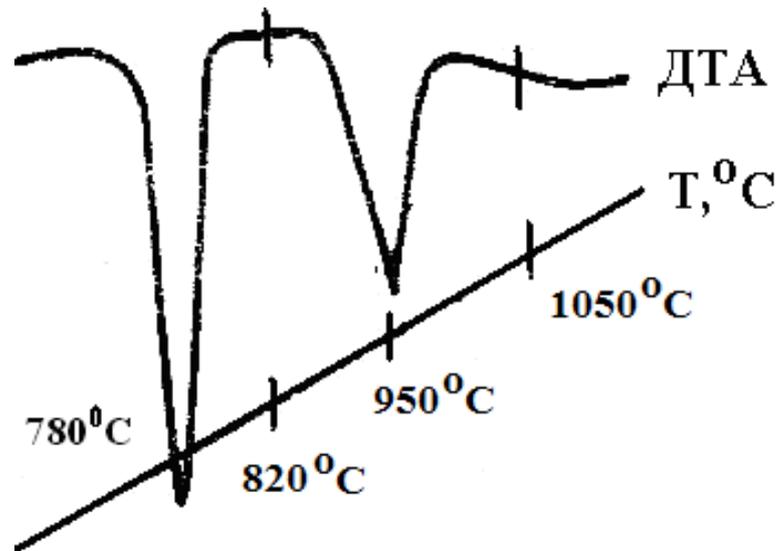


Рисунок 2.1 - Термограмма исходной боратной руды после предварительного обжига.

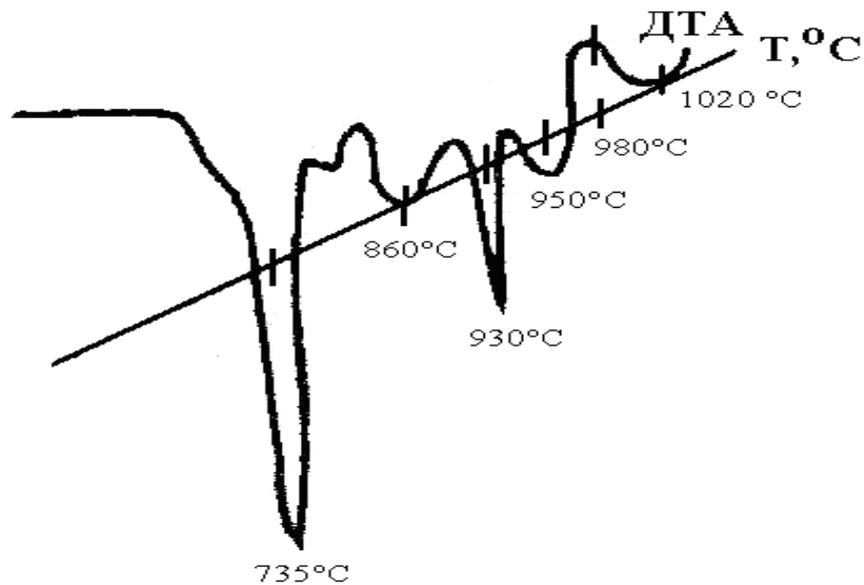


Рисунок 2.2 - Термограмма исходного концентрата боратной руды.

2.1.4. Рентгенофазовый анализ (РФА) боратных руд

Известно, что метод рентгенофазового или рентгеноструктурного анализа (РФА) – это основной метод исследования фазовых составов многокомпонентных систем, позволяющий количественно и качественно определять содержание кристаллических фаз различных минералов. РФА основан на использовании рентгеновского излучения определённых длин волн. РФА проводят на дифрактометре

ДРОН, а информация после проведения анализа отражается в рентгенограмме. РФА очень удобен для исследования порошков.

Методом РФА был изучен минеральный состав исходной боратной руды месторождения Ак-Архар и на рентгенограмме видно, что минералами, слагающими исходную боратную руду, являются: данбурит, кварц, гидроборатит, монтмориллонит, датолит, гидрослюда (или геденбергит), кальцит, пироксены, гранат, и др. (рисунок 2.3). РФА также проводился для боратной руды после предварительного обжига (рисунок 2.4), а результаты РФА борного концентрата и концентрата после предварительного обжига при температуре 900-950°С представлены на рисунках 2.5 и 2.6, которые несколько отличаются от литературных источников.

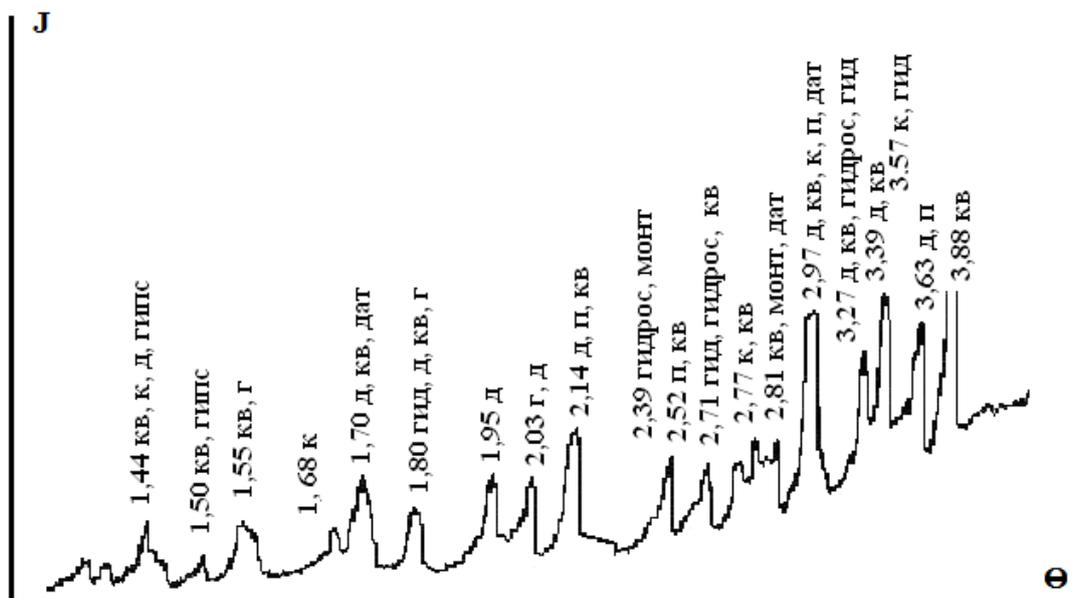


Рисунок 2.3 – Рентгенограмма исходной боратной руды месторождения Ак-Архар: монт – монтмориллонит; гид – гидроборатит; г – гидрослюда; д – данбурит; п – пироксены; кв – кварц; к – кальцит; г – гранит; дат – датолит.

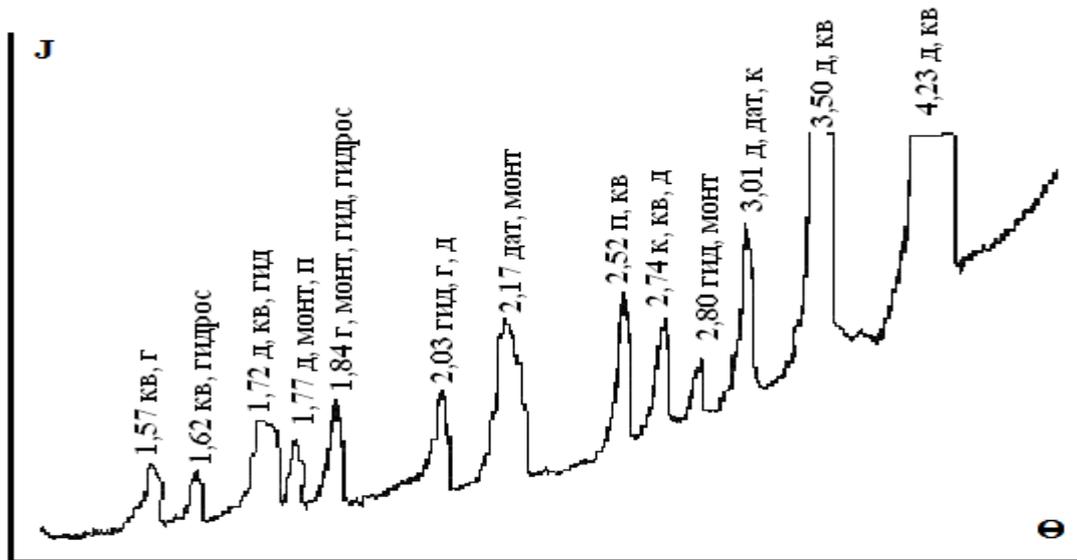


Рисунок 2.4 – Рентгенограмма предварительно обожжённой боратной руды месторождения Ак-Архар после обжига: монт – монтмориллонит; гид – гидроборатит; г – гидрослюда; д – данбурит; п – пироксены; кв – кварц; к – кальцит; г – гранит; дат – датолит.

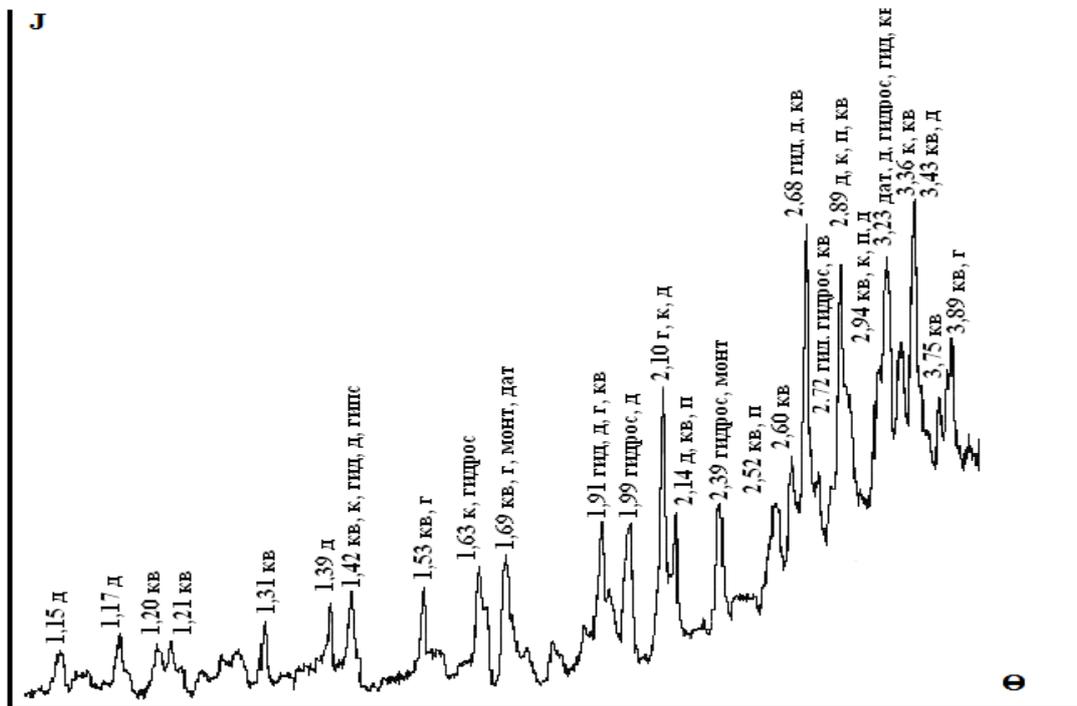


Рисунок 2.5 – Рентгенограмма концентрата боратной руды месторождения Ак-Архар: монт – монтмориллонит; гид – гидроборатит; г – гидрослюда; д – данбурит; п – пироксены; кв – кварц; к – кальцит; г – гранит; дат – датолит.

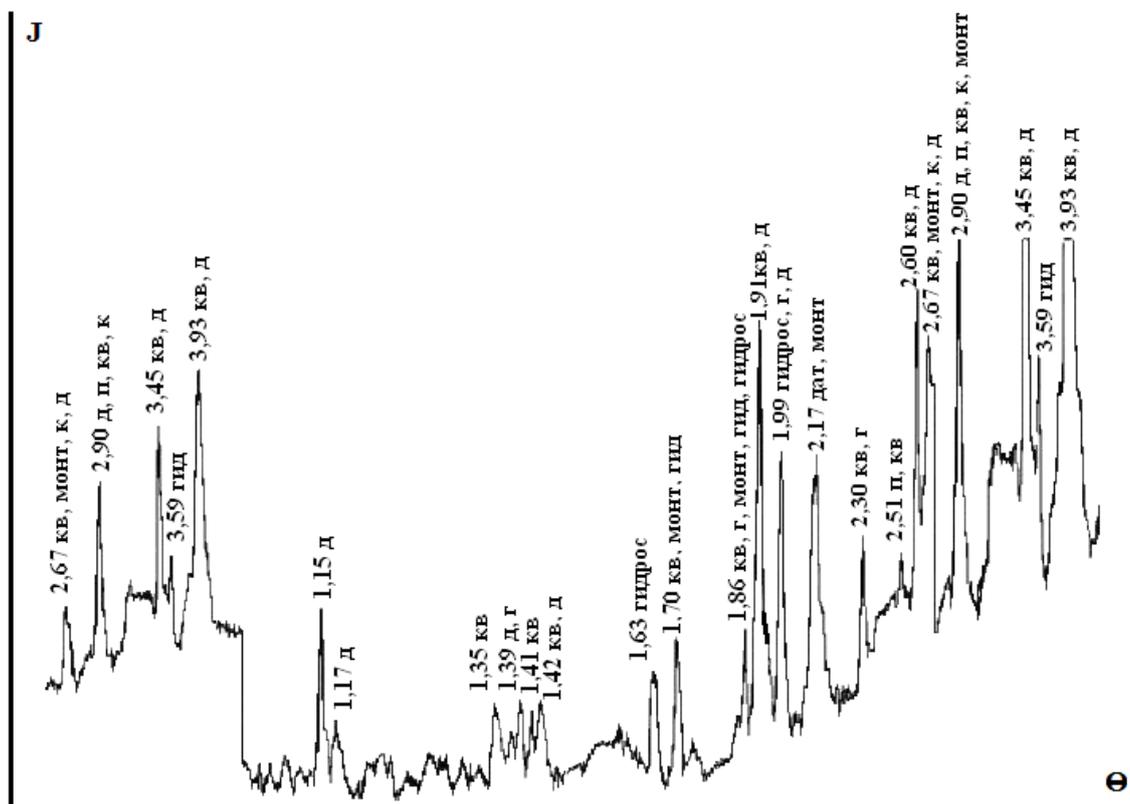


Рисунок 2.6 – Рентгенограмма концентрата боратной руды месторождения Ак-Архар после обжига: монт – монтмориллонит; гид – гидроборатит; г – гидрослюда; д – данбурит; п – пироксены; кв – кварц; к – кальцит; г – гранит; дат – датолит.

Кроме того, нами выполнены РФА всех исходных натрийсодержащих реагентов: NaNO_3 , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 . Рентгенограммы указанных реагентов совпадают с литературными источниками.

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

ГЛАВА 3. СПЕКАНИЕ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД С НАТРИЙСОДЕРЖАЩИМИ РЕАГЕНТАМИ

3.1. Спекание боросиликатной руды с нитратом натрия

Разложение боратных руд спекательным способом с NaNO_3 выгодно отличается от других способов разложения боратных руд, он простой для применения и при его использовании выход полезных компонентов из состава боратного сырья увеличивается. 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 3.1).

Из рисунка 3.1 видно, что 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.

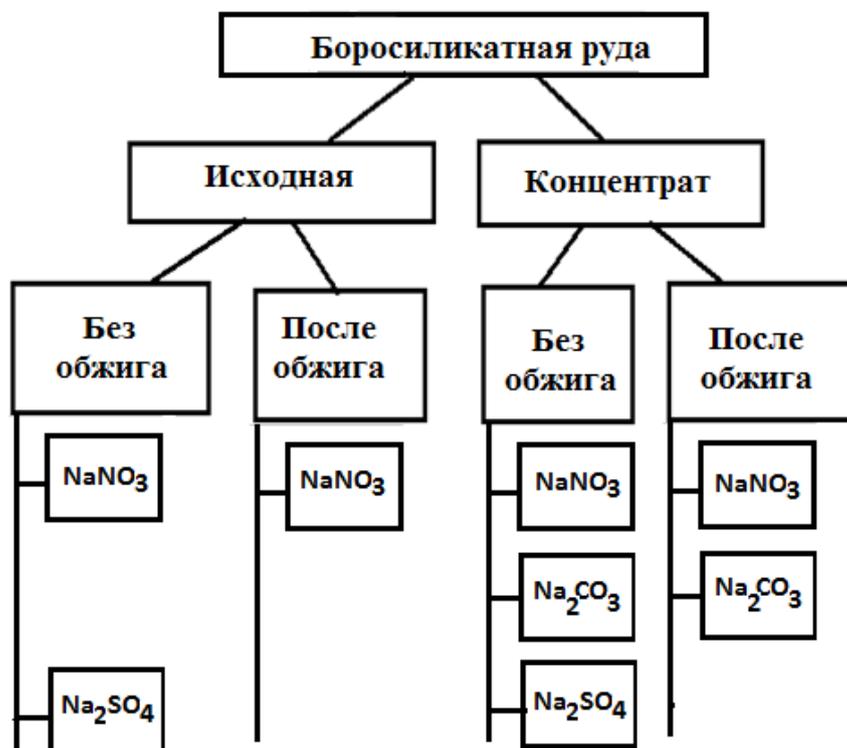


Рисунок 3.1 – Схема спекания боратных руд и их концентратов с различными натрийсодержащими реагентами.

3.1.1. 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 размалывали до тонкости помола руды менее 0,1 мм, затем обрабатывали нитратом натрия, варьируя различные соотношения руды и реагента.

После смешивания боратной руды с нитратом натрия, полученную смесь помещали в муфельную печь и обжигали. Спёк, состоящий из смеси борной руды и NaNO_3 , растворяли в 20% соляной кислоте. Затем твёрдый остаток и раствор разделяли фильтрованием, затем твёрдый остаток промывали водой. В растворе проводили определение оксидов B_2O_3 ; Al_2O_3 ; Fe_2O_3 и CaO .

Результаты изучения спекания борной руды с NaNO_3 без предварительного обжига приводятся в таблице 3.1 и рисунке 3.2.

Таблица 3.1 – Результаты спекания исходной руды с NaNO_3 без предварительного обжига

№	Соотношение Т:Ж	Температура обжига, °С	Время спекания, мин	Тонкость помола руды, мм	Степени извлечения оксидов			
					V_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO
1	1:2	500	60	0,1	35,06	49,52	43,63	38,12
2	1:2	600	60	0,1	56,25	69,24	64,31	59,14
3	1:2	700	60	0,1	70,56	79,5	76,12	74,12
4	1:2	800	60	0,1	76,32	83,87	81,32	80,14
5	1:2	900	60	0,1	78,21	84,26	82,36	81,21
6	1:2	1000	60	0,1	77,25	82,12	81,34	80,65
7	1:2	900	15	0,1	70,24	76,21	74,95	72,21
8	1:2	900	30	0,1	72,35	78,98	78,46	76,14
9	1:2	900	45	0,1	75,12	82,25	80,76	79,89
10	1:0,5	900	60	0,1	49,84	66,24	60,51	51,82
11	1:1	900	60	0,1	71,59	78,88	74,64	73,54
12	1:3	900	60	0,1	77,25	82,32	81,42	80,96
13	1:2	900	60	0,1	78,21	84,26	82,36	81,21
14	1:2	900	60	0,2	76,74	82,64	80,43	78,94
15	1:2	900	60	0,3	73,54	80,86	78,65	76,74
16	1:2	900	60	0,4	71,57	79,98	77,98	75,72
17	1:2	900	60	1,0	70,49	75,64	74,56	72,87

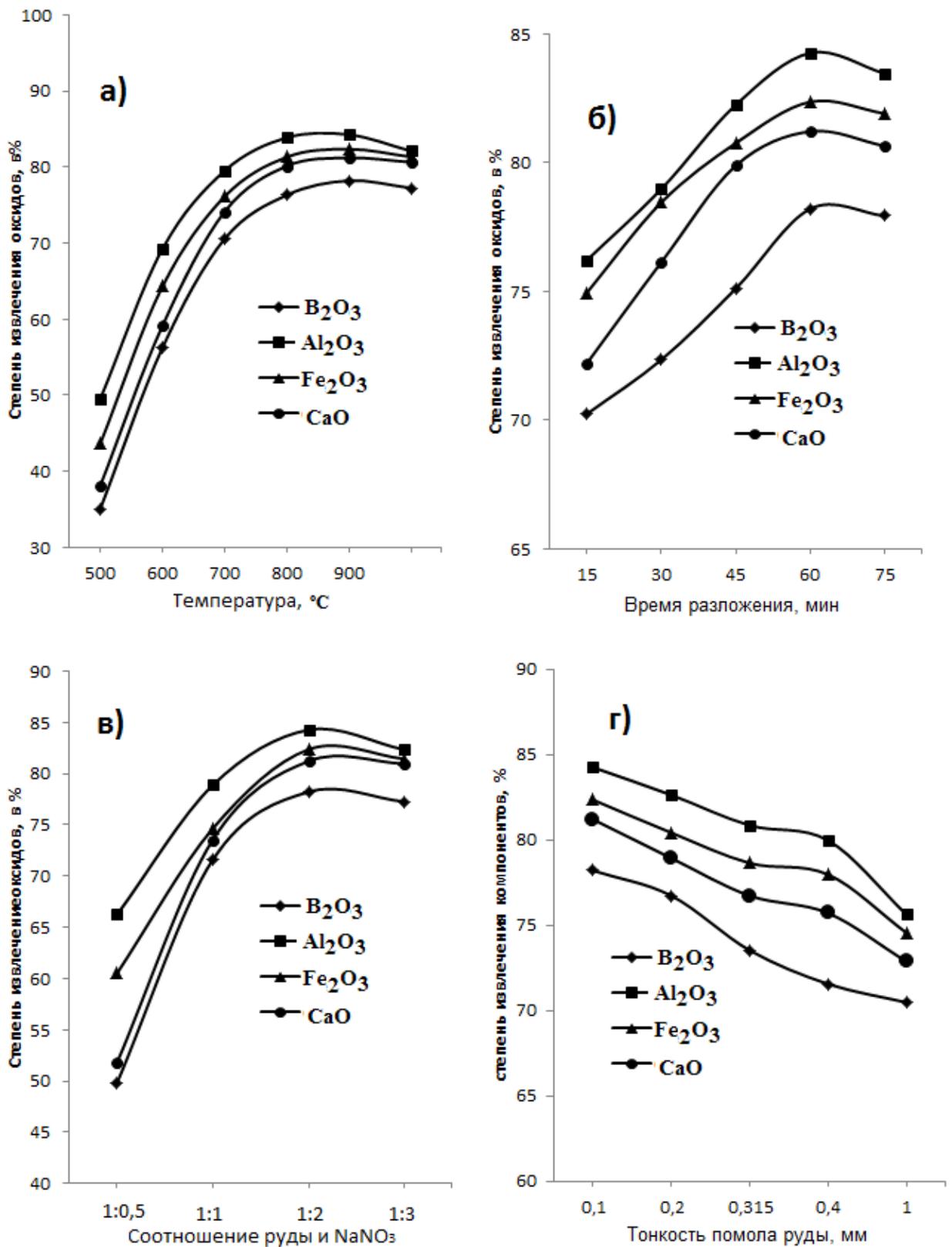


Рисунок 3.2 - Зависимость степени извлечения оксидов из состава исходной боросиликатной руды от: а) температуры, б) времени разложения, в) соотношения руды и NaNO₃, г) тонкости помола руды.

Спекание боратной руды с реагентами 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 B_2O_3 ; Al_2O_3 ; Fe_2O_3 и CaO из состава исходной боратной руды составляет, соответственно, в %: 78,2; 84,3; 82,4; 81,2.

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

Следующая серия опытов проводилась с предварительно обожжённой боратной рудой. После проведения спекания предварительно обожжённых боратных руд с нитратом натрия, результаты опытов приводятся в таблице 3.2 и на рисунке 3.3.

В опытах варьировались следующие параметры: соотношение руды и $NaNO_3$ – от 1:1 до 1:3, температура обжига – 500-1000°C, время разложения от 15 до 60 мин, тонкость помола руды- 0,1 мм.

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 оксидов бора, алюминия, железа и кальция, составившие, соответственно, в %: 79,2; 86,4; 85,0; 81,7.

