

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

УДК: 546.18 (575.3)

ББК: 24.125 (2тадж)

А-38



*правах рукописи*

**АКРАМЗОДА РУСТАМИ ДЖУРАХОН**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ БОРСОДЕРЖАЩИХ  
МАТЕРИАЛОВ ТАДЖИКИСТАНА ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ И  
ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание учёной степени доктора философии

(PhD), доктора по специальности 6D060600 – Химия (6D060601 - Неорганическая химия) (технический наук)

**Научный руководитель:**

доктор химических наук

Курбонов А. С.

Душанбе – 2025

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                                                                                 | Стр. |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Список используемых сокращений слов.....                                                                                                        | 5    |
| <b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....                                                                                                                           | 6    |
| <b>ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ</b> .....                                                                                                        | 7    |
| <b>ГЛАВА 1. РАЗЛОЖЕНИЕ БОР- И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД И ИХ<br/>ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА (литобзор)</b> .....                                        | 13   |
| 1.1. Кислотные методы разложения борсодержащего сырья их<br>термодинамические оценки разложения.....                                            | 13   |
| 1.1.1. <i>Термодинамическая оценка разложения боросиликатного сырья<br/>с использованием азотной кислоты</i> .....                              | 14   |
| 1.1.2. <i>Термодинамическая оценка протекания серно- и солянокислотного<br/>разложения боросиликатного сырья</i> .....                          | 16   |
| 1.2. Щелочное разложение борсодержащих руд и термодинамическая<br>оценка разложения.....                                                        | 20   |
| 1.3. Метод щелочного спекания боросиликатного сырья<br>и термодинамические характеристики процесса.....                                         | 23   |
| 1.4. Разложение боросиликатного сырья методом хлорирования и<br>термодинамическая оценка процесса.....                                          | 29   |
| 1.5. Термодинамические характеристики разложения боросиликатного<br>сырья уксусной кислотой.....                                                | 32   |
| 1.6. Термодинамический анализ возможных процессов при спекании<br>боросиликатного сырья с хлорсодержащими реагентами.....                       | 38   |
| 1.7. Термодинамические процессы, протекающие при разложении<br>алюмосиликатного сырья.....                                                      | 43   |
| 1.7.1. <i>Хлорное разложение нефелиновых сиенитов и их термодинамическая<br/>оценка</i> .....                                                   | 43   |
| 1.7.2. <i>Расчёт термодинамических значений реакций при азотно- и<br/>солянокислотном разложении аргиллитов и зелёных глин Чашма-Санг</i> ..... | 47   |
| 1.8. Заключение по первой главе и задачи настоящей работы.....                                                                                  | 49   |

|                                                                                                                                                        |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД АК-АРХАР-СКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТАДЖИКИСТАНА, МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА, ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.....</b>             | <b>54</b>  |
| 2.1. Техника работы с боросиликатным сырьём.....                                                                                                       | 55         |
| 2.2. Характеристика борсодержащих руд.....                                                                                                             | 56         |
| 2.3. Дифференциальный термический анализ (ДТА) боросиликатного сырья.....                                                                              | 58         |
| 2.4. Рентгенофазовый анализ (РФА) боросиликатного сырья.....                                                                                           | 60         |
| 2.5. Методика химического анализа.....                                                                                                                 | 63         |
| 2.6. Термодинамические характеристики протекающих реакций при<br>разложении боросиликатных руд с помощью ортофосфорной кислоты.....                    | 68         |
| 2.7. Термодинамическое разложение борсодержащих материалов<br>фосфорной кислотой и сравнительная характеристика разложения с<br>другими кислотами..... | 74         |
| 2.8. Заключение по второй главе диссертации.....                                                                                                       | 79         |
| <b>ГЛАВА 3. ВЫДЕЛЕНИЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ И РАЗЛОЖЕНИЕ БОРОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ.....</b>                           | <b>81</b>  |
| 3.1. Выделение борной кислоты из рассола озера Сасык-Куль Таджикистана<br>одноатомными алифатическими спиртами.....                                    | 81         |
| 3.2. Выделение борной кислоты из рассола озера Сасык-Куль Таджикистана<br>изобутиловым спиртом и трибутилфосфатом.....                                 | 85         |
| 3.3. Экстракция борной кислоты этанолом.....                                                                                                           | 89         |
| 3.4. Фосфорнокислотное разложение боросиликатного сырья.....                                                                                           | 91         |
| 3.4.1. <i>Переработка боросиликатного сырья фосфорной кислотой.....</i>                                                                                | <i>91</i>  |
| 3.4.2. <i>Разложение концентрата боросиликатного сырья фосфорной<br/>кислотой.....</i>                                                                 | <i>94</i>  |
| 3.4.3. <i>Кинетические параметры фосфорнокислотного разложения<br/>обожжённого боросиликатного концентрата.....</i>                                    | <i>98</i>  |
| 3.4.4. <i>Обобщённая технологическая схема для переработки боросиликатного<br/>сырья фосфорной кислотой.....</i>                                       | <i>101</i> |

|                                                                                             |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.5. Заключение по третьей главе.....                                                       | 103        |
| <b>ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....</b>                                                 | <b>105</b> |
| 4.1. Сравнительная оценка разложения бор- и алюмосиликатных руд<br>фосфорной кислотой ..... | 105        |
| 4.2. Кинетика разложения боросиликатного сырья<br>Таджикистана минеральными кислотами.....  | 108        |
| <b>ВЫВОДЫ.....</b>                                                                          | <b>116</b> |
| <i>Рекомендации по практическому использованию результатов.....</i>                         | <i>117</i> |
| <b>ЛИТЕРАТУРА.....</b>                                                                      | <b>118</b> |
| Список публикаций автора по теме диссертации.....                                           | 131        |
| <b>ПРИЛОЖЕНИЕ.....</b>                                                                      | <b>136</b> |

### **Список используемых сокращений слов**

1. (ДСП) - древесностружечных плит
2. РФА – рентгенофазовым анализом
3. ДТА – дифференциально-термическим анализом
4. НАНТ – Национальная академия наук Таджикистана
5. (ВФ) – водная фаза
6. (ОФ) – органическая фаза
7. (ТБФ) - трибутилфосфат

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность и необходимость проведения исследования.** В данном диссертационном исследовании рассматриваются проблемы, посвящённые извлечению борсодержащих материалов из борного сырья и из рапы озера Сасык-куль Таджикистана методом экстракции органическими реагентами и разложение борсодержащего сырья ортофосфорной кислотой.

**Необходимость проведения исследования** определяется необходимостью получения из местного сырья различных борных соединений и борсодержащих материалов, в которых нуждаются различные отрасли народнохозяйственного комплекса страны.

В Институте химии им. В. И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана проводятся перспективные исследования, направленные на разработку эффективных технологий переработки боросиликатного сырья с использованием хлорных и кислотных (на основе неорганических кислот) методов. Актуальность данных направлений обусловлена наличием в стране значительных объёмов отработанного хлора, а также планируемых развитием производственной базы по выпуску минеральных кислот, что создаёт благоприятные предпосылки для внедрения данных технологий в промышленную практику.

Борные соединения (бораты) обладают широким спектром применения в различных секторах промышленности и сельского хозяйства. Наиболее значимыми областями их использования являются стекольная промышленность (включая производство стекла, стекловолокна, глазурей, эмалей и других стекловидных материалов), а также изготовление моющих и отбеливающих средств.

Бораты активно применяются в производстве огнестойких материалов, таких как огнеупорная бумага, строительные материалы ткани и иные изделия на основе целлюлозы. В частности, борат аммония и бура входят в состав антипиренов, используемых при изготовлении пенопластов, древесностружечных плит (ДСП), а также при огнезащитной обработке деревянных и текстильных изделий. Кроме того, бура применяется в рецептурах противопожарных составов, используемых для тушения возгораний.

Бор играет важную роль и в агрономии, выступая в качестве микроэлемента, необходимого для полноценного роста и развития растений. Он критически важен для большинства плодовых, кормовых, масличных и технических культур. Дефицит бора в почве приводит к задержке роста зелёной массы у люцерны, клевера, кукурузы, ухудшению питательных качеств арахиса, снижению урожайности сахарной свёклы и льна, а также ускоренному формированию пробкового слоя на стволах яблонь и груш. Кроме того, бор способствует повышению морозоустойчивости многих овощных и плодовых культур, включая томаты.

Проведение исследований, направленных на изучение физико-химических основ переработки боросодержащих материалов фосфорной кислотой и органическими реагентами является актуальной задачей. Так как это даёт возможность получать ценные продукты - такие как бура, борная кислота, борный спирт, микроудобрения и фосфатные комплексные удобрения.

**Степень изученности научной проблемы.** Ранее в работах сотрудников Института химии НАН Таджикистана были изучены кислотные и хлорные методы разложения боросиликатных руд месторождения Ак–Архар. В основном работы были посвящены изучению комплексной переработки боросиликатного сырья Таджикистана. Однако выделение борных продуктов из рассола рапы озера Сасык-Куль и разложение руды фосфорной кислотой не изучены в литературе.

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

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

**Целью** исследования в данной работе было получение ценных востребованных соединений из различных боросодержащих материалов (рапы озера Сасык-

Куль и отдельных типов боросиликатного сырья), выявление экспериментальным путём оптимальных критериев переработки указанных материалов, при которых возможно максимальное извлечение ценных соединений, исследование термодинамических и кинетических характеристик протекания процессов разложения данного сырья, поиск целесообразных направлений переработки указанного сырья.

***Задачи исследования:***

- исследование характеристик борсодержащих материалов;
- изучение термодинамики разложения борсодержащих материалов и на её основе представление термодинамической оценки процесса;
- изучение фосфорнокислотной переработки борсодержащих материалов с целью выявления оптимальных критериев данной переработки;
- изучение разложения борсодержащих материалов с точки зрения протекания кинетических процессов и получение кинетических характеристик;
- разработка процессов получения различных материалов, имеющих в своём составе бор;
- изучение технологических основ фосфорнокислотной переработки борсодержащих материалов;
- разработка лабораторно-полупромышленных технологических схем получения из борсодержащих материалов борных соединений с оптимизацией процесса различными органическими реагентами.

***Объектом исследования*** являются борсодержащие материалы – борная руда и рапа озера Сасык-куль с целью получения ценных продуктов.

***Предмет исследования*** – переработка борсодержащих материалов, содержащих значительные количества бора, для получения оксида бора, пербората натрия. Разработка эффективных методов получения этих соединений.

***Методы исследования.*** Физико-химические исследования сырья и продуктов переработки осуществляли с применением современных методов анализа – РФА, ДТА, спектрометрии. В работе использованы передовые методы химического анализа: атомно-адсорбционный анализ, пламенная фотометрия, спектральный анализ

(спектроскан). Расчёт материального баланса. Термодинамическая оценка процессов переработки сырья фосфорной кислотой.

**Отрасль исследования** относится к задачам борсодержащих материалов, где рассматриваются проблемы по специальности «Неорганическая химия» (технические науки).

В соответствии с паспортом специальности «Неорганическая химия» (технические науки), в работе рассматриваются общие закономерности протекания химических реакций, основные задачи химической термодинамики, как раздела неорганической химии о превращениях энергии при протекании химических реакций.

Рассматривается выделение ценных продуктов из рассолов и минерального сырья с разработкой технологических схем.

Рассматриваются методы физической химии в неорганической химии (РФА, ДТА и др.).

**Этапы исследования** включают изучение литературных источников, термодинамическую оценку борсодержащих руд Таджикистана, разработку методов анализа, постановку экспериментов по переработке борсодержащих материалов методом экстракции и кислотным разложением. Разработку обобщённых технологических схем для переработки борсодержащих материалов и рассолов, содержащих бор.

**Основная информационная и экспериментальная база** охватывает поиск научных статей по аналогичным тематикам в научных журналах через международные информационные системы. Особое внимание уделяется научным электронным литературным источникам и использованию компьютерных сетей. Работа в основном была выполнена на базе лаборатории “Переработка минерального сырья и промышленных отходов” Института химии НАН Таджикистана. С помощью современной экспериментальной базы Института химии НАН Таджикистана проведены исследования рассматриваемых руд, изучены физико-химические характеристики борсодержащих материалов. РФА и ДТА анализы проведены в Институте химии НАН Таджикистана на современном оборудовании. Проведена разработка эффективных методов для переработки борсодержащего сырья.

**Достоверность диссертационных результатов** подтверждена контролируемыми методами физико-химического анализа, химическими анализами нескольких образцов и проведением параллельных экспериментов.

**Научная новизна исследования.** Исследован ряд методов применительно к разложению боросодержащим материалам, включая кислотные методы и экстракцию с помощью органических растворителей, проведено определение механизмов, по которым осуществляется переработка рассматриваемых борсодержащего сырья, современными усовершенствованными способами. Разработаны обобщённые усреднённые технологии с целью переработки указанных видов боросодержащих материалов.

**Теоретическая ценность исследования.** Теоретическая ценность работы – это раскрытие механизмов кислотного разложения и экстракции бора из борсодержащих материалов, термодинамическая оценка протекающих процессов кислотного разложения.

**Практическая ценность исследования** заключается в том, что по результатам диссертационного исследования разработаны схемы технологических процедур по переработке борсодержащих материалов Таджикистана кислотными методами и экстракцией, которые являются комплексными и малоотходными. Разработанные схемы технологических процедур при внедрении позволят получить определённые экономические эффекты.

**Соответствие диссертации паспорту научной специальности.** Диссертационная работа соответствует паспорту специальности (6D060601-Неорганическая химия) по следующим пунктам:

- пункт 1 – фундаментальные основы получения объектов исследования и материалов на их основе (исследование состав и свойств борсодержащих руд и рассола озеро Саык-Куль);

- пункт 2 – синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами (получение метаборат натрия, борная кислота, борной спирт);

- пункт 4 – реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях (термический, термодинамический и кинетический анализ процессов);

- пункт 5 – взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы (научные основы технологии переработки неорганических материалов);

***Положения, выносимые на защиту:***

- результаты исследований по боросодержащим материалам, в том числе продуктов, получаемых после их разложения, которые были получены химико-минералогическими, химическими и физическими методами);

- термодинамики разложения боросодержащих материалов и на её основе представление термодинамической оценки процесса;

- результаты фосфорнокислотной переработки боросодержащих материалов с целью выявления оптимальных критериев данной переработки;

- результаты переработки боросодержащих рассолов экстракционным способом с оптимизацией процесса различными органическими реагентами;

- оптимальные критерии разложения боросодержащих материалов с использованием различных кислот (оптимальные температуры, продолжительности разложения и соотношения (боросодержащий материал / реагенты);

- результаты исследования разложения боросодержащих материалов с точки зрения протекания кинетических процессов и получения кинетических характеристик;

- разработанные лабораторно-полупромышленные технологические схемы получения из боросодержащих материалов борных соединений кислотными и экстракционными методами с оптимизацией процесса различными органическими реагентами.

***Личный вклад соискателя.*** Включает постановку исследовательских задач, анализ источников литературы по тематике диссертационного исследования, определение методов решения поставленных задач, проведение экспериментальных исследований, обработку полученных экспериментальных данных.

**Публикации.** По теме диссертации опубликована 21 работа, в том числе 8 статей в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте РТ, а также 12 в материалах международных и республиканских конференций, получен 1 Малый патент Республики Таджикистан.

**Апробация диссертации и информация об использовании её результатов.** Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на:

Республиканской научно-практической конференции “Инновационное развитие науки” (Душанбе, НАНТ, 2020); II Международной научно-практической конференции “Современные проблемы химии, применение и их перспективы”, посвящ. 60-летию кафедры органической химии и памяти д.х.н., проф. Ш. Х. Халикова (Душанбе, 2021); XVI Нумановских чтениях “Достижения химической науки за 30 лет государственной независимости Республики Таджикистан”, посвящ. 75-летию Института химии НАНТ и 40-летию лаборатории “Коррозионностойкие материалы” (Душанбе, 2021); Республиканской научно-практической конференции “Современные проблемы развития природоведческих (естественных) наук: перспективы дальнейшего развития”, посвящ. 30-летию государственной независимости Республики Таджикистан и 20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (Бохтар, Таджикистан, 2021); Республиканской научно-практической конференции (III-годовой) ГОУ «Хатлонский государственный медицинский университет», посвящ. 30-летию XVI сессии Верховного Совета Республики Таджикистан (Дангара, Таджикистан, 2022); XVIII Нумановских чтениях “Развитие современной химии: теоретические и практические аспекты” (Душанбе, 2023).

**Объем диссертации.** Диссертационная работа включает введение, 4 главы, в том числе обсуждение результатов, изложена на 137 страницах компьютерного набора, включает 28 таблиц, 31 рисунков, а также список литературы из 121 библиографических наименований.

## **ГЛАВА 1. РАЗЛОЖЕНИЕ БОР- И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД И ИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА (литобзор)**

Общеизвестно, что термодинамические характеристики процессов разложения и переработки различных видов сырьевых материалов необходимы для выбора рациональных параметров переработки этих сырьевых материалов и для выбора более подходящих реагентов-активаторов процессов.

Соответственно, чтобы иметь информацию – могут ли протекать те или иные процессы или их протекание невозможно, получать сведения о стабильности химических реакций, протекающих при разложении боросодержащих материалов, и в целом процесса разложения, перед исследователями возникает определение важного и необходимого условия – определить для процесса его основные термодинамические критерии - энтальпию ( $\Delta H_{298}^0$ ), энтропию ( $\Delta S_{298}^0$ ), энергию Гиббса ( $\Delta G_{298}^0$ ), а также теплоёмкостные характеристики процесса ( $C_p = f(T)$ ). Для протекания процессов также необходимо определение таких важных параметров, как равновесное давление процесса и энергию кристаллических решёток, которые являются необходимыми параметрами при оценке вычисленных термодинамических критериев - ( $\Delta H_{298}^0$ ), ( $\Delta S_{298}^0$ ), ( $\Delta G_{298}^0$ ) в исследуемых химических реакциях и в целом процессах.

Как указали авторы в [1-6], ими проведён сравнительный анализ способностей минералов к разложению, а также анализ энергетических характеристик минералов и в целом сырья при разложении несколькими реагентами. Авторы этих работ разработали эту проблему в основном для разных видов и типов минералов и минералов.

### **1.1. Кислотные методы разложения борсодержащего сырья их термодинамические оценки разложения**

Боросиликаты – достаточно прочные соединения, одним из основных способов их разложения является их разложение с некоторыми минеральными кислотами при нагревании. Разложение указанного вида сырья является перспективным,

в частности, в работах [7-11] авторами получены продуктивные растворы, в составе которых присутствовало значительные количества борной кислоты ( $H_3BO_3$ ), борного ангидрида ( $B_2O_3$ ) и других соединений. В [12 -14] авторами проводился предварительный обжиг боросиликатного сырья и дальнейшая кислотная переработка спёков с образованием растворов таких слабых кислот, как угольной, уксусной, сернистой и других, и показано, что в составе указанных продуктивных растворов также присутствуют различные количества  $H_3BO_3$  – борной кислоты.

### ***1.1.1. Термодинамическая оценка разложения боросиликатного сырья с использованием азотной кислоты***

Было исследовано достаточно большое количество химических реакций и сделаны выводы о том, что протекание химических реакций с образованием новых соединений вызывает изменения в исходных и конечных соединениях их различные структуры – электронные, атомные, ионные и молекулярные структуры. Одновременно с изменением структур протекание всех без исключения химических реакций сопровождается изменением энергии – происходит поглощение или выделение энергии, при этом происходит преобразование химических энергий связей электронов, атомов, ионов или молекул в другие виды энергии. Соответственно, проводя химические реакции, исследователям необходимо учитывать для каждой из реакций её химизм протекания, исследовать реакционные способности исходных соединений, промежуточных и конечных соединений, проводя определение энергии химических связей молекул.

Определение энергии химических связей молекул осуществляется экспериментальными расчётами энергетических характеристик, которые производятся для каждой из протекающих реакций в отдельности. Известно [1-6], что изменения в системе химической реакции зависят от энтальпии, энтропии и энергии Гиббса, соответственно,  $(\Delta H_{298}^0)$ ,  $(\Delta S_{298}^0)$ ,  $(\Delta G_{298}^0)$ , которые представляют собой основные энергетические (термодинамические) характеристики каждой химической реакции.

Таким образом, изучая энергию Гиббса, которая представляет собой важную термодинамическую характеристику, исследуя при протекании реакций изменения энергии Гиббса, имеется возможность установить существует ли фундаментальная возможность протекания исследуемых химических реакций и процессов в целом. Таким образом, очень важно теоретически или экспериментально для протекания процесса определить величину его энергии Гиббса ( $\Delta G$ ). Эта величина вычисляется согласно термодинамическому уравнению  $\Delta H - T\Delta S$ , из которого видно, что на энергию Гиббса значительно оказывает влияние температура, а также энтропия ( $\Delta S$ ). Таким образом, от этой величины ( $\Delta G$ ) зависит следующее: когда величина ( $\Delta G$ )  $< 0$ , то процесс может свободно протекать. Когда в вычислениях получают величину ( $\Delta G$ )  $= 0$ , то указанный процесс находится в равновесных условиях, когда величина ( $\Delta G$ )  $> 0$ , то в данном случае процесс невозможно осуществить.

Как утверждают авторы работ [15-19], ими для разложения боросиликатного сырья применён азотнокислотный способ и для него определены оптимальные параметры, при которых из сырья извлекаются максимальные содержания ценных соединений: проведение обжига в течение 60 мин при 950-1000°C, следующий этап - непосредственное азотнокислотное разложение при 90°C, при использовании 15-20% азотной кислоты. Как указывается в [19], авторами проведены эксперименты по изучению переработки боросодержащих материалов (исходных), а также концентрата боросодержащего сырья, ими изучены кинетические характеристики разложения боросиликатного сырья и его концентрата азотнокислотным способом.

Авторы [19] исследовали возможные химические реакции оксидов, которые происходят при разложении боросиликатных материалов, и авторами проведены расчёты термодинамических характеристик для всех возможных протекающих реакций между оксидами и азотной кислотой (таблица 1.1). При проведении анализа данных таблицы 1.1 можно заключить, что при использовании азотной кислоты при разложении боросиликатных материалов могут протекать все химические реакции между оксидами сырья и кислотой. Как отметили авторы [19], учитывались реакции только между теми оксидами, которые присутствовали в боросиликатном сырье.

Соответственно, состав боросиликатного сырья представляет собой в основном минералы с содержаниями бора, кроме того, имеются минералы, в состав которых не включён непосредственно сам бор - это гранаты ( $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ), геденбергиты ( $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ), волластониты ( $\text{CaSiO}_3$ ) и кальциты ( $\text{CaCO}_3$ ), являющиеся пустыми примесями. Исходя из этого, при кислотном разложении боросиликатного сырья возможно протекание сложных гетерогенных химических реакций, поэтому, возможно, для некоторых реакций, протекающих в минералах, значения  $\Delta G$  могут являться положительными.

### ***1.1.2. Термодинамическая оценка протекания серно- и солянокислотного разложения боросиликатного сырья***

Как известно, чтобы предварительно определить оптимальные характеристики разложения сырья различными кислотными способами, нужно иметь вычисленные термодинамические характеристики для этих процессов.

Как свидетельствуют исследования, проведённые в [2, 3], определение термодинамических характеристик - ( $\Delta H_{298}^0$ ), ( $\Delta S_{298}^0$ ), ( $\Delta G_{298}^0$ ), а также энергий кристаллических решёток соединений, теплоёмкостных характеристик ( $C_p \Delta_f(T)$ ) процессов разложения является необходимым фактором для получения достоверной информации о процессах разложения сырья и их устойчивости. Не менее важным фактором является правильная оценка и анализ полученных массивов данных.

Авторами [2, 3] получены величины термодинамических характеристик при разложении данбуритовой руды, учтена каждая из возможных протекающих химреакций, проведена их оценка и в целом получены термодинамические величины, характеризующие разложение данбуритовой руды.

В [20, 21] изучены химреакции оксидов боросиликатных материалов с серной и соляной кислотами с вычислением их термодинамических характеристик (таблицы 1.2 и 1.3).

**Таблица 1.1.** – Термодинамические параметры химреакций оксидов с азотной кислотой ( $HNO_3$ ) исходного боро-силикатного сырья при его разложении азотной кислотой (по результатам работы [16])

| Химические реакции                             | $\Delta H^\circ_{373}$ ,<br>кДж/моль·К | $\Delta S^\circ_{368}$ ,<br>Дж/моль·К | $\Delta G^\circ_{368}$ ,<br>кДж/моль·К | $\Delta G^\circ_{373}$ ,<br>кДж/моль·К |
|------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
| $MnO + 2HNO_3 = Mn(NO_3)_2 + H_2O$             | -189.6                                 | -71.8                                 | -168.4                                 | -163.6                                 |
| $CaO + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + H_2O$             | -268.3                                 | -42.5                                 | -255.7                                 | -252.8                                 |
| $K_2O + 2HNO_3 = 2KNO_3 + H_2O$                | -211.6                                 | 57.9                                  | -228.7                                 | -232.6                                 |
| $Al_2O_3 + 6HNO_3 = 2Al(NO_3)_3 + 3H_2O$       | -447.6                                 | -497.3                                | -300.4                                 | -267.1                                 |
| $Na_2O + 2HNO_3 = 2NaNO_3 + H_2O$              | -419.3                                 | 87.0                                  | -445.0                                 | -450.8                                 |
| $Fe_2O_3 + 6HNO_3 = 2Fe(NO_3)_3 + 3H_2O$       | -453.6                                 | -549.2                                | -291.0                                 | -254.2                                 |
| $8FeO + 26HNO_3 = 8Fe(NO_3)_3 + NO_2 + 13H_2O$ | -2365.4                                | 2569.3                                | -3125.9                                | -3298.1                                |
| $MgO + 2HNO_3 = Mg(NO_3)_2 + H_2O$             | -221.6                                 | -108.9                                | -189.4                                 | -182.1                                 |

**Таблица 1.2.** – Термодинамические параметры химреакций оксидов с соляной кислотой ( $HCl$ ) исходного боросиликатного сырья при разложении его соляной кислотой (согласно данным [18])

| Химические реакции                 | $\Delta H^{\circ}_{298}$ ,<br>кДж/моль·К | $\Delta S^{\circ}_{298}$ ,<br>Дж/моль·К | $\Delta G^{\circ}_{368}$ ,<br>кДж/моль·К | $\Delta G^{\circ}_{303}$ ,<br>кДж/моль·К |
|------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|
| $FeO + 2HCl = FeCl_2 + H_2O$       | -107.1                                   | -119.3                                  | -63.3                                    | -71.00                                   |
| $MgO + 2HCl = MgCl_2 + H_2O$       | -2.1                                     | 22.0                                    | -10.2                                    | -8.8                                     |
| $CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O$       | -193.0                                   | 91.00                                   | -226.5                                   | -220.6                                   |
| $MnO + 2HCl = MnCl_2 + H_2O$       | -46.9                                    | 16.3                                    | -52.9                                    | -51.8                                    |
| $Al_2O_3 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2O$ | -238.8                                   | -436.3                                  | -78.3                                    | -106.6                                   |
| $K_2O + 2HCl = 2KCl + H_2O$        | -427.8                                   | 178.4                                   | -493.5                                   | -481.9                                   |
| $Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O$ | -125.7                                   | -488.8                                  | 54.2                                     | 22.4                                     |
| $Na_2O + 2HCl = 2NaCl + H_2O$      | -354.9                                   | 28.5                                    | -365.3                                   | -363.5                                   |

**Таблица 1.3.** - Термодинамические параметры химических реакций оксидов с  $H_2SO_4$  в исходном боросиликатном сырье при разложении его с помощью серной кислоты (согласно данным) [18]

| Химические реакции                          | $\Delta H^\circ_{298}$ ,<br>кДж/моль·К | $\Delta S^\circ_{298}$ ,<br>Дж/моль·К | $\Delta G^\circ_{368}$ ,<br>кДж/моль·К | $\Delta G^\circ_{303}$ ,<br>кДж/моль·К |
|---------------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
| $MgO + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2O$             | -157.8                                 | -22.5                                 | -149.5                                 | -151.0                                 |
| $FeO + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2O$             | -134.6                                 | -40.2                                 | -119.8                                 | -122.4                                 |
| $CaO + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O$             | -273.0                                 | -18.3                                 | -266.3                                 | -267.5                                 |
| $MnO + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O$             | -153.4                                 | -36.0                                 | -140.2                                 | -142.5                                 |
| $Al_2O_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O$ | -181.6                                 | -72.6                                 | -154.9                                 | -159.6                                 |
| $Na_2O + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O$         | -441.1                                 | -12.4                                 | -436.5                                 | -437.3                                 |
| $Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$ | -177.4                                 | -65.5                                 | -153.3                                 | -157.5                                 |
| $K_2O + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2O$           | -543.8                                 | -7.4                                  | -541.1                                 | -541.6                                 |

Также разложение боросиликатных материалов с использованием  $HCl$  и  $H_2SO_4$  и вычислением термодинамических характеристик было исследовано Усмоновой У. Х. и коллегами в [22-30], которые также исследовали критерии соляно- и сернокислотного разложения сырья. Авторы исследовали кислотное разложение исходного боросиликатного сырья и определили для этого процесса оптимальные показатели.

Кроме того, для разложения указанного вида сырья изучены кинетические параметры разложения с использованием  $HCl$  и  $H_2SO_4$  и показано прохождение этих процессов в диффузионной области.

Авторы в работах [31-36] провели исследования по определению параметров кислотного разложения боросиликатного концентрата месторождения Ак-Архар с использованием  $HCl$  и  $H_2SO_4$  и проведено выявление оптимальных критериев, использованием которых достигаются максимальные извлечения оксидов и других соединений из концентрата боросиликатного сырья.

В процессе изучения разложения боросиликатного концентрата была исследована кинетика его солянокислотного разложения при использовании соляной кислоты. На основании полученных кинетических характеристик для указанного процесса вычислялась его энергия активации ( $E$ ), составившая 29.4 кДж/моль, данная величина позволила предположить протекание данного солянокислотного процесса в области кинетической.

На основании обобщения полученных результатов по комплексной переработке боросиликатного сырья в работах [20, 35-38] проведены разработки общих усреднённых схем по соляно- и сернокислотному разложению боросиликатного сырья и его концентрата.

## **1.2. Щелочное разложение борсодержащих руд и термодинамическая оценка разложения**

Щелочное (при помощи ( $NaOH$ )) и содовое разложение боросиликатных материалов является одними из эффективных методов разложения указанного сырья.

В частности, авторы [39] указывают, что при разложении содовым раствором минерала гидроборацит при температуре 90°C процесс имеет диффузионный характер. Также проведены эксперименты по взаимодействию минералов боросиликатного сырья (улексита, данбурита, датолита) с растворами 10% кальцинированной соды ( $Na_2CO_3$ ), которые проводились при температурах в диапазоне 25-90°C. Авторами при разложении минералов состава боросиликатной руды содовыми растворами определены сравнительно невысокие величины энергии активации этих процессов, что является свидетельством диффузионного характера данного разложения.

Авторы [39-45] провели расчёты стандартных термодинамических величин разложения боросиликатных руд щелочными растворами (таблица 1.4), а также определили оптимальные параметры щелочной переработки исходного боросиликатного сырья и предварительно термически обработанного (после обжига) этого сырья. Для щелочного разложения указанного сырья было проведено определение оптимальных критериев, которые оказались следующими: предварительный обжиг (термическая обработка) 60-минутный при 95°C, обработка 20-процентной  $NaOH$ .

В [40, 42] авторы изучили разложение боросиликатного концентрата (исходного), используя щелочной способ со щёлочью ( $NaOH$ ), для указанного щелочного разложения также было проведено определение оптимальных критериев, которые оказались следующие: 120-минутное разложение с использованием  $NaOH$  при 95°C, обработка 15-20%  $NaOH$ . Кроме изучения щелочного разложения боросиликатного концентрата (исходного), авторами изучено щелочное разложение предварительно термически обработанного (после обжига) концентрата и показано, что при щелочном разложении указанного сырья достигаются высокие извлечения борных соединений (до 94% и более).

**Таблица 1.4.** – Термодинамические параметры химреакций оксидов с  $NaOH$  исходного боросиликатного сырья и концентрата исходного сырья при их щелочном ( $NaOH$ ) разложении

| Реакции                              | $\Delta H_{298}^0$ |              | $\Delta S_{298}^0$ |              | $\Delta G_{298}^0$ |              |
|--------------------------------------|--------------------|--------------|--------------------|--------------|--------------------|--------------|
|                                      | кДж/моль           | кал/моль · K | кДж/моль           | кал/моль · K | кДж/моль           | кал/моль · K |
| $Al_2O_3 + 2NaOH = 2NaAlO_2 + 3H_2O$ | –13.1              | –3.1         | 22.0               | 5.3          | –19.7              | –4.7         |
| $SiO_3 + 2NaOH = 2Na_2SiO_3 + H_2O$  | –11.0              | 0.3          | 10.3               | 2.5          | –14.1              | –3.4         |
| $Fe_2O_3 + 2NaOH = 2NaFeO_2 + 3H_2O$ | –29.7              | –7.1         | 29.9               | 7.2          | –38.6              | –9.2         |
| $P_2O_5 + 6NaOH = 2Na_3PO_4 + 3H_2O$ | –938.5             | –224.5       | 73.5               | 17.6         | –960.4             | –228.8       |
| $B_2O_3 + 2NaOH = 2NaBO_2 + H_2O$    | –1216.9            | –291.1       | 69.3               | 16.6         | –1237.6            | –294.9       |

Авторами [41] проведены исследования кинетических критериев щелочного разложения предварительно термообработанного (после обжига) боросиликатного сырья, используя щелочной способ с реагентом  $NaOH$ , авторы также изучили кинетику процессу и экспериментально определили для процесса энергию активации (29.3 кДж/моль), то позволило утверждать о протекании указанного щелочного разложения на границе диффузионной и кинетической областей – в промежуточной области.

Авторами [46] проведены исследования кинетических критериев щелочного разложения предварительно подвергнутого термообработке боросиликатного концентрата (после обжига) с использованием щелочного процесса, где в качестве реагента была использована щёлочь ( $NaOH$ ), также исследователи выполнили также расчёты этих кинетических критериев, в частности, определили экспериментально энергию активации (24.6 кДж/моль), соответственно указав о прохождении щелочного процесса в диффузионной области.

После исследования щелочной переработки предварительно подвергнутого термообработке боросиликатного концентрата (после обжига) с использованием щелочного процесса с реагентом  $NaOH$ , разработана усреднённая и обобщённая технологическая модель-схема для протекания этого разложения, согласно которой из данного сырья получают максимальные извлечения ценных соединений бора. Данная разработанная модель-схема включает несколько этапов, в том числе: предварительная термообработка (обжиг) исходного сырья при  $T=950^{\circ}C$ , дальнейшее разложение  $NaOH$ , фильтрация для отделения пульпы (твёрдой фазы) от продуктивных растворов (жидкой фазы), кристаллизация из продуктивных растворов соединений бора, сушка полученного борного продукта - готового коммерческого продукта.

### **1.3. Метод щелочного спекания боросиликатного сырья и термодинамические характеристики процесса**

По мнению авторов работ [48-54], научное решение проблем щелочного разложения боросиликатных материалов с использованием процессов спекания с раз-

личными реагентами, активирующими процессы, например щелочного разложения со щелочью ( $\text{NaOH}$ ) являются перспективными, авторы считают данный разработанный способ перспективным, поскольку его использованием возможно получение более высоких выходов конечных борных соединений по сравнению с другими способами, и  $\text{NaOH}$  является одним из доступных активирующих реагентов.

Работы [48-50] показывают результаты исследования щелочного разложения боросиликатных материалов спекательным способом с активирующим реагентом - щёлочью ( $\text{NaOH}$ ), данный способ разложения применялся для исходного сырья, а также исходного концентрата сырья. Для указанных щелочных разложений авторами определялись оптимальные критерии, позволяющие достигать извлечения борных соединений в максимальных количествах.

Авторами [48, 54] проведены исследования кинетических критериев щелочного разложения исходного и предварительно подвергнутого термообработке боросиликатного сырья (после обжига) с использованием щелочного процесса с активирующим реагентом  $\text{NaOH}$ , кинетические критерии были вычислены экспериментально, в частности, определили экспериментально энергию активации для исходного сырья (16.8 кДж/моль), соответственно указав о прохождении щелочного процесса в диффузионной области. Для предварительно подвергнутого термообработке боросиликатного сырья (после обжига) была определена энергия активации - 14.4 кДж/моль, соответственно указав о прохождении щелочного процесса в кинетической области.

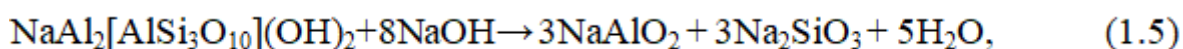
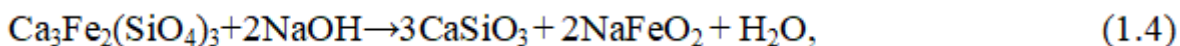
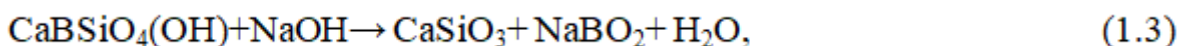
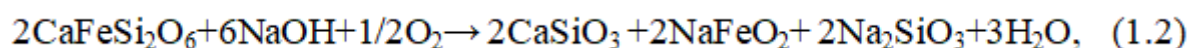
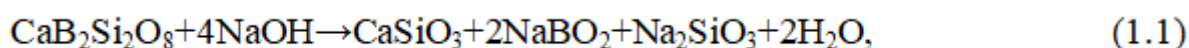
В [48, 51] проведены исследования кинетических критериев щелочного разложения исходного концентрата боросиликатного сырья и предварительно подвергнутого термообработке концентрата (после обжига) с использованием щелочного процесса с активирующим реагентом  $\text{NaOH}$ , кинетические критерии были вычислены экспериментально. Одновременно была вычислена энергия активации указанного разложения, она после экспериментальных расчётов оказалась равной для исходного концентрата 15.1 кДж/моль, для предварительно термически обработанного (после обжига) концентрата энергия активации равна 14.1 кДж/моль,

что позволило утверждать о протекании указанного щелочного разложения исходного концентрата в диффузионной, а предварительно подвергнутого термообработке концентрата (после обжига) – в кинетической области.

На основе проведённых исследований, в [48] для щелочного разложения предварительно подвергнутого термообработке боросиликатного сырья (после обжига) с использованием щелочного процесса с активирующим реагентом  $NaOH$  разработана усреднённая и обобщённая технологическая модель-схема для протекания этого разложения, согласно которой из данного сырья получают максимальные извлечения ценных соединений бора. Данная разработанная модель-схема включает несколько этапов, в том числе: предварительная термообработка (обжиг) исходного сырья при  $T=900-950^{\circ}C$ , дальнейшее разложение/спекание с  $NaOH$ , выщелачивание водой полученных спёков при  $T=80^{\circ}C$ , фильтрация для отделения пульпы (твёрдой фазы) от продуктивных растворов (жидкой фазы), кристаллизация из продуктивных растворов соединений бора, сушка полученного борного продукта - готового коммерческого продукта.

Авторами [48, 53] проведены исследования термодинамических показателей щелочного разложения боросиликатных материалов с активирующим реагентом  $NaOH$ .

После выполненных исследований по переработке боросиликатных материалов Ак–Архар щелочным способом с использованием реагента-активатора щёлочи ( $NaOH$ ), показано, что взаимодействие минералов сырья с  $NaOH$  осуществляется через следующие химические реакции:



Авторы [42] рассчитали значения термодинамических критериев для всей системы и для каждого из ее компонентов (таблица 1.5).