Таблица 3.2 - Результаты спекания исходной боратной руды с NaNO_3 с предварительным обжигом

№	Соотношение Т:Ж	Температура об- жига, °С	Время спекания, мин	Тонкость помола руды, мм	Степень извлечения окси- дов			
					B_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO
1	1:2	500	60	0,1	35,51	52,36	45,85	43,65
2	1:2	600	60	0,1	60,21	72,43	65,32	62,38
3	1:2	700	60	0,1	72,35	81,54	78,12	75,95
4	1:2	800	60	0,1	77,45	85,45	83,65	80,55
5	1:2	900	60	0,1	79,21	86,43	84,95	81,67
6	1:2	1000	60	0,1	79,21	86,43	84,95	81,67
7	1:2	900	15	0,1	73,25	78,58	75,26	74,31
8	1:2	900	30	0,1	76,21	81,15	79,27	77,15
9	1:2	900	45	0,1	78,45	85,26	83,41	81,06
10	1:0,5	900	60	0,1	51,26	70,63	65,25	57,25
11	1:1	900	60	0,1	70,91	82,32	79,35	73,28
12	1:3	900	60	0,1	77,57	84,78	83,71	79,98
13	1:2	900	60	0,2	76,74	83,56	81,54	78,94
14	1:2	900	60	0,315	74,65	81,65	78,65	76,74
15	1:2	900	60	0,4	72,12	79,14	77,98	75,72
16	1:2	900	60	1,0	71,06	75,64	74,56	72,87

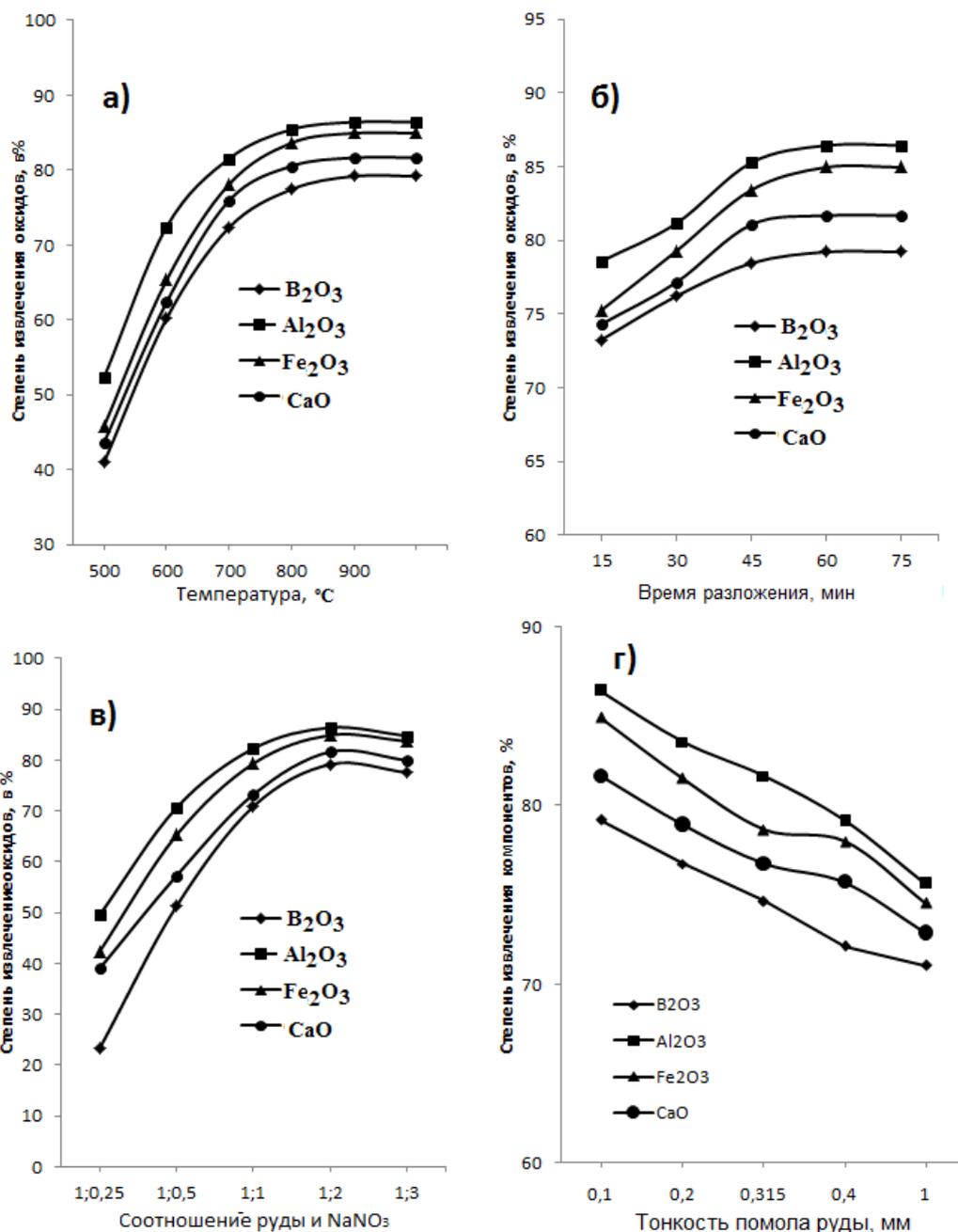


Рисунок 3.3 - Зависимость степени извлечения оксидов из предварительно обожжённой исходной боросиликатной руды от: а) температуры, б) времени разложения, в) соотношения руды и NaNO₃, г) тонкости помола руды.

Сравнивая процесс спекания руды с NaNO₃ без предварительного обжига руды и с обжигом, можно заметить, что при предварительном обжиге извлечение полезных компонентов практически не изменяется (изменение составляет 2-4%). Следовательно, при спекании происходит одновременно и обжиг компонентов

руды. В дальнейших исследованиях мы практически редко использовали процесс предварительного обжига.

3.1.3. Спекание концентрата боросиликатных руд с NaNO_3 без предварительного обжига руды

Состав концентрата борной руды приведён во второй главе.

Следующая серия опытов была проведена по спеканию концентрата боратных руд с нитратом натрия без предварительного обжига руды. Изучены различные параметры, влияющие на спекание. Параметры спекания изучались в широком диапазоне изменения (таблица 3.3). Зависимости извлечения оксидов из концентрата приводятся графически на рисунке 3.4. Параметры спекания варьировали в следующих пределах: t – от 400 до 1000°C, время спекания – от 15 минут до 1 часа, соотношение концентрат боратной руды : NaNO_3 - от 1:0,5 до 1:3.

Можно констатировать, что при $t=400^\circ\text{C}$ извлечение оксидов бора, алюминия, железа и кальция из концентрата боратной руды без предварительного обжига незначительное и составляет, соответственно, в %: 10,1; 48,3; 40,1; 15,3. Максимальные извлечения B_2O_3 ; Al_2O_3 ; Fe_2O_3 и CaO отмечаются при $t=900^\circ\text{C}$, времени спекания 1 час и соотношении концентрат руды : нитрат натрия = 1:2, которые составили, соответственно, в %: 82,3; 93,3; 91,1; 88,4.

Таблица 3.3 - Результаты спекания концентрата боросиликатной руды с NaNO_3 без предварительного обжига руды

№	Соотношение Т:Ж	Температура обжига, °С	Время спекания, мин	Тонкость помола руды, мм	Степень извлечения оксидов			
					B_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO
1	1:2	400	60	0,1	10,14	48,25	40,12	15,25
2	1:2	500	60	0,1	28,65	56,12	50,36	34,62
3	1:2	600	60	0,1	46,32	68,74	63,35	50,29
4	1:2	700	60	0,1	62,14	78,24	73,58	65,28
5	1:2	800	60	0,1	74,21	88,25	83,75	78,41
6	1:2	900	60	0,1	82,25	93,32	91,12	88,36
7	1:2	1000	60	0,1	82,2	93,01	91,05	88,12
8	1:2	900	15	0,1	65,23	79,85	76,31	70,01
9	1:2	900	30	0,1	72,24	86,35	83,35	78,12
10	1:2	900	45	0,1	80,25	91,27	88,23	84,12
11	1:0,5	900	60	0,1	22,35	43,52	35,25	47,63
12	1:1	900	60	0,1	56,25	80,36	70,46	86,92
13	1:3	900	60	0,1	82,14	91,01	88,5	92,1
14	1:2	900	60	0,1	82,25	91,12	88,36	93,32
15	1:2	900	60	0,2	80,21	89,24	86,34	91,21
16	1:2	900	60	0,315	78,25	85,54	82,12	87,84
17	1:2	900	60	0,4	75,14	81,14	78,64	83,29
18	1:2	900	60	1	68,32	74,16	72,91	78,37

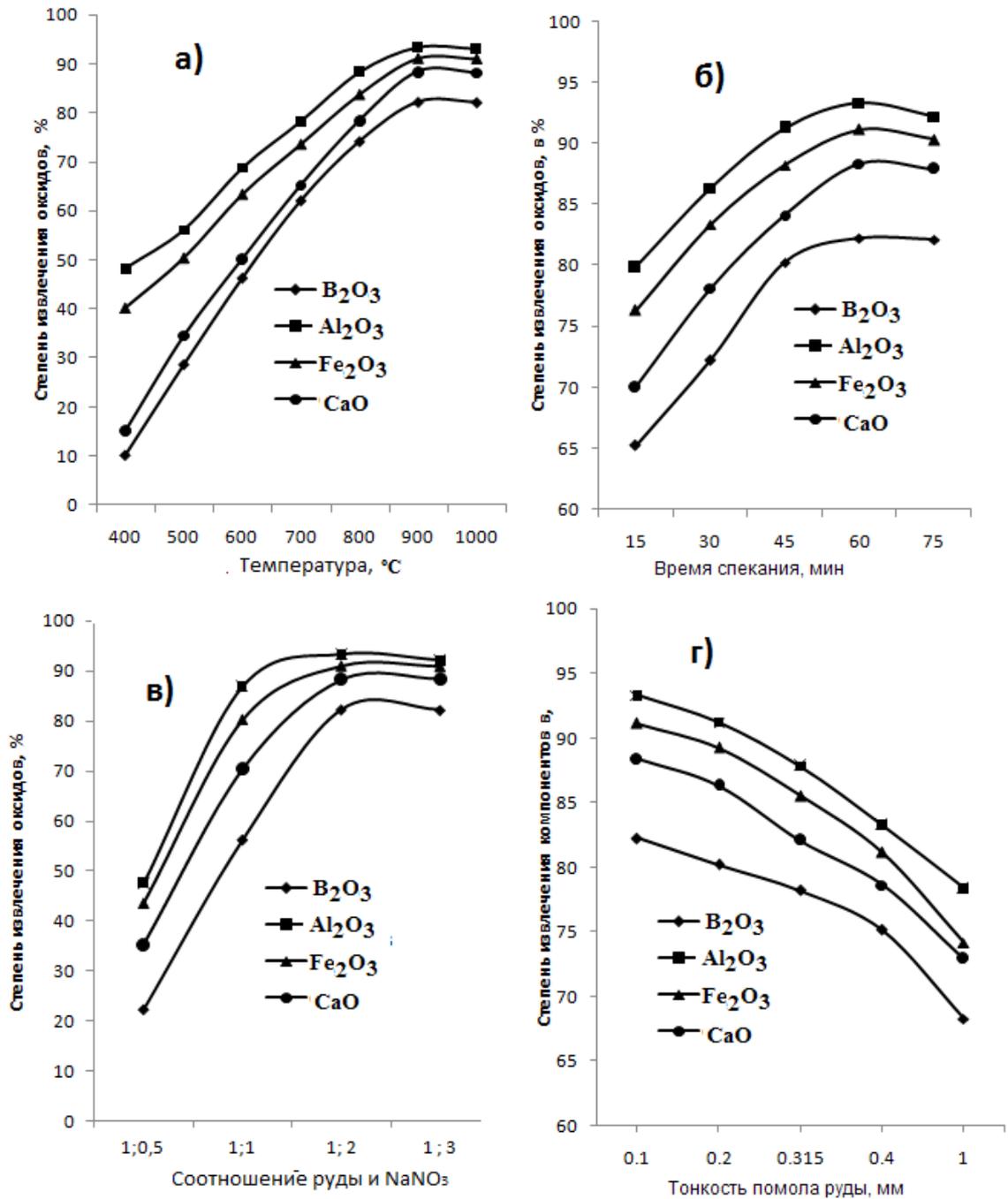


Рисунок 3.4 - Зависимость степени извлечения оксидов из состава концентрата боросиликатной руды без предварительного обжига руды от: а) температуры, б) времени спекания, в) соотношения концентрата руды и NaNO₃, г) тонкости помола руды.

3.1.4. Спекание концентрата боросиликатных руд с NaNO_3 с предварительным обжигом руды

Следующая серия опытов была проведена по спеканию концентрата боратных руд с нитратом натрия с предварительным обжигом руды. Изучены различные параметры, влияющие на спекание. Параметры спекания изучались в широком диапазоне изменения (таблица 3.4). Зависимости извлечения оксидов из концентрата приводятся графически на рисунке 3.5. Параметры спекания варьировали в следующих пределах: t – от 400 до 1000°C, время спекания – от 15 минут до 1 часа, соотношение концентрат боратной руды : NaNO_3 - от 1:0,5 до 1:3.

Можно констатировать, что при $t=400^\circ\text{C}$ извлечение оксидов бора, алюминия, железа и кальция из концентрата боратной руды с предварительным обжигом незначительное и составляет, соответственно, в %: 36,0; 43,3; 40,1; 27,2. Максимальные извлечения B_2O_3 ; Al_2O_3 ; Fe_2O_3 и CaO отмечаются при $t=900^\circ\text{C}$, времени спекания 1 час и соотношении концентрат руды : нитрат натрия = 1:2, которые составили, соответственно, в %: 92,3; 96,2; 94,5; 87,3.

Таблица 3.4 - Результаты спекания концентрата боросиликатной руды с NaNO_3 с предварительным обжигом

№	Соотношение Т:Ж	Температура обжига, °С	Время спекания, мин	Тонкость помо- ла руды, мм	Степень извлечения ок- сидов			
					B_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO
1	1:2	400	60	0,1	35,95	43,25	40,12	27,24
2	1:2	500	60	0,1	53,61	59,95	56,45	42,92
3	1:2	600	60	0,1	72,61	82,35	76,25	64,23
4	1:2	700	60	0,1	87,25	91,02	89,21	79,65
5	1:2	800	60	0,1	90,64	94,12	92,12	86,35
6	1:2	900	60	0,1	92,32	96,25	94,52	87,3
7	1:2	1000	60	0,1	92,01	95,68	93,95	87,03
8	1:2	900	15	0,1	31,23	48,25	43,65	21,32
9	1:2	900	30	0,1	57,64	72,13	68,41	45,63
10	1:2	900	45	0,1	79,35	90,25	85,31	71,23
11	1:0,5	900	60	0,1	31,23	60,15	45,28	20,36
12	1:1	900	60	0,1	58,24	82,18	70,64	47,96
13	1:3	900	60	0,1	90,98	94,45	92,35	86,25
14	1:2	900	60	0,1	92,32	96,25	94,52	87,91
15	1:2	900	60	0,2	88,25	92,56	90,36	84,12
16	1:2	900	60	0,315	81,12	88,15	85,14	78,24
17	1:2	900	60	0,4	77,26	83,69	81,38	74,25
18	1:2	900	60	1	74,26	80,14	78,95	72,18

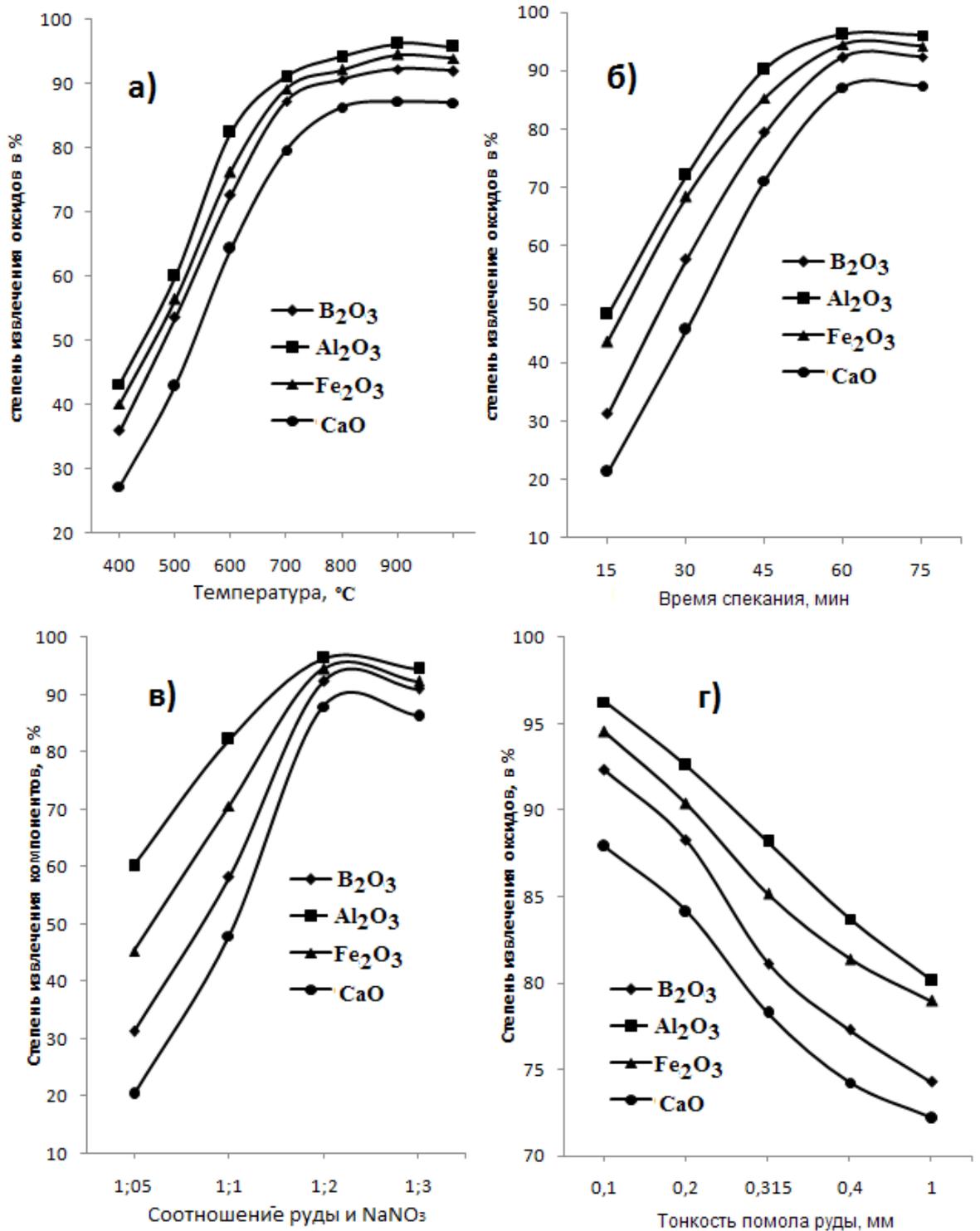


Рисунок 3.5 - Зависимость степени извлечения оксидов при спекании концентрата боросиликатной руды с NaNO₃ с предварительным обжигом от: а) температуры, б) времени спекания, в) от соотношения концентрата руды и нитрата натрия, г) тонкости помола руды.

3.2. Спекание концентрата боросиликатных руд с Na_2CO_3

3.2.1. Спекание концентрата боросиликатных руд с карбонатом натрия без предварительного обжига

Следующая серия опытов была проведена по спеканию концентрата боратных руд с карбонатом натрия без предварительного обжига. Изучены различные параметры, влияющие на спекание.

Концентрат боратной руды и карбонат натрия спекали в муфельной печи, а выщелачивание спека осуществляли в реакторе, соединённом с термостатом, куда подавали борсодержащий спек и исходные растворы. Параметры спекания изучались в широком диапазоне изменения (таблица 3.5). Зависимости извлечения оксидов из концентрата приводятся графически на рисунке 3.6. Параметры спекания варьировали в следующих пределах: t – от 400 до 900°C, время спекания – от 15 до 75 минут, соотношение концентрат боратной руды : Na_2CO_3 - от 1:0,5 до 1:3.

Как видно из рисунка 3.6, спекание концентрата боратной руды без предварительного обжига с Na_2CO_3 изучали в зависимости от температуры (рисунок 3.6а), времени спекания (рисунок 3.6б) и массового соотношения концентрата борного сырья и карбоната натрия (рисунок 3.6в).

Спекание концентрата борного сырья с карбонатом натрия изучено при t от 400 до 900°C (рисунок 3.6а). Установлено, что оптимальной температурой для спекания концентрата борного сырья с карбонатом натрия является температура 800°C, степень извлечения оксидов бора, алюминия, железа и кальция при этой температуре и времени спекания 1 час достигает, соответственно, в %: 68,8; 91,5; 89,1; 67,0.

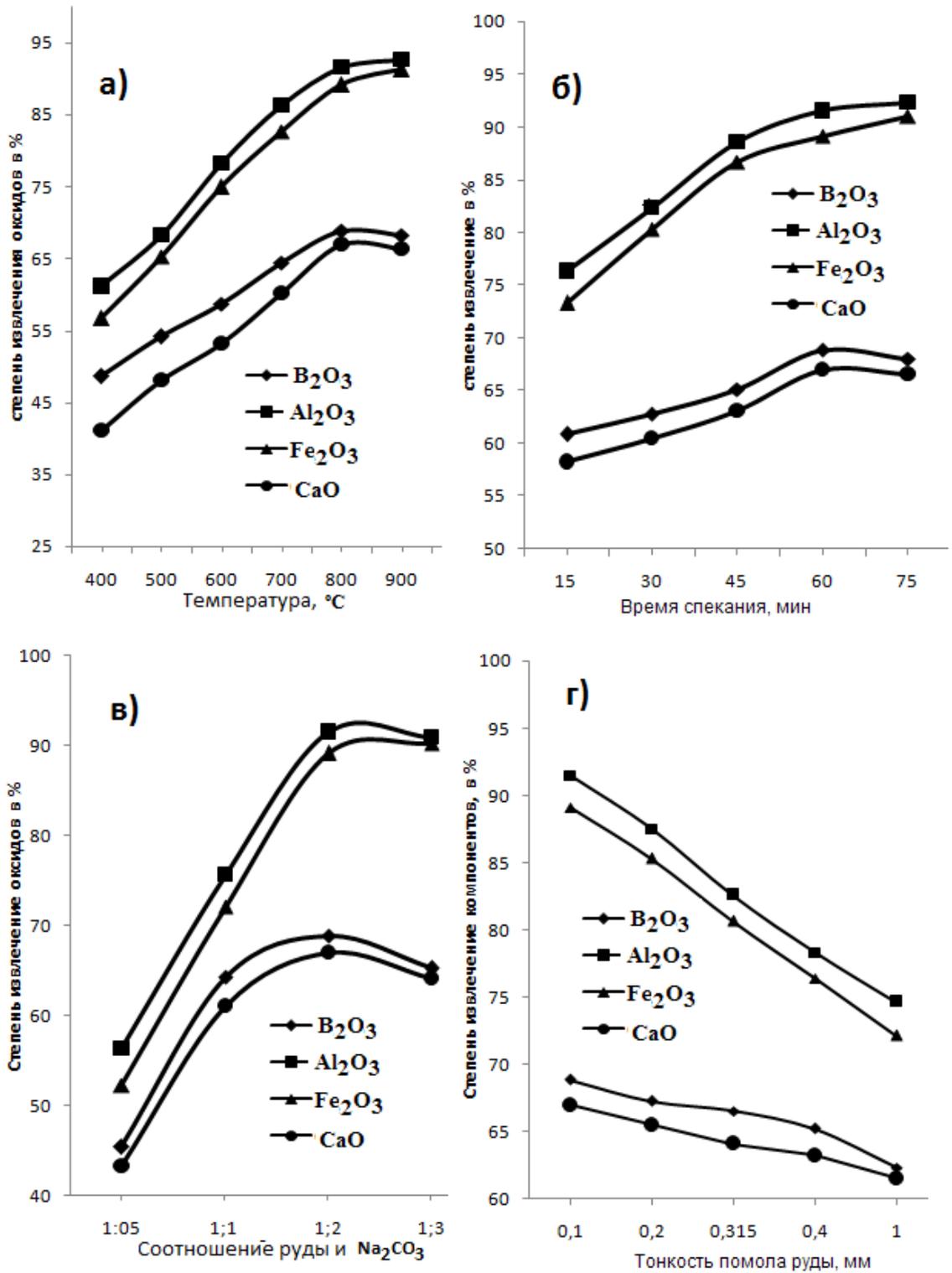


Рисунок 3.6 - Зависимость степени извлечения оксидов из концентрата борного сырья без предварительного обжига от: а) температуры спекания, б) времени спекания, в) массового соотношения концентрата борного сырья и карбоната натрия, г) тонкости помола руды.

Таблица 3.5 – Результаты спекания концентрата боратной руды с карбонатом натрия без предварительного обжига

№	Соотношение Т:Ж	Температура обжига, °С	Время спекания, мин	Тонкость помола руды, мм	Степень извлечения оксидов			
					B_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO
1	1:2	400	60	0,1	48,65	61,12	56,71	41,15
2	1:2	500	60	0,1	54,14	68,23	65,26	48,12
3	1:2	600	60	0,1	58,72	78,21	74,91	53,25
4	1:2	700	60	0,1	64,41	86,32	82,67	60,14
5	1:2	800	60	0,1	68,84	91,52	89,12	66,98
6	1:2	900	60	0,1	68,32	92,58	91,28	66,41
7	1:2	900	15	0,1	60,85	76,35	73,32	58,25
8	1:2	900	30	0,1	62,85	82,35	80,36	60,45
9	1:2	900	45	0,1	65,12	88,56	86,65	63,12
10	1:2	900	75	0,1	68,06	92,32	91,02	66,62
11	1:0,5	900	60	0,1	45,36	56,32	52,25	43,25
12	1:1	900	60	0,1	64,28	75,65	72,15	61,12
13	1:3	900	60	0,1	65,25	90,96	90,23	64,18
14	1:2	900	60	0,1	68,84	91,52	89,12	66,98
15	1:2	900	60	0,2	67,25	87,54	85,34	65,52
16	1:2	900	60	0,315	66,54	82,57	80,64	64,12
17	1:2	900	60	0,4	65,21	78,35	76,41	63,25
18	1:2	900	60	1	62,36	74,67	72,15	61,55

Влияние времени спекания концентрата боратной руды с Na_2CO_3 без предварительного обжига на выход оксидов изучалось в промежутке времени 15-75 минут и отмечается, что оптимальным временем спекания является 1 час (рисунок 3.6б).