**Таблица 1.5.** - Термодинамические критерии всех компонентов изучаемой системы

| Соединения              | $\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль | $S_{298}^0$ , Дж/моль · град. |
|-------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| $H_2O_{\text{жид.}}$    | –285.84                         | 70.0                          |
| $O_2$ газ               | 0                               | 205                           |
| $CaB_2Si_2O_8$ кр.      | –3882.8                         | 154.8                         |
| $SiO_2$ кр.             | –905.4                          | 43.5                          |
| $CaBSiO_4(OH)$ кр.      | –2465.6                         | 110.0                         |
| $NaAlO_2$ кр.           | –1134                           | 70.71                         |
| $CaFeSi_2O_6$ кр.       | –2849.3                         | 166.5                         |
| $NaFeO_2$ кр.           | –698.5                          | 88.3                          |
| $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$ кр. | –5806.6                         | 341.0                         |
| $Na_2SiO_3$ кр.         | –1563.6                         | 113.8                         |
| $NaAl_3H_2Si_3O_{12}$   | –5932.5                         | 284.5                         |
| $NaBO_2$ кр.            | –976.1                          | 73.51                         |
| $CaCO_3$ кр.            | –1206.8                         | 91.7                          |
| $CaSiO_3$ кр.           | –1635.2                         | 80.75                         |
| $CO_2$ газ              | –393.5                          | 213.6                         |
| $NaOH$ кр.              | –425.9                          | 64.43                         |

Термодинамическое обоснование хода химреакций (1.1)-(1.6) в [47] было выполнено на основании термодинамических уравнений:

$$\Delta H_P^0 = \sum \Delta_f H_{\text{конечный продукт}}^0 - \sum \Delta_f H_{\text{исходное в-во}}^0$$

$$\Delta S_P^0 = \sum \Delta S_{\text{конечный продукт}}^0 - \sum \Delta S_{\text{исходное в-во}}^0$$

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

Величины термодинамических характеристик для каждой предполагаемой химической реакции (1.1) – (1.6) обобщаются в таблице 1.6.

Согласно данным, которые приведены в таблице 1.6, сделан вывод, что химические реакции (1.1) – (1.3) и (1.5) в стандартных условиях протекают самопроизвольно, данное заключение сделано на основании величин энергий Гиббса, которые имеют отрицательные значения. Кроме того, в подтверждение самопроизвольного протекания реакций (1.1) и (1.5) свидетельствуют величины энтальпии и энтропии этих химреакций. Показано, что доминирующим в химреакции (1.2) является фактор энтальпии. Из таблицы 1.6 также можно увидеть, что для химреакции (1.2) фактор энтропии имеет отрицательную величину. Равную 47.92 Дж/моль·град. В таблице 1.6 также прослеживается прямая зависимость между температурой и энтропией, то есть увеличение значений энтропии происходит при повышении температуры процесса для химреакции (1.3).

**Таблица 1.6.** –Термодинамические критерии для химреакций (1.1)-(1.6)

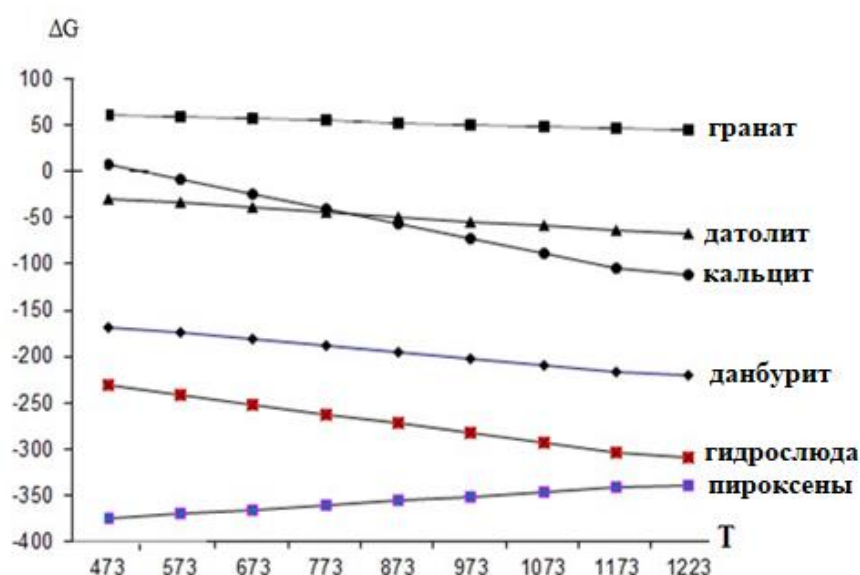
| Реакции | $\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль | $\Delta S_{298}^0$ , Дж/моль·град. | $\Delta G_{298}^0$ , кДж/моль |
|---------|-------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| (1.1)   | –135.0                        | 69.1                               | –155.6                        |
| (1.2)   | –395.4                        | –47.9                              | –383.1                        |
| (1.3)   | –5.7                          | 49.9                               | –20.5                         |
| (1.4)   | 69.9                          | 19.8                               | 64.0                          |
| (1.5)   | –181.9                        | 103.6                              | –212.8                        |
| (1.6)   | 83.2                          | 159.9                              | 35.5                          |

Для химических реакций (1.4) и (1.6), как видно по значениям энергии Гиббса этих процессов, показана их термодинамическая невозможность протекания в стандартных условиях. Для протекания этих реакций необходимо увеличение температуры, что особенно важно для реакции (1.6), т.к. в протекании этой реакции большое значение имеет фактор энтропии.

В [47] также изучена для рассматриваемых реакций зависимость энергии Гиббса и температуры процессов (таблица 1.7 и рисунок 1.1). Рисунок 1.1 характеризует влияние температуры процесса спекания боросиликатных материалов Ак–Архар с использованием щёлочи ( $NaOH$ ) и  $CaCl_2$ .

**Таблица 1.7.** – Величины энергии Гиббса (кДж/моль) в температурном диапазоне 473-1273 К рассматриваемых реакций

| Реакции | $\Delta G_{473}^0$ | $\Delta G_{573}^0$ | $\Delta G_{673}^0$ | $\Delta G_{773}^0$ | $\Delta G_{873}^0$ | $\Delta G_{973}^0$ | $\Delta G_{1073}^0$ | $\Delta G_{1173}^0$ | $\Delta G_{1273}^0$ |
|---------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| (1.1)   | -167.68            | -174.59            | -181.49            | -188.40            | -195.30            | -202.21            | -209.11             | -216.02             | -219.47             |
| (1.2)   | -374.71            | -369.92            | -365.13            | -360.33            | -355.55            | -350.75            | -345.96             | -341.17             | -338.77             |
| (1.3)   | -29.24             | -34.22             | -39.21             | -44.19             | -49.17             | -54.15             | -59.14              | -64.12              | -66.61              |
| (1.4)   | 6056               | 58.58              | 5.60               | 54.62              | 52.4               | 50.66              | 48.6                | 46.69               | 45.0                |
| (1.5)   | -230.94            | -241.30            | -251.66            | -262.01            | -272.37            | -282.73            | -293.09             | -303.45             | -308.63             |
| (1.6)   | 7.56               | -8.42              | -24.41             | -40.39             | -56.38             | -72.36             | -88.35              | -104.33             | -112.33             |



**Рисунок 1.1.** – Влияние температуры на энергию Гиббса для минералов борсодержащего сырья при спекании с  $NaOH$

На основании рисунка 1.1 и таблицы 1.7 сделан вывод о том, что увеличение температуры спекания положительно влияет на протекание всех химических реакций процесса спекания, кроме реакции (1.2). Сделано заключение о том, что самопроизвольное протекание реакции (1.6) начинается при 573 К. Эта температура определена статистическим методом на основании формулы:  $\Delta G_p^0 = \Delta H_p^0 - T\Delta S_p^0 = 0$ .

В [48, 53-54] авторы для спекания концентрата боросиликатного сырья использовали реагент  $CaCl_2$ , в указанных работах также проведён термодинамический анализ для спекательного процесса боросодержащего концентрата с использованием активирующего реагента  $CaCl_2$  и соответственно сделан вывод о том, что при повышении температуры спекания ускоряются химреакции образования минералов - силиката кальция ( $CaSiO_3$ ) и кальциборита ( $CaB_2O_4$ ).

#### **1.4. Разложение боросиликатного сырья методом хлорирования и термодинамическая оценка процесса**

В настоящее время соединения бора являются широко используемыми соединениями, поэтому разрабатываются и внедряются в производство различные методы их получения из боросодержащего сырья, одним из эффективных методов является хлорный метод.

Якимовым П. М. и коллегами [56-67] исследовалось разложение боросиликатных материалов Ак—Архар хлорным методом, в широком диапазоне изменения технологических параметров и технологических процедур, и определены оптимальные параметры применительно к разложению указанного вида сырья хлорным способом [56-60]. Как указывается авторами [57, 63], ими исследовалось хлорное разложение концентрата боросиликатного сырья (данбурита), для его хлорного разложения выявлены технологические параметры, при которых достигаются максимальные извлечения из концентрата данбуритового сырья хлорных соединений и боросодержащих продуктов: предварительная термообработка (обжиг) – 60 минут при  $T=950-980^\circ\text{C}$ , следующий этап – разложение хлором 60 минут при  $T=650^\circ\text{C}$ , при расходах  $\geq 300$  мл в минуту газообразного хлора, дозировка в процесс

газообразного хлора 100-125% стехиометрии для образования хлорных соединений. Работы [57, 66] представляют результаты исследования кинетических критериев переработки исходного концентрата боросиликатной (данбуритовой) руды с использованием хлорного метода переработки газообразным хлором. Одновременно была вычислена энергия активации данного разложения, которая после экспериментальных расчётов составила 15.2 кДж/моль, для предварительно термически обработанного (после обжига) концентрата данбуритовой руды энергия активации составила 16.8 кДж/моль, что позволило определить диффузионную область протекания хлорного разложения исходного концентрата данбуритовой руды и после его предварительного обжига.

Соответственно, в [62, 67] при изучении процесса хлорного разложения боросиликатного сырья проведена разработка общей технологической схемы данного процесса, направленной на максимальные извлечения борных соединений из этого вида сырья. Параллельно с разработкой схемы переработки сырья хлорным способом авторами [62, 67] проведён термодинамический анализ хлорного разложения сырья, анализ проводился для хлорного разложения боросиликатного сырья (исходного) и его концентрата, и выявлены возможности протекания химреакций между оксидами боросиликатного сырья и газообразным хлором (таблица 1.8).

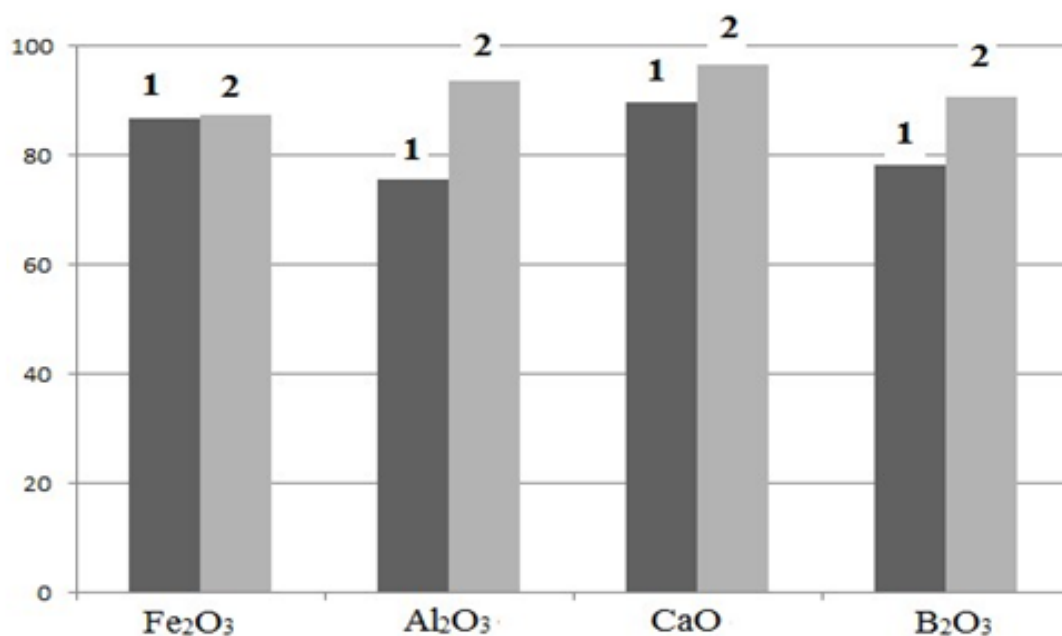
**Таблица 1.8.** – Термодинамические величины химических реакций, протекающих при хлорном разложении оксидов исходного боросиликатного сырья (по данным [62])

| Реакции                                | $\Delta H_{298}^0$ ,<br>кДж/моль | $\Delta S_{298}^0$ ,<br>Дж/моль·К | $\Delta G_{298}^0$ ,<br>кДж/моль·К | $\Delta G_{293}^0$ ,<br>кДж/моль·К |
|----------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| $B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2BCl_3 + 3CO$   | 133.7                            | 431.5                             | 5.1                                | –264.5                             |
| $Al_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2AlCl_3 + 3CO$ | –64.3                            | 72.1                              | –85.8                              | –130.9                             |
| $Fe_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2FeCl_3 + 3CO$ | –308.4                           | 79.7                              | –332.1                             | –381.9                             |
| $CaO + C + Cl_2 = CaCl_2 + CO$         | –271.3                           | 39.1                              | –283.0                             | –307.4                             |
| $SiO_2 + 2C + 2Cl_2 = SiCl_4 + 2CO$    | 32.4                             | 226.8                             | –35.2                              | –177.0                             |
| $FeO + 2C + 3Cl_2 = 2FeCl_3 + 2CO$     | –489.8                           | –146.9                            | –446.0                             | –354.3                             |
| $MgO + C + Cl_2 = MgCl_2 + CO$         | –153.8                           | 31.3                              | –163.2                             | –182.7                             |
| $TiO_2 + C + 2Cl_2 = TiCl_4 + CO_2$    | –253.6                           | –36.3                             | –242.8                             | –220.1                             |
| $MnO + C + Cl_2 = MnCl_2 + CO$         | –206.1                           | 25.3                              | –213.6                             | –229.4                             |
| $K_2O + C + Cl_2 = 2KCl + CO$          | –621.5                           | 37.9                              | –632.8                             | –656.5                             |
| $Na_2O + C + Cl_2 = 2NaCl + CO$        | –518.5                           | 38,0                              | –529.8                             | –553.5                             |
| $P_2O_5 + 5C + 5Cl_2 = 2PCl_5 + 5CO$   | 63.3                             | 44.1                              | 50.1                               | 22.5                               |

### 1.5. Термодинамические характеристики разложения боросиликатного сырья уксусной кислотой

Как показано в [69], уксуснокислотное разложение боросиликатного сырья имеет ряд отличительных особенностей от других кислотных методов переработки указанного сырья. Так, при переработке сырья с  $CH_3COOH$  на первой стадии процесса происходит извлечение оксидов -  $B_2O_3$  и  $Fe_2O_3$ , также первая стадия процесса характеризуется выделением из технологического процесса  $SiO_2$ , который является балластным соединением, с одновременным химическим обогащением сырья.

В [69, 71, 114] исследована уксуснокислотная переработка исходного предварительно термообработанного боросодержащего сырья и концентрата боросодержащего сырья с извлечением  $B_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  и  $CaO$  и показано преимущество использования концентрата сырья по сравнению с исходным сырьём, так как при переработке концентрата сырья извлечение оксидов несколько выше (рисунок 1.2).



**Рисунок 1.2.** – Извлечение оксидов из боросодержащего сырья при оптимальных параметрах (1 – исходное предварительно термообработанное боросодержащее сырьё; 2 – боросодержащий концентрат)

Разложение боросиликатного сырья с использованием  $\text{CH}_3\text{COOH}$  изучалось в [72, 73], в которых данного процесса были определены следующие оптимальные условия: уксуснокислотное разложение сырья при  $T=90^\circ\text{C}$ , время разложения 60 мин,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  концентрацией 15-25%.

Авторы [69, 74] представили результаты проведённого ими разложения предварительно подвергнутого термообработке боросиликатного концентрата (после обжига) с использованием  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и показаны более высокие извлечения ценных соединений, в связи с чем авторы рекомендуют использовать для данного процесса предварительно термообработанный (после обжига) боросиликатный концентрат.

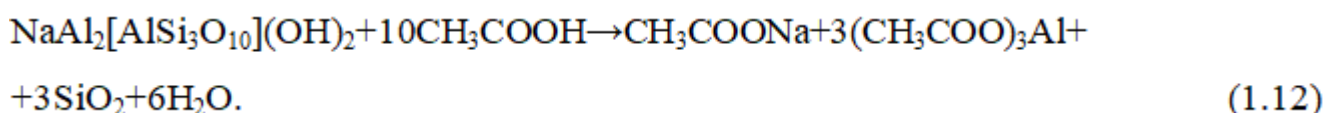
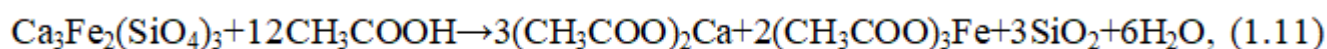
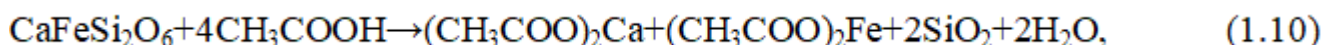
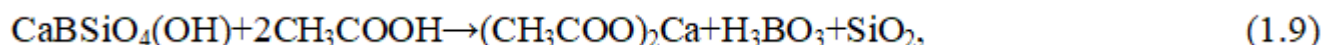
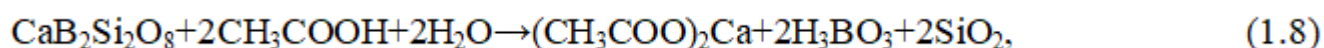
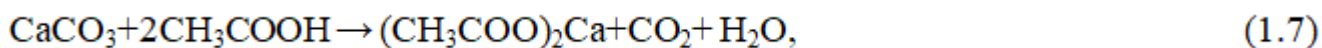
В [69] изучены кинетические процессы и определены кинетические характеристики разложения предварительно подвергнутого термообработке боросиликатного сырья с использованием  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , энергия активации этого процесса, вычисленная статистическим методом, составила 18.6 кДж/моль, что позволило выявить диффузионный характер протекания уксуснокислотного разложения.

В [69, 70] исследована кинетика и вычислены кинетические параметры разложения предварительно подвергнутого термообработке боросиликатного концентрата (после обжига) при его разложении уксусной кислотой  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , статистически была рассчитана энергия активации указанного процесса, которая составила 19 кДж/моль, что позволило выявить диффузионный характер протекания данного уксуснокислотного разложения.

В соответствии с [69] при изучении процесса переработки неочищенного боросиликатного сырья и предварительно подвергнутого термообработке (после обжига), а также их концентратов с использованием уксусной кислоты разработаны усреднённые и обобщённые технологические модели-схемы для протекания данных разложений, согласно которым из указанных видов боросиликатных материалов получают максимальные извлечения ценных соединений бора. В рамках этих технологических моделей-схем основными технологическими процедурами являются: термический обжиг при  $T=950^\circ\text{C}$ , измельчение, разложение уксусной

кислотой, фильтрация для отделения пульпы (твёрдой фазы) от продуктивных растворов (жидкой фазы), кристаллизация из продуктивных растворов соединений бора, сушка полученного борного продукта - готового коммерческого продукта.

При взаимодействии уксусной кислотой с минералами боросиликатного сырья вероятно протекание следующих химреакций:



Для всей системы в целом и для каждого её компонента были вычислены значения термодинамических критериев -  $(\Delta H_{298}^0)$ ,  $(\Delta S_{298}^0)$ ,  $(\Delta G_{298}^0)$ . Термодинамическое обоснование хода химреакций (1.7)-(1.12) было выполнено на основании термодинамических уравнений:

$$\Delta H_p^0 = \sum \Delta_f H_{\text{конечный продукт}}^0 - \sum \Delta_f H_{\text{исходное вещество}}^0, \quad (1.13)$$

$$\Delta S_p^0 = \sum \Delta S_{\text{конечный продукт}}^0 - \sum \Delta S_{\text{исходное вещество}}^0, \quad (1.14)$$

$$\Delta G_p^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0. \quad (1.15)$$

Результаты вычисления термодинамических характеристик – энтальпии и энтропии для каждого компонента рассматриваемой системы обобщаются в таблице 1.9, при вычислениях были использованы справочные величины стандартных термодинамических характеристик, приведённые в [47, 69].

Наиболее благоприятным температурным диапазоном для переработки боросиликатного сырья с использованием  $\text{CH}_3\text{COOH}$  выявлен диапазон температур от 298 до 368 К, авторами показано, что при температурах <298 К скорости реакций между компонентами системы замедляются, а при температурах >368 К происхо-

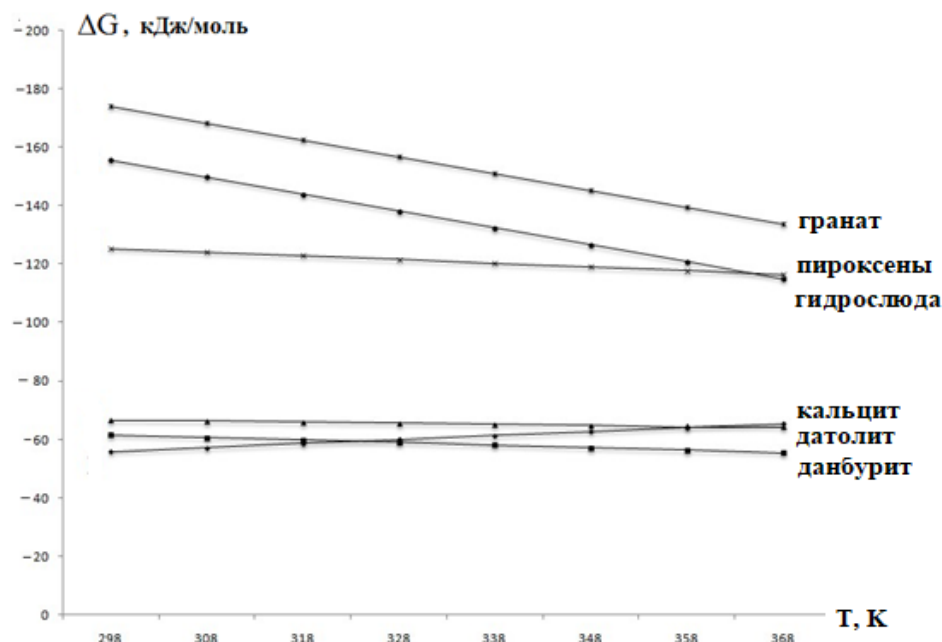
дит вспенивание и закипание продуктивных растворов. В связи с тем, что все химические реакции осуществляются в узком температурном диапазоне, при оценке термодинамических характеристик не учитывается влияние теплоёмкости на значения энтальпии.

**Таблица 1.9.** - Термодинамические характеристики всех компонентов рассматриваемой системы (согласно данным, приведённым в [42, 63])

| Соединения                                           | $\Delta H^\circ_{\text{обр}}$ ,<br>кДж/моль | $S^\circ$ ,<br>Дж/моль·град |
|------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------|
| $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$                      | -285.84                                     | 70.0                        |
| $\text{H}_3\text{BO}_3_{\text{р}}$                   | -1094.00                                    | 88.7                        |
| $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_{8\text{кр}}$       | -3882.75                                    | 154,8                       |
| $\text{SiO}_{2\text{кр}}$                            | -905.40                                     | 43.5                        |
| $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Fe}_{\text{р}}$      | -1058.38                                    | 44.3                        |
| $\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{р}}$                  | -485.64                                     | 87.6                        |
| $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}_{\text{р}}$      | -1514.36                                    | 118.7                       |
| $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Fe}_{\text{р}}$      | -1503.27                                    | -46.2                       |
| $\text{CH}_3\text{COONa}_{\text{р}}$                 | -726.05                                     | 146.5                       |
| $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}_{\text{р}}$      | -1986.60                                    | -38.5                       |
| $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})_{\text{кр}}$             | -2465.60                                    | 110,0                       |
| $\text{CO}_2_{\text{газ}}$                           | -393.50                                     | 213.6                       |
| $\text{CaFeSi}_2\text{O}_{6\text{кр}}$               | -2849.30                                    | 166.5                       |
| $\text{CaCO}_{3\text{кр}}$                           | -1206.83                                    | 91.7                        |
| $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3_{\text{кр}}$ | -5806.56                                    | 341.0                       |
| $\text{NaAl}_3\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$    | -5932.50                                    | 284.5                       |

Согласно данным таблицы 1.9, для химической реакции (1.7) показано более благоприятное сочетание термодинамических характеристик, то есть  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S > 0$ , исходя из чего можно констатировать, что данная химическая реакция протекает самопроизвольно. Показано, что для остальных химреакций доминирует энтропийный фактор, как видно из таблицы 1.9,  $\Delta S < 0$ . В таблице 1.9 прослеживается прямая зависимость между температурой и энтропией, то есть увеличение значений энтропии происходит при повышении температуры процесса.

В рассматриваемой системе была определена энергия Гиббса ( $\Delta G_{298}^0$ ) для каждого из компонентов, вычисления проводили в соответствии с уравнением (1.15), используя предварительно вычисленные по уравнениям (1.13) и (1.14) величины энтальпии и энтропии. Температурный интервал для определения  $\Delta G_{298}^0$  каждого из компонентов был выбран от 293 до 368 К. Значения термодинамических величин ( $\Delta H_{298}^0$ ), ( $\Delta S_{298}^0$ ), ( $\Delta G_{298}^0$ ) обобщены в виде таблиц 1.10 и 1.11, и построен график, характеризующий влияние температуры процесса на изменения энергии Гиббса (рисунок 1.3).



**Рисунок 1.3.** – Изменение величин энергии Гиббса ( $\Delta G_{298}^0$ ) в зависимости от температуры для уксуснокислотного разложения основных минералов боросодержащих руд

**Таблица 1.10.** – Термодинамические характеристики всех рассматриваемых реакций при уксуснокислотном разложении борсодержащей руды [63]

| Реакции | $\Delta H^{\circ}_{298}$ ,<br>кДж/моль | $\Delta S^{\circ}_{298}$ ,<br>Дж/моль·град | $\Delta G^{\circ}_{298}$ ,<br>кДж/моль |
|---------|----------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------|
| (1.7)   | -15.6                                  | 135.4                                      | -55.92                                 |
| (1.8)   | -87.5                                  | -86.7                                      | -61.60                                 |
| (1.9)   | -76.9                                  | -34.3                                      | -66.67                                 |
| (1.10)  | -163.4                                 | -127.0                                     | -125.53                                |
| (1.11)  | -346.6                                 | -578.2                                     | -174.32                                |
| (1.12)  | -328.2                                 | -579.1                                     | -155.62                                |

**Таблица 1.11.** – Величины энергии Гиббса (кДж/моль) в температурном диапазоне 298-368 К для рассматриваемых реакций [63]

| Реакции | $\Delta G^0_{298}$ | $\Delta G^0_{308}$ | $\Delta G^0_{318}$ | $\Delta G^0_{328}$ | $\Delta G^0_{338}$ | $\Delta G^0_{348}$ | $\Delta G^0_{358}$ | $\Delta G^0_{368}$ |
|---------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| (1.7)   | -55.92             | -57.27             | -58.63             | -59.98             | -61.33             | -62.69             | -64.04             | -65.39             |
| (1.8)   | -61.60             | -60.73             | -59.86             | -58.99             | -58.13             | -57.26             | -56.39             | -55.52             |
| (1.9)   | -66.67             | -66.32             | -65.98             | -65.64             | -65.30             | -64.95             | -64.61             | -64.27             |
| (1.10)  | -125.52            | -124.25            | -122.98            | -121.71            | -120.44            | -119.17            | -117.9             | -116.63            |
| (1.11)  | -174.32            | -168.54            | -162.75            | -156.97            | -151.19            | -145.41            | -139.63            | -133.85            |
| (1.12)  | -155.61            | -149.82            | -144.03            | -138.24            | -132.45            | -126.66            | -120.86            | -115.07            |

Можно сделать заключение из рисунка 1.3 и данных таблицы 1.11, для реакции (1.7) характерно увеличение температуры и, соответственно, для этой реакции величина энтальпии  $\Delta S$  больше нуля ( $\Delta S > 0$ ), этот фактор оказывает положительное влияние на протекание процесса, потому что при этом для энергии Гиббса

значения являются отрицательными, но стремятся в сторону более положительных значений. Что касается химических реакций (1.7) – (1.12), то их характеризует уменьшение энтропии, рост температуры и также значения энергии Гиббса в области отрицательных значений. Важно указать, если температура процесса будет увеличиваться, то величины ( $\Delta G$ ) будут становиться более положительными. Сделано заключение, что высокие температуры отрицательно влияют на процесс разложения боросиликатной руды при её разложении уксусной кислотой  $CH_3COOH$ .

Однако для разложения минералов боросиликатной руды уксусной кислотой высокие температуры нет необходимости применять, разложение возможно при низких температурах, поэтому величины энергии Гиббса были в основном низкими, и термодинамически показано, что прохождение указанных химреакций (1.7)-(1.12) возможно при соблюдении стандартных условий процесса.

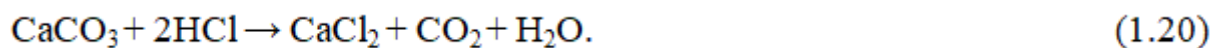
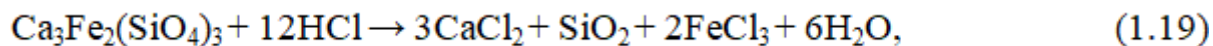
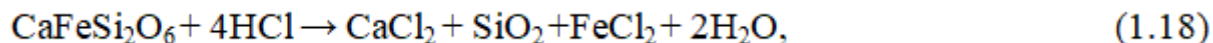
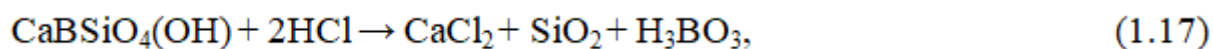
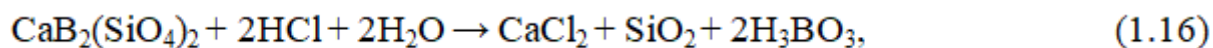
#### **1.6. Термодинамический анализ возможных процессов при спекании боросиликатного сырья с хлорсодержащими реагентами**

В данном подразделе приведены результаты исследований авторов [69, 76, 77], которые изучили переработку боросиликатных материалов месторождения Ак–Архар некоторыми активирующими реагентами, в частности, хлорсодержащими реагентами – разложение сырья осуществляли использованием активирующего реагента хлорида кальция ( $CaCl_2$ ) с дальнейшим солянокислотным разложением полученных спёков.

Непосредственно с соляной кислотой минералы боросиликатных материалов взаимодействовать не могут, так как термодинамический анализ химреакций минералов с соляной кислотой выявил, что значения энергии Гиббса в данных реакциях являются положительными. Все минералы, присутствующие в боросиликатном сырье, очень слабо разлагаются соляной кислотой, поэтому предприняты попытки предварительной активации сырья с дальнейшим солянокислотным разложением.

При проведении спекания боросиликатного сырья с использованием активирующего реагента хлорида кальция ( $CaCl_2$ ) и дальнейшим разложением соляной

кислотой ( $HCl$ ) показано, что вероятно, между минералами и соляной кислотой осуществляются химреакции:



Для протекания возможных химреакций (1.16)-(1.20) с использованием термодинамических уравнений (1.13)-(1.15) рассчитаны их основные термодинамические параметры ( $\Delta H_{298}^0$ ), ( $\Delta S_{298}^0$ ), ( $\Delta G_{298}^0$ ), которые обобщены в таблице 1.12. В таблице 1.13 обобщены результаты энергии Гиббса для реакций (1.16)-(1.20) в температурном диапазоне 298-368 К.

**Таблица 1.12.** - Термодинамические характеристики химреакций, протекающие при переработке боросиликатного сырья с  $CaCl_2$  и  $HCl$

| Реакции | $\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль | $\Delta S_{298}^0$ , Дж/моль · град. | $\Delta G_{298}^0$ , кДж/моль |
|---------|-------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|
| (1.16)  | 1244.7                        | -32.4                                | 1254.2                        |
| (1.17)  | 349.8                         | 63,6                                 | 331.2                         |
| (1.18)  | 1236.9                        | 59.5                                 | 1219.5                        |
| (1.19)  | 2763.5                        | 98.7                                 | 2734.5                        |
| (1.20)  | 411.1                         | 233.2                                | 342.8                         |

Активированный уголь и хлорид кальция ( $CaCl_2$ ) достаточно часто используются как активирующие реагенты в переработке боросиликатных материалов.

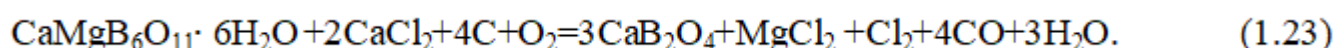
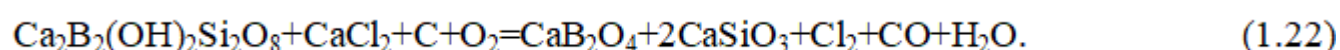
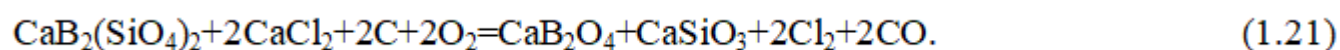
Как показано в работах [69, 76, 77], авторами изучалось переработка боросодержащих материалов с активирующими реагентами активированным углем и хлоридом кальция ( $CaCl_2$ ). Показано, что введение в процесс спекания активирующих реагентов активированного угля и  $CaCl_2$  в минералах разрушаются их кристаллические структуры с образованием соединений кальция в виде его силикатов

или боратов, которые имеют хорошую растворимость в большинстве минеральных кислот.

**Таблица 1.13.** – Энергия Гиббса (кДж/моль) для реакций (1.16)-(1.20) в температурном диапазоне 298-368 К

| Реакции | $\Delta G_{298}^0$ | $\Delta G_{308}^0$ | $\Delta G_{318}^0$ | $\Delta G_{328}^0$ | $\Delta G_{338}^0$ | $\Delta G_{348}^0$ | $\Delta G_{358}^0$ | $\Delta G_{368}^0$ |
|---------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| (1.16)  | 1254.166           | 1254.48            | 1254.80            | 1255.13            | 1255.45            | 1255.77            | 1256.10            | 1256.42            |
| (1.17)  | 331.19             | 330.55             | 329.917            | 329.28             | 328.65             | 328.01             | 327.37             | 326.74             |
| (1.18)  | 1219.48            | 1218.89            | 1218.29            | 1217.70            | 1217.10            | 1216.51            | 1215.92            | 1215.32            |
| (1.19)  | 2734.52            | 2733.53            | 2732.55            | 2731.56            | 2730.57            | 2729.58            | 2728.60            | 2727.61            |
| (1.20)  | 342.76             | 340.426            | 338.09             | 335.76             | 333.43             | 331.10             | 328.77             | 326.43             |

Авторы рекомендовали процесс спекания проводить следующим образом: предварительно готовить смесь - боросиликатное сырьё + активированный уголь +  $\text{CaCl}_2$ , данную смесь обжигать при 800-850°C. По мнению авторов, в данном процессе протекают следующие химреакции взаимодействия хлорида кальция и минералов боросиликатного сырья:



Для каждого компонента рассматриваемой системы вычислены величины термодинамических характеристик, которые обобщаются в таблице 1.14 (согласно уравнениям (1.13)-(1.15)).

Таким образом, для протекания возможных химреакций (1.1)-(1.23) на основании термодинамических уравнений (1.13)-(1.15) рассчитаны их основные термодинамические параметры ( $\Delta H_{298}^0$ ), ( $\Delta S_{298}^0$ ), ( $\Delta G_{298}^0$ ), которые обобщены в таблице 1.15.

**Таблица 1.14.** – Термодинамические критерии для каждого из компонентов рассматриваемой системы

| №  | Компонент                       | Энтропия,<br>Дж/моль · град. | Энтальпия,<br>кДж/моль |
|----|---------------------------------|------------------------------|------------------------|
| 1  | $CO$                            | 198                          | –111                   |
| 2  | $CaB_2Si_2O_8$ кр.              | 155                          | –3883                  |
| 3  | $CaAl_2O_4$                     | 114                          | –2326                  |
| 4  | $CaBSiO_4(OH)$ кр.              | 110                          | –2466                  |
| 5  | $Fe_2O_3$                       | 88                           | –822                   |
| 6  | $CaMgB_6O_{11} \cdot 6H_2O$ кр. | 367                          | –6480                  |
| 7  | $MgCl_2$ кр.                    | 90                           | –645                   |
| 8  | $C$ кр.                         | 6                            | 0                      |
| 9  | $Cl_2$ газ.                     | 223                          | 0                      |
| 10 | $O_2$                           | 205                          | 0                      |
| 11 | $CaSiO_3$ кр.                   | 81                           | –1635                  |
| 12 | $CO$ газ.                       | 214                          | –394                   |
| 13 | $CaB_2O_4$                      | 105                          | –2031                  |
| 14 | $H_2O$ газ.                     | 188.70                       | –242                   |
| 15 | $SiO_2$ кр.                     | 44                           | –905                   |
| 16 | $CaCl_2$ кр.                    | 108                          | –796                   |

Рисунок 1.4 характеризует влияние температуры процесса спекания боросиликатного материала Ак–Архар с использованием реагента  $CaCl_2$ . На основании данных таблицы 1.16 и рисунка 1.4 сделано заключение, что увеличение температуры спекания положительно влияет на протекание всех химических реакций процесса спекания (1.21) – (1.23). Оптимальная температура данного определена статистическим методом на основании формулы:  $\Delta G_p^0 = \Delta H_p^0 - T\Delta S_p^0 = 0$ .

**Таблица 1.15.** - Величины термодинамических характеристик каждой рассматриваемой реакции

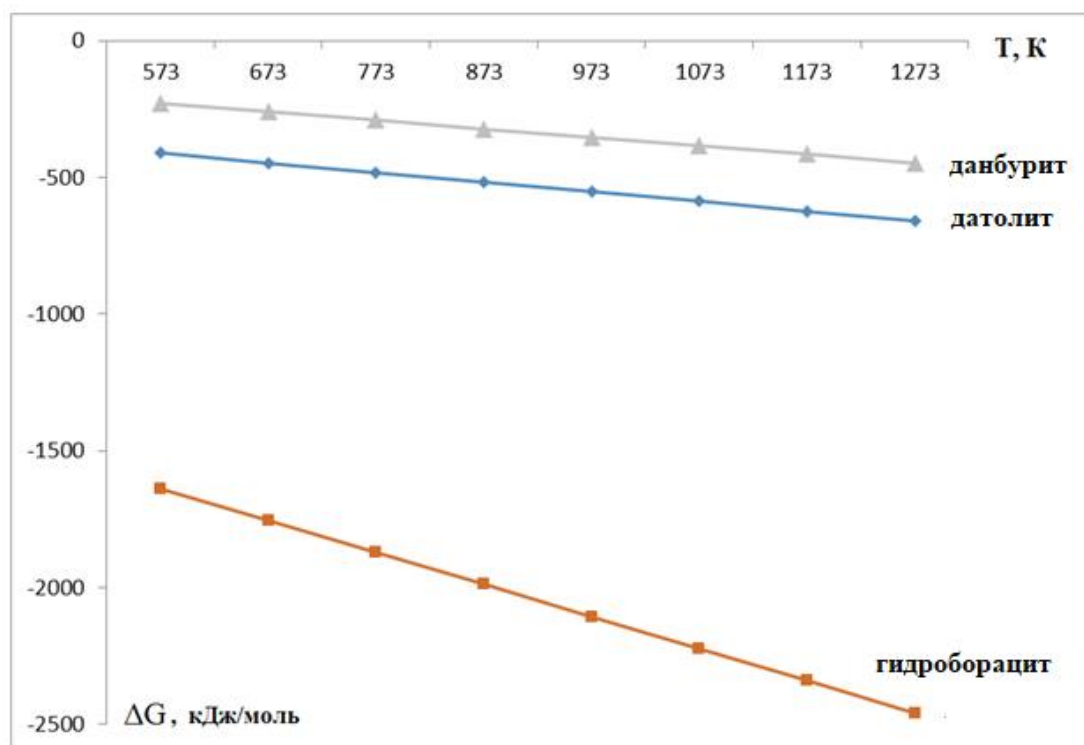
| №      | $\Delta H^{\circ}_{298}$ , кДж/моль | $\Delta S^{\circ}_{298}$ , кДж/моль·град | $\Delta G^{\circ}_{298}$ , кДж/моль |
|--------|-------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------|
| (1.21) | -47.23                              | 314.50                                   | -140.95                             |
| (1.22) | -209.38                             | 352.66                                   | -314.47                             |
| (1.23) | -965.11                             | 1172.50                                  | -1314.52                            |

По данным, которые приведены в таблице 1.15, можно заключить, что в стандартных условиях химреакции (1.21)-(1.23) протекают самопроизвольно, данное заключение сделано на основании величин энергий Гиббса, которые имеют отрицательные значения. Также о произвольном протекании указанных реакций (1.21) – (1.23) свидетельствуют величины энтальпии и энтропии этих реакций, в данном случае энтропийный фактор доминирует, а энтальпийный фактор является отрицательным.