На рисунке 3.6в приведены результаты исследования влияния массового соотношения концентрата борного сырья и карбоната натрия на степень разложения борного сырья, экспериментальным путём установлено, что оптимальным соотношением в данной серии опытов является соотношение концентрат борного сырья : карбонат натрия, равное 1:2.

После проведения серии опытов по спеканию концентрата боратной руды с Na_2CO_3 определены наиболее рациональные условия протекания процесса: спекание при $t=800^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, массовое соотношение концентрат боратной руды : $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1:2$, при которых извлечение компонентов из боратной руды месторождения Ак-Архар достигает 90%.

3.2.2. Спекание концентрата боросиликатных руд с Na_2CO_3 с предварительным обжигом руды

Следующая серия опытов была проведена по спеканию концентрата боратных руд с карбонатом натрия с предварительным обжигом руды. Изучены различные параметры, влияющие на спекание. Параметры спекания изучались в широком диапазоне изменения (таблица 3.6). Зависимости извлечения оксидов из концентрата приводятся графически на рисунке 3.7. Параметры спекания варьировали в следующих пределах: t – от 400 до 900°C , время спекания – от 15 минут до 1 часа, соотношение концентрат боратной руды : Na_2CO_3 - от 1:0,5 до 1:3.

Максимальные извлечения B_2O_3 ; Al_2O_3 ; Fe_2O_3 и CaO отмечаются при $t=900^\circ\text{C}$, времени спекания 1 час и соотношении концентрат руды : карбонат натрия = 1:2, которые составили, соответственно, в %: 82,5; 93,2; 90,4; 78,2.

Таблица 3.6 – Результаты спекания предварительно обожжённого концентрата борного сырья с карбонатом натрия

№	Соотношение Т:Ж	Температура обжига, °С	Время спекания, мин	Тонкость помола руды, мм	Степень извлечения оксидов			
					B_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO
1	1:2	400	60	0,1	48,45	63,45	58,12	41,15
2	1:2	500	60	0,1	59,21	75,62	71,23	51,24
3	1:2	600	60	0,1	70,36	84,17	80,42	62,13
4	1:2	700	60	0,1	78,34	90,25	86,24	71,84
5	1:2	800	60	0,1	82,45	93,28	90,45	78,32
6	1:2	900	60	0,1	82,51	93,21	90,41	78,21
7	1:2	900	15	0,1	70,54	86,25	82,45	65,25
8	1:2	900	30	0,1	76,14	88,37	84,26	72,16
9	1:2	900	45	0,1	80,25	90,42	88,13	76,12
10	1:2	900	75	0,1	82,26	93,46	90,4	78,3
11	1:0,5	900	60	0,1	52,16	66,14	60,85	48,12
12	1:1	900	60	0,1	70,62	84,16	78,36	65,72
13	1:3	900	60	0,1	80,25	91,41	88,24	74,52
14	1:2	900	60	0,1	82,45	93,28	90,45	78,32
15	1:2	900	60	0,2	80,29	91,25	88,15	76,69
16	1:2	900	60	0,315	78,72	88,65	85,46	74,24
17	1:2	900	60	0,4	76,31	86,32	82,41	72,43
18	1:2	900	60	1	72,61	84,42	80,32	70,01

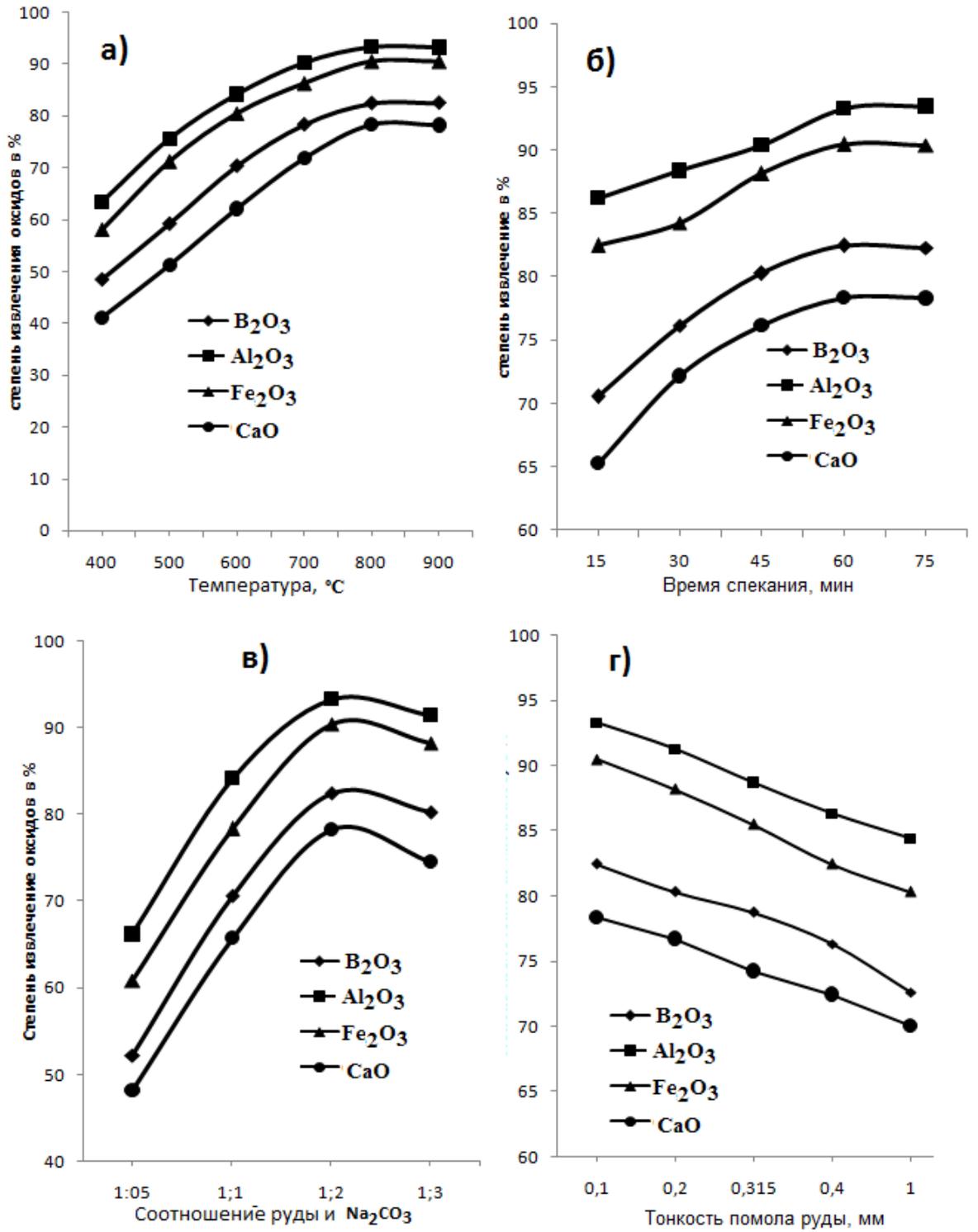


Рисунок 3.7 - Зависимость степени извлечения оксидов из предварительно обожжённого концентрата боратной руды от: а) температуры спекания, б) времени спекания, в) массового соотношения концентрата боратной руды и карбоната натрия, г) тонкости помола руды.

3.3. Спекание боросиликатных руд с сульфатом натрия

3.3.1. Спекание исходной боросиликатной руды с сульфатом натрия

В настоящем подразделе изучена зависимость разложения исходной борной руды спеканием с Na_2SO_4 , который является дешёвым и доступным реагентом.

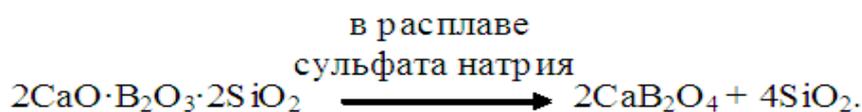
Как известно, сульфат натрия – бесцветные кристаллы. Безводный Na_2SO_4 устойчив выше температуры $32,4^\circ\text{C}$, ниже этой температуры в присутствии воды образуется кристаллогидрат - $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Плотность $2,68 \text{ г/см}^3$, температура плавления 883°C .

Как известно, в исходных боратных рудах Ак-Архарского месторождения содержание оксидов представлено следующими значениями (в %): оксид бора - 10,4; оксид кремния - 59,8; оксид алюминия - 1,27; оксид железа (III) - 2,2; оксид железа (II) - 1,39; оксид кальция - 19,6; оксид магния - 0,75; оксид титана - 0,15; оксид марганца - 0,29; оксид калия - 0,1; оксид натрия - 0,03; оксид фосфора - 0,11; примеси - 3,91.

Анализ полученных рентгенограмм показывает, что все минералы исходной руды при спекании разлагаются, образуя новые минералы и фазы. Об этом свидетельствует отсутствие линий, соответствующих минералам данбурита, датолита, гидроборачита, пироксенов, граната, гидрослюды, монтмориллонита, кальцита и др.

Штрихограмма спека показана на рис.3.7.1, где чётко наблюдаются линии, соответствующие минералам: кальцибориту (CaB_2O_4 - 4.00; 3.45; 2.66; 1.970; 1.867; 1.785), тетраборату магния (MgB_4O_7 - 5.20; 4.49; 3.48; 3.44; 2.835; 2.68; 1.92; 1.786), метаборату магния (MgB_2O_4 - 4.49; 2.83; 2.58; 2.14; 2.02; 1.90; 1.79), метатенардиту (Na_2SO_4 - 4.10; 3.87; 3.56; 2.82; 2.66; 1.93), силикату кальция, а точнее волластониту (CaSiO_3 - 3.30; 2.96; 2.16; 1.705; 1.59; 1.47), гаюину ($3\text{Na}[\text{AlSiO}_4] \cdot \text{CaSO}_4$ - 10.50; 6.44; 4.49; 3.23; 2.61), мелилиту ($(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_2(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe})[(\text{Al}, \text{Si})_2\text{O}_7]$ - 2.858; 2.452; 1.758; 1.513; 1.434) и кремнезему- $\alpha\text{-SiO}_2$ (4,030; 3,130; 2,834; 2,481; 1,924).

Минерал данбурит ($\text{Ca}[\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$) является самым упорным минералом боросиликатной руды и не поддаётся вскрытию минеральными кислотами и щелочами. При спекании при температуре 950°C в расплаве Na_2SO_4 он разлагается с образованием кальциборита и кристобалита $\alpha\text{-SiO}_2$ по следующей реакции:



Свидетельством этому является наличие соответствующих основных линий этих минералов на штрихограмме: CaB_2O_4 - 4.00; 3.45; 2.66; 1.970; 1.867; 1.785 и $\alpha\text{-SiO}_2$ - 4.03; 2.834; 2.481; 1.924; 1.876; 1.687. Также в штрихограмме наблюдаются линии метатенардита.

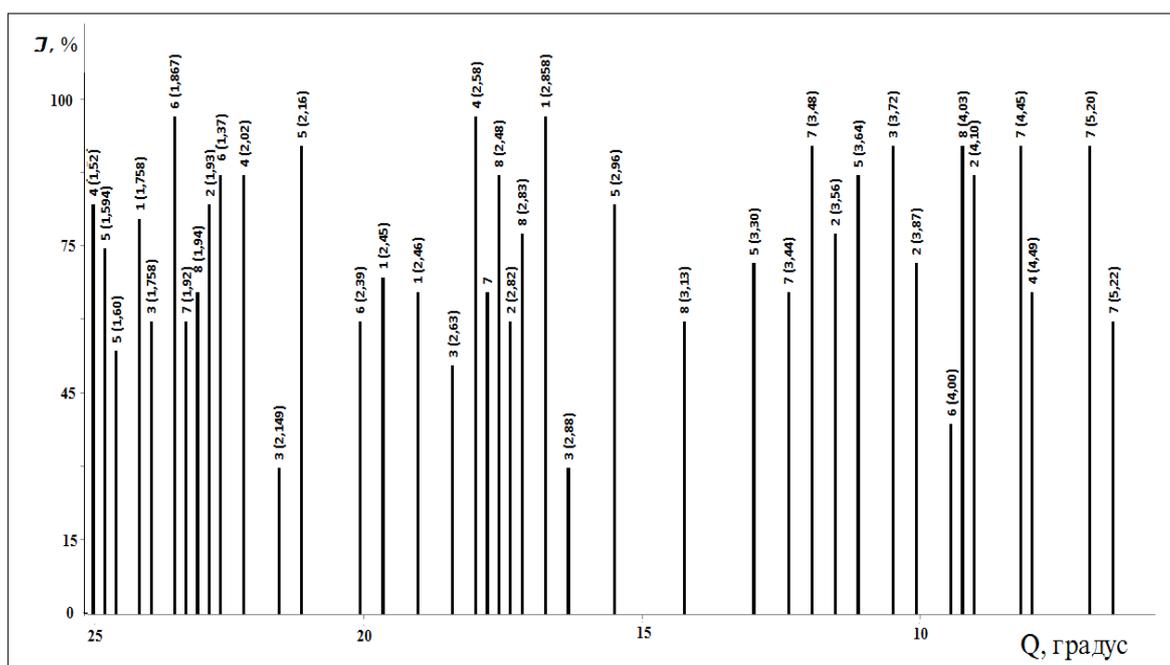
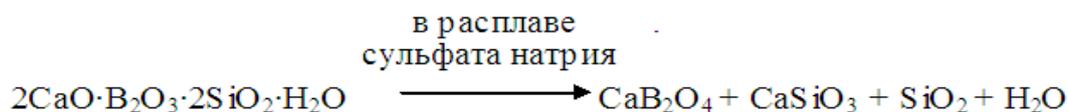


Рис.3.7.1 Штрихограмма спекта от переработки боросиликатного сырья Ак-Архарского месторождения с сульфатом натрия (1 - мелилит; 2 - метатенардит (Na_2SO_4); 3 - гаюин; 4 - метаборат магния (MgB_2O_4); 5 - волластонит (CaSiO_3); 6 - кальциборит ($\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$); 7 - тетраборат магния (MgB_2O_7); 8 - α -кристобалит (SiO_2).

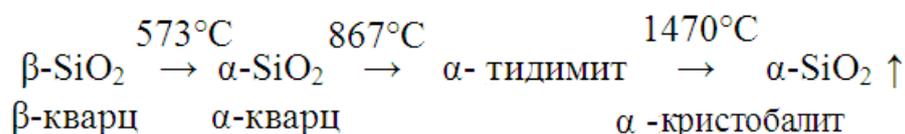
Минерал датолит ($\text{Ca}_2[\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8](\text{OH})_2$), входящий в состав боросиликатного сырья, по своим свойствам отличается от данбурита. Датолит растворим в кислотах. Разложение этого минерала серной кислотой можно выразить следующей реакцией:



При спекании в расплаве Na_2SO_4 датолит разлагается с образованием кальциборита, силиката кальция (волластонит) и кремнезёма ($\alpha\text{-SiO}_2$), о чем свидетельствует наличие соответствующих линий этих минералов на штрихограмме рис.3.7.1. Кроме того, так как датолит содержит в своём составе гидроксильную группу, то при её деструктуризации выделяется также пары воды. Процесс разложения датолита можно представить следующей реакцией:



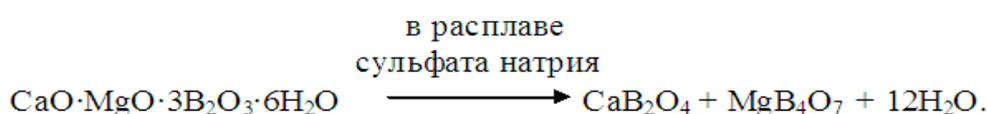
Поэтому в штрихограмме наблюдаются линии, соответствующие минералам кальцибориту - 4.00; 3.45; 2.66; 1.970; 1.867; 1.785; волластониту - 3.30; 2.96; 2.16; 1.705; 1.594 и кремнезёму ($\alpha\text{-SiO}_2$ - 4.03; 2.834; 2.481; 1.924; 1.876; 1.687). Образование $\alpha\text{-SiO}_2$ из данбурита и датолита при 950°C теоретически было бы невозможным, так как он образуется при более высоких температурах (1470°C) по схеме:



Однако в присутствии ионов Na^+ , K^+ , Fe^{2+} и Fe^{3+} переход от $\beta\text{-SiO}_2$ в $\alpha\text{-SiO}_2$ ускоряется и происходит при относительно низких температурах: $950\text{-}1000^\circ\text{C}$. Кроме того, расплав сульфата натрия создает благоприятную среду для преобразования минералов спека и их фазовых переходов.

В штрихограмме также наблюдаются линии дебаеграмм минерала метатенардита - (Na_2SO_4 - 4.10; 3.87; 3.56; 2.82; 2.66; 1.93), которые остаются неизменными по окончании процесса спекания.

Гидроборацит ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) исходной боросиликатной руды при спекании с сульфатом натрия разлагаясь, образует два отдельных минералов - кальциборит (CaB_2O_4) и тетраборат магния (MgB_4O_7). Тетраборат магния имеет следующие рентгенометрические характеристики: 5.20; 4.49; 3.48; 3.44; 2.835; 2.68; 1.92; 1.786. Разложение гидроборацита в процессе спекания происходит согласно нижеуказанной реакцией с выделением паров воды:



Доказательством возможности протекания вышеуказанной реакции служит наличие в штрихограмме линий минералов (рис.3.7.1): кальциборита (CaB_2O_4) - 4.00; 3.45; 2.66; 1.970; 1.867; 1.785, тетрабората магния (MgB_4O_7) - 5.20; 4.49; 3.48; 3.44; 2.835; 2.68; 1.92; 1.786 и метатенардита (Na_2SO_4) - 4.10; 3.87; 3.56; 2.82; 2.66; 1.93.

Все алюмосиликаты и железосиликаты щелочных и щёлочноземельных металлов, входящие в состав исходных боросиликатных руд месторождения Ак-Архар, при спекании с сульфатом натрия претерпевают химические и минералогические изменения и в этой связи образуют новые минералы или же изменяют свою структуру, так как их линии дебаеграмм в полученном спёке исчезают. При этом образуются новые минералы, которые содержат эти компоненты в силикатной структуре или же в виде примесей.

В составе сырья в виде незначительных примесей присутствует минерал аксинит, однако содержит значительное количество железа, алюминия, кальция, марганца и кремния. Этот минерал легко скрывается и в связи со сложным составом при спекании с другими минералами руды образует новых фаз и минералов.

Поэтому процесс спекания боросиликатного сырья с сульфатом натрия сопровождается образованием многочисленных минералов: гаюина - $3\text{Na}[\text{AlSiO}_4]\cdot\text{CaSO}_4$ - (10.50; 6.44; 4.49; 3.23; 2.61) и мелилита - $(\text{Ca},\text{Na},\text{K})_2(\text{Mg},\text{Al},\text{Fe})[(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7]$ - (2.858; 2.452; 1.758; 1.513; 1.434).

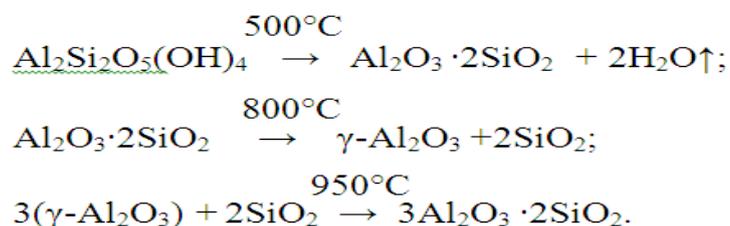
Глинистые минералы боросиликатного сырья тоже взаимодействуют с Na_2SO_4 . Линии, характерные каолиниту (7.14; 3.56; 2.33; 1,486) не проявлялись в рентгенограмме, что свидетельствует о разрушении структуры гидрослюда и монтмориллонита при спекании.

Показать точные и многочисленные химические реакции, протекаемые при спекании борной руды и сульфата натрия не представляется возможным из-за сложности состава руды и спёка. Но разложение минералов исходной руды: алюмо- и боросиликатов, пироксенов, кальцита и граната, с образованием гаюина и мелилита и др. остается фактом.

В справочных материалах данные о растворимости гаюина и мелилита в минеральных кислотах противоречивы. В источнике [85] указывается на плеохроируемости минералов, а в [86] показано, что эти минералы растворимы. Результаты проведённых нами экспериментов показали, что указанные минералы растворимы в серной кислоте с извлечением составляющих компонентов до 96% и выше.

Кальцит боросиликатного сырья при 850-950°C разлагается при спекании сырья с Na_2SO_4 по известной реакции: $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2\uparrow$, однако линий, характерных CaO , на рентгенограмме не наблюдается. Это объясняется незначительным количеством кальцита в руде и активностью образованного CaO , который не может оставаться в спёке в свободном виде. Скорее CaO при температуре 950°C с кремнезёмом сырья образует волластонит: $\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3$, линии рентгенограммы, которой наблюдаются в штрихограмме: 3,30; 2,96; 2,16; 1,705 и 1,594. Структура пироксенов, граната, глинистых минералов (гидрослюда $(\text{Na})\text{Al}_2\cdot(\text{AlSi}_3)\cdot\text{O}_{10}[(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]$), монтмориллонит $[\text{Na},\text{Ca}]_{0,33}(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ тоже разрушается с образованием безводных силикатов.

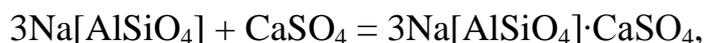
Теоретически глинистые минералы (каолинит) боросиликатной руды, образующийся при спекании должны были испытывать следующие превращения:



муллит

Но судя по полученным экспериментальным данным такие процессы в глинистых минералах в смеси с другими минералами боросиликатной руды и в расплаве сульфата натрия не протекают. Этому свидетельствуют отсутствию линии характерные минералу каолинита, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и муллита в рентгенограмме. По всей вероятности глинистые породы, при спекании взаимодействуя с другими минералами руды, участвуют в образовании сложных многокомпонентных минералов и фаз, как боросиликатного состава, так и алюмо- и железосодержащих силикатов, например мелилит и гаюин.

Как было ранее отмечено, процесс спекания боросиликатной руды и сульфата натрия сопровождается возвратом соли - Na_2SO_4 в начало технологического цикла на 94-96%. Лишь всего 4-6% сульфата натрия теряется при проведении процесса спекания руды с Na_2SO_4 . Наличие минерала гаюина в спёке объясняет причины потери Na_2SO_4 на 4-6%. Можно утверждать, что это количество сульфата натрия расходуется на образование минерала гаюина, в состав которого входят сульфат-ионы по



а в свою очередь, освободившиеся Na_2O взаимодействует с другими компонентами спёка, образуя новые соединения, определение которых одним рентгено-

фазовым анализом не представляется возможным и требует глубокого исследования.

Для подтверждения того, что основная масса сульфата натрия спека переходит в жидкую фазу, полученную пульпу от водной обработки спека фильтровали, разделяли твёрдую и жидкую фазы раствора, фильтрат упаривали до сухого остатка. Остаток сушили в муфельной печи при 450°C и сняли рентгенометрические характеристики. Компонентом жидкой фазы оказался метатенардит - безводная соль сульфата натрия, рентгеновские характеристики которого идентичны с исходным Na_2SO_4 , взятой для экспериментов по спеканию с боросиликатной руды.

Таким образом, на основании полученных результатов рентгенофазового анализа можно утверждать, что суть химических преобразований при спекании боросиликатных руд месторождения Ак-Архара с сульфатом натрия заключается в том, что все минералы, содержащие кристаллизационную воду, дегидратируются и при этом разрушается их каркасная структура.

При потере связанной воды они теряют кремнезём, образуя бораты кальция, магния, а также тетраборат магния, которые разлагаются в растворах серной кислоте и, тем самым, обеспечивают максимальное извлечение составляющих компонентов на уровне 96-98%. При этом расплав сульфата натрия служит благоприятной средой для дегидратации минералов и образования новых фаз и минералов.

Минералы гидрослюда и монтмориллонит вместе с другими алюмо-, железо- и боросиликатами щелочных и щёлочноземельных металлов состава сырья образуют в основном сложные и смешанные бораты, а также алюмо-, железо-, кальций- и магнийсодержащие силикатные минералы, которые при спекании обезвоживаются и становятся легко вскрываемыми и хорошо растворимыми в растворах серной кислоте.

На рисунке 3.8 и в таблице 3.7 представлены результаты спекания руды с Na_2SO_4 в зависимости от различных параметров. 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.

Как видно из рисунка 3.8 и таблицы 3.7, 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 B_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 составили, соответственно, в %: 82.4; 90.2; 89.2.