Для рассматриваемых реакций также изучена зависимость энергии Гиббса и температуры процессов (таблица 1.16 и рисунок 1.4).

**Таблица 1.16.** - Энергия Гиббса (кДж/моль) для реакций (1.21)-(1.23) в температурном диапазоне 573-1273 К

| Ре-<br>ак-<br>ции | $\Delta G^{\circ}_{573}$ | $\Delta G^{\circ}_{673}$ | $\Delta G^{\circ}_{773}$ | $\Delta G^{\circ}_{873}$ | $\Delta G^{\circ}_{973}$ | $\Delta G^{\circ}_{1073}$ | $\Delta G^{\circ}_{1173}$ | $\Delta G^{\circ}_{1273}$ |
|-------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| (1.21)            | -227.44                  | -258.89                  | -290.34                  | -321.79                  | -353.24                  | -384.69                   | -416.14                   | -447.59                   |
| (1.22)            | -411.45                  | -446.72                  | -481.99                  | -517.25                  | -552.52                  | -587.78                   | -623.05                   | -658.32                   |
| (1.23)            | -1636.95                 | -1754.2                  | -1871.45                 | -1988.70                 | -2105.95                 | -2223.20                  | -2340.45                  | -2457.70                  |



**Рисунок 1.4.** – Влияние температуры на энергию Гиббса для минералов борсодержащего сырья при спекании с реагентом  $CaCl_2$

## 1.7. Термодинамические процессы, протекающие при разложении алюмосиликатного сырья

Боросиликаты и алюмосиликаты - одни из наиболее распространённых видов сырья и являются перспективными с практической точки зрения для комплексной переработки руд. Бор и алюминий находятся в III группе Периодической системы химических элементов и по многим свойствам одинаковы. Хотя содержание бора в Земной коре составляет  $5 \cdot 10^{-3} \%$  по массе, а алюминия – 7.45-8.14%, но переработка их проводится одинаковыми методами. В настоящем подразделе мы рассмотрим термодинамические свойства алюмосиликатных руд с целью сравнительной их оценки с борсодержащими материалами.

### 1.7.1. Хлорное разложение нефелиновых сиенитов и их термодинамическая оценка

В [76, 77] авторы высказывают мнение о перспективности хлорного метода переработки алюмосиликатной руды, в котором руда разлагается хлорированием.

Авторами изучены процессы, протекающие при хлорировании оксидов, которые присутствуют в минералах нефелин-сиенитового сырья месторождения Турпи Республики Таджикистан. По мнению авторов, которые провели попытку ориентировочного термодинамического анализа, при хлорировании нефелиновых сиенитов хлорируются практически все минералы, входящие в их состав:

гётит –  $\text{FeOOH}$ ; гематит –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; кальцит –  $\text{CaCO}_3$ ; микроклин –  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ; альбит –  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , нефелин –  $\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22}\text{AlSiO}_4$ .

В [76, 77] рекомендованы следующие реагенты-активаторы процесса хлорирования – это активированный уголь, окись углерода, фосген и метан, и, по мнению авторов, при хлорировании указанного вида сырья возможно протекание следующих химреакций (в целом для всех указанных реагентов-активаторов):



где: М – соответствующий минерал;

Х – газообразный хлор;

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

Таким образом, хлорирование алюмосиликатного сырья, протекающее с участием различных активирующих реагентов, позволяет расщеплять минералы данного сырья и получать различные соединения. В [76, 78] рассматривается разработанная авторами специальная компьютерная программа, позволяющая выполнить экспериментальные расчёты оптимальных температур на начальных стадиях химреакций ( $T_H$ ), выполнить экспериментальные расчёты энергии Гиббса и её изменений ( $\Delta G$ ) при протекании химреакций, экспериментально рассчитывать константы равновесия реакций и логарифмы этих констант ( $\lg K$ ) для всех протекающих химреакций. В создании специальной компьютерной программы были ис-

пользованы термодинамические данные, которые были определены предварительно в работах [47, 78]. Однако данная программа имеет некоторые недостатки, в ней при расчётах не учитываются такие зависимости, как температура/энергия образования, а также энергия фазовых преобразований, что вносит определённый вклад в изменение термодинамических характеристик. Соответственно, при хлорировании минералов алюмосиликатного сырья были вычислены значения  $T_H$  и  $\lg K$  в соответствии с уравнениями (1.24-1.27) в широком температурном интервале 250-1200 К. Однако в случае превышения температуры в начальной стадии реакции ( $T_H$ ) выше 1200 К не проводились вычисления  $\Delta G$  и  $\lg K$ .

Для реакций хлорирования алюмосиликатного сырья в соответствии со схемами (1.24), (1.26), (1.27) графическим методом определены значения  $\Delta G$  (рисунок 1.5).

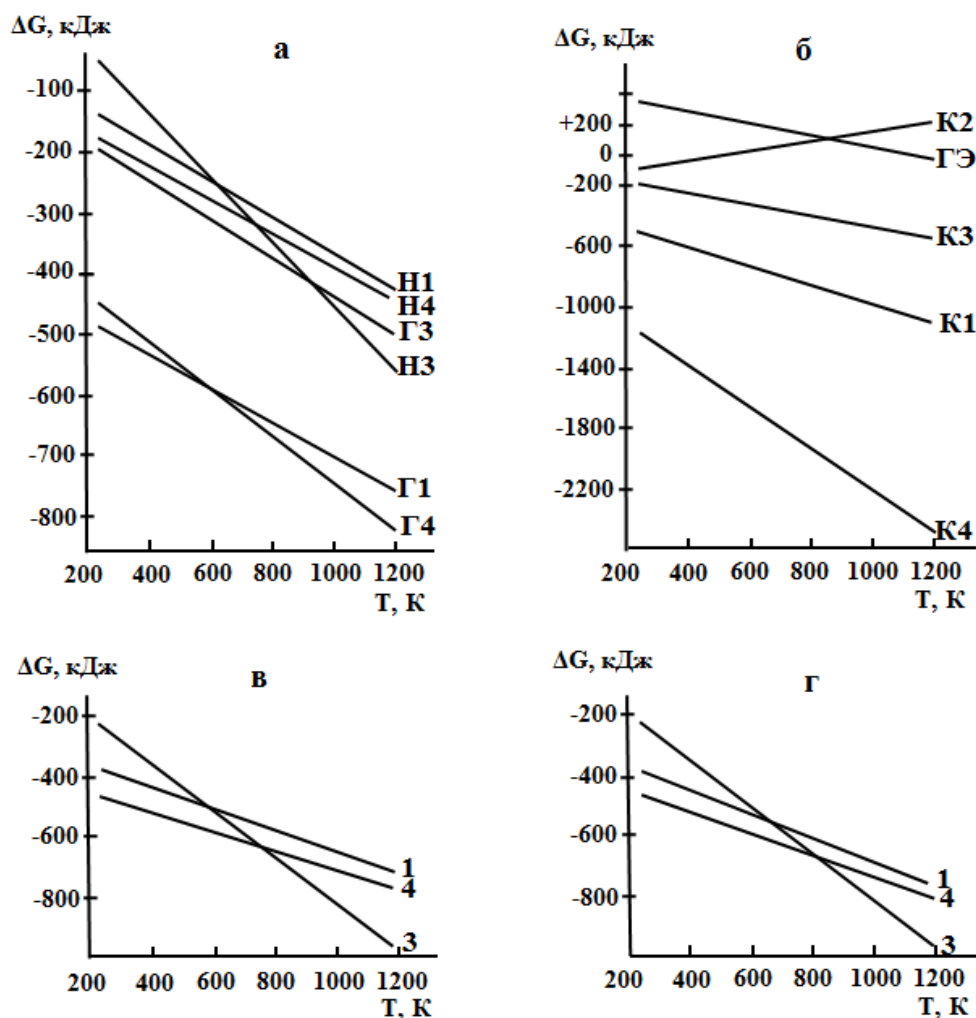
Как можно видеть из рисунка 1.5, для всех исследуемых минералов алюмосиликатного сырья  $\Delta G$  являются отрицательными, следовательно, температурный диапазон 250-1200 К является благоприятным для протекания всего процесса хлорирования.

Минералы нефелин, альбит и микроклин проявляют одинаковую зависимость  $\Delta G$ /температура, что свидетельствует о сходстве характеристик оксидов, входящих в состав указанных минералов, кроме того, микроклин и альбит характеризуются практически идентичными значениями  $\Delta G$ , а также зависимостями  $\Delta G$ /температура, что подтверждает одинаковую природу микроклина и альбита, эти данные были подтверждены экспериментально в работах [76-78].

Была изучена также зависимость – как на процесс влияет изменение энергии Гиббса и температуры. Оказалось, что в алюмосиликатном сырье минералы разлагаются при  $T > 700-800$  К согласно уравнениям (1.24) и (1.27), при повышении температуры разложения свыше 800 К протекание реакций подчиняется уравнению (1.26).

Термодинамически имеется вероятность хлорирования гематита и кальцита во всём исследуемом температурном интервале согласно уравнениям (1.24), (1.26), (1.27), однако для кальцита хлорирование возможно по уравнению (1.25) только в

случае температуры процесса, равной 670 К, а хлорирование минерала гётита термодинамически возможно при температурах свыше 1100 К в соответствии с уравнением (1.26).



**Рисунок 1.5.** – Влияние температуры на изменение энергии Гиббса в процессе хлорирования минералов алюмосиликатной руды: а) нефелин (Н) и гематит (Г) в соответствии с уравнениями (1.24), (1.26), (1.27); б) кальцит (К) по уравнениям (1.24), (1.25), (1.27) и гётит (Г) по уравнению (1.26); в) микроклин по уравнениям (1.24), (1.26), (1.27); г) альбит по уравнениям (1.24), (1.26), (1.27)

При вычислении величины  $\Delta G$  для минералов полевого шпата и гематита показано, что их хлорирование протекает значительно интенсивней, если в процесс хлорирования добавить активированный уголь в качестве восстановителя, а

а при хлорировании минерала кальцита в качестве восстановителя перспективным является метан. Термодинамически невозможно провести процесс хлорирования всех минералов при использовании в качестве активирующего реагента оксида углерода, причём в широком температурном диапазоне. Также процесс хлорирования минералов сырья (исключение составляет только гётит) становится более активным и эффективным при введении активирующего реагента фосгена.

В [76-78, 104-109] приводятся результаты исследований, по которым осуществлён прогноз избирательного хлорирования нефелин-сиенитового сырья с выделением хлоридных соединений в зависимости от использования активирующих реагентов. Например, активированный уголь как восстановитель используется в процессе хлорирования нефелиновых сиенитов, его введение в процесс способствует превращению в химреакциях оксидов алюминия в хлориды алюминия, и при этом большинство оксидов из состава нефелинового сиенита - оксиды натрия, кальция, калия, железа, кремния превращаются в аналогичные хлориды [78].

Следовательно, в процессе хлорного разложения нефелинового сиенита должны быть созданы такие условия, чтобы оксиды алюминия максимально превращались в хлориды алюминия, при минимальном превращении всех других оксидов в соответствующие хлориды, таким образом необходимо проводить хлорирование избирательно, что требует широких научных исследований и экспериментов, в которых технологические условия хлорирования будут широко варьироваться.

### ***1.7.2. Расчёт термодинамических значений реакций при азотно- и солянокислотном разложении аргиллитов и зелёных глин Чашма-Санг***

Результаты работ [79-90] свидетельствуют об изучении алюмосиликатных материалов месторождения Чашма-Санг, где исследовались исходное аргиллитовое сырьё и зелёная глина с определением их физико-химических характеристик с привлечением современных методов анализа – рентгенофазового, дифференциально термического, силикатного и других. Исследованы конечные продукты, по-

лученные в процессе азотно- и солянокислотного разложения исходных аргиллитов. Также азотно- и солянокислотное разложение исходной зелёной глины было изучено аналогично исследованиям аргиллита. В частности, для исходной зелёной глины и аргиллита проведено определение оптимальных параметров разложения указанными кислотами ( $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$ ), которые оказались следующими: предварительный термообжиг зелёной глины и аргиллита при  $T=500-600^\circ\text{C}$  с продолжительностью 60 минут, затем разложение спёков кислотами ( $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$ ) при  $T=98^\circ\text{C}$  с продолжительностью 60 минут, с использованием кислот -  $\text{HCl}$  (20-процентной),  $\text{HNO}_3$  - 40-45-процентной. Соответственно, конечными соединениями, получаемыми при указанных кислотных разложениях аргиллитового сырья и зелёной глины получают глинозём, алюмо-железосодержащий коагулянт, сырьё для получения минеральных удобрений, для нужд фаянсовой и фарфоровой отраслей.

Аргиллиты и зелёные глины также изучались в [91, 92], изучено их кислотное разложение, механизмы, согласно которым протекает соляно- и азотнокислотное их разложение, вопросы, касающиеся кинетики этих процессов разложения указанных видов сырья. Для извлечения оксидов из аргиллита - оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и оксида железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) при азотнокислотном разложении определены величины энергии активации ( $E$ ) этих процессов, которые, соответственно, были равны: ( $E$ ) для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составила 45.4 кДж/моль, ( $E$ ) для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  составила 50.5 кДж/моль, соответственно, протекание разложения аргиллита обуславливается областью кинетической. Что касается азотнокислотного разложения зелёной глины, то в этом случае энергия активации этого процесса ( $E$ ) для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составила 39.7 кДж/моль, ( $E$ ) для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  составила 43.6 кДж/моль, то есть азотнокислотное разложение аргиллита характеризуется протеканием в промежуточной области на границе кинетической и диффузионной областей, склоняясь в сторону кинетической области.

Аргиллиты и зелёные глины были также исследованы в [93, 94], где исследовалось их солянокислотное разложение, а также механизмы, согласно которым протекает солянокислотное их разложение, вопросы, касающиеся кинетики этих процессов разложения указанных видов сырья. Для извлечения оксидов из

аргиллита - оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и оксида железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) при солянокислотном разложении определены величины энергии активации ( $E$ ) этих процессов, которые, соответственно, были равны: ( $E$ ) для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составила 44.7 кДж/моль, ( $E$ ) для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  составила 42.8 кДж/моль, соответственно, солянокислотное разложение аргиллита характеризуется протеканием в промежуточной области на границе кинетической и диффузионной областей, склоняясь в сторону кинетической области. Что касается солянокислотного разложения зелёной глины, то в этом случае энергия активации ( $E$ ) для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составила 39.6 кДж/моль, ( $E$ ) для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  составила 44.5 кДж/моль, соответственно, солянокислотное разложение зелёной глины характеризуется протеканием в промежуточной области на границе кинетической и диффузионной областей, склоняясь в сторону кинетической области. протекание разложения аргиллита обуславливается также областью между диффузионной и кинетической, ближе к кинетической.

Работы [79-81] являются продолжением работ, где было исследовано разложение аргиллита и зелёной глины соляно- и азотнокислотным разложением, авторы в продолжении этих исследований изучили термодинамику указанных процессов, вычислили для данных разложений термодинамические характеристики - ( $\Delta H_{298}^0$ ), ( $\Delta S_{298}^0$ ), ( $\Delta G_{298}^0$ ), был получен значительный объём данных, который систематизирован в виде таблиц 1.17-1.18.

### **1.8. Заключение по первой главе и задачи настоящей работы**

Определить и проанализировать механизмы разложения любых видов минерального сырья невозможно без определения термодинамики процессов разложения. С помощью получаемых в исследованиях термодинамических характеристик определяются механизмы протекания химреакций между минералами, определяются зависимости свойств сырья и минералов от их термодинамических характеристик.

**Таблица 1.17.** – Термодинамические параметры химреакций оксидов с азотной кислотой (HNO<sub>3</sub>) исходного алюмосиликатного сырья (аргиллитов и зелёных глин) при его азотнокислотном разложении

| Химические реакции                       | $\Delta H^{\circ}_{298,15}$<br>(кДж/моль·К) | $\Delta S^{\circ}_{298,15}$<br>(Дж/моль·К) | $\Delta G^{\circ}_{298,15}$<br>(кДж/моль·К) | $\Delta G^{\circ}_{371,15}$<br>(кДж/моль·К) |
|------------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|
| $TiO_2 + 4HNO_3 = Ti(NO_3)_4 + 2H_2O$    | 1389                                        | -474                                       | 1530                                        | 1565                                        |
| $Fe_2O_3 + 6HNO_3 = 2Fe(NO_3)_3 + 3H_2O$ | -328                                        | -545                                       | -165                                        | - 26                                        |
| $MgO + 2HNO_3 = Mg(NO_3)_2 + H_2O$       | -129                                        | -104                                       | -98                                         | -90                                         |
| $Al_2O_3 + 6HNO_3 = 2Al(NO_3)_3 + 3H_2O$ | -459                                        | -494                                       | -312                                        | -276                                        |
| $CaO + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + H_2O$       | -209                                        | -86                                        | -184                                        | -178                                        |
| $Na_2O + 2HNO_3 = 2NaNO_3 + H_2O$        | -459                                        | -84                                        | -434                                        | -428                                        |
| $K_2O + 2HNO_3 = 2KNO_3 + H_2O$          | -565                                        | -72                                        | -543                                        | -538                                        |

**Таблица 1.18.** – Термодинамические параметры химреакций оксидов с HCl исходного алюмосиликатного сырья (аргиллитов и зелёных глин) при его солянокислотном разложении

| Химические реакции                 | $\Delta H^{\circ}_{298,15}$<br>(кДж/моль·К) | $\Delta S^{\circ}_{298,15}$<br>(Дж/моль·К) | $\Delta G^{\circ}_{298,15}$<br>(кДж/моль·К) | $\Delta G^{\circ}_{371,15}$<br>(кДж/моль·К) |
|------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|
| $TiO_2 + 4HCl = TiCl_4 + 2H_2O$    | 427                                         | 122                                        | 391                                         | 382                                         |
| $Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O$ | 160                                         | 52                                         | 144                                         | 140                                         |
| $MgO + 2HCl = MgCl_2 + H_2O$       | 6                                           | 22                                         | -0.7                                        | -2                                          |
| $Al_2O_3 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2O$ | 428                                         | 162                                        | 380                                         | 368                                         |
| $CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O$       | -105                                        | 35                                         | -115                                        | -118                                        |
| $Na_2O + 2HCl = 2NaCl + H_2O$      | -356                                        | 29                                         | -365                                        | -367                                        |
| $K_2O + 2HCl = 2KCl + H_2O$        | -462                                        | 29                                         | -471                                        | -473                                        |

На основании таблиц 1.1-1.9 сделано заключение, что для процессов разложения важное значение имеет определение термодинамической характеристики - энергии Гиббса, численное значение которой свидетельствует о возможности или невозможности протекания каждой из химреакций минерального сырья. Как можно сделать заключение, энергия Гиббса представляет собой объёмную сложную характеристику, которая зависит от большого числа критериев – концентрации соединений, которые вступают и участвуют в химреакциях, изменение энтальпии ( $\Delta H$ ), изменение энтропии ( $\Delta S$ ) и других критериев.

Первая глава диссертационного исследования посвящена вопросам разложения алюмосиликатного и боросиликатного сырья с изучением термодинамических критериев, в частности, энергии Гиббса ( $\Delta G$ ), этот критерий является одним из основных при описании и теоретическом изучении химических реакций и процессов. Энергию Гиббса в данном исследовании вычисляли в соответствии с основным термодинамическим уравнением:

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

Если значения  $\Delta G$  реакции являются положительными, то принято считать, что они протекают без затрат внешней энергии, но при этом кинетические характеристики процесса позволяют эффективно разлагать указанные виды сырья. Для исследований было выбрано уравнение Гиббса-Гельмгольца:

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

характеризующее зависимость между энергией Гиббса и теплотой химических реакций, согласно которой протекают химические реакции разложения боро- и алюмосодержащего сырья, что отражено на рисунках 1.1, 1.3-1.5. Согласно данным, представленным на рисунках 1.1, 1.3-1.5, сделано заключение о том, что температура разложения и теплота химических реакций находятся в зависимости друг от друга, так как для соединений, вступающих в химреакции и конечными соединениями при увеличении температуры реакции определяются различные величины теплоёмкости и других термодинамических критериев. Показано уве-

лишение энтропии реакций при увеличении температуры. Таким образом, увеличение температуры также изменяет величины энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) и константы равновесия химреакций, которые в свою очередь также находятся в зависимости от энтропии ( $\Delta S$ ).

В первой главе также всесторонне рассмотрены и проанализированы различные способы переработки алюмосиликатного и боросиликатного сырья – рассматриваются хлорные, кислотные способы переработки указанных видов сырья, уделено внимание и спекательному способу переработки при вариации различных реагентов-активаторов процесса спекания.

На основании изучения термодинамики протекающих процессов, в диссертационном исследовании были поставлены и решены следующие задачи:

- исследование боросодержащих материалов дифференциально-термическим анализом (методом ДТА);
- исследование боросодержащих материалов рентгенофазовым анализом (методом РФА);
- дана термодинамическая оценка разложения борной руды;
- изучен химический состав рапы озера Сасык-Куль и экстракция борных продуктов органическими реагентами из рапы озера Сасык-Куль;
- изучено фосфорнокислотное разложение боросиликатного сырья.

## **ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД АК-АРХАРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТАДЖИКИСТАНА, МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА, ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

### **2.1. Техника работы с боросиликатным сырьём**

Каждый из химико-технологических процессов является комплексом операций, при которых из исходного сырья получают целевые конечные продукты. Так, часть этих операций направлена на подготовку к проведению химических реакций исходных соединений, позволяют переводить их в более реакционные состояния. Например, ввиду того, что температура оказывает на протекание некоторых реакций положительное воздействие, ускоряет скорости протекания реакций, на отдельной стадии технологии рекомендовано предварительно нагревать реагенты химической реакции. Для устранения побочных эффектов и получения высококачественного конечного продукта предпочтительным является предварительная очистка сырья от посторонних примесных соединений, используя для этого методы, основанные на различии физических свойств, например, температуры кристаллизации и конденсации, плотность веществ, различная растворимость в одинаковых растворителях и других. Используемое сырьё и получаемые реакционные смеси очищают различными методами, например, используя гидромеханические процессы, явления массообмена или явления теплообмена. Иногда используют для очистки химические способы – например, в результате проведения химической реакции посторонние соединения превращаются в соединения, которые легко можно вывести из реакции.

Затем подготовленные реагенты вступают в химическое взаимодействие друг с другом, иногда для этого необходимо несколько этапов. Между этими этапами в промежутках иногда необходимо включать различные физические – например, тепло- или массообменные. Так, получение серной кислоты включает несколько важных этапов: включает окисление диоксида серы до

триоксида серы или  $(SO_2) \rightarrow (SO_3)$ , охлаждение полученной смеси оксидов, извлечение из смеси оксидов триоксида серы абсорбцией и возвращение очищенной смеси в начало технологического цикла.

Таким образом, после протекания целой цепочки химических реакций в конечном итоге образуются смесь, в составе которой находятся не прореагировавшие реагенты, побочные соединения и конечные соединения. Заключительные стадии любого технологического процесса заключаются в разделении полученной смеси, разделение проводится различными способами, как, например, массообменными и теплообменными способами, гидромеханическими – экстракция, абсорбция, ректификация, центрифугирование, фильтрация и ряд других. Полученные после окончания технологического цикла конечные соединения отправляются на склад готовой продукции или на дальнейшие этапы переработки, в основном не прореагировавшее сырье принимает участие в замкнутом цикле, снова направляясь в начало технологического цикла.

Для заключительных этапов технологических циклов переработки сырья характерны такие процессы, как энергетическая регенерация, очистка промышленных выбросов с целью извлечения из них отходящих газов и других ценных соединений, а также предотвращения загрязнения окружающей природной среды.

Соответственно, химико-технологический процесс в общем является сложной многогранной системой, в составе которой находятся отдельные, взаимосвязанные друг с другом элементы (процессы), а также взаимосвязанные с окружающей средой.

Методом эксперимента при переработке борного сырья показано, что переработка состоит из следующих этапов:

- внедрение передовой лабораторной практики для исследования химического и минералогического состава руд и разработка их правильных составов;
- разработка метода минерального анализа боросодержащих материалов;
- разработка инновационных технологических решений в области переработки боросиликатных материалов различными способами – кислотными, экстракционными, спекательными.

При выполнении работы была сконструирована установка для разложения борного сырья, которая состоит из термостата, приспособления для подачи исходных веществ, делительной воронки для подачи кислот и т.д.

Учитывая свойства боросиликатных руд по отношению к влаге и кислороду воздуха, вся экспериментальная часть работы проводилась в стандартных лабораторных помещениях. Все операции по сборке аппаратов, введению реагентов, разделению фаз, сушке и других проводили по методикам, разработанным в лаборатории «Комплексная переработка минерального сырья и отходов» Института химии НАН Таджикистана.

### **Химический анализ**

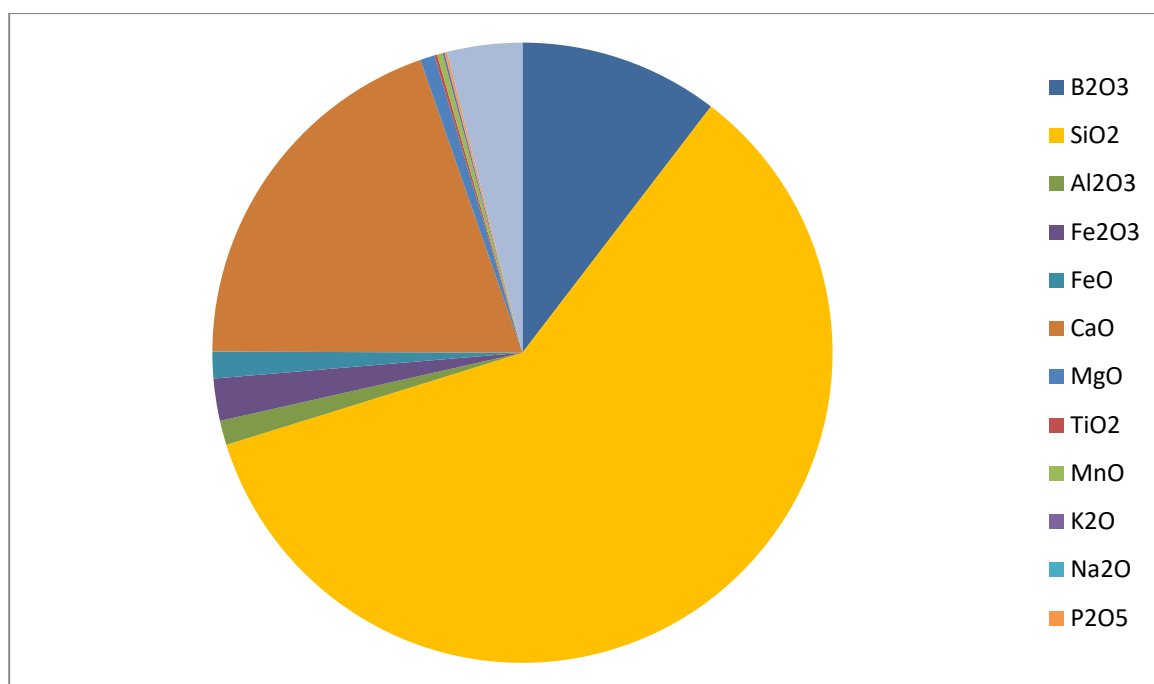
В диссертационном исследовании, направленном на изучение разложения боросиликатного и алюмосиликатного сырья, применены такие известные и широко применяемые в лабораторных условиях методы химанализа, как:

- аргентометрический метод,
- спектрофотометрический метод,
- метод пламенной фотометрии,
- комплексонометрический метод анализа.

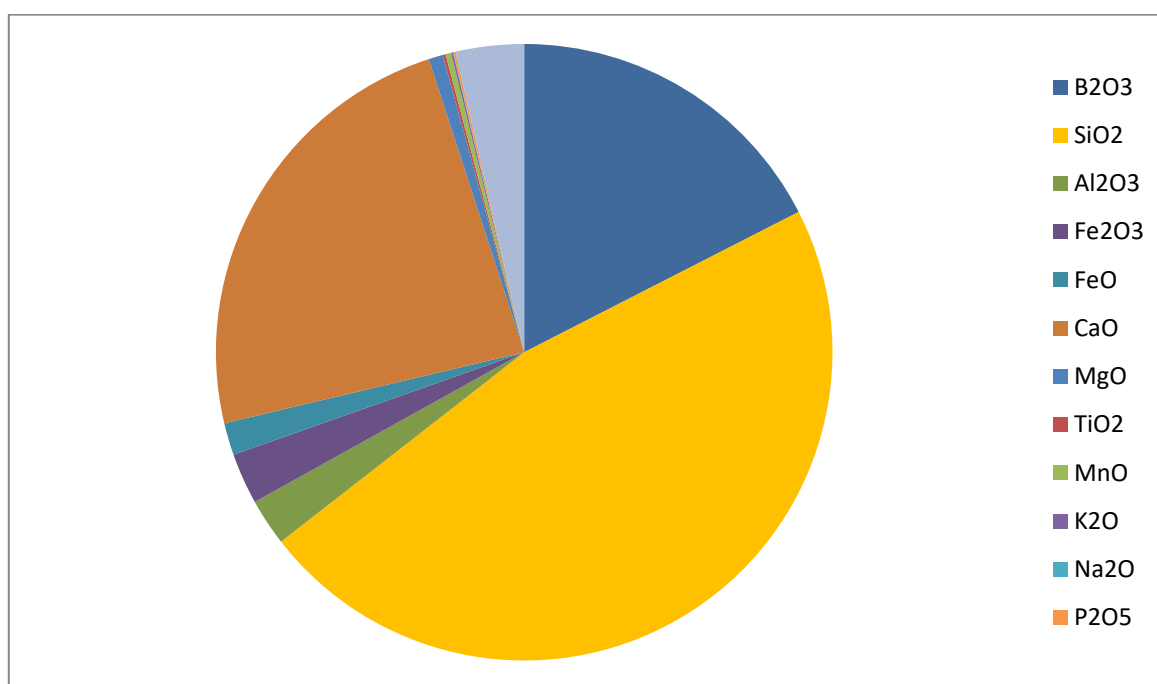
## **2.2. Характеристика борсодержащих руд**

Боросиликатное сырьё месторождения Ак-Архар характеризуется высоким содержанием диоксида кремния ( $SiO_2$ ), доля которого составляет около 60% от общего количества минеральных компонентов (рисунок-диаграмма 2.1). В связи с этим боросиликатное сырьё перспективно перерабатывать щелочными способами, позволяющими выделять кремнезём на начальных стадиях переработки, что способствует сокращению материальных потоков.

Химический состав был также проанализирован для концентрата боросиликатного сырья в котором содержание ангидрида борной ( $B_2O_3$ ) достигает приблизительно 20.0% (рисунок-диаграмма 2.2).



**Рисунок 2.1.** - Химсостав боросиликатных материалов (сырья) Ак–Архар



**Рисунок 2.2.** - Химсостав концентрата боросиликатных материалов (сырья) Ак–Архар

Кроме того, для боросиликатного сырья были определены с использованием метода РФА минералогические составляющие, минералами которого представлены: кварц, гранат, кальцит, данбурит, гидрослюда, гидроборацит, пироксены и др.

### **2.3. Дифференциальный термический анализ (ДТА) боросиликатного сырья**

Сущность дифференциального термического анализа описывается во многих работах, в том числе в [95-97], в которых авторы описывают основы проведения и принципы ДТА. Принцип ДТА основывается на изменении температуры образцов через их нагревание, а затем охлаждение. В этом случае процесс проводят при определённой скорости, постоянно через равные промежутки времени фиксируя изменение температуры в зависимости от времени, эти процедуры проводятся как с исследуемыми образцами, так и образцами для сравнения (или образцами-эталоны), и при этом приведённая зависимость не распространяется на образцы-эталоны.

Данным методом изучены минералы и их фазовые превращения, для указанных превращений метод позволяет определять их параметры.

Метод дифференциального термического анализа, как указывается в [97-98], находит широкое применение в различных видах исследований и позволяет определять следующие параметры протекания процессов:

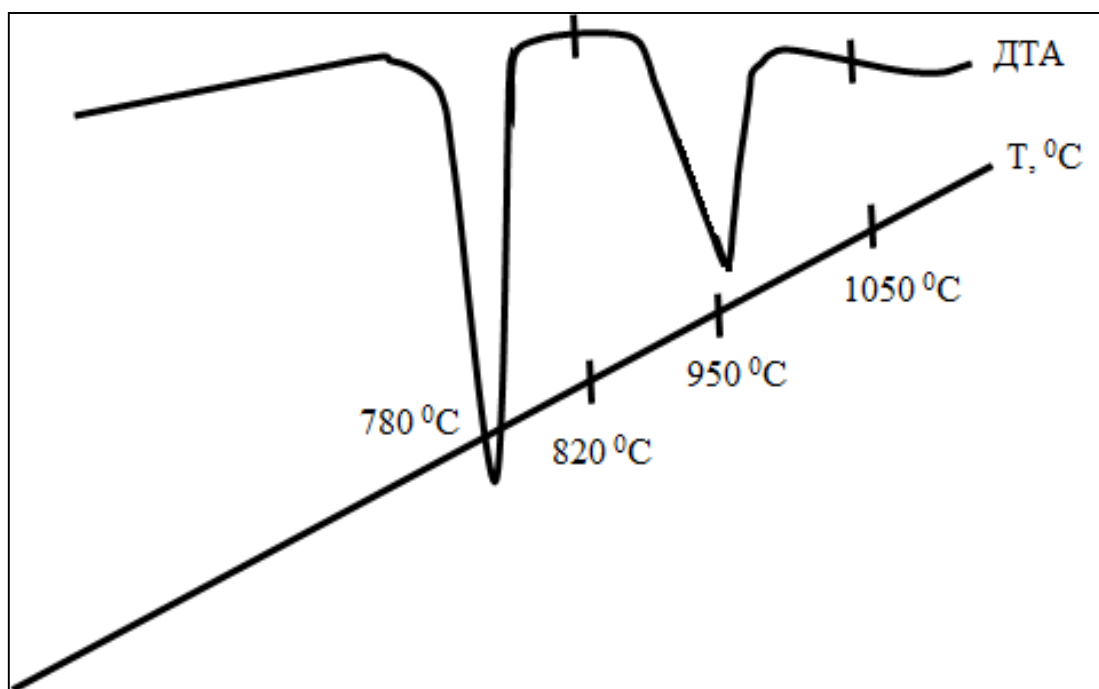
- возникают или отсутствуют фазовые превращения;
- определение начальной и конечной температуры любых процессов, которые характеризуются изменением энергетических балансов систем;
- изменения в протекании процесса в зависимости от времени, то есть зависимость (протекание процесса)/(время).

Принцип метода ДТА основывается на множестве химико-физических факторов, среди которых важным фактором выступает скорость нагревания и/или охлаждения исследуемых образцов. В настоящей работе образцы боросиликатных материалов изучались методом ДТА, а сам анализ ДТА проводился с использованием многоцелевого измерительного оборудования - дериватографа Q-1000

(МОН) (система Paulik-Erdey), при нагревании образцов использовали шаг скорости повышения температуры, равный  $5.0^{\circ}\text{C}$  в минуту.

Для образца исходного боросиликатного сырья с использованием метода ДТА была получена термограмма (рисунок 2.3). Как видно, термограмма исходного сырья имеет чётко проявленные эндоэффекты – в количестве трёх, каждый из которых проявился при определённой температуре разложения: соответственно,  $120 - 780 - 950^{\circ}\text{C}$ . Проявление указанных эндоэффектов свидетельствует о том, что из сырья удаляется адсорбированная кристаллизационная воды и разлагается соединение ( $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ ) - диборат кальция.

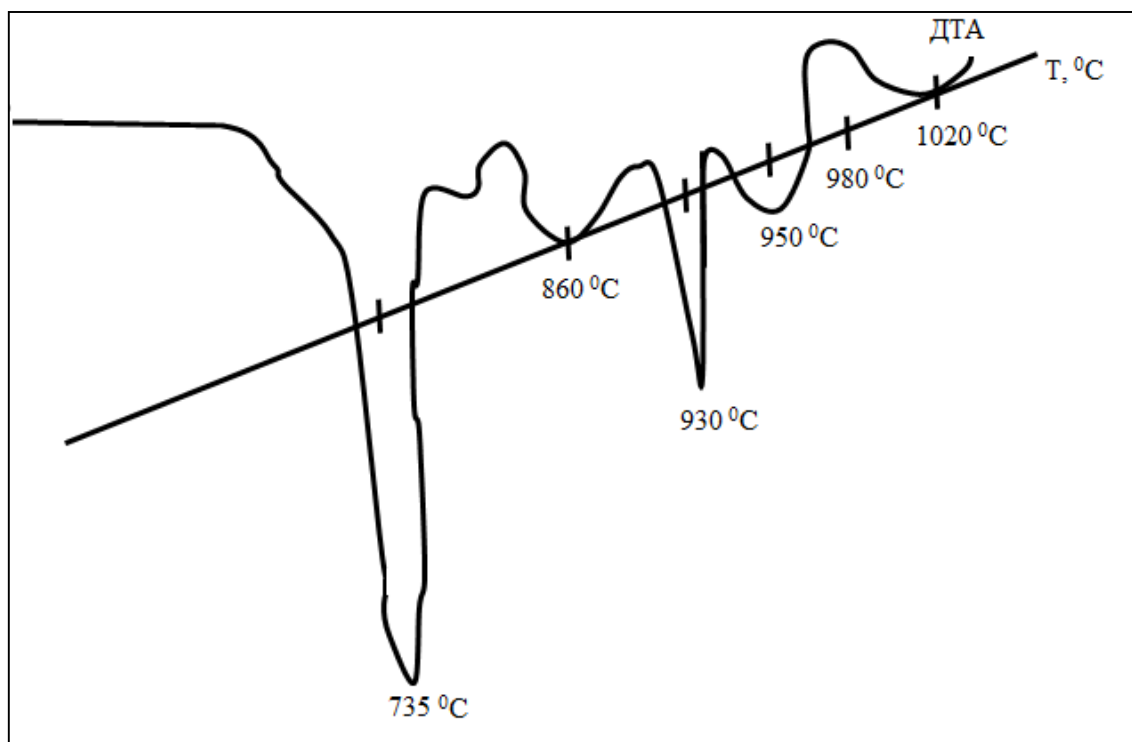
Для получения качественной термограммы исследуемых образцов необходимо скорость их нагрева контролировать и установить медленный шаг её повышения, что является условием проявления на термограмме всех имеющихся (даже очень незначительных) эффектов с их чёткой фиксацией. Нами для боросиликатного сырья снята термограмма, имеющая некоторые отличия от аналогичных термограмм, которые приводятся в литературе [36, 46].