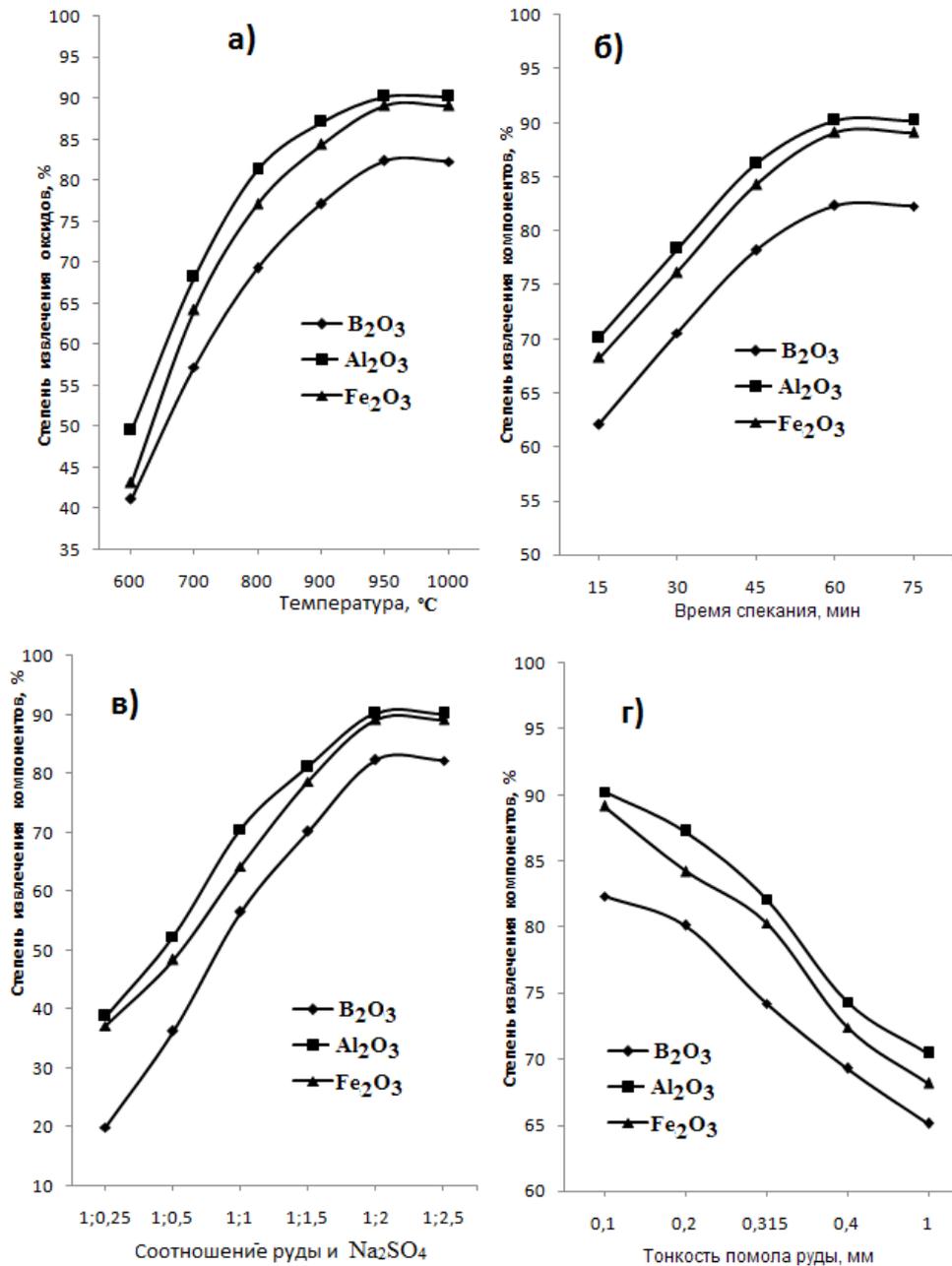


Рисунок 3.8 – Зависимость степени извлечения компонентов при спекании исходной борной руды с Na_2SO_4 от: а) температуры спекания, б) времени спекания, в) соотношения реагентов, г) тонкости помола руды.

Таблица 3.7 - Результаты спекания исходных боратных руд с Na_2SO_4

№	Соотношение Т:Ж	Температура обжига, °С	Время спекания, мин	Тонкость помола руды, мм	Степень извлечения оксидов		
					B_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3
1	1:2	600	60	0,1	41,17	49,56	43,12
2	1:2	700	60	0,1	57,25	68,24	64,24
3	1:2	800	60	0,1	69,34	81,29	77,17
4	1:2	900	60	0,1	77,19	87,16	84,37
5	1:2	950	60	0,1	82,35	90,24	89,15
6	1:2	1000	60	0,1	82,31	90,21	89,1
7	1:2	950	15	0,1	62,12	70,14	68,31
8	1:2	950	30	0,1	70,56	78,38	76,21
9	1:2	950	45	0,1	78,23	86,24	84,32
10	1:2	950	75	0,1	82,33	90,22	89,11
11	1:0,25	950	60	0,1	19,98	38,82	37,17
12	1:0,5	950	60	0,1	36,25	52,34	48,45
13	1:1	950	60	0,1	56,47	70,61	64,28
14	1:1,5	950	60	0,1	70,24	81,15	78,71
15	1:2,5	950	60	0,1	82,22	90,2	89,11
16	1:2	950	60	0,1	82,35	90,24	89,15
17	1:2	950	60	0,2	80,12	87,24	84,24
18	1:2	950	60	0,315	74,24	82,12	80,32
19	1:2	950	60	0,4	69,32	74,34	72,41
20	1:2	950	60	1	65,14	70,41	68,17

3.3.2. Водная обработка спёка, полученного спеканием исходной боросиликатной руды с Na_2SO_4

Была проведена серия опытов по водной обработке спёка, полученного спеканием исходной боросиликатной руды с Na_2SO_4 при 950°C , соотношении реагентов боросиликатная руда: сульфат натрия = 1:2 в течение 60 мин, результаты показаны на рисунке 3.9 и в таблице 3.8.

Таблица 3.8 - Результаты водной обработки спёка, полученного спеканием исходной боросиликатной руды с Na_2SO_4

№	Условия водной обработки спёка			Удаление Na_2SO_4 , %
	Температура водной обработки, $^\circ\text{C}$	Время водной обработки, мин	Соотношение твёрдой и жидкой фаз	
1	20	60	1:20	39,12
2	40	60	1:20	50,24
3	60	60	1:20	64,32
4	80	60	1:20	74,87
5	100	60	1:20	79,11
6	100	10	1:20	40,74
7	100	20	1:20	51,44
8	100	30	1:20	65,42
9	100	40	1:20	74,36
10	100	50	1:20	77,41
11	100	60	1:20	79,11
12	100	60	1:3	29,36
13	100	60	1:9	51,68
14	100	60	1:12	71,52

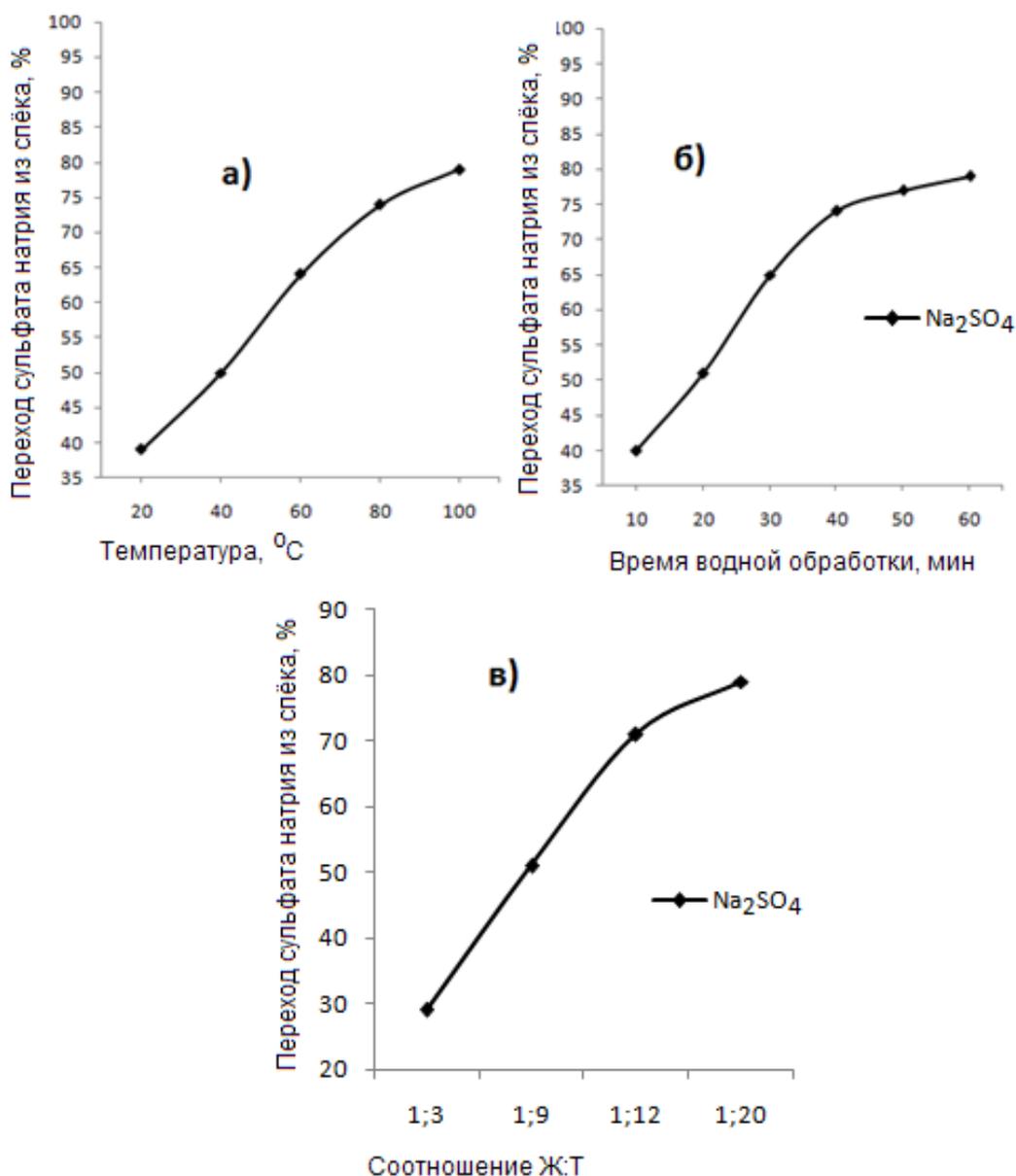


Рисунок 3.9 – Зависимость водной обработки слёка от: а) температуры извлечения сульфата натрия из водного раствора, б) перехода сульфата натрия в водный раствор от продолжительности обработки, в) соотношения твёрдой (слёка) и жидкой фаз.

Как видно из рисунка 3.9 и таблицы 3.8, оптимальными условиями водной обработки слёка являются: температура обработки – 95-100°C, время водной обработки – 60 мин, соотношение твёрдой и жидкой фаз – 1:2. При этих условиях удаление сульфата натрия составляет 79,1%.

3.3.3. Сернокислотная обработка спёка, полученного спеканием исходной боросиликатной руды с Na_2SO_4

В настоящем подразделе изучена сернокислотная обработка спёка, полученного спеканием исходной боросиликатной руды с Na_2SO_4 . Спекание боратной руды с Na_2SO_4 было проведено при $t = 950^\circ\text{C}$, концентрацию серной кислоты варьировали в пределах от 20 до 100%, t 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.

Результаты сернокислотной обработки спёка, полученного спеканием исходной боросиликатной руды с Na_2SO_4 , приведены на рисунке 3.10 и в таблице 3.9, из которых видно, что оптимальными условиями переработки являются: концентрация кислоты – 20%, температура разложения – $950\text{-}1000^\circ\text{C}$, продолжительность – 1 час, при которых извлечение B_2O_3 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 равно, соответственно, в %: 82.4; 90.2; 89.2.

Таблица 3.9 – Результаты сернокислотной обработки спека, полученного спеканием исходной боросиликатной руды с Na_2SO_4

№	Концентрация кислоты, %	Температура кислотного разложения, °С	Время кислотного разложения, мин	Дозировка кислоты, %	Степень извлечения оксидов, %		
					B_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3
1	5	100	60	120	65,12	72,21	68,32
2	10	100	60	120	75,34	81,24	79,24
3	15	100	60	120	80,27	88,36	86,34
4	20	100	60	120	82,35	90,24	89,15
5	25	100	60	120	79,95	88,14	87,14
6	20	20	60	120	70,14	75,21	73,62
7	20	40	60	120	73,35	80,13	78,54
8	20	60	60	120	77,12	84,32	82,46
9	20	80	60	120	80,22	88,47	86,75
10	20	100	20	120	65,12	74,14	72,24
11	20	100	30	120	70,24	79,62	77,32
12	20	100	40	120	76,32	84,37	81,71
13	20	100	50	120	80,71	88,81	86,01
14	20	100	60	120	82,35	90,24	89,15
15	20	100	60	90	64,12	73,24	69,36
16	20	100	60	100	74,35	82,35	79,12
17	20	100	60	110	80,34	88,62	86,34
18	20	100	60	120	82,35	90,24	89,15
19	20	100	60	150	82,14	90,02	89,01

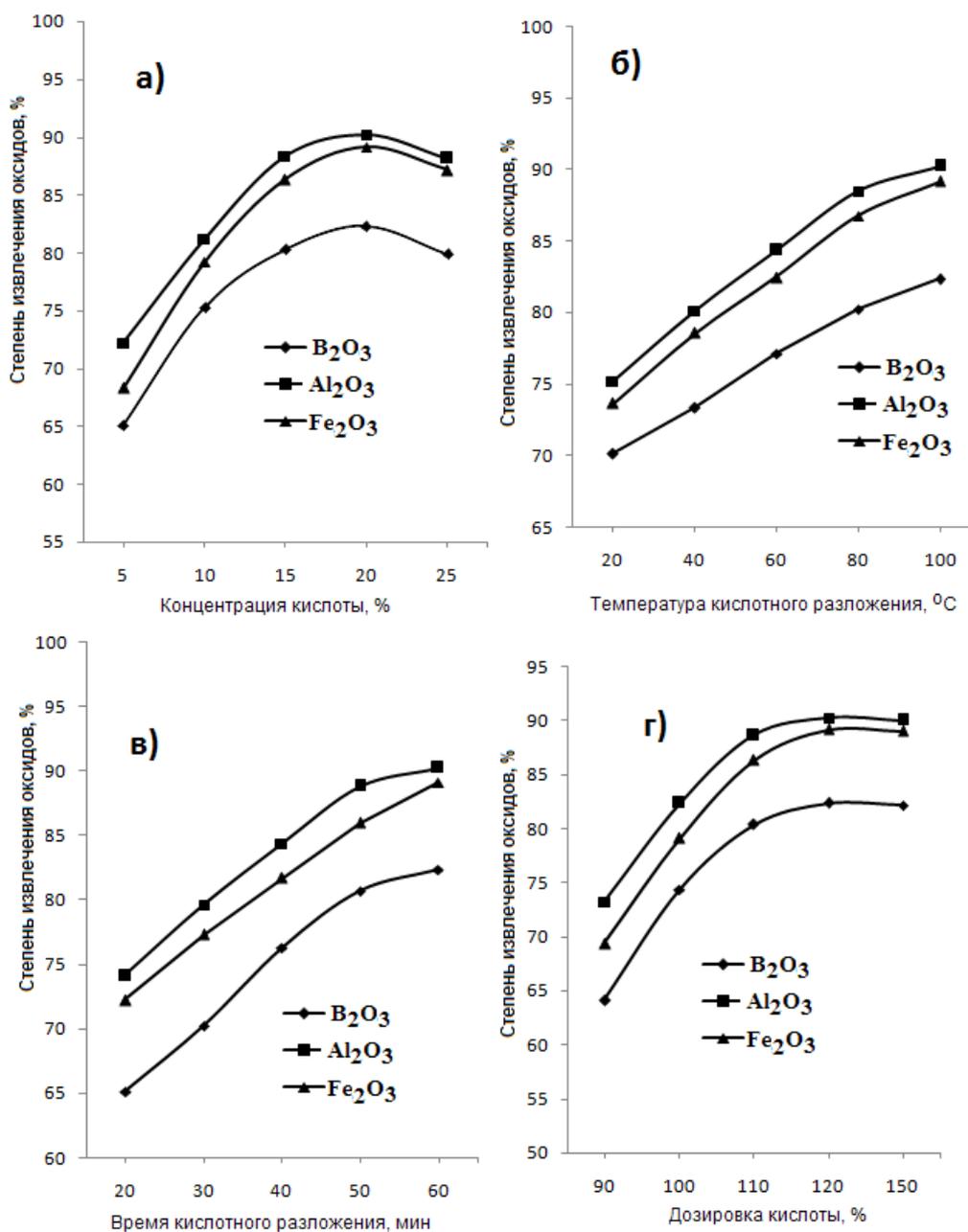


Рисунок 3.10 – Зависимость степени извлечения компонентов при серно-кислотной обработке спёка, полученного спеканием исходной боросиликатной руды с Na₂SO₄ от: а) концентрации кислоты, б) температуры разложения, в) времени кислотного разложения, г) дозировки кислоты.

3.3.4. Спекание концентрата боратной руды с сульфатом натрия

Концентрат боратной руды месторождения Ак-Архар содержит (в %): B₂O₃ - 17,41; SiO₂ - 46,8; Al₂O₃ - 2,45; Fe₂O₃ - 2,67; FeO - 1,68; CaO - 23,6; MgO - 0,75; TiO₂ - 0,15; MnO - 0,29; K₂O - 0,1; Na₂O - 0,03; P₂O₅ - 0,11; п.п.п. - 3,56,

Совместную переработку концентрата борной руды и сульфата натрия осуществили в муфельной печи. Полученный спёк подвергался водной и сернокислотной обработке. После водной обработки спёка пульпу фильтровали и в жидкой и твёрдой фазе определяли количество извлечённых компонентов. Твёрдый остаток после сернокислотного разложения также фильтровали и проводили анализы компонентов самого остатка и раствора.

Изучены различные параметры, влияющие на спекание боратной руды с сульфатом натрия, образование спёка и извлечение компонентов из его состава при водной и сернокислотной обработке. Параметры спекания изучались в широком диапазоне изменения (таблица 3.10). Зависимости извлечения оксидов из концентрата приводятся графически на рисунке 3.11.

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.

В первой серии опытов изучалось влияние температуры совместного спекания с сульфатом натрия на процесс разложения составляющих его минералов (температура варьировалась в пределах 600- 1000°C). Неизменными факторами являлись: массовое соотношение концентрата руды к сульфату натрия, равное 1:2; время спекания – 1 час; тонкость помола руды 0,1- 0,16 мм; для последующей кислотной обработки – серная кислота (20%), температура обработки серной кислотой от 98 до 100°C в течение 1 часа.

Кривые зависимости извлечения компонентов из состава спёка от температуры спекания приводятся на рисунке 3.11а.

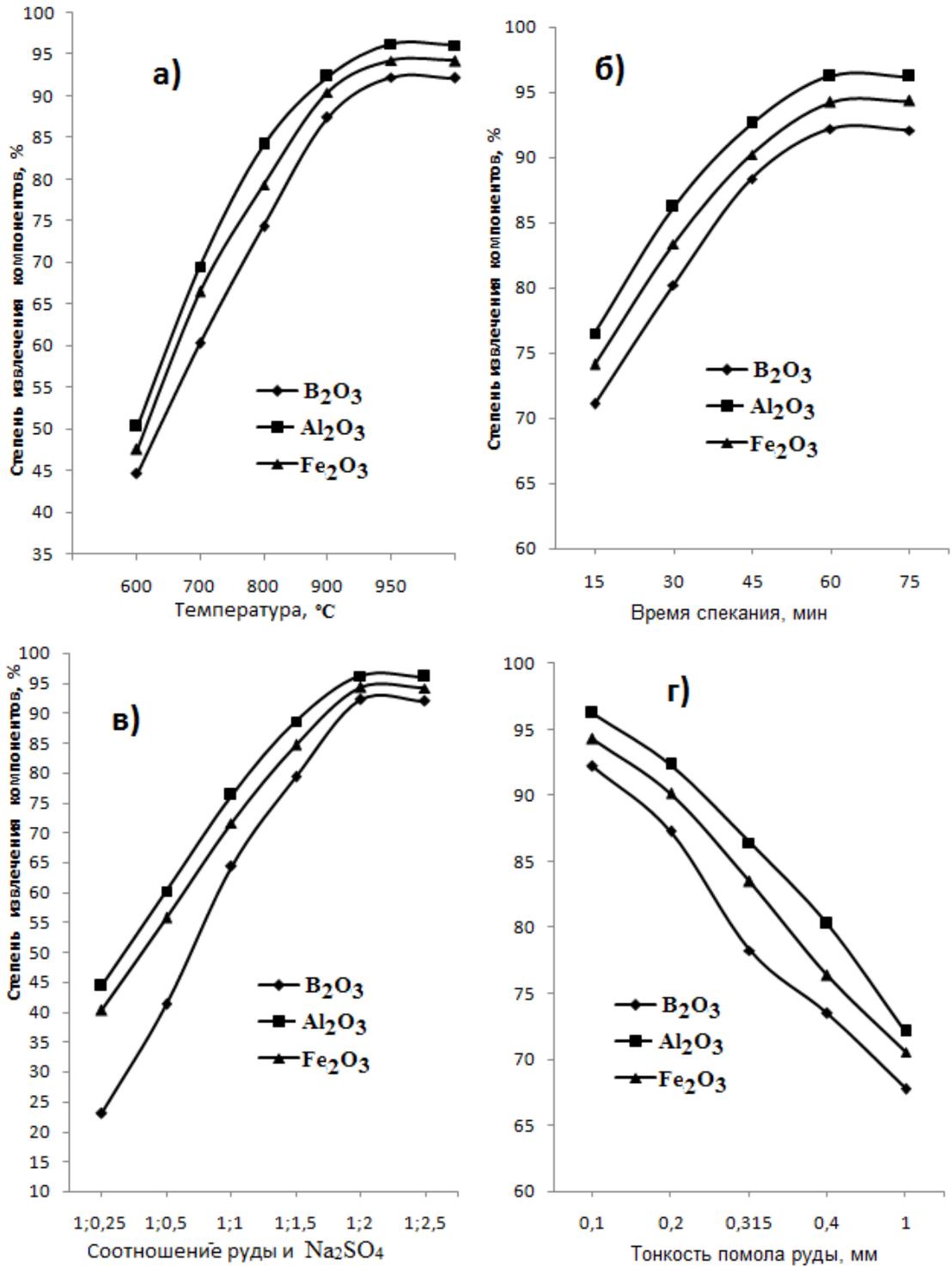


Рисунок 3.11 - Зависимость степени извлечения оксидов из состава концентрата борной руды: от температуры спекания (а); времени спекания (б); массового соотношения концентрата к сульфату натрия (в) и тонкости помола руды (г).

Таблица 3.10 - Спекание концентрата боросиликатных руд с сульфатом натрия

№	Соотношение Т:Ж	Температура об- жига, °С	Время спекания, мин	Тонкость помола руды, мм	Степень извлечения оксидов		
					B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
1	1:2	600	60	0,1	44,65	50,28	47,56
2	1:2	700	60	0,1	60,24	69,47	66,42
3	1:2	800	60	0,1	74,35	84,14	79,34
4	1:2	900	60	0,1	87,36	92,34	90,41
5	1:2	950	60	0,1	92,21	96,25	94,26
6	1:2	1000	60	0,1	92,14	96,07	94,21
7	1:2	950	15	0,1	71,12	76,52	74,12
8	1:2	950	30	0,1	80,25	86,24	83,36
9	1:2	950	45	0,1	88,36	92,58	90,24
10	1:2	950	75	0,1	92,11	96,22	94,36
11	1:0,25	950	60	0,1	2312	44,41	40,36
12	1:0,5	950	60	0,1	41,25	60,24	55,71
13	1:1	950	60	0,1	64,43	76,34	71,64
14	1:1,5	950	60	0,1	79,34	88,62	84,67
15	1:2	950	60	0,1	92,21	96,25	94,26
16	1:2,5	950	60	0,1	92,03	96,12	94,2
17	1:2	950	60	0,2	87,26	92,35	90,12
18	1:2	950	60	0,315	78,25	86,41	83,46
19	1:2	950	60	0,4	73,48	80,25	76,35
20	1:2	950	60	1	67,78	72,12	70,58

Минералы руды: данбурит, датолит, гидроборцит и пироксены начинают интенсивно разлагаться при температуре 750-850°C. Этот интервал по справочным данным соответствует температуре плавления сульфата натрия. Из этого следует, что взаимодействие минералов руды и соли - Na_2SO_4 протекает в расплавленном состоянии реагентов. Максимальная степень извлечения компонентов из концентрата борной руды достигается лишь при температурах 950-1000°C, степень извлечения достигает 92-98%. Этот показатель для основных компонентов концентрата борного сырья составляет (в %): B_2O_3 - 92,2; Al_2O_3 - 96,3; Fe_2O_3 - 94,3.

В следующей серии опытов было изучено извлечение оксидов из концентрата руды в зависимости от времени спекания концентрата с сульфатом натрия. Время спекания в опытах варьировали в пределах 15-75 минут (рисунок 3.11б).

При этом неизменными факторами являлись: температура процесса совместного спекания концентрата борной руды с Na_2SO_4 - 950°C; массовое соотношение концентрата руды к сульфату натрия: $m_{\text{концентрата руды}} : m_{\text{сульфата натрия}} = 1:2$; тонкость помола руды - 0,1-0,16 мм. Продолжительность спекания 60 минут обеспечивает полное разложение минералов, составляющих концентрат борной руды, при этом степень извлечения компонентов составляет (в %): B_2O_3 - 92,2; Al_2O_3 - 96,3; Fe_2O_3 - 94,3. Каждый минерал, входящий в состав концентрата боросиликатной руды, имеет свою специфическую характеристику разрушения силикатного каркаса при термической обработке.