**Рисунок 2.3.** – Термограмма боросиликатного сырья (исходного)

С помощью ДТА также был исследован исходный боросиликатный концентрат. Для получения данного концентрата использовался данбурит. Для образца

исходного боросиликатного концентрата с использованием метода ДТА была получена термограмма (рисунок 2.4).



**Рисунок 2.4.** – Термограмма, полученная при ДТА концентрата данбуритовой руды

Как можно увидеть из термограммы, представленной на рисунке 2.4, она имеет три эндотермических эффекта, очень незначительных, которые последовательно проявились при температурах разложения - 860 – 890 – 1020 °C, соответственно. Для полученных нами термограмм и имеющих в литературных источниках [36, 46, 52] аналогичных термограмм был проведён сравнительный анализ и выявлена их согласованность с нашими данными.

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

Рентгенофазовый анализ (РФА) представляет собой один из широко применяемых методов анализа в аналитической химии, с его помощью проводится идентификация различных кристаллических фаз, определяются относительные концентрации соединений в смесях на основании дифракционной картины, регистрируемой изменения в порошковых образцах (размеры межплоскостных расстояний

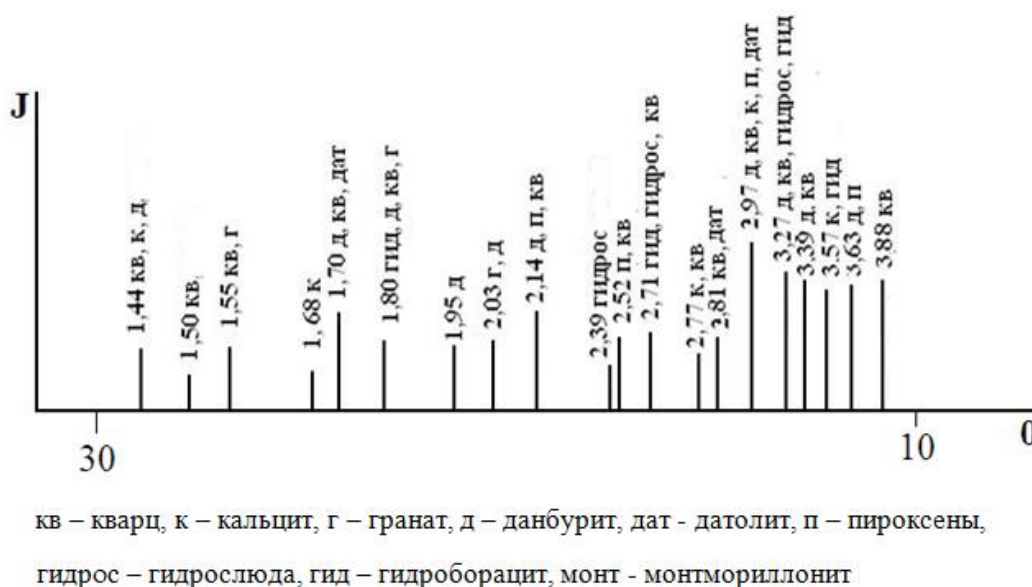
в соединениях и относительные интенсивности линий, проявляющихся в виде линий на рентгенограмме [99-101].

Как указали авторы в работах [1, 46, 52], для исследования исходного боросиликатного сырья (в качестве сырья использовали данбуритовое сырьё) кроме метода ДТА также использовали метод РФА с целью определения всех минералов сырья. Так, с помощью метода РФА показано, что данбуритовое сырьё представлено следующим минералогическим составом:

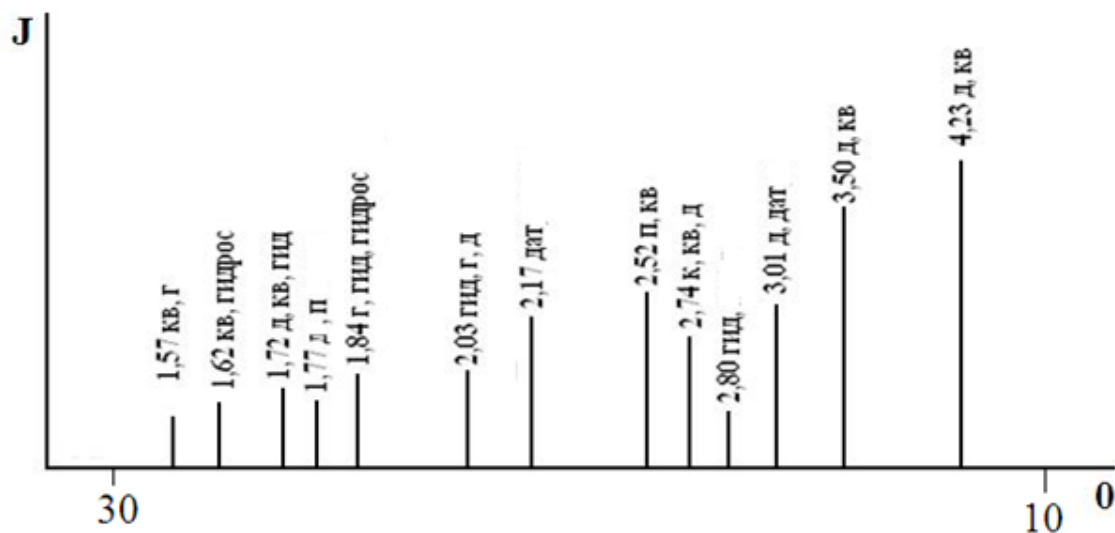
**данбурит, датолит, гидроборацит, гранат, пироксены, гидрослюда (или геденбергит), монтмориллонит, кальцит, кварц и другие.**

Для образца исходного данбурита (боросиликатного сырья) методом РФА была получена его штрих-диаграмма, которая отражена на рисунке 2.5.

Также методом РФА была получена штрих-диаграмма для образца данбурита, который предварительно был подвергнут термическому обжигу (рисунок 2.6). Получены штрих-диаграммы для концентрата данбурита (концентрата исходного боросиликатного сырья) (рисунок 2.7) и его концентрата, который предварительно был подвергнут термическому обжигу (рисунок 2.8). Обжиг проводили при  $T=950-980^{\circ}\text{C}$ .

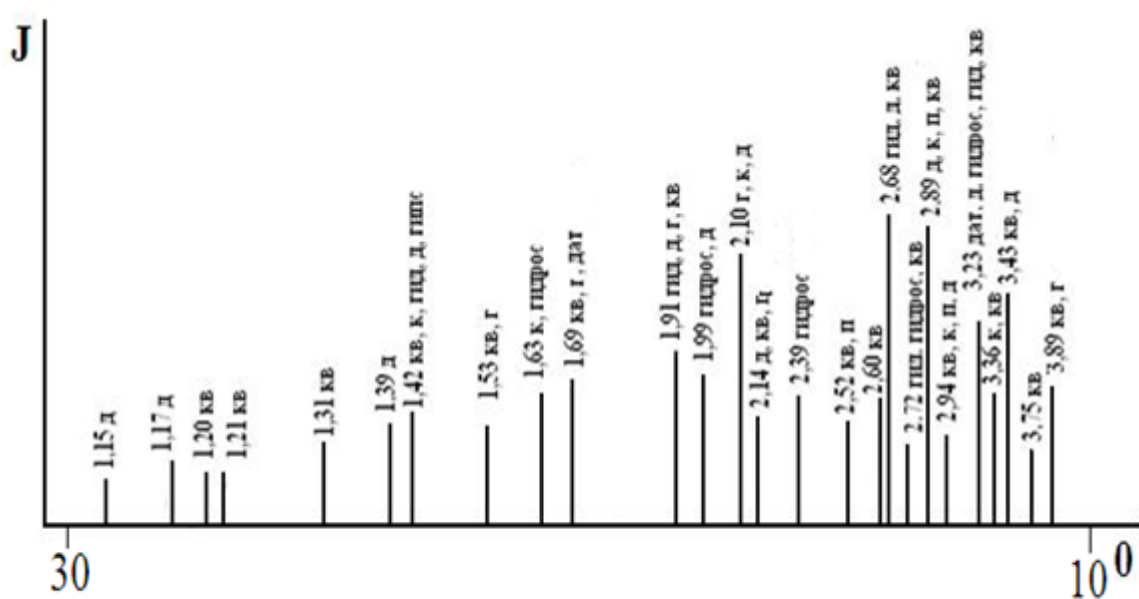


**Рисунок 2.5 - Штрих-диаграмма образца исходного данбурита**



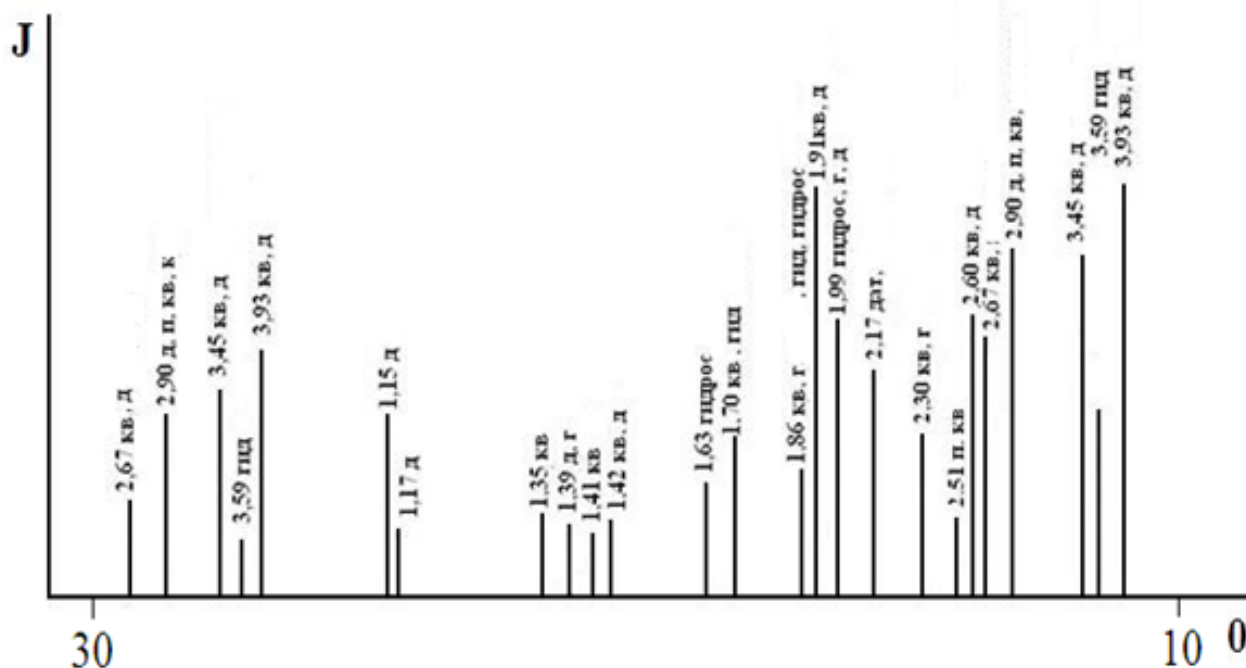
кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, д – данбурит, дат - датолит, п – пироксены, гидрос – гидрослюда, гид – гидроборацит, монт - монтмориллонит

**Рисунок 2.6** - Штрих-диаграмма образца данбурита, который предварительно был подвергнут термическому обжигу



гид – гидроборацит, дат - датолит, д – данбурит, кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, п – пироксены, гидрос – гидрослюда

**Рисунок 2.7.** - Штрих-диаграмма исходного концентрата данбурита



гид – гидроборацит, дат - датолит, д – данбурит, кв – кварц, к – кальцит,  
г – гранат, п – пироксены, гидрос – гидрослюда

**Рисунок 2.8.** - Штрих-диаграмма образца концентрата данбурита, который предварительно был подвергнут термическому обжигу

## 2.5. Методика химического анализа

Методами химического анализа, используемыми в диссертационном исследовании были следующие – титриметрический метод (комплексометрия), оптический метод пламенной фотометрии, перманганатометрическое титрование.

Количественное и качественное содержание оксидов в боросиликатном сырье определялось с использованием титриметрического метода (комплексометрическим методом), содержания натрия и калия определялись с использованием оптического метода пламенной фотометрии, с помощью этого метода на пламенном фотометре марки «ПФМ-2» определялись содержания щелочных металлов. Аналитическая точность для всех указанных видов исследований составляла: для весовых методов:  $\pm 0.2$  %; для объёмных методов:  $\pm 0.4$  %.

**Определение содержаний бора [104].** В боросиликатном сырье определялись содержания бора, определения проводились, учитывая одно из важных

свойств борной кислоты – это способность взаимодействовать борной кислоты с различными многоатомными спиртами (например, это инвертный сироп, глицерин, сорбит, дульцит, маннит и др.). При указанном взаимодействии происходит образование комплексных кислот, имеющих более сильные свойства, чем у самой борной кислоты ( $H_3BO_3$ ). Таким образом, при сравнении констант диссоциации маннитоборной кислоты ( $6 \cdot 10^{-6}$ ), глицериноборной кислоты ( $3 \cdot 10^{-7}$ ), можно констатировать, что данные параметры существенно превышают константу диссоциации борной кислоты, которая равна ( $5.8 \cdot 10^{-10}$ ). Соответственно, в научной практике аналитической химии широко используется свойство борной кислоты – это способность её вступать в химреакции с многоатомными спиртами с образованием при этом комплексных кислот, которые более реакционноспособны по сравнению с борной кислотой. Эти комплексные кислоты можно легко титровать, и в качестве индикаторов использовать  $NaOH$ , бромфеноловый синий, фенолфталеин и др.

В аналитической химии используется такое свойство борной кислоты  $H_3BO_3$ , как образовывать с одноатомными спиртами (органические боратные спирты) комплексные соединения. Ввиду того, что органические боратные эфиры с водой не смешиваются, они могут быть экстрагированы кислородсодержащими органическими растворителями. Также в практической аналитической химии используют свойство  $H_3BO_3$  вступать в химреакцию с метилом и образовывать борометиловый эфир – легколетучее органическое соединение. С использованием данного свойства в основном разделяют бор от других химических элементов.

Известно, что борная кислота  $H_3BO_3$  может флуоресцировать достаточно интенсивно. Кроме того, способность к флуоресценции проявляется для борной кислоты в присутствии некоторых органических соединений, даже в малых содержаниях введенных с состав  $H_3BO_3$  в процессе её кристаллизации. Флуоресценция проявляется достаточно сильно при введении различных количеств (от малых до микроколичеств) различных органических соединений - гетероциклических и ароматических, в том числе:

фенантрена, уранина, ангидрида фталевой кислоты, ангидрида нафтойной кислоты, терефталевой кислоты и других.

***Метод перманганатометрического титрования [102].***

Для боросиликатного сырья метод перманганатометрического титрования использовался с целью определения содержаний кальция. Метод основывается на осаждении кальция (его оксалата) при введении в реакцию алюминия, авторы [112] указывают, что необходимо предварительно связать комплексом  $Al$  – ионы.

Содержание кальция определяли по следующей методике: исследуемый раствор дистиллированной водой в мерной колбе доводили до 200 миллилитров. Затем добавляли аммиак и нейтрализовали им раствор до  $pH = 4$ . Далее в колбу добавляли буферный ацетатный раствор (10-25 мл) и трилон Б (2.5 г), нагревают до точки кипения, и вливают в колбу кипящий оксалат аммония  $(NH_4)_2C_2O_4$  4-процентный. В результате происходит выпадения осадка - оксалата кальция ( $CaC_2O_4$ ), осадок для его уплотнения отстаивают 3-6 часов и фильтруют через стеклянный фильтр № 4.

После фильтрации осадок оксалата кальция ( $CaC_2O_4$ ) помещают в тигель и вместе с тиглем помещают в стакан, приливают 100 мл серной кислоты горячей (4н), тщательно перемешивают, пока осадок оксалата кальция не растворится полностью. Далее необходимо нагреть полученный раствор до 60-70°C и оттитровывать оксалат-ион, используя в качестве индикатора перманганат калия, пока в течение 1 минуты будет сохраняться розовая окраска раствора. Для определения кальция используют следующее уравнение:

$$\%Ca = \frac{V \cdot N \cdot 20.04 \cdot 100}{a \cdot 1000},$$

где:  $a$  - навеска вещества, г;

20,04 - г-экв кальция;

$N$  — нормальность раствора перманганата калия;

$V$  - объём израсходованного на титрование перманганата калия, мл.

**Титриметрический метод (комплексометрия)** [111, 112] – данный метод применяли для определения в боросиликатном сырье содержания алюминия и кальция.

**Определение алюминия [105].** Исследуемый раствор (аликвоту) доводили до  $pH = 4.5$ , приливали 10-20 мл 0.1н раствора трилона Б. Затем раствор в колбе нагревали до кипения, при этом происходило связывание  $Al$  – ионов. Далее раствор охлаждали, добавляли 20 мл буферного ацетатного раствора, дистиллированную воду (100 – 150 мл), 4-5 капель индикатора оранжевого ксиленолового и титровали избыточное количество трилона Б, используя для этого стандартный раствор уксуснокислого цинка, пока окраска из лимонно-жёлтой не поменяется на розовую окраску. Для определения алюминия используют следующее уравнение:

$$\%Al = \frac{(V_{mp} \cdot V_{zn} \cdot N_{zn}) \cdot 13.49 \cdot 100 \cdot v}{a \cdot 1000},$$

где: 13,49 - г-экв алюминия;

v - разведение;

a - навеска вещества, г;

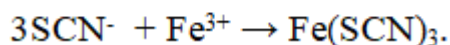
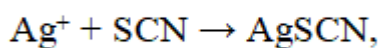
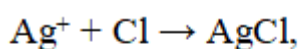
$N_{mp}$  и  $N_{zn}^{2+}$  - нормальность раствора трилона Б и  $Zn(CH_3COO)_2$ , мл;

$V_{mp}$  и  $V_{zn}^{2+}$  – объёмы трилона Б и  $Zn(CH_3COO)_2$ , мл.

Если в титруемом растворе присутствуют  $Al$  – ионы, а также некоторые другие, в особенности, ионы кальция ( $Ca^{2+}$ ), реагирующие с комплексом так же, как и  $Al$  – ионы, предварительно устанавливают количество комплексона, которое связывают  $Al$  – ионы. Для этого необходимо следующее: после связывания ионами цинка всего избыточного количества комплексона к раствору добавляют 30 мл фторида натрия (насыщенного), доводят до кипения и кипятят пять минут. В процессе 5-минутного кипячения в растворе разрушается образованный ранее комплекс (комплексон III) + (алюминий) с освобождением эквивалентного количества комплексона, ранее связанного с  $Al$  – ионами. При этом при кипячении не происходит разложения соединений кальция, которые оказались связанными с

комплексом. Полученный раствор охлаждают, добавляют комплексон *III*, и оттитровывают этот комплексон стандартным раствором цинковой соли. Ошибка данной методики очень мала и в опытах равна не выше 0.3%.

**Роданометрический метод (метод Фольгарда) [103]** – данный метод необходим для определения *Cl* – ионов. Сущность данного метода заключается в связывании *Cl* – ионов с помощью азотнокислого серебра, затем в присутствии ионов железа (III) проводят титрование роданитом. Титрование заканчивают при появлении интенсивной красной окраски раствора, то есть образовании роданида железа в соответствии с выражениями:



Содержание хлор-ионов определяют следующим образом: в колбу наливают небольшое (примерно 30 мл) количество исследуемого раствора, добавляют 5-6 мл 6н *HNO*<sub>3</sub>, также избыток титрованного раствора *AgNO*<sub>3</sub>. Полученную смесь перемешивают и добавляют 1 мл насыщенного раствора железо-аммонийных квасцов, продолжают перемешивание до полного коагулирования выпавшего осадка. Ионы серебра в растворе оттитровывают с использованием индикатора роданида, добавляя по одной капле, пока в течение 1 минуты будет сохраняться красная окраска раствора.

**Пламенная фотометрия [106].** Этот метод использовали для определения содержания натрия и калия в минералах боросиликатного сырья.

Для каждого образца боросиликатного сырья были получены спектры. Спектры получали переводом в пламени анализируемых образцов в атомарный пар и регистрацией спектров на приёмном устройстве - интерференциальном светофильтре. В соответствии с полученными спектрами были построены градуировочные кривые по координатам (интенсивность излучения)/(содержание *Na*) в стандартном образце.

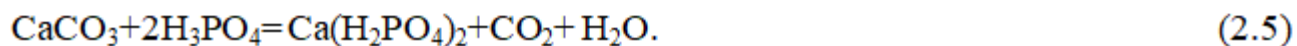
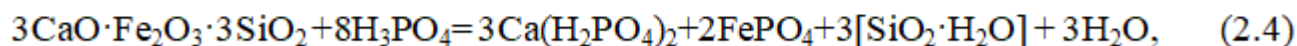
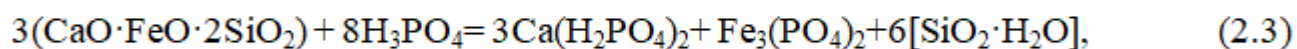
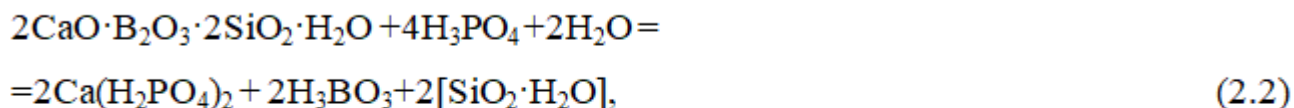
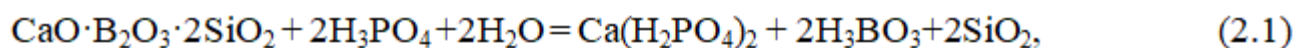
## **2.6. Термодинамические характеристики протекающих реакций при разложении боросиликатных руд с помощью ортофосфорной кислоты**

Для проведения химико-технологических процессов обязательным фактором является вычисление величин термодинамических параметров для процесса в целом и для каждой химреакции в отдельности. После получения величин термодинамических параметров и их анализа делается вывод о возможности/невозможности химических превращений, учитывая термодинамические характеристики, имеется возможность предварительного выбора условий проведения химических реакций, заранее определяются равновесные составы продуктов путём расчёта теоретически достижимых степеней превращения исходных соединений и выхода конечных продуктов, на основании термодинамических расчётов определяются энергетические характеристики реакций в отдельности и всего процесса в целом (сюда входят следующие критерии: агрегатные состояния вещества и его изменения, энергия химреакции и другие), эти критерии необходимо учитывать при расчётах энергозатрат химреакций и составления энергетических балансов различных процессов.

В данном параграфе вычислены величины термодинамических характеристик всех возможных химреакций процесса разложения для подтверждения вероятности прохождения химреакций минералов боросиликатного сырья и фосфорной кислотой.

Предварительно для боросиликатного сырья Ак-Архар проведено определение химико-минералогического состава, определения осуществлялись различными методами, включая весовой метод, объёмный метод, пламенно-фотометрический и рентгенофазовый. Наименования минералов, имеющихся в боросиликатном сырье, их содержания в процентах в боросиликатном сырье обобщаются в виде таблицы 2.1.

Фосфорнокислотное разложение боросиликатного материала протекает при осуществлении следующих химических реакций:



**Таблица 2.1.** - Минералы в боросиликатном сырье Ак-Архар

| №  | Минералы                                                                                        | Содержание, % |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| 1. | $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ – данбурит                          | 20            |
| 2. | $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – датолит | 10            |
| 3. | $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ – гранат                          | 29            |
| 4. | $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ – пироксены                                   | 10            |
| 5. | $\text{SiO}_2$ – кварц                                                                          | 17            |
| 6. | $\text{CaCO}_3$ – кальцит                                                                       | 7             |

После вычисления термодинамических характеристик всех компонентов боросиликатного сырья эти параметры обобщены в таблице 2.2.

Для всех возможных химреакций (2.1)-(2.5) проводилось вычисление тепловых стандартных эффектов, согласно основному термохимическому закону - закону Гесса, учитывая стандартную теплоту образования каждого из соединений, принимающих участие в химической реакции:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum \Delta_f H_{298}^0(\text{конечный продукт}) - \sum \Delta_f H_{298}^0(\text{исходное вещество}). \quad (2.6)$$

Обязательным моментом являлось вычисление теплоёмкости для каждого из соединений, принимавших участие в химреакции, чтобы пересчитывать полученную при  $T=298$  К энтальпию на аналогичные показатели энтальпии при изменении температуры.

**Таблица 2.2.** – Термодинамические (энтальпия, энтропия) и теплоёмкостные величины, полученные при фосфорнокислотном разложении минералов состава бориосиликатного сырья

| Соединения               | $\Delta H_{обр}^0$ ,<br>кДж/моль | $S^0$ ,<br>Дж/моль·К | $Cp_{298}^0$ ,<br>Дж/моль·К |
|--------------------------|----------------------------------|----------------------|-----------------------------|
| $H_2O_{ж}$               | $-285.8 \pm 0.1$                 | $70.0 \pm 0.2$       | $75.3 \pm 0.1$              |
| $CaB_2Si_2O_{8кр}$       | $-3882.8 \pm 2.5$                | $154.8 \pm 2.1$      | $185.1 \pm 0.8$             |
| $H_3BO_3_p$              | $-1094.0 \pm 0.8$                | $88.7 \pm 0.4$       | $81.33 \pm 0.4$             |
| $CaBSiO_4(OH)_{кр}$      | $-2465.6 \pm 1.7$                | $110.0 \pm 1.3$      | -                           |
| $H_3PO_4$                | $-1286.6 \pm 1.3$                | $221.4 \pm 9.2$      | $106.1 \pm 0.8$             |
| $CaFeSi_2O_{8кр}$        | $-2849.3 \pm 8.4$                | $166.5 \pm 8.4$      | -                           |
| $FePO_4$                 | $-1297.0 \pm 8.4$                | $-530.4 \pm 9.6$     | $189.4 \pm 0.4$             |
| $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3_{кр}$ | $-5806.6 \pm 11.7$               | $341.0 \pm 10.2$     | $357.7 \pm 10.2$            |
| $Fe_3(PO_4)_2$           | $-2804.4 \pm 5.4$                | $-835.5 \pm 20.5$    | -                           |
| $CaCO_3_{кр}$            | $-1206.8 \pm 0.8$                | $91.7 \pm 0.4$       | $83.5 \pm 0.4$              |
| $Ca(H_2PO_4)_2_p$        | $-3114.7 \pm 2.5$                | $259.8 \pm 0.8$      | $258.8 \pm 0.8$             |
| $CO_2_{газ}$             | $-393.5 \pm 0.1$                 | $213.6 \pm 0.1$      | $37.1 \pm 0.1$              |
| $SiO_2_{кр}$             | $-905.4 \pm 1.4$                 | $43.5 \pm 0.8$       | $44.4 \pm 0.2$              |

В трудах [8, 9] авторами приводятся справочные данные, которые были получены при вычислении изменений величин ( $\Delta Cp^0$ ), то есть теплоёмкостной характеристики системы при протекании химреакций при  $P = const$ , вычисления проводятся с использованием следующего уравнения:

$$\Delta Cp^0 = \sum \nu_{конечная} Cp_{конечная} - \sum \nu_{исходная} Cp_{исходная}. \quad (2.7)$$

Далее необходимым условием является вычисление тепловых эффектов реакций при конкретных температурах, для этого применяют интегральный закон Кирхгофа, по которому вычисляется изменение энтальпии:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta Cp dT. \quad (2.8)$$

Если в уравнении (2.8) значение  $\Delta Cp^0$  является постоянной величиной и равно  $\Delta Cp_{298}^0$ , в этом случае используется следующее уравнение:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta Cp_{298}^0, \text{ где } T=298 \text{ К.} \quad (2.9)$$

Аналогичным образом вычисляют изменения энтропии согласно [7] при стандартных условиях по следующему уравнению:

$$\Delta S_{298}^0 = \sum \Delta S_{298(\text{конечного продукта})}^0 - \sum \Delta S_{298(\text{исходное вещество})}^0. \quad (2.10)$$

Обязательным моментом являлось вычисление энтропии для каждого из соединений, принимавших участие в химической реакции, с целью пересчёта энтропии разложения при температуре 298 К на энтропию при другой температуре, вычисления производили по уравнению:

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta Cp^0}{T} dT = \Delta S_{298} + \Delta Cp_{298}^0 \ln \left( \frac{T}{298} \right). \quad (2.11)$$

Аналогичным способом проводили вычисление изменений энергии Гиббса при стандартных условиях по выражению:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0. \quad (2.12)$$

Если температура процесса равна не 298 К, а другая, то в данном случае производят пересчёт изменения энергии Гиббса по следующему выражению:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T. \quad (2.13)$$

Чтобы определить - могут ли вышеуказанные химические реакции (2.1)-(2.5) протекать самопроизвольно при стандартных температурах, проводился расчёт их термодинамических характеристик с учётом стандартных термодинамических характеристик, результаты расчётов обобщаются в таблице 2.3.

На основании таблицы 2.3 можно констатировать, что для реакций (2.1), (2.2) и (2.5) значения изменения энтальпии составляют  $\Delta H < 0$ , а значения изменения энтропии  $\Delta S > 0$  и, соответственно, эти реакции характеризует их самопроизвольность, что достигается благоприятным сочетанием термодинамических критериев. Для химических реакций (2.3) и (2.4) показано, что преобладающим фактором их протекания выступает фактор энтальпийный, эти химические реакции, в соответствии с выражением (2.13) для энергии Гиббса, могут лучше протекать при температурах ниже 298 К.

**Таблица 2.3.** – Термодинамические критерии химреакций (2.1)-(2.5) при фосфорно-кислотном разложении минералов боросиликатного сырья

| Номер химреакции | $\Delta H_{298}^0$ ,<br>кДж/моль | $\Delta S_{298}^0$ ,<br>Дж/моль·град | $\Delta G_{298}^0$ ,<br>кДж/моль |
|------------------|----------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| (2.1)            | $-85.83 \pm 0.41$                | $8.43 \pm 2.34$                      | $-88.34 \pm 1.11$                |
| (2.2)            | $-150.52 \pm 2.26$               | $122.06 \pm 2.51$                    | $-186.89 \pm 1.51$               |
| (2.3)            | $-455.04 \pm 0.91$               | $-758.49 \pm 2.51$                   | $-229.0 \pm 0.16$                |
| (2.4)            | $-269.9 \pm 4.77$                | $-956.39 \pm 0.84$                   | $15.19 \pm 4.52$                 |
| (2.5)            | $-13.97 \pm 5.48$                | $230.83 \pm 9.59$                    | $-82.75 \pm 2.62$                |

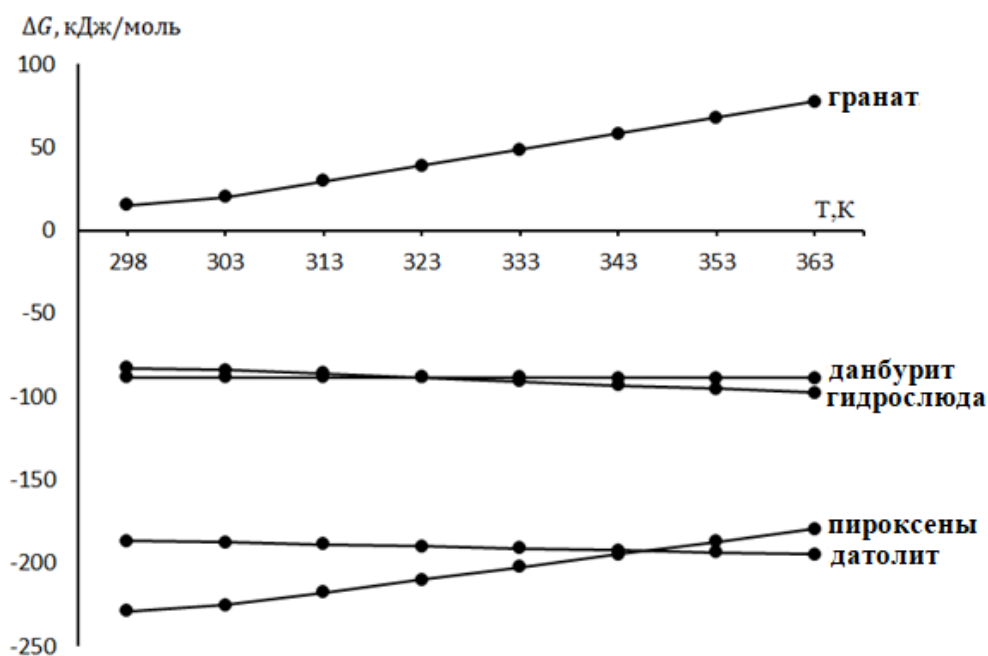
Для боросиликатного сырья его разложение с использованием фосфорной кислоты  $H_3PO_4$  исследовано в узком диапазоне температур, диапазон составил всего 298-363 К, учитывая факт, что температуры ниже 298 К замедляют скорости реакций, а при температурах свыше 363 К отмечалось вскипание растворов, что было выявлено на практике. Таким образом, поскольку разложение происходило в узком температурном диапазоне, было принято решение для химреакций (2.1)-(2.5) влияние теплоёмкости на энтальпию не учитывать.

После получения химреакций (2.1)-(2.5) в диапазоне температуры (Т=298-363 К) вычислялись для каждой из реакций величины энергии Гиббса, как важной термодинамической характеристики (таблица 2.4), далее изучалась зависимость, характеризующая изменение энергии Гиббса от температуры (рисунок 2.9).

Соответственно, на основании рисунка 2.9 и таблицы 2.4 сделан вывод - для реакций (2.1), (2.2) и (2.5) происходит сдвиг энергии Гиббса в сторону отрицательных величин, что в свою очередь вызывается увеличением температуры разложения. Соответственно, при этом также происходит увеличение энтальпии, её значения находятся в области положительных значений ( $\Delta S > 0$ ), что в целом положительно влияет на разложение боросиликатного сырья фосфорнокислотным способом.

**Таблица 2.4.** – Величины  $\Delta G_{298}^0$  (энергии Гиббса) для химреакций при фосфорно-кислотном разложении минералов боросиликатного сырья в широком диапазоне температуры

| Реак-<br>ция | кДж/моль           |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|--------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|              | $\Delta G_{298}^0$ | $\Delta G_{303}^0$ | $\Delta G_{313}^0$ | $\Delta G_{323}^0$ | $\Delta G_{333}^0$ | $\Delta G_{343}^0$ | $\Delta G_{353}^0$ | $\Delta G_{363}^0$ |
| (2.1)        | –88.34<br>±1.11    | –88.38<br>±1.14    | –88.46<br>±1.16    | –88.55<br>±1.19    | –88.63<br>±1.21    | –88.72<br>±1.23    | –88.8<br>±1.26     | –88.89<br>±1.28    |
| (2.2)        | –186.89<br>±1.51   | –187.5<br>±1.49    | –188.72<br>±1.47   | –189.94<br>±1.45   | –191.16<br>±1.41   | –192.38<br>±1.39   | –193.61<br>±1.37   | –194.82<br>±1.35   |
| (2.3)        | –229.0<br>±0.16    | –225.21<br>±0.14   | –217.63<br>±0.12   | –210.04<br>±0.09   | –202.46<br>±0.06   | –194.8<br>±0.04    | –187.29<br>±0.02   | –179.71<br>±0.01   |
| (2.4)        | 15.19<br>±4.52     | 19.88<br>±4.52     | 29.45<br>±4.51     | 39.01<br>±4.505    | 48.57<br>±4.49     | 58.14<br>±4.48     | 67.7<br>±4.48      | 77.27<br>±4.47     |
| (2.5)        | –82.75<br>±2.62    | –83.91<br>±2.53    | –86.22<br>±2.44    | –88.53<br>±2.34    | –90.83<br>±2.24    | –93.14<br>±2.14    | –95.45<br>±2.05    | –97.76<br>±1.95    |



**Рисунок 2.9.** – Изменение значений энергии Гиббса в зависимости от температуры химреакций при фосфорнокислотном разложении минералов боросиликатного сырья

Химреакции (2.3) и (2.4) могут проходить при температурах ( $T < 298 \text{ K}$ ), соответственно эти химреакции показывают изменение величин энергии Гиббса в сторону положительных значений. Соответственно, при увеличении температуры протекание реакций (2.3) и (2.4) замедляется. Таким образом, выявлена зависимость, что при увеличении температуры процесса разложения значения энергии Гиббса становятся более положительными, но для кислотного разложения боросиликатного сырья нет необходимости включать в процесс разложения высокие температуры, так как с повышением температур происходит заметное снижение и переход в более отрицательные значения энергии Гиббса этих процессов. Также можно утверждать о высокой термодинамической вероятности химреакций между минералами указанного вида сырья.

## **2.7. Термодинамическое разложение борсодержащих материалов фосфорной кислотой и сравнительная характеристика разложения с другими кислотами**

Как известно, энтальпийный и энтропийный факторы определяют самопроизвольное течение изотермических изобарных процессов. При этом энтальпийный фактор ответственен за снижение в системе энтальпии ( $\Delta H$ ), а энтропийный фактор ( $T\Delta S$ ) обеспечивает неупорядоченность системы за счёт увеличения энтропии этой системы. Соответственно, разность этих двух термодинамических характеристик представляет собой функцию состояния системы, или изотермический изобарный потенциал, или свободную энергию Гиббса ( $G$ , кДж) [2-А].

Теоретическое определение изменения энергии Гиббса даёт возможность до начала проведения экспериментов решить ряд проблем, возникающих в прохождении химреакций.

Работа [2-А] посвящается кислотному разложению боросиликатных материалов при использовании нескольких кислот - соляной  $HCl$ , азотной  $HNO_3$ , фосфорной  $H_3PO_4$  и уксусной  $CH_3COOH$ . Одновременно расчётным способом вычислены термодинамические параметры при фосфорнокислотном разложении боросиликатного сырья с использованием справочных величин, приводящихся в литературных источниках по фосфорнокислотному разложению этого вида сырья.

Также осуществлён сравнительный анализ разложения сырья фосфорной кислотой ( $H_3PO_4$ ) и другими кислотами.

Для боросиликатных материалов при их переработке наиболее часто применяют кислотные способы, исходя из чего была поставлена научная задача проведения сравнительного анализа переработки с использованием наиболее часто используемых в процессах переработки кислот. Сравнительный анализ проводили, используя для разложения боросиликатных материалов таких кислот, как:

- фосфорная кислота - ( $H_3PO_4$ ),
- серная кислота - ( $H_2SO_4$ ),
- азотная кислота ( $HNO_3$ ),
- соляная кислота ( $HCl$ ),
- уксусная кислота ( $CH_3COOH$ ).

Сравнительный анализ был направлен на кислотное разложение в целом боросиликатных материалов, а также на протекание химических реакций, которые происходили в боросиликатных материалах при их разложении вышеназванными кислотами.

Как указывалось выше, для протекания химических реакций одной из основных термодинамических характеристик является изменение энергии Гиббса ( $\Delta G$ ), которая характеризует направление реакций, константы равновесия общий ход реакций при постоянных температурах и давлении.

Все минералы состава боросиликатных материалов разлагались вышеназванными кислотами и расчётными способами вычислялись для каждого минерала его энергия Гиббса, соответственно, исследования проводили при варьировании указанных кислот и температуры также варьировали в двух вариациях – 298 и 368 К и стандартных условиях протекания реакций, которые обобщаются в таблице 2.5.

На основании данных таблицы 2.5 сделан