В некоторых пироксенах происходит процесс окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} . Примеси CaCO_3 руды разлагаясь, образуют CaO и CO_2 . Оксид кальция, взаимодействуя с Na_2SO_4 , образует сульфат кальция. Минерал данбурит разлагается с освобождением кремнезёма, который в дальнейшем в процессе спекания тоже претерпевает изменения в расплаве Na_2SO_4 , образуя многочисленные смешанные натриево-, калиевые и кальциевые алюмо-, бор- и железосиликатные соединения.

Все кальциевые и смешанные силикаты, образуемые при спекании руды, в процессе разрушения минералов данбурита, датолита, гидроборцита, граната и других с Na_2SO_4 , способны растворяться в минеральных кислотах. Поэтому для

разложения полученного спёка предлагается использовать такие кислоты, как азотную, соляную, фосфорную, мы в опытах использовали серную кислоту.

В следующей серии опытов изучалось извлечение оксидов из концентрата руды в зависимости от соотношения концентрата боратной руды и Na_2SO_4 , данное соотношение варьировали в пределах в пределах от 1:0,25 до 1:2,5. Результаты опытов представлены на рисунке 3.11в. Неизменными факторами являлись: температура процесса спекания – 950°C ; продолжительность процесса спекания - 60 минут; крупность частиц реакционной массы - 0,16 мм и менее. Заметное разложение минералов концентрата борной руды наблюдается при массовом соотношении сырья к сульфату натрия, равном 1:1,5, где степень извлечения компонентов из состава спёка составляет 73,3-76,1%. Оптимальным можно считать значение $m_{\text{концентрат руды}} : m_{\text{сульфата натрия}} = 1:2$, при котором степень извлечения оксидов бора, алюминия и железа составляет 92,21; Al_2O_3 - 96,25; Fe_2O_3 – 94,26%, соответственно. При таком значении массового соотношения взаимодействующих борсодержащих минералов и Na_2SO_4 при температуре 950°C образуется расплав, в котором растворяются труднорастворяемые минералы руды, и получается быстро затвердевающий спёк, хорошо растворимый в горячей воде и в разбавленных растворах серной кислоты. Водная обработка спёка обеспечивает максимальное удаление из него сульфата натрия (до 90-94%), то есть основная масса сульфата натрия не расходуется, и его можно возвращать в технологическую схему на стадии спекания сырья. Это делает данный способ переработки руды экономически выгодным.

На рисунке 3.11г приведены результаты серии опытов по изучению разложения концентрата руды с Na_2SO_4 в зависимости от тонкости помола руды, которую варьировали в пределах 0,05-0,25 мм. Чем тоньше помол концентрата руды, тем больше активная поверхность, то есть дисперсность системы. При спекании с сульфатом натрия минералы концентрата борной руды образуют расплавы различного состава. Образование расплава происходит быстрее, чем меньше крупность частиц реагируемых компонентов. Поскольку кристаллические силикаты состоят из решёток ионного типа, то их расплавы также являются ионными. Эти

расплавы можно рассматривать, как жидкости - дислоцированные электролиты, состоящие из ионов кальция, магния, кремния, бора, алюминия, кислорода и др. В системе расплава концентрата борной руды с Na_2SO_4 степень образования различных минералов зависит от атомарного O:Si и молекулярных соотношений: $\text{B}_2\text{O}_3:\text{CaO}$, $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$, $\text{CaO}:\text{SiO}_2$, $\text{MgO}:\text{SiO}_2$, а также соотношений $(\text{Na,K})_2\text{O}$ к B_2O_3 и Al_2O_3 , $(\text{Na,K})_2\text{O}:\text{SiO}_2$. От этих соотношений зависит тип и состав образующихся минералов, их свойства, в том числе растворимость в минеральных кислотах.

Железосодержащие минералы - пироксены (диопсид - $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]^{1\infty}$; авгит - $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\cdot[\text{Si}_2\text{O}_8]^{1\infty}$; энстатит - $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]^{1\infty}$, не зависимо от химического изменения состава и преобразования в другие минералы остаются в кислоторастворимой форме. Так как большинство любых форм железосиликатов легкоокисляемы в серной кислоте.

Таким образом, по данной серии опытов можно сделать вывод, 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 бора, алюминия и железа составляют, соответственно, в %: 92,2; 93,3; 94,3.

3.3.5. Водная обработка спека концентрата борной руды с Na_2SO_4

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

В данном подразделе изучена водная обработка спека в зависимости от температуры, продолжительности водной обработки и соотношения твёрдой и жидкой фаз.

Температура спекания составляла 950°C при соотношении реагентов – концентрат борной руды : $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 1:1$, время спекания – 60 мин.

Результаты исследования водной обработки спека концентрата борной руды с Na_2SO_4 представлены на рисунке 3.12 и в таблице 3.11.

Как видно, 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 в данной серии опытов достигаются при t 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%.

Таблица 3.11 - Результаты водной обработки спёка концентрата боратной руды с Na_2SO_4

№	Условия водной обработки спёка			Удаление Na_2SO_4 , %
	температура водной обработки, °С	продолжительность водной обработки, мин	соотношение твёрдой и жидкой фаз	
1	20	60	1:20	40,21
2	40	60	1:20	59,95
3	60	60	1:20	74,13
4	80	60	1:20	85,31
5	100	60	1:20	89,62
6	100	10	1:20	74,12
7	100	20	1:20	79,02
8	100	30	1:20	83,11
9	100	40	1:20	86,21
10	100	50	1:20	88,14
11	100	60	1:20	89,62
12	100	60	1:3	32,25
13	100	60	1:9	53,12
14	100	60	1:12	78,31

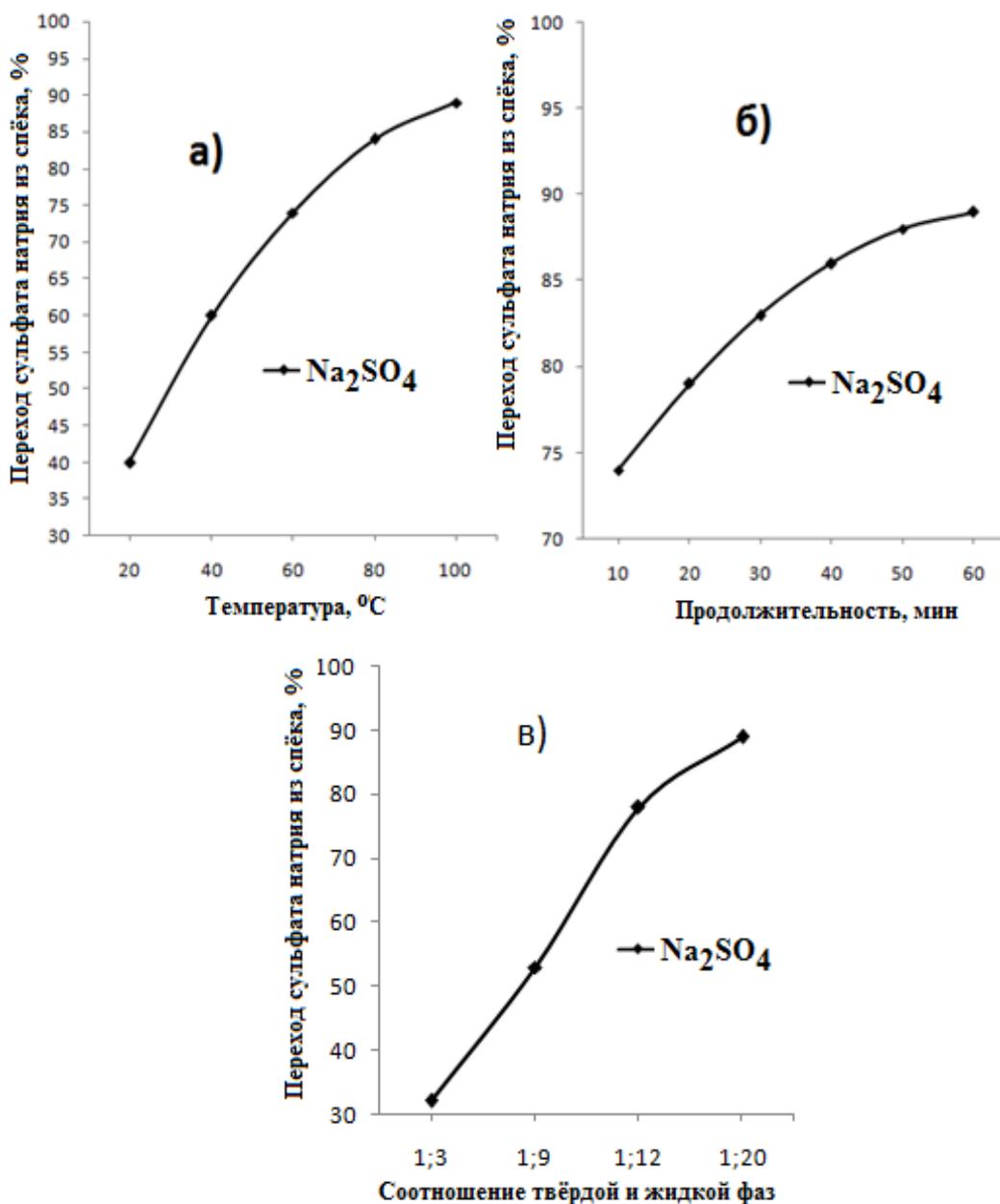


Рисунок 3.12 – Зависимость водной обработки спёка от различных показателей: а) температуры извлечения сульфата натрия из водного раствора, б) переход сульфата натрия в водный раствор от продолжительности обработки, в) соотношения твёрдой (спёка) и жидкой фаз.

3.3.6. Кислотная обработка спёка концентрата борной руды с Na_2SO_4

С целью установления оптимального режима переработки спёка концентрата борной руды серной кислотой после спекания нами изучены различные параметры разложения: концентрационная зависимость, температурная обработка спёка,

продолжительность обработки и дозировка кислоты. Результаты исследования приведены на рисунке 3.13 и в таблице 3.12.

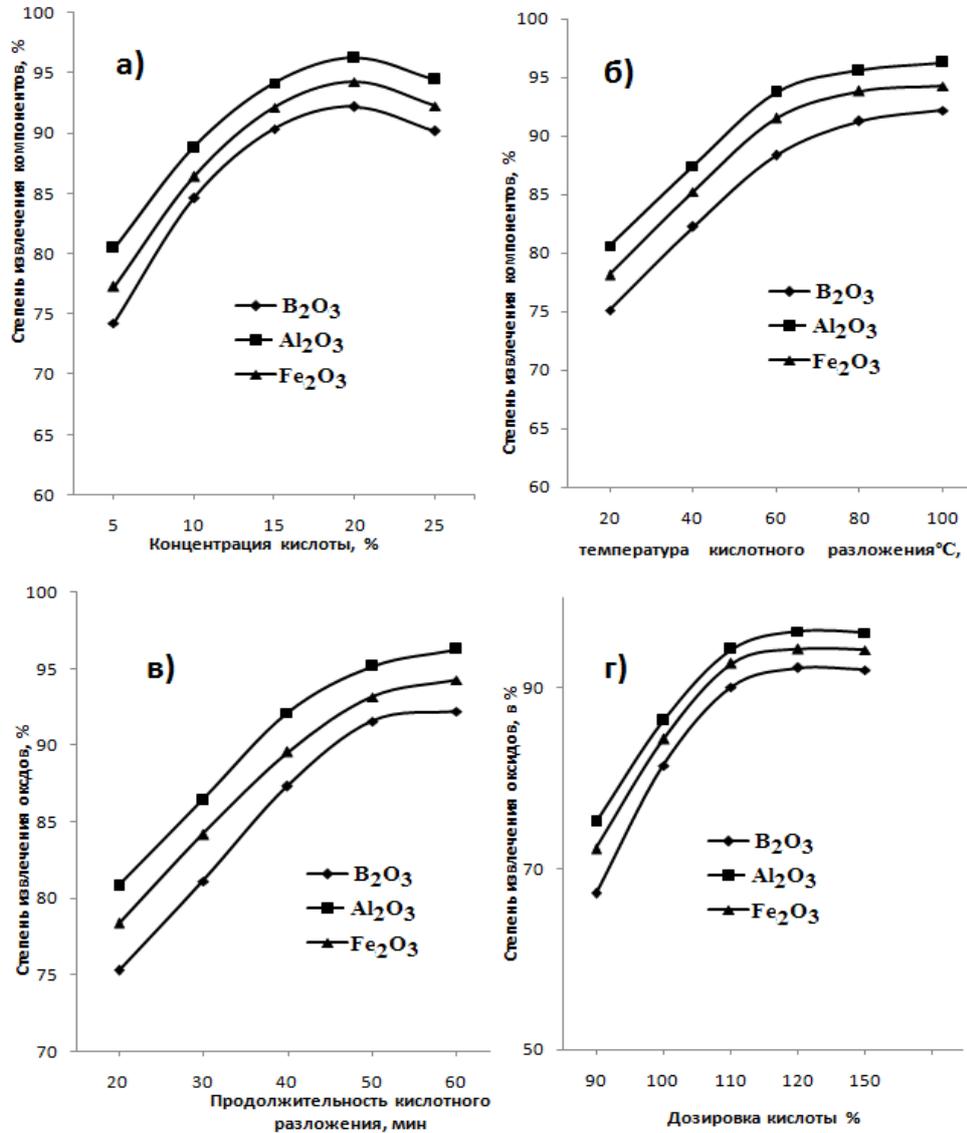


Рисунок 3.13 – Зависимость извлечения оксидов из спёка концентрата борной руды с Na_2SO_4 серной кислотой (температура спекания $950^\circ C$) от: а) концентрации кислоты, б) температуры разложения, в) продолжительности процесса, г) дозировки кислоты.

Таблица 3.12 – Результаты обработки спёка концентрата борной руды с сульфатом натрия серной кислотой

№	Условия сернокислотной обработки спёка концентрата борной руды с сульфатом натрия после спекания и водной обработки				Степень извлечения оксидов, %		
	Концентрация H_2SO_4 , %	Температура разложения кислотой, °С	Время разложения, мин	Дозировка кислоты, %	B_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3
1	5	100	60	120	74,25	80,45	77,25
2	10	100	60	120	84,62	88,79	86,42
3	15	100	60	120	90,36	94,14	92,14
4	20	100	60	120	92,21	96,25	94,26
5	25	100	60	120	90,21	94,45	92,26
6	20	20	60	120	75,12	80,61	78,13
7	20	40	60	120	82,24	87,43	85,24
8	20	60	60	120	88,36	93,72	91,49
9	20	80	60	120	91,25	95,57	93,81
10	20	100	20	120	75,26	80,81	78,38
11	20	100	30	120	81,12	86,42	84,17
12	20	100	40	120	87,35	92,14	89,54
13	20	100	50	120	91,58	95,17	93,16
14	20	100	60	90	67,25	75,14	72,23
15	20	100	60	100	81,42	86,41	84,34
16	20	100	60	110	90,12	94,24	92,67
17	20	100	60	120	92,21	96,25	94,26
18	20	100	60	150	92,01	96,11	94,21

Таким образом, после проведения серии опытов с целью установления оптимального режима переработки спёка концентрата борной руды серной кислотой после спекания нами определены следующие оптимальные параметры процесса: обработка спёка серной кислотой (20%) при $t=100^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа, при которых извлечения оксидов B_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 достигают, соответственно, в %: 92,2; 96,3; 94,3.

3.3.7. Кинетика процесса спекания исходной боратной руды и её концентрата с сульфатом натрия

Исследованием кинетики процесса спекания исходной боросиликатной руды, а также концентрата руды с сульфатом натрия установлены механизмы протекающих реакций и определены кинетические параметры процессов их термохимического разложения.

Боросиликатную руду смешивали с безводным сульфатом натрия в массовых соотношениях 1:2, и полученную смесь прокаливали при $t=$ от 600 до 950°C в течение одного часа. Полученный спёк измельчали и обрабатывали раствором 20% серной кислоты при $t=90^{\circ}\text{C}$.

Кинетические исследования спекания боратной руды (исходной) с Na_2SO_4 проводили в температурном интервале от 600 до 950°C в течение времени от 10 минут до 1 часа. На основе проведённых исследований был построен график зависимости извлечения B_2O_3 и $\lg 1/1-\alpha$ (рисунок 3.14).

Отмечается, что извлечение B_2O_3 из спёка боратной исходной руды с сульфатом натрия значительно увеличивается при увеличении t процесса и времени кислотной отработки (рисунок 3.14а), достигая максимальных значений при спекании в течение 1 часа. Полученные экспериментально кинетические кривые данного процесса согласованы с уравнением 1-го порядка.

Из рисунка 3.14б видно, что полученные в ходе серии экспериментов кинетические кривые направлены отрицательно.

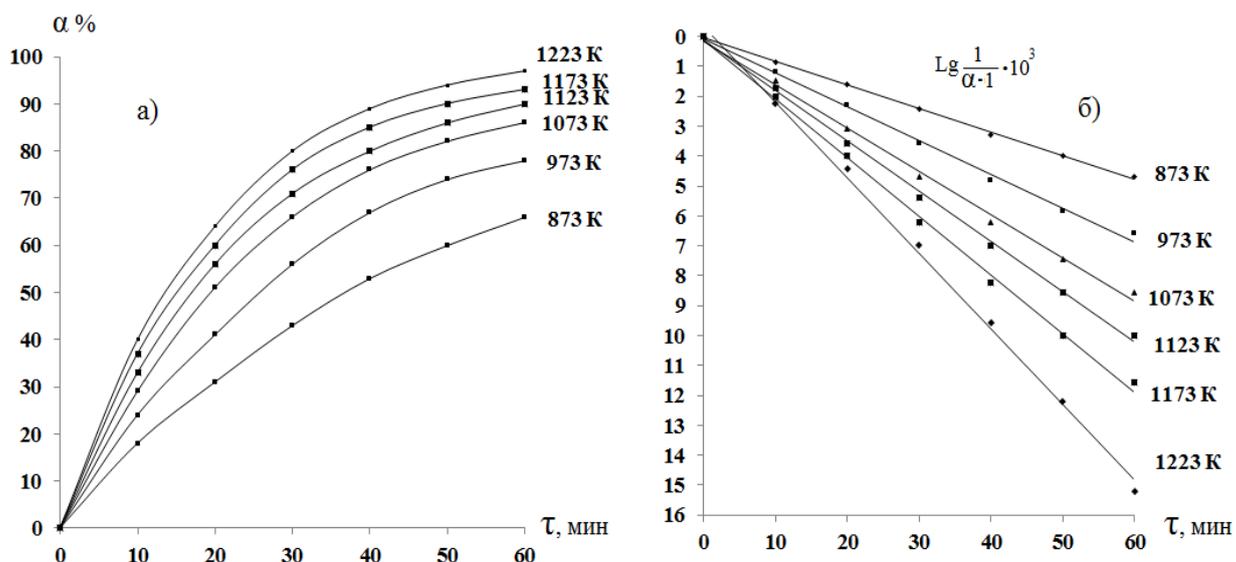


Рисунок 3.14 - Зависимость степени извлечения оксида бора от времени (а) и $\lg 1/1-\alpha$ от времени (б) при кислотном разложении исходной боратной руды с сульфатом натрия.

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 3.15) и уравнения Аррениуса. Энергия активации (E) спекания боратной руды с сульфатом натрия = 26,4 кДж/моль, то есть данный процесс проходит под диффузионным контролем.

Далее нами была изучена 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.

Отмечается, что извлечение B_2O_3 из спёка концентрата боратной руды с сульфатом натрия значительно увеличивается при увеличении t процесса и времени кислотной отработки (рисунок 3.16а), от 24.1 до 97.8%. На основе проведённых исследований был построен график зависимости извлечения B_2O_3 и $\lg 1/1-\alpha$. Полученные экспериментально кинетические кривые данного процесса согласованы с уравнением 1-го порядка.

Из рисунка 3.16б видно, что полученные в ходе серии экспериментов кинетические кривые направлены отрицательно.

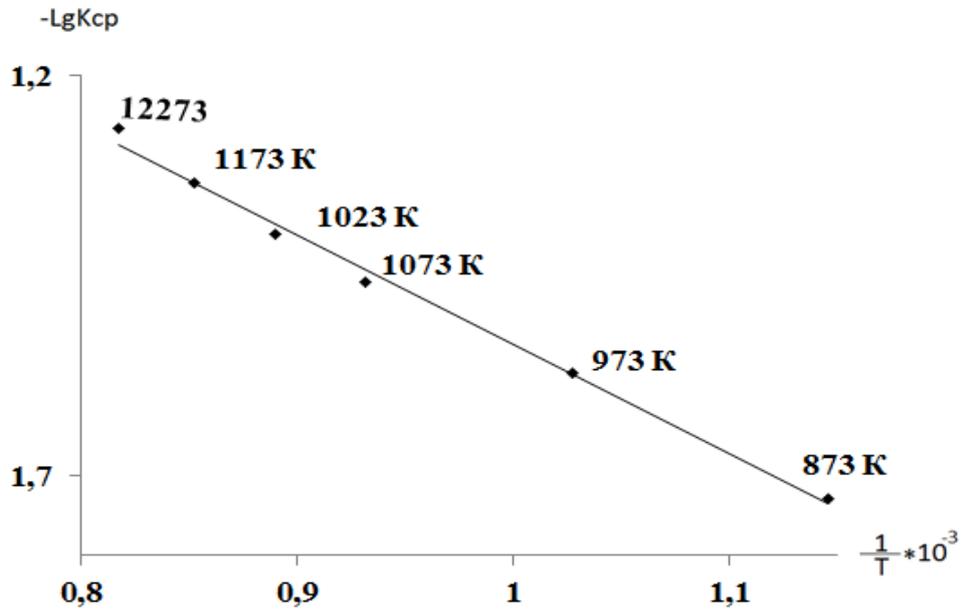


Рисунок 3.15 - Зависимость $\lg K$ от обратной абсолютной температуры при спекании исходной боратной руды с Na_2SO_4 .

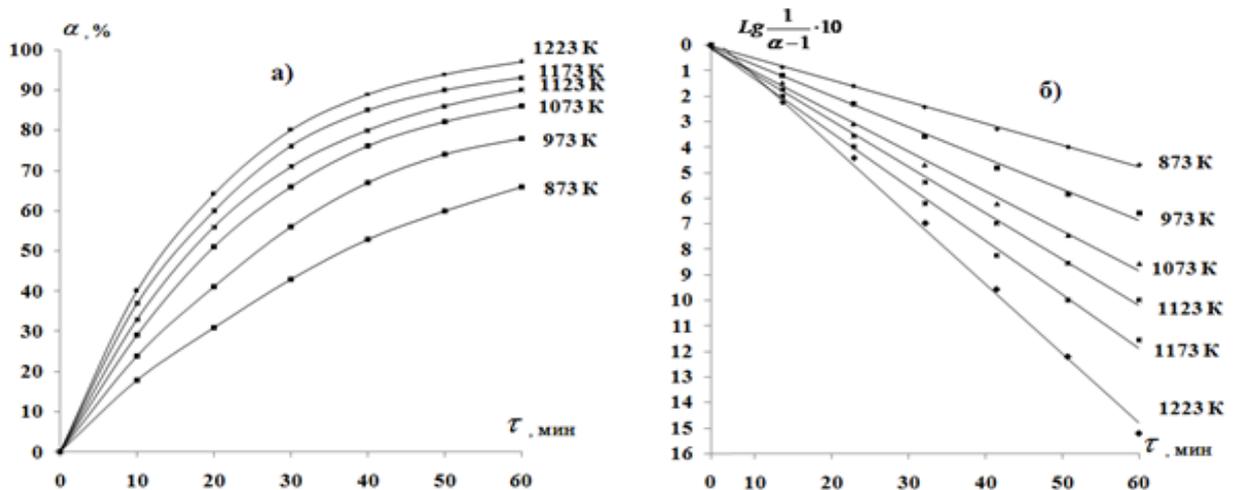


Рисунок 3.16 - Зависимость степени извлечения оксида бора от времени (а) и $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени (б) при спекании концентрата боратной руды с сульфатом натрия.

Также была рассчитана энергия активации спекания концентрата боратной руды с сульфатом натрия. Расчёт энергии активации и выявления области протекания процесса проводили с помощью построения графика (рисунок 3.17) и урав-

нения Аррениуса. Энергия активации (E) спекания боратной руды с сульфатом натрия = 29,2 кДж/моль, то есть данный процесс проходит под диффузионным контролем.

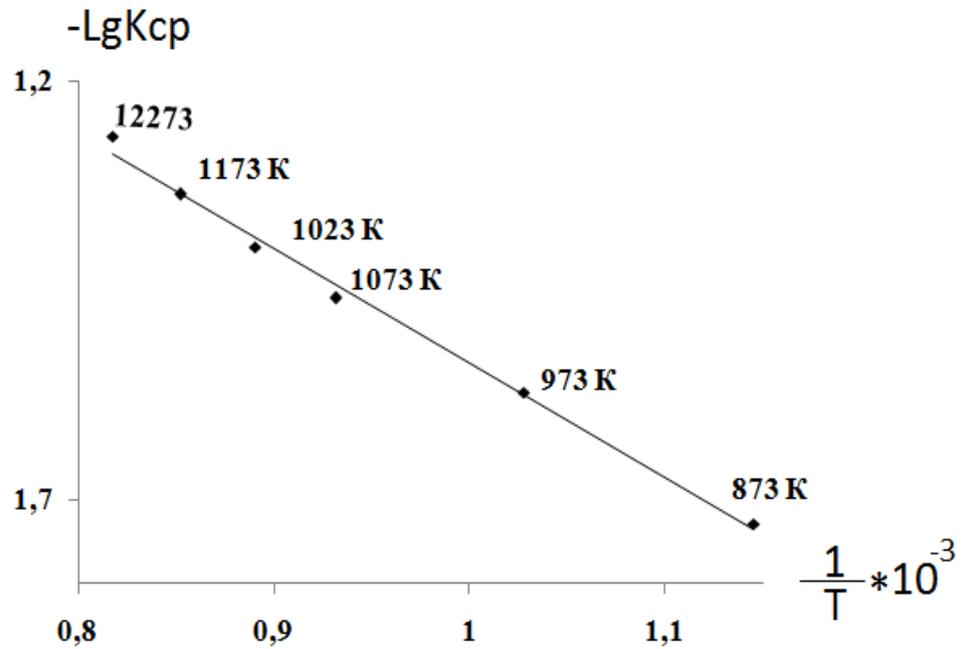


Рисунок 3.17 - Зависимость lgK от обратной абсолютной температуры при спекании концентрата боратной руды с сульфатом натрия.

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 4.1).

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 отделения образовавшихся продуктов.

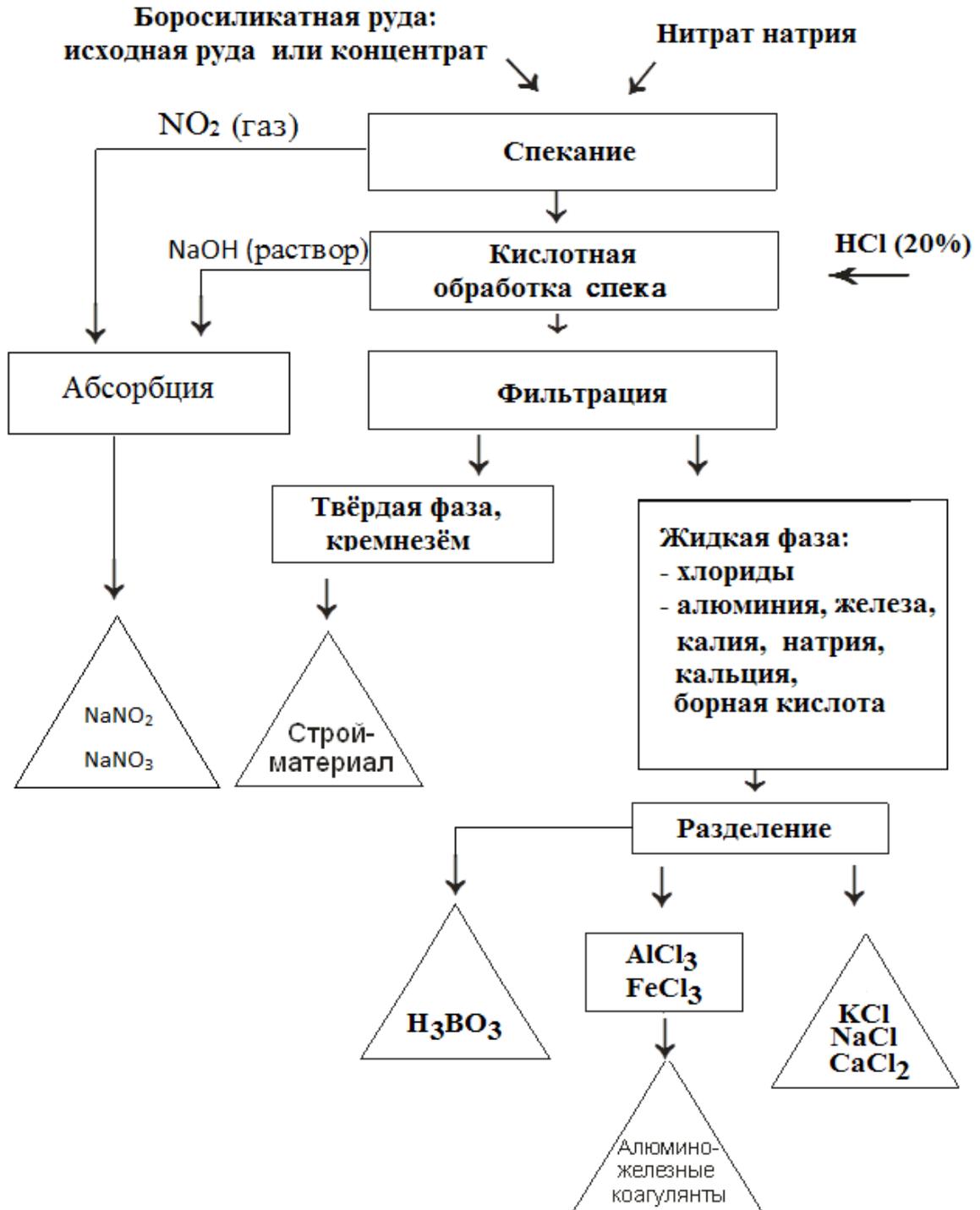


Рисунок 4.1 - Принципиальная технологическая схема переработки боросиликатных руд спеканием с NaNO_3 .

Полученный спёк обрабатывают кислотой при $t =$ от 80 до 90°C, с целью перехода в раствор полезных компонентов, осадок (твёрдая фаза) представлен кремнезёмом, который в дальнейшем можно использовать, как строительный материал. Выпадение кремнезёма в осадок способствует удалению его из раствора. В жидкой фазе (растворе) находятся борная кислота, хлориды железа, алюминия, натрия, калия и кальция, которые кристаллизацией выделяют из раствора и разделяют. Извлечение полезных компонентов при этом зависит от соблюдения параметров процесса.

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 , нами разработана принципиальная технологическая схема переработки концентрата боросиликатных руд спеканием с карбонатом натрия.

Технологическая схема переработки состоит из стадий: измельчение руды до 0,1 мм; далее измельчённую руду совместно с Na_2CO_3 помещают в муфельную печь (реактор) в соотношении руда : $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1:2$. Спекание производится при $t=800^\circ\text{C}$, затем отделяли спёк, обрабатывали кислотой – HCl (20%). Процесс обработки спёка производится традиционным способом переработки руд минеральными кислотами.

На рисунке 4.2 представлена принципиальная технологическая схема переработки концентрата борного сырья методом спекания с Na_2CO_3 .

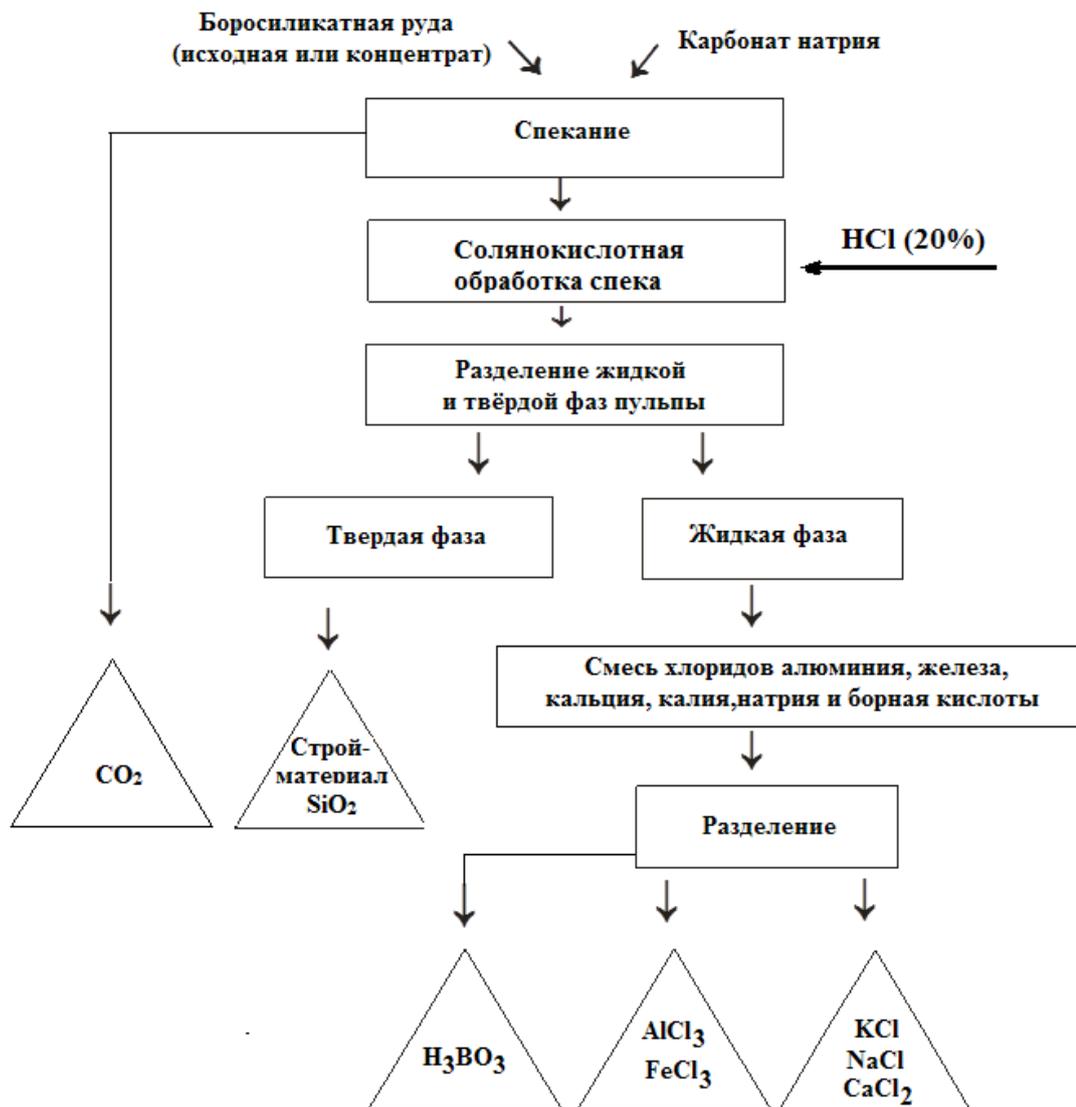


Рисунок 4.2- Принципиальная технологическая схема переработки концентрата борного сырья методом спекания с Na_2CO_3 .

4.3. Физико-химические и технологические основы комплексной переработки боратных руд с сульфатом натрия

На основании проведённых исследований переработки боросиликатных руд Ак-Архарского месторождения с сульфатом натрия и полученных результатов разложения сырья, водного выщелачивания спека, сернокислотного разложения твёрдого остатка от водной обработки, а также применения органических растворителей разработана технологическая схема комплексной переработки боратных руд с сульфатом натрия (рисунок 4.3).

Боратная 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 гранулообразная масса образованного спека крупностью от 3.15 до 12 мм подвергается измельчению в шаровых мельницах до тонкости помола 0.5 мм и менее.

Далее измельчённый спек из бункера шаровой мельницы 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. Степень разложения Na_2SO_4 составляет 4-6% от общего массового его количества, взятого для разложения руды. Количество израсходованного Na_2SO_4 зависит от содержания минералов руды, участвующих в образовании минерала гаюина, который, в свою очередь, содержит сульфат-ионы. Согласно проведённым анализам и расчётам, в этом процессе большая часть сульфата натрия (от 94 до 96%) при водной обработке спека переходит в раствор.

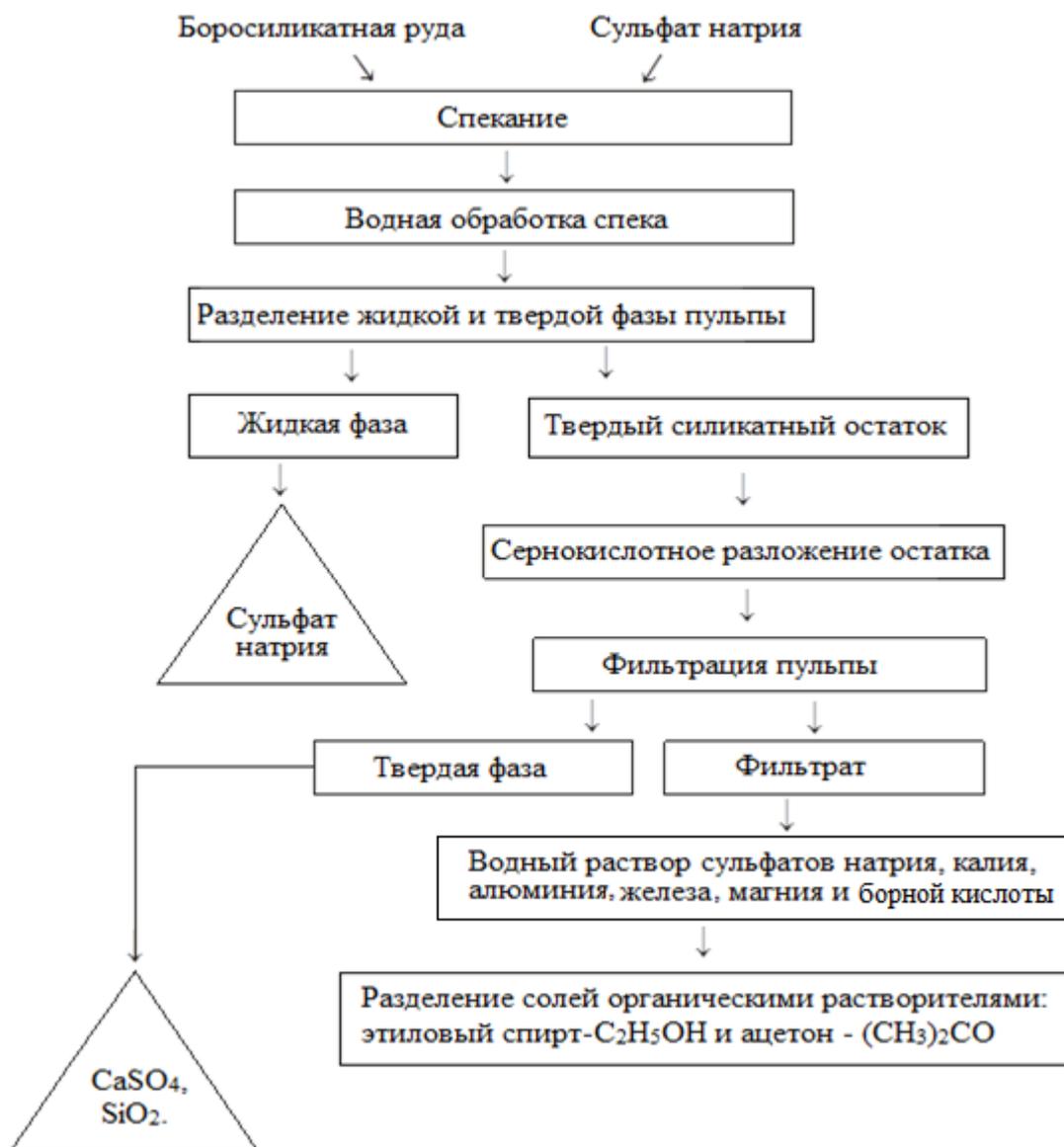


Рисунок 4.3 - Технологическая схема комплексной переработки боросиликатной руды с сульфатом натрия.

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 котором происходит разделение твердой и жидкой фаз, и в жидкую фазу переходит сульфат натрия.

Твёрдая фаза, представляет собой смесь минералов: мелилита, метатенардита, гаюина, метабората магния; волластонита; кальциборита; тетрабората магния и α -кристобалита, которая направляется в реактор, где происходит процесс разложения серной кислотой при $t =$ от 98 до 100°C в течение 1 часа, концентрация H_2SO_4 составляла от 18 до 20%, дозировка кислоты - 110-120%, массовое соотношение жидкой и твёрдой фаз (Ж:Т) = 6:1.

Полученная пульпа состоит из гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), мирабилита ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$), арканита (K_2SO_4), алугенита ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$), гексагидрита ($MgSO_4 \cdot 6H_2O$), кокимбита ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$), борной кислоты (H_3BO_3), SiO_2 - α -кристобалита и воды.

Далее полученная сернокислая пульпа фильтруется с выделением твёрдой и жидкой фаз. Твёрдая фаза представляет собой сульфат кальция ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) и кремнезём в виде альфа-кристобалита (α - SiO_2), который используется в строительной промышленности. А жидкая фаза, состоящая из раствора смеси сульфатов алюминия, железа, магния, натрия, калия и борной кислоты (H_3BO_3), подвергается дальнейшему разделению её составляющих компонентов.

С этой целью раствор солей упаривали в вакуумном испарителе при температуре 90-100°C до сухой конституции и остатков, где компоненты после парки в основном преобразуются в кристаллогидраты и безводные соединения. Последние погружаются в реактор для разделения составляющих компонентов органическими растворителями. В реактор со смесью солей и борной кислоты добавляют этиловый спирт из расчёта 400 г растворителя на 210 г H_3BO_3 и 92 г $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ (массовое соотношение от 1:1.3 до 1:2) и доводят температуру смеси при постоянном смешивании в реакторе до 50°C при продолжительности спиртовой обработки 20-30 минут. При этом в этиловом спирте растворяются борная кислота и сульфат магния. Содержимое реактора фильтруют. Фильтрат (№1) представляет собой смесь H_3BO_3 и $MgSO_4 \cdot 6H_2O$. Твёрдая фаза (№1) состоит из $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ - мирабилита; K_2SO_4 - арканита; $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ - алуногена; и $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ - кокимбита. Для разделения борной кислоты фильтрат (№1) перекачивается насосом в вакуумный испаритель для перегонки при 78°C этилового

спирта C_2H_5OH . По завершению процесса перегонки охлажденный этиловый спирт направляется в резервуар для хранения.

Высушенный сухой остаток - твердая фаза №2 (смесь H_3BO_3 и $MgSO_4 \cdot 6H_2O$) направляется в реактор для обработки, куда добавляется растворитель, представляющий собой ацетон из расчета полного растворения H_3BO_3 . В ацетоне растворяется борная кислота, а в остатке остается сульфат натрия, который выделяют фильтрацией. Остаток ($MgSO_4 \cdot 6H_2O$) направляют на склад готовой продукции. Ацетоновый раствор борной кислоты (фильтрат №2) упаривают в вакуумном испарителе при температуре 56-65°C до полной перегонки органического растворителя. Остаток, то есть борную кислоту, направляют на товарный склад, а ацетон направляют в резервуар для хранения. Далее ацетон используется в следующем цикле технологического процесса.

Твердая фаза (№1), представляющая собой смесь $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, K_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ и $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, является неочищенным коагулянтом, который можно использовать для очистки технической воды.

Суммарная масса полученной смеси сернокислых солей, борной кислоты и кремнезёма, то есть продуктов технологии, составляет 1.048 тонну, где процентное соотношение отдельных компонентов равно следующему, в %: 57.44 - $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; 0.15 - $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$; 0.19 - K_2SO_4 ; 8.02 - $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$; 4.01 - $MgSO_4 \cdot 6H_2O$; 12.59 - $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$; 57.06 - SiO_2 и H_2SiO_3 .

В практике для получения высококачественного коагулянта из неочищенного коагулянта, смесь сульфатов натрия, калия, алюминия и железа по известной методике подвергают растворению в воде, упариванию, гидролизу при 250°C с добавлением Al_2O_3 или $Al(OH)_3$, кристаллизации и разделению составляющих компонентов. При этом образуется осадок водородного алуниита - $H_2[Al_6(SO_4)_4(OH)_{12}]$ и оксида железа - Fe_2O_3 , а сульфаты щелочных металлов остаются в растворе.

В данном растворе также есть вероятность нахождения калиевого и натриевого алуниита, то есть квасцов, которые также проявляют коагулирующие свойства. Но результатами рентгенофазового анализа данный факт не подтверждался.

При добавлении в сернокислый раствор оксида или гидроксида алюминия с целью разделения алюминия и железа от калия и натрия, концентрация алюминия по отношению к содержанию калия и натрия возрастает в 5-8 раз. В таком растворе и таком массовом соотношении компонентов в нём, где содержание калия и натрия доводится до минимума, последние из-за уменьшения концентрации принимаются, как примеси, так как содержание щелочных металлов не превышает 3-7% от общей массы сернокислых солей.

При добавлении гидроксида алюминия к сернокислым растворам для получения гидросульфатов алюминия - $\text{Al}(\text{OH})_2\text{SO}_4$ и др., концентрация алюминия увеличивается. Следовательно, процентное соотношение смеси солей составляет, в %: 0.02 - $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 0.011 - K_2SO_4 ; 70.31 - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; 3.30 - $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 26.30 - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 0.06 - неучтённые примеси руды. Данный состав вполне может использоваться, как коагулянт для очистки питьевой воды. По ГОСТу такие примеси приемлемы в составе алюмо-железистых коагулянтов в связи с тем, что не вредят качеству полученных продуктов.

Далее полученная пульпа подвергается фильтрации с разделением жидкой и твёрдой фаз. Жидкую фазу (фильтрат №3) - раствор Na_2SO_4 и K_2SO_4 , упаривают в вакуумном испарителе до сухих солей, то есть готовых продуктов. Смесь этих солей используется в производстве стекла.

Обычно твёрдую фазу (№3) подкисляют 3% раствором H_2SO_4 в реакторе с получением растворов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Полученный продукт сушат в вакуумном испарителе при 105°C и направляют на склад готовой продукции. Смесь сульфатов алюминия и железа представляет собой смешанный алюмо-железистый коагулянт, используемый для очистки питьевой воды. Принципиальная технологическая схема разделения компонентов от переработки боросиликатного сырья месторождения Ак-Архар с применением органических растворителей представлена на рисунке 4.4.

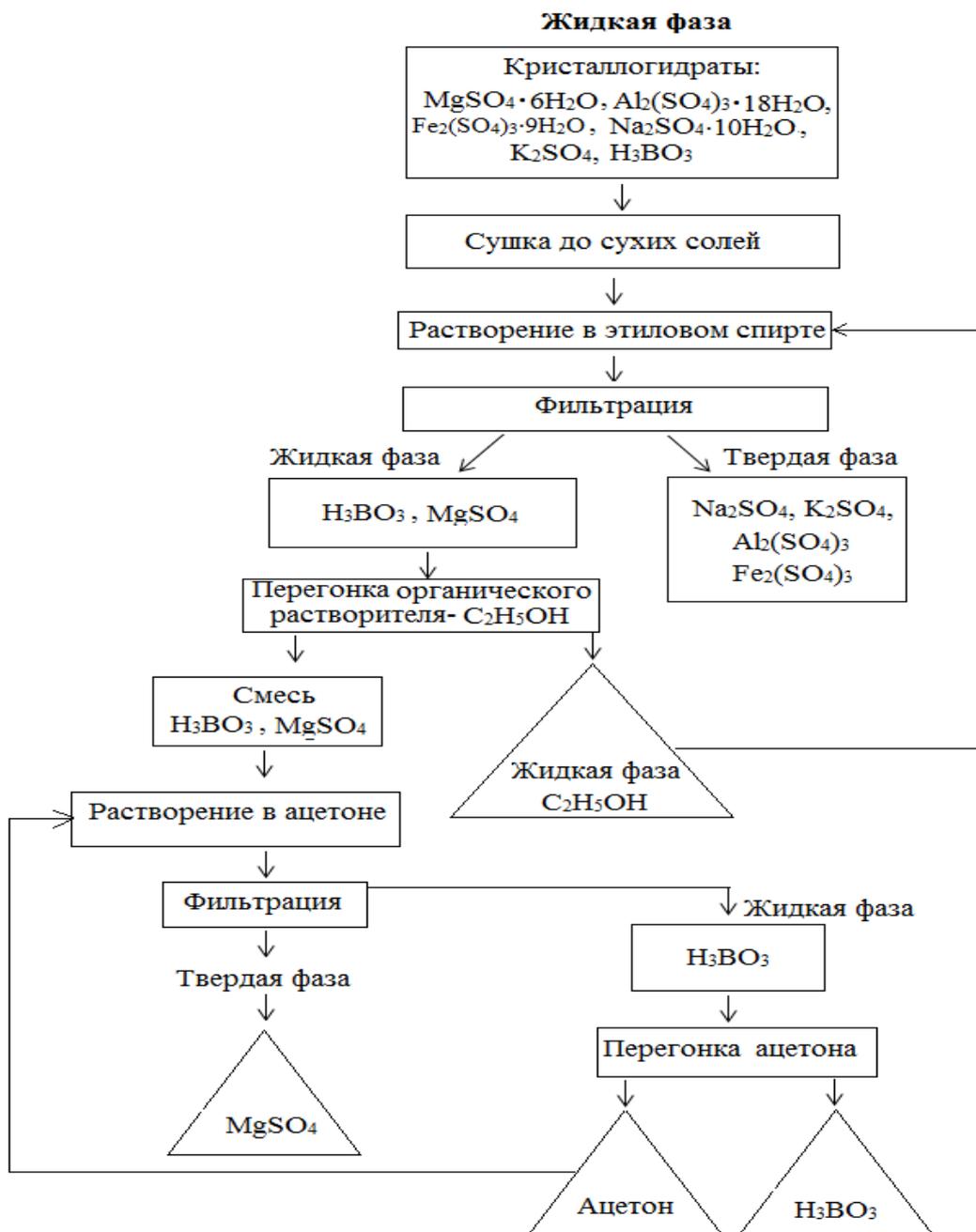
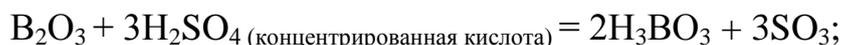


Рисунок 4.4 - Принципиальная технологическая схема разделения компонентов от переработки боратной руды месторождения Ак-Архар с применением органических растворителей.

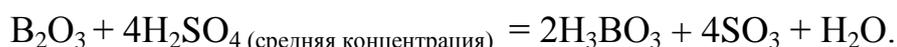
Баланс технологии составлен на основании уравнений взаимодействия исходных и промежуточных продуктов для каждой стадии переработки сырья и остатков. Баланс включает в себя процессы спекания боратной руды с сырьем Na_2SO_4 , водного выщелачивания (обработку) спека, разложения твердого остатка (после водной спекания) серной кислотой, кроме того, процессы разделения продук-

тов. Баланс учитывает массу потока исходных материалов и продуктов для каждой стадии технологического процесса.

В спёке оксид бора вступает в реакцию с серной кислотой (концентрированной), реакция экзотермическая, в процессе реакции происходит образование оксида серы (VI):



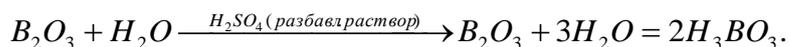
При использовании серной кислоты средней концентрации (от 40 до 80%) протекает следующая реакция:



С разбавленными водными растворами серной кислоты оксид бора минералов реагирует по следующему уравнению химической реакции:



или же



Все эксперименты по серноокислотному разложению спека от переработки боросиликатного сырья Ак-Архарского месторождения с сульфатом натрия проведены с использованием разбавленных растворов серной кислоты, где концентрация кислоты варьировалась от 15 до 20% (таблица 4.1).

В последнем уравнении в продуктах реакции указаны молекулы свободной H_2SO_4 (разбав. раствор). Однако свободных молекул H_2SO_4 в данном этапе нет. Эти молекулы взаимодействуют с другими компонентами спёка от переработки руды с сульфатом натрия. Но по окончании взаимодействия компонентов спека с серной кислотой, в связи с тем, что дозировка серной кислоты составляла 125% стехиометрически необходимого количества для сульфатизации компонентов состава спёка, то есть в избытке, то водородный показатель пульпы - рН имеет значения от 2 до 4. Следовательно, раствор имеет кислую среду, а молекулы кислоты находятся в диссоциированной состоянии.

Таблица 4.1 - Расчёты по расходу серной кислоты при сульфатизации компонентов спёка

№	Реакции по сульфатизации минералов спёка	Расход кислоты, тонна
1.	$\begin{array}{r} 0.104 \text{ т} \quad 0.146 \text{ т} \quad 0.081 \text{ т} \quad 0.185 \text{ т} \quad 0.146 \text{ т} \\ \text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \\ 69.62 \text{ т} \quad 98.07 \text{ т} \quad 54.06 \text{ т} \quad 123.68 \text{ т} \quad 98.07 \text{ т} \end{array}$	0.146
2.	$\begin{array}{r} 0.0127 \text{ т} \quad 0.037 \text{ т} \quad 0.043 \text{ т} \quad 0.007 \text{ т} \\ \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O} \\ 101.96 \text{ т} \quad 294.21 \text{ т} \quad 342.14 \text{ т} \quad 54.06 \text{ т} \end{array}$	0.037
3.	$\begin{array}{r} 0.0374 \text{ т} \quad 0.069 \text{ т} \quad 0.094 \text{ т} \quad 0.013 \text{ т} \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O} \\ 159.70 \text{ т} \quad 294.21 \text{ т} \quad 399.86 \text{ т} \quad 54.06 \text{ т} \end{array}$	0.069
4.	$\begin{array}{r} 0.196 \text{ т} \quad 0.343 \text{ т} \quad 0.476 \text{ т} \quad 0.063 \text{ т} \\ \text{CaO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \\ 56.08 \text{ т} \quad 98.07 \text{ т} \quad 136.15 \text{ т} \quad 18.02 \text{ т} \end{array}$	0.343
5.	$\begin{array}{r} 0.0075 \text{ т} \quad 0.018 \text{ т} \quad 0.022 \text{ т} \quad 0.003 \text{ т} \\ \text{MgO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MgSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \\ 40.32 \text{ т} \quad 98.07 \text{ т} \quad 120.36 \text{ т} \quad 18.02 \text{ т} \end{array}$	0.018
6.	$\begin{array}{r} 0.001 \text{ т} \quad 0.001 \text{ т} \quad 0.002 \text{ т} \quad 0.0002 \text{ т} \\ \text{K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \\ 94.20 \text{ т} \quad 98.07 \text{ т} \quad 174.27 \text{ т} \quad 18.02 \text{ т} \end{array}$	0.001
7.	$\begin{array}{r} 0.0003 \text{ т} \quad 0.0005 \text{ т} \quad 0.0007 \text{ т} \quad 0.0001 \text{ т} \\ \text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \\ 61.98 \text{ т} \quad 98.07 \text{ т} \quad 142.06 \text{ т} \quad 18.02 \text{ т} \end{array}$	0.0005
	Сумма:	0.614
	Итого, учитывая дозировку H ₂ SO ₄ 125% от стехиометрически необходимой для сульфатизации компонентов спёка	0767

Для составления материального баланса учитывали химический состав боросиликатных руд месторождения Ак-Архар, в частности, оксидов: бора - 10.4; кремния - 59.8; алюминия -1.27; железа (III) – 2.2; железа (II) – 1.39; кальция – 19.6; магния – 0.75; титана – 0.15; марганца – 0.29; калия - 0.1; натрия – 0.03;

фосфора – 0.11, а также примесей – 3.91%. Или же в массовых выражениях на 1 тонну сырья приходится: 0.104 т оксида бора, 0.598 т оксида кремния, 0.0127 т оксида алюминия, 0.037 т оксида железа (III), так как при переработке сырья Fe^{2+} окисляется до Fe^{3+} , 0.196 т оксида кальция, 0.0075 т оксида магния, 0.001 т оксида калия, 0.0003 т оксида натрия и 0.044 тонна неучтённых примесей (TiO_2 , P_2O_5 , MnO и др.). Материальный баланс разработанного способа представлен в таблице 4.2.

Таблица 4.2 - Материальный баланс способа переработки боросиликатов Ак-Архарского месторождения методом спекания с сульфатом натрия

1. Спекание боросиликатного сырья с сульфатом натрия				
№	Приход		Расход	
	Исходные вещества	т	Продукты	т
1.	Боросиликаты Ак-Архарского месторождения, в том числе:	1.00		
	B_2O_3	0.104		
	SiO_2	0.598		
	Al_2O_3	0.0127		
	Fe_2O_3	0.037	1. Спек	2.962
	CaO	0.1960	2. H_2O (пар)	0.010
	MgO	0.007	3. CO_2	0.00002
	K_2O	0.001	4. прочие примеси	0.028
	Na_2O	0.0003		
2.	Рудные примеси	0.0446		
3.	Сульфат натрия	2.00		
	Итого:	3.00	Итого:	3.00

2. Водное выщелачивание спёка				
№	Приход		Расход	
	Исходные вещества	т	Продукты	т
4.	Исходный спёк с вычетом массы H ₂ O и CO ₂	2.990	5. Na ₂ SO ₄	1.880
			6. H ₂ O	15.000
5.	H ₂ O	15.000	Силикаты: гаюин - 3Na[AlSiO ₄]·CaSO ₄ ; мелилит - (Ca,Na,K) ₂ (Mg,Al,Fe) [(Al,Si) ₂ O ₇], волластонит - CaSiO ₃ , метатенардит - Na ₂ SO ₄ , метаборат магния - MgB ₂ O ₄ , кальциборит - Ca(BO ₂) ₂ , тетраборат магния - (MgB ₂ O ₇), α-кристобалит (α-SiO ₂)	1.119
	Итого:	17.999	Итого:	17.999

3. Сернокислотное разложение твёрдого силикатного остатка от водной обработки спёка				
№	Приход		Расход	
	Исходные вещества	т	Продукты	т
6.	Силикатный остаток: мелилит, волластонит, метатенардит, метаборат магния, кальциборит, тетраборат магния, и α -кристобалит.	1.119	5. Кристаллогидраты: CaSO ₄ ·2H ₂ O – гипс, Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O – мирабилит, K ₂ SO ₄ - арканит, Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O – алуноген, MgSO ₄ ·6H ₂ O – гексагидрит, Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O – кокимбит, α -SiO ₂ - кристобалит, H ₃ BO ₃ - сассолин, H ₂ SiO ₃ ·nH ₂ O - гель кремневой кислоты H ₂ SO ₄ - свободная	0.602 0.0016 0.002 0.084 0.042 0.132 0.540 0.185 0.078 0.0001
7.	H ₂ SO ₄ - 20% раствор	0.768	H ₂ O (жидкая)	3.200
8.	H ₂ O	3.072	H ₂ O (пар)	0.092
	Итого:	4.959	Итого:	4.959

4. Разделение компонентов сернокислой пульпы фильтрацией				
№	Приход		Расход	
	Исходные вещества	т	Продукты	т
9.	Сернокислая пульпа: CaSO ₄ ·2H ₂ O, Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O, K ₂ SO ₄ , Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O Mg- SO ₄ ·6H ₂ O; Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O; α-SiO ₂ ; H ₃ BO ₃ ; H ₂ SiO ₃ ·nH ₂ O - гель кремневой кислоты; H ₂ SO ₄ - несвязанная кислота	4.867	Твёрдый остаток: CaSO ₄ ·2H ₂ O, α-SiO ₂ , H ₂ SiO ₃ ·nH ₂ O, Раствор: Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O, K ₂ SO ₄ , Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O , MgSO ₄ ·6H ₂ O, Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O, H ₃ BO ₃ , H ₂ O	0.602 0.540 0.078 0.0016 0.002 0.084 0.042 0.132 0.185 3.200
	Итого:	4.867	Итого:	4.867

Таким образом, разработанная технология обеспечивает комплексную и безотходную переработку боросиликатного сырья Ак-Архарского месторождения методом спекания сырья с сульфатом натрия.

Не учитывая теплоэнергетические расходы при расходе 0.12 т Na_2SO_4 , 0.768 т $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$ и воды при переработке 1 тонны боросиликатов, получается большой ассортимент товарных продуктов. Продуктами переработки сырья являются, в тоннах: борная кислота - 0.185, алюмо-железистые коагулянты для очистки вод - 0.137, сульфаты Na и K для производства стекла - 0.0027, гипс - 0.476 и оксид кремния для производства строительных материалов - 0.598, что свидетельствует об экономической эффективности технологии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследовано спекание боратных руд (исходных, предварительно обожжённых исходных, концентратов и предварительно обожжённых концентратов) с натрийсодержащими реагентами.

Спекание боратной руды с NaNO_3 .

Опыты по спеканию боратных руд с нитратом натрия были проведены 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 B_2O_3 ; Al_2O_3 ; Fe_2O_3 и CaO из состава исходной боратной руды составляет, соответственно, в %: 78,2; 84,3; 82,4; 81,2.

Для процесса спекания предварительно обожжённых исходных боратных руд определены наиболее рациональные условия протекания процесса спекания, которыми являются: обжиг при $t=900^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, соотношение руда : $\text{NaNO}_3 = 1:2$, при которых отмечаются следующие степени извлечения оксидов бора, алюминия, железа и кальция, составившие, соответственно, в %: 79,2; 86,4; 85,0; 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%). Следовательно, при спекании происходит одновременно и обжиг компонентов руды. В дальнейших исследованиях мы практически редко использовали процесс предварительного обжига.

Для концентрата без предварительного обжига максимальные извлечения B_2O_3 ; Al_2O_3 ; Fe_2O_3 и CaO отмечаются при $t=900^\circ\text{C}$, времени спекания 1 час и со-

отношении концентрат руды : нитрат натрия = 1:2, которые составили, соответственно, в %: 82,3; 93,3; 91,1; 88,4.

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

Спекание боратной руды с карбонатом натрия (Na_2CO_3).

Было 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 $900^\circ C$. Установлено, что оптимальной температурой для спекания концентрата борного сырья с карбонатом натрия является температура $800^\circ C$, степень извлечения оксидов бора, алюминия, железа и кальция при этой температуре и времени спекания 1 час достигает, соответственно, в %: 68,8; 91,5; 89,1; 67,0

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

Спекание боратной руды с сульфатом натрия (Na_2SO_4).

Изучена зависимость разложения исходной борной руды спеканием с Na_2SO_4 , который является дешёвым и доступным реагентом.

Для изучения процесса спекания параметры варьировали в широком диапазоне изменения: температуру – от 600 до $1000^\circ C$, 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 – $950^\circ C$, продолжительность – 60 мин, соотношение реагентов – 1:2, размер частиц

руды – 0,1 мм, при которых степени извлечения B_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 составили, соответственно, в %: 82.4; 90.2; 89.2.

При спекании концентрата боратной руды с сульфатом натрия наиболее рациональными являются параметры: спекание при $t=950^\circ C$ в течение 1 часа, соотношение концентрата руды и $Na_2SO_4 = 1:2$, при которых максимальные извлечения оксидов бора, алюминия и железа составляют, соответственно, в %: 92,2; 93,3; 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.

Также даётся оценка спекания боратных руд и их концентратов с нитратами натрия, сульфатами натрия, и карбонатами натрия, а также с карбонатами и хлоридами кальция, для выявления реагента, наиболее эффективного для процесса спекания (таблицы 5.1-5.2, рисунки 5.1-5.7). Выявлено, что реагенты – сульфат натрия и хлорид кальция являются более перспективными для спекания.

Таблица 5.1 – Извлечение полезных компонентов при спекании исходной боратной руды с натрий- и кальцийсодержащими реагентами

Извлечение компонентов, %	Реагенты			
	$CaCl_2$ [81, 82]	$NaCl$ [83]	$NaNO_3$	Na_2SO_4
B_2O_3	84,3	82,1	78,21	82,35
Al_2O_3	87,3	28,7	84,26	90,24
Fe_2O_3	94,1	91,7	82,36	89,15
CaO	-	81,3	81,21	-

Таблица 5.2 – Извлечение полезных компонентов при спекании концентрата боратной руды с натрий- и кальцийсодержащими реагентами

Извлечение компонентов, %	Реагенты					
	CaCl ₂ [81, 82]	CaCO ₃ NaCO ₃	NaCl [83]	NaNO ₃	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄
B ₂ O ₃	93,2	68,0	91,1	82,25	82,51	92,21
Al ₂ O ₃	95,3	88,0	94,0	93,32	93,21	96,25
Fe ₂ O ₃	88,6	91,0	98,0	91,21	91,41	94,26
CaO	-	72,0	94,6	88,36	78,21	-

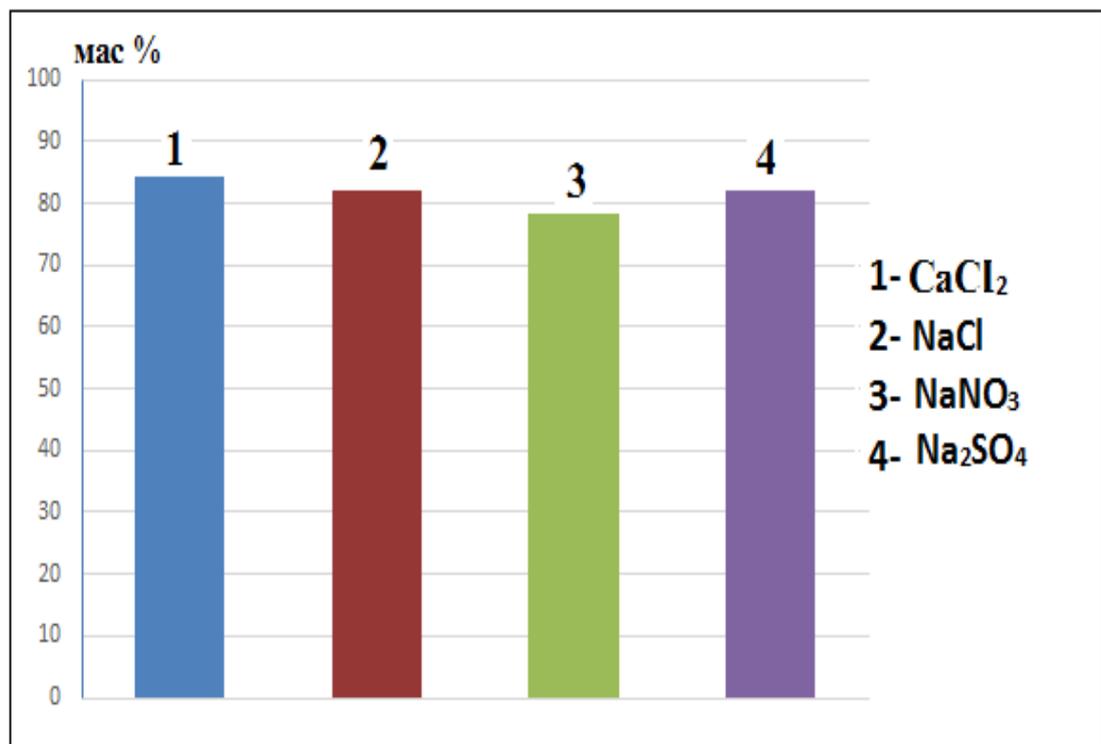


Рисунок 5.1 – Степень извлечения оксида B₂O₃ методом спекания исходной боросиликатной руды с различными реагентами.

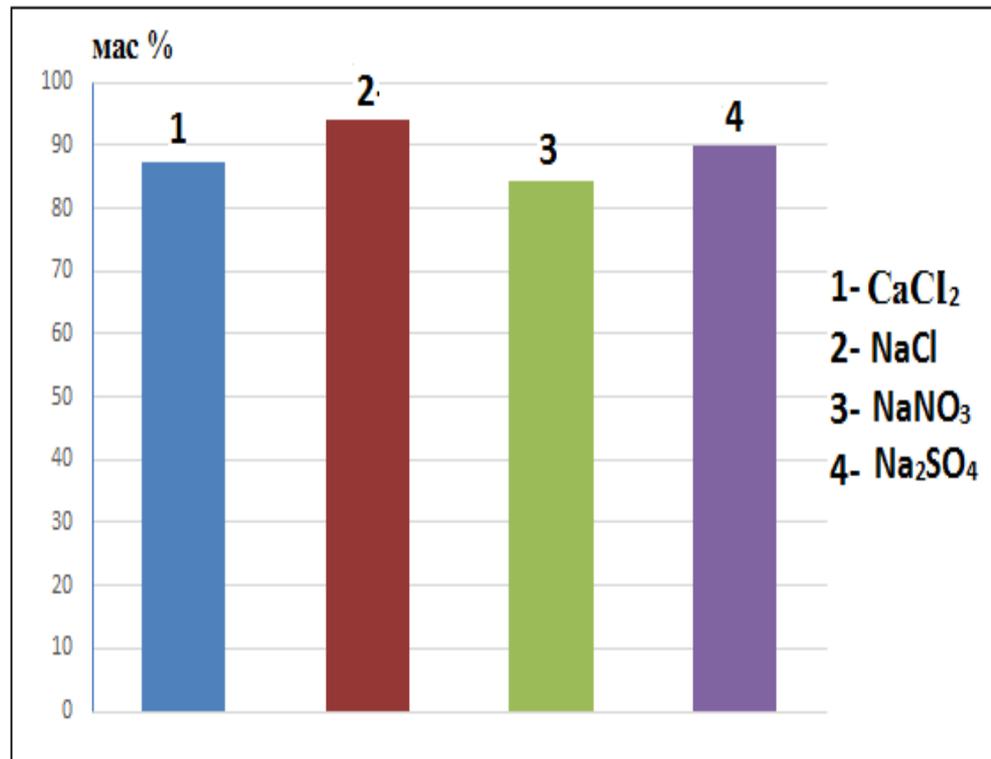


Рисунок 5.2 – Степень извлечения оксида Al_2O_3 методом спекания исходной боросиликатной руды с различными реагентами.

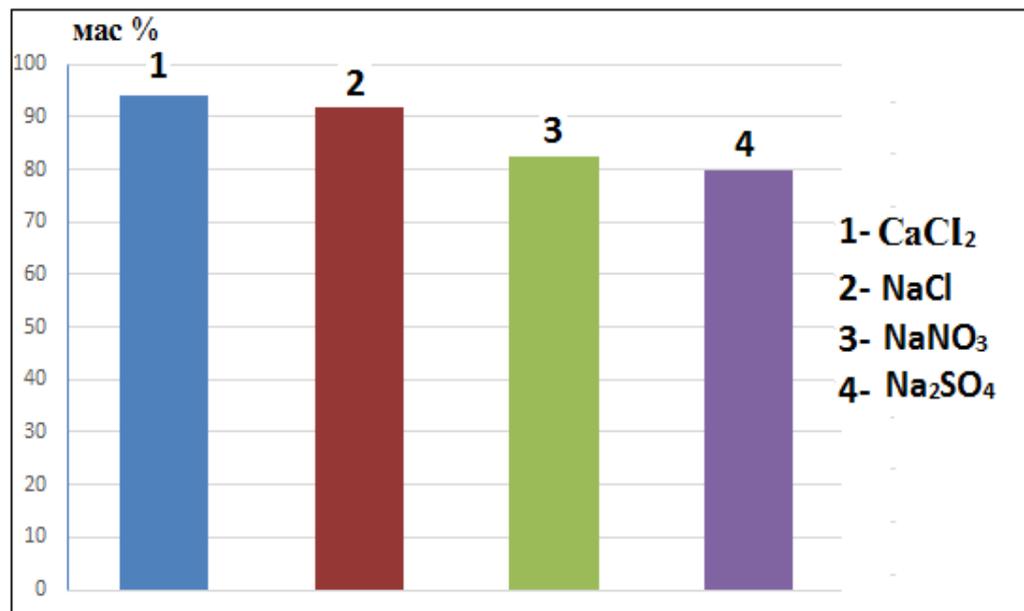


Рисунок 5.3 – Степень извлечения оксида Fe_2O_3 методом спекания исходной боросиликатной руды с различными реагентами.

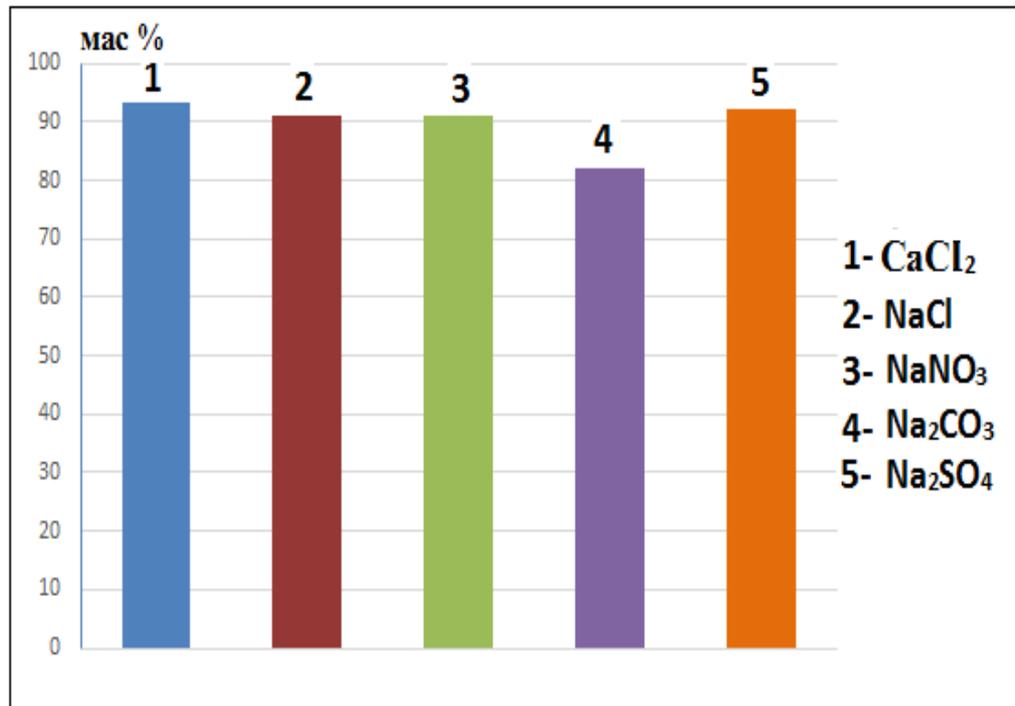


Рисунок 5.4 – Степень извлечения оксида B_2O_3 из концентрата боросиликатной руды методом спекания с различными реагентами.

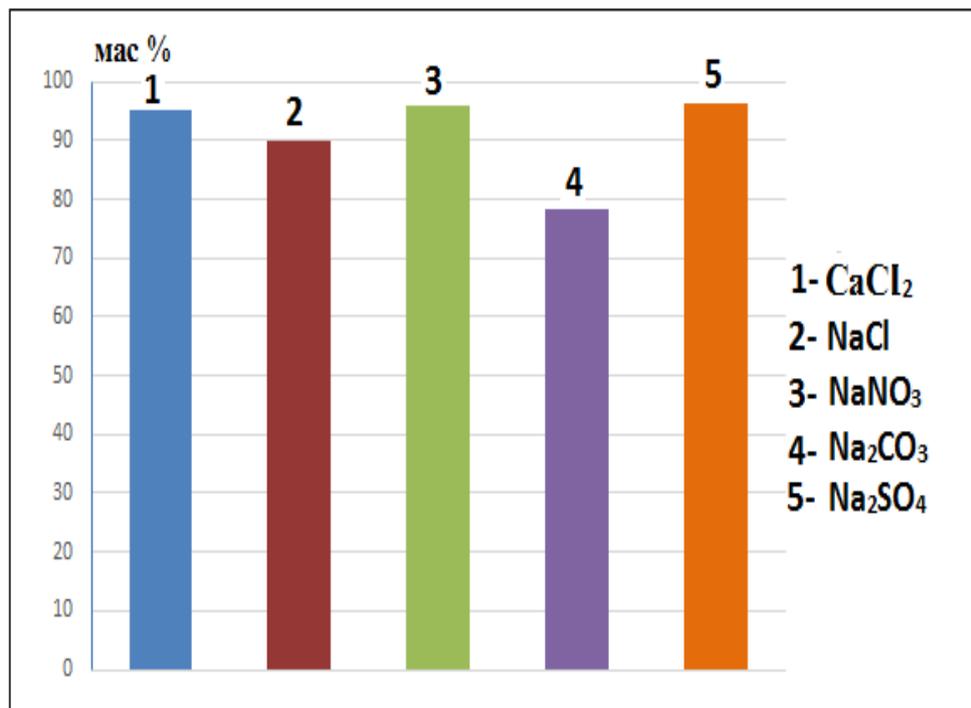


Рисунок 5.5 – Степень извлечения оксида Al_2O_3 из концентрата боросиликатной руды методом спекания с различными реагентами.

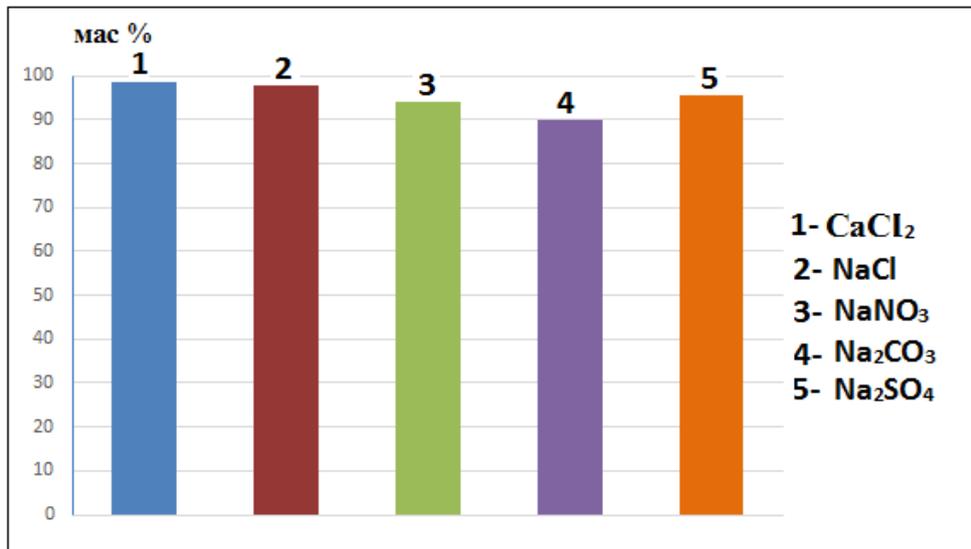


Рисунок 5.6 – Степень извлечения оксида Fe_2O_3 из концентрата боросиликатной руды методом спекания с различными реагентами.

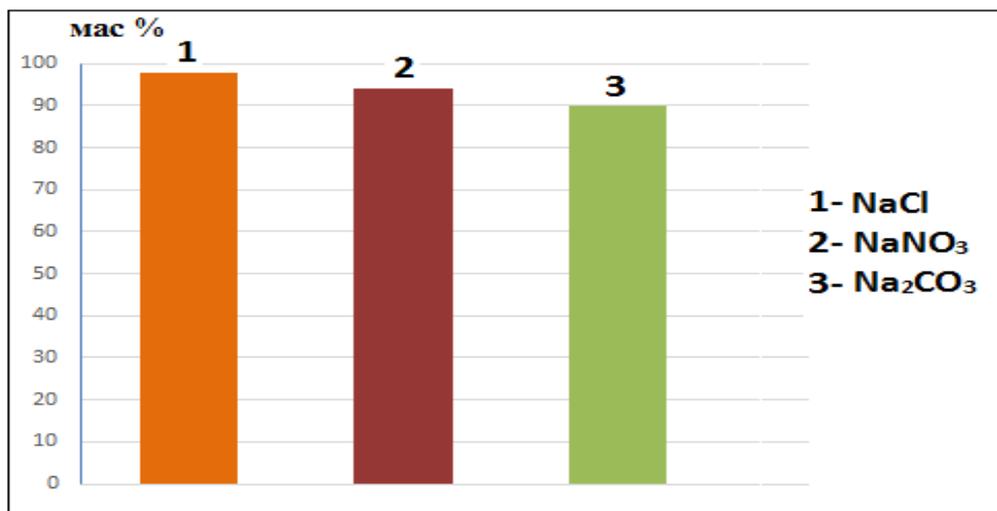


Рисунок 5.7 – Степень извлечения оксида CaO из концентрата боросиликатной руды методом спекания с различными реагентами.

В работах [15, 18, 60-65, 73-80] была рассмотрена переработка боросиликатных руд минеральными кислотами и хлорным методом. Анализируя опубликованные работы о методах спекания борного сырья с различными реагентами, можно заметить, что спекание с натрий- и кальцийсодержащими реагентами выгодно отличается от других работ – технологический процесс является более простым, а также степень извлечения компонентов более высокая.

ВЫВОДЫ

1. Проведён анализ имеющихся в литературе методов разложения боратных руд спеканием с различными реагентами и показано, что наиболее перспективными для спекания борсодержащих руд являются натрийсодержащие реагенты.

2. Для боросиликатных руд методами физико-химических анализов определены химические и минералогические составы.

3. Для спекания исходной боратной руды с реагентами NaNO_3 и Na_2SO_4 определены наиболее рациональные параметры проведения процесса:

- для спекания боратной руды с NaNO_3 : спекание при $t=900^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, при соотношении руда : $\text{NaNO}_3 = 1:2$, с соблюдением этих параметров извлечение V_2O_5 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO составляет, соответственно, в %: 78,2; 84,3; 82,4; 81,2;

- для спекания боратной руды с Na_2SO_4 : спекание при $t=950^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, при соотношении руда : $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 1:2$, при выполнении этих условий извлечение V_2O_5 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 составляет, соответственно, в %: 82,4; 90,2; 89,2.

4. Для процессов спекания концентрата боратных руд с реагентами нитратом-, карбонатом- и сульфатом натрия определены наиболее рациональные параметры процессов: спекание при $t=900^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, при массовом соотношении руда : натрийсодержащие реагенты = 1:2.

5. Изучена кинетика процесса спекания боратных руд и их концентратов с Na_2SO_4 , найдены численные значения энергии активации и установлено, что спекание проходит под диффузионным контролем.

6. Разработаны технологические схемы по переработке боратных руд и их концентратов спеканием с натрийсодержащими реагентами - нитратами-, карбонатами- и сульфатами натрия по отдельности, ключевыми фазами в которых являются: спекание сырья, водная обработка спека, кислотное разложение твёрдого остатка от водной обработки спека, разделение продуктов переработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мирсаидов, У.М. Комплексная переработка бор- и алюмосиликатных руд Таджикистана / У.М. Мирсаидов, Э.Д. Маматов. - Душанбе: Дониш, 2013. – 115 с.
2. Кешан, А.Д. Синтез боратов в водных растворах и их исследование / А.Д. Кешан. – Рига: Изд-во АН ЛатвССР, 1955. – 240 с.
3. Larsen Esper, S. The temperatures of magmas / Larsen Esper, S. // American Mineralogist. – 1929. –V.14. –P.81-84.
4. Раген, Э. Плутонические породы: Петрография и геологические отложения / Э. Раген. – М.: Мир, 1972. – 255 с.
5. Романова, М.М. История представлений о происхождении гранитов / М.М. Романова. – М.: Наука, 1977. – 187 с.
6. Николаев, А.В. Физико-химическое изучение природных боратов / А.В. Николаев. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1947. – 240 с.
7. Kemp, P.H. The Chemistry of the Borates / P.H. Kemp. – London, 1956. – 90 p.
8. Малая горная энциклопедия / Под ред. В.С. Блецкого. – Донецк, 2004.
9. Краткая химическая энциклопедия. – М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1961. –Т.1-5.
10. Ткачёв, К.В. Технология неорганических соединений бора / К.В. Ткачёв, Ю.С. Плышевский. – Л.: Химия, 1983. – 208 с.
11. Фурман, А.А. Неорганические хлориды / А.А. Фурман. - М.: Химия, 1980. - 416 с.
12. Фурман, А.А. Хлорсодержащие окислительно-отбеливающие и дезинфицирующие вещества / А.А. Фурман. – М: Химия, 1976. - 86 с.
13. Гудима, Н.В. Краткий справочник по металлургии цветных металлов / Н.В. Гудима, Я.П. Шейн. – М., 1975.
14. Морозов, И.С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов / И.С. Морозов. – М., 1966.

15. Назаров, Ш.Б. Исследование селективных методов разложения высококремнистых алюминиевых руд минеральными кислотами: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Душанбе, 2003. – 53 с.
16. Самихов, Ш.Р. Применение хлоридовозгонки для золотых мышьякосодержащих концентратов месторождений «Тарор» и «Чоре» (Таджикистан) / Ш.Р. Самихов, З.А. Зинченко, Ю.Б. Азизкулов // Золотодобыча. -2011. - №149.
17. Патент №546278. Германия. Получение глинозёма из сиаллитов / В. Гюртлер. - Оpubл. в патент. бюро Германии. 31.12.1930.
18. Назаров, Ш.Б. Селективные методы разложения высококремнистых алюминиевых руд минеральными кислотами / Ш.Б. Назаров, Х.С. Сафиев, У.М. Мирсаидов. – Душанбе: Дониш, 2008. – 237 с.
19. О применении отходов хлорида калия и абгазной соляной кислоты при переработке нефелиновых сиенитов / Ш.Б. Назаров, А.К. Запольский, Х. Сафиев [и др.] // Комплексное использование минерального сырья. – Алма-Ата. – 1992. -№1. -С.42-44.
20. Использование промышленных отходов при переработке алюминиевого сырья // Ш.Б. Назаров, А.К. Запольский, Х. Сафиев, У. Мирсаидов // Комплексное использование минерального сырья. – Алма-Ата. -1992. -№5. -С.72-75.
21. Ротинян, А.Л. Кинетика процессов обжига, выщелачивания, промывки и цементации / А.Л. Ротинян, Б.В. Дроздов // Журнал органической химии. -1949. -Т.19. -№10. -С.1843-1846.
22. Панченков, Г.М. Химическая кинетика и катализ / Г.М. Панченков, В.П. Лебедев. – М.: МГУ, 1961. – 353 с.
23. Назаров, Ш.Б. Водная и кислотная обработка спёков от переработки нефелинов Турпи / Ш.Б. Назаров, А.К. Запольский, Х. Сафиев. - Деп. в СИФ ТаджНИИНТИ. – Душанбе, 1992, вып.2, №15 (804).
24. Зинченко, З.А. Комбинированная технология переработки золото-содержащей руды месторождения Чоре / З.А. Зинченко, Ш.Р. Самихов // Горный журнал. - 2006. -№6. - С.99-100.

25. Зинченко, З.А, Переработка упорных золотосодержащих руд Таджикистана / З.А. Зинченко, Ш.Р. Самихов // Горный журнал. -2011. -№4. -С.97-98.
26. Самихов, Ш.Р. Изучение процесса хлоридовозгонки золото-, медь- и мышьяксодержащих флотационных концентратов / Ш.Р. Самихов, З.А. Зинченко, Б.А. Бобохонов // Горный журнал. - 2011. -№11. -С.59-61.
27. Самихов, Ш.Р. Применение хлоридовозгонки для золотомышьяксодержащих концентратов месторождения Чоре / Ш.Р. Самихов, З.А. Зинченко, Ю.Б. Азизкулов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2010. –№4(141). –С.72-77.
28. Самихов, Ш.Р. Исследование влияния хлоринаторов на процесс хлоридовозгонки золото-, медно-, мышьяксодержащих концентратов месторождения Тарор / Ш.Р. Самихов, З.А. Зинченко, Ю.Б. Азизкулов // Вестник Таджикского национального университета. – 2012. -№1/1(77). – С.152-156.
29. Изучение особенности разложения бор - и алюмосиликатных руд спеканием с CaCl_2 / Ш.Б. Назаров, А.М. Баротов, А.С. Курбонов [и др.] / Известия АН Республики Таджикистан. – 2017. -№2. –С.36-40.
30. Малый патент № TJ 847. Способ переработки боросиликатного сырья / А.С. Курбонов, А.М. Баротов, Ф.А. Назаров [и др.]. -02.10.2017, бюл.131, 2017 г.
31. Малый патент № TJ 848. Способ переработки боросиликатного сырья / А.С. Курбонов, А.М. Баротов, Ф.А. Назаров [и др.]. -02.10.2017.
32. Спекательный способ переработки концентрата борсодержащей руды / Ф.А. Назаров, А.С. Курбонов, Д.Д. Джураев [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2017. –Т.60. -№5. –С.242-246.
33. Назаров, Ф.А. Спекательно-щелочная переработка боросиликатных руд / Ф.А. Назаров, А.М. Баротов, А.С. Курбонов // Материалы Нумановских чтений. – Душанбе, 2017. –С.31-33.
34. Кинетика процесса спекания обожжённой исходной боросиликатной руды в присутствии NaOH / А.С. Курбонов, Ф.А. Назаров, З.Т. Якубов [и др.]

др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2017. –Т.60. -№11-12. –С.583-586.

35. Кинетика процесса спекания обожжённого боросиликатного концентрата с NaOH / А.С. Курбонов, Ф.А. Назаров, З.Т. Якубов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2017. –Т.60. -№9-10. –С.443-446.

36. Шварц, Е.М. Экстрагенты борной кислоты: Сборник «Бораты – народному хозяйству» / Е.М. Шварц, Р.Т. Игнаш, Л.М. Сенникова. – Рига: Изд-во Латвийского университета, 1982. –С.30-49.

37. Валодэ, М.М., Шварц, Е.М., Иевиньш, А.Ф. // Известия АН ЛатвССР. Серия химия. -1975. -№4. -С.406-411.

38. Дзене, А.Е., Шварц, Е.М. // Известия АН ЛатвССР. Серия химия. – 1980. - №5. –С.199-202.

39. Путнинь, А.Я., Шварц, Е.М., Валодэ, М.М. // Известия АН ЛатвССР. Серия химия. – 1976. -№5. -С.519-521.

40. Путнинь, А.Я., Шварц, Е.М., Николаев, А. В. // Известия АН ЛатвССР. Серия химия. -1978. -№1. -С.49-53.

41. Зуйкова, Н.В., Семененко, К.А., Дзене, А.Е. [и др.] // Известия АН ЛатвССР. Серия химия. -1982. -№2. -С.190.

42. Игнаш, Р.Т. Шварц, Е.М., Брусилковский, П.И. [и др.] // Известия АН ЛатвССР. Серия химия. -1978. -№2. -С.145-147.

43. Игнаш, Р.Т., Шварц, Е.М., Гусева, Т.Ф. [и др.] // V Всесоюзная конференция по химии экстракции: Тезисы докладов. - Новосибирск, 1978.С.77.

44. Путнинь, А.Я., Шварц, Е.М. // Известия АН ЛатвССР. Серия химия. – 1979. -№5. -С.547-551.

45. Бернани, А.А., Шварц, Е.М., Тимотхеус, Х.Р.-Ю, Мыттус, Э.Р. // Известия АН ЛатвССР. Серия химия. – 1980. -№3. -С.276-279.

46. Игнаш, Р.Т., Шварц, Е.М., Тимотхеус, Х.Р.-Ю., Мыттус, Э.Р. // Известия АН ЛатвССР. Серия химия. -1981. -№5. –С.614-617.

47. Кирчанов, А.А., Занина, А.С., Котляревский, И.Л., Шварц, Е.М. // Известия АН ЛатвССР. Серия химия. -1981. -№4. –С.909-911.

48. Путнинь, А.Я., Калве, И.А., Сенникова, Л.М. [и др.] // IV Всесоюзная конференция по химии экстракции. — Кемерово, 1984. -С.76.
49. Смирнов, А.А. Разработка технологии извлечения бора и гидроминерального сырья: Сборник «Бораты – народному хозяйству» / А.А. Смирнов, Е.Е. Фроловский. – Рига: Изд-во Латвийского университета, 1982. – С.50-60.
50. Виноградов, Е.Е., Азарова, Л.А. // Журнал неорганической химии. – 1967. –Т.12. -№6. –С.1624.
51. Виноградов, Е.Е. // Журнал неорганической химии. -1967. -Т.12. - №7. –С.1930.
52. Смирнов, А.А., Шихеева, Л.В., Зырянов, В.В., Бегерская, Г.Ё. // Журнал неорганической химии. – 1976. -№10. -С.2355.
53. Виноградов, Е.Е., Кулиев, А.А., Лепешков, И.Н., Лыжина, Л.Д. // Журнал неорганической химии. -1978. -№10. -С.2774.
54. Трейбал, Р. Жидкостная экстракция / Р. Трейбал. - М.: Химия, 1966. – 408 с.
55. Виноградов, Е.Е., Лепешков, И.И., Кулиев, А.А. // Конференция «Химия и технология редких, цветных металлов и солей»: Тезисы докладов конференции. - Фрунзе, 1976. – С. 134.
56. Кононова, Г.И., Черкашин, П.Л., Макотинский, В.Ю., Мартюшин, А.И. // Всесоюзное совещание по химии и технологии йода и брома: Тезисы докладов. -Ашхабад, 1980. -С.26-27.
57. Смирнов, А.А. Калийная промышленность / А.А. Смирнов, И.С. Игнатов, Г.Е. Бегерская. – 1978. -С.30-32.
58. Гороновский, И.Т. Краткий справочник по химии / И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряг. - Киев: АН УкрССР, 1962. -350 с.
59. Гальперин, Н.И. Химическая промышленность / Н.И. Гальперин, В.Л. Пибалк, Ю.К. Чехомов. – М., 1965. – 41 с.
60. Усмонова, У.Х. Физико-химические основы разложения боросиликатных руд соляной и серной кислотами: автореф. дис. ... канд. хим. наук / У.Х. Усмонова. – Душанбе, 2015. – 22 с.

61. Ашуров, Н.А. Кислотное разложение данбуритов месторождения Ак-Архар (Таджикистан): автореф. дис. ... канд. техн. наук / Н.А. Ашуров. – Душанбе, 2009. – 24 с.
62. Мирсаидов, У. Комплексная переработка боратных руд Таджикистана / У. Мирсаидов // Материалы семинаров «2011 год – Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана». – Душанбе, 2011. – С.11-16.
63. 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.
64. Усмонова, У.Х. Кинетика соляно- и сернокислотного разложения исходного обожжённого данбурита месторождения Ак-Архар / У.Х. Усмонова, Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. 2015. –Т.58. - №5. –С.234-239.
65. Курбонов, А.С. Азотнокислотное разложение данбуритов месторождения Ак-Архар Таджикистана: автореф. дис. ... канд. хим. наук / А.С. Курбонов. -Душанбе, 2011. -25 с.
66. Уксуснокислотное разложение обожжённого данбуритового концентрата / А.С. Курбонов, А.М. Баротов, З.Т. Якубов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2015. –Т.58. -№5. –С.395.
67. Кинетика уксуснокислотного разложения обожжённого данбуритового концентрата / А.С. Курбонов, А.М. Баротов, З.Т. Якубов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2014. – №4. – С.73.
68. Извлечение полезных компонентов из боросиликатного сырья с различным содержанием бора / У.М. Мирсаидов, А.С. Курбонов, З.Т. Якубов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат, хим., геол. и техн. наук. - 2015. - №2(158). –С.76-78.
69. Извлечение борного ангидрида из боросиликатных руд / У.М. Мирсаидов, А.С. Курбонов, Э.Д. Маматов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат, хим., геол. и техн. наук. - 2015. №2(158). – С.21-24.

70. Якубов, З.Т. Уксуснокислотное разложение боросиликатного сырья / З.Т. Якубов, А.С. Курбонов, У.М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат, хим., геол. и техн. наук. - 2015. - №2(159). –С.55-58.

71. Рентгенофазовый анализ исходного и прокалённого данбурита месторождения Ак-Архар / А.С. Курбонов, Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов [и др.] // Материалы республиканской научно-практической конференции «Роль образования и науки в учении и воспитании молодого поколения». - Курган-Тюбе, КТГУ, 2010. - С.271-273.

72. 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.

73. Разработка принципиальной технологической схемы переработки данбурита кислотными способами / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, А.С. Курбонов, Д.Е. Малышев // Материалы IV Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования». - Душанбе, ТТУ, 2010. - С.211-213.

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

75. 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.

76. Хлорирование предварительно обожженного концентрата данбурита и расчёт кинетических параметров / У.М. Мирсаидов, П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. -2013. - №2(151). -С.79-84.

77. Хлорирование концентрата данбурита / У.М. Мирсаидов, П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. -2014. - №1(154). -С.84-87.

78. 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.
79. 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.
80. 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.
81. Изучение особенности разложения бор - и алюмосиликатных руд с CaCl_2 / А.М. Баротов, А.С. Курбонов, Ж.А. Мисратов, У.М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2017. -№1. –С.36-40.
82. Разложение концентрата боросиликатной руды методом спекания с хлоридом кальция / А.С. Курбонов, А.М. Баротов, Ф.А. Назаров, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2016. –Т.59. -№1-2. –С.53-57.
83. Солянокислотное разложение спека, полученного после совместного спекания исходной боросиликатной руды и её концентрата с хлоридом натрия / А.С. Курбонов, А.М. Баротов, Ж.А. Мисратов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2018. –Т.61. -№2. –С.57-62.
84. Практическое руководство по неорганическому анализу / В.Ф. Гиллебранд, Г.Э. Лендель, Г.А. Брайт, Д.И. Гофман. –М.: Госхимиздат, 1957.
85. Флейшер М., Уилкокс Р., Матцко Дж. Микроскопическое определение прозрачных минералов. - Л.: Недра, 1987, 647 с
86. Фекличев В.Г. Диагностические константы минералов: Справочник. - М.: Недра, 1989, 479 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Приложение 1

МЕТОДИКА АНАЛИЗОВ КОМПОНЕНТОВ СЫРЬЯ И ПРОДУКТОВ

Методика определения алюминия: из мерной колбы отбирали аликвотную часть (25 мл) анализируемого раствора, помещали в коническую колбу емкостью 500 мл. Приливали 0,1 н раствор трилона-Б. Добавляли 60 мл дистиллированной воды и 2-3 капли фенолфталеина. Раствор нейтрализовали аммиаком до слабо розовой окраски, который устраняли осторожным добавлением соляной кислоты (1:1). К обесцвеченному раствору добавляли 20 мл ацетатного буферного раствора, 5 капель индикатора ксиленового оранжевого. Избыток трилона-Б, титровали 0,1 н раствором $Zn(NO_3)_2$ до перехода окраски от желтой до розовой. К оттитрованному раствору прибавляли 40 мл 4% раствора NaF и кипятили 2-3 мин. При этом розовая окраска переходит в желтую. Раствор охлаждали, добавляли 5 капель ксиленового оранжевого и титровали 0,1 н раствором $Zn(NO_3)_2$ до розовой окраски. Объем израсходованного нитрата цинка фиксировался. Содержание оксида алюминия определяли по формуле:

$$\% Al_2O_3 = \frac{T * V * P}{H} * 100,$$

где: T - титр, Zn^{2+}/Al_2O_3 ,

V - израсходованное количество $Zn(NO_3)_2$ на обратное титрование, мл;

P - разведение;

H – навеска, г.

Методика определения железа: отбирали пипеткой 25 мл анализируемого раствора в коническую колбу емкостью 500 мл, с целью окисления Fe^{2+} до Fe^{+3} добавляли несколько капель азотной кислоты и нагревали до кипения. Раствор охлаждали, разбавляли до 100 мл водой и нейтрализовали кислоту аммиаком до изменения окраски бумаги конго в сиреневый цвет. Добавляли 3 капли сульфосалициловой кислоты и медленно титровали трилоном-Б до исчезновения бледно-розовой окраски раствора. Содержание оксида железа вычисляли по формуле:

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{T * V * P}{H} * 100,$$

где: Т - титр трилона-Б по Fe_2O_3 ;

V - количество трилона-Б, пошедшего на титрование, мл;

P - разведение;

H – навеска, г.

Определение бора. Возможность взаимодействия борной кислоты с многоатомными спиртами (инвертный сахар, маннит, глицерин, сорбит, дульцит) является важным свойством борной кислоты. В результате реакций образуются более сильные комплексные кислоты, чем сама исходная кислота. В аналитической практике широко используется способность борной кислоты химически реагировать с многоатомными спиртами, образуя более сильные комплексные кислоты, образование которых можно подтвердить титрованием растворами едкого натрия с применением индикаторов (фенолфталеин или бромфеноловый синий).

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

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

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

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

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

N – нормальность перманганатного раствора;

20,04 – г-экв кальция;

a – навеска вещества, г.

Содержание Na, K и Ca в остатке определяли по общеизвестному пламенно-фотометрическому методу с помощью ПФМ-2 и рассчитывали их содержание по калибровочному графику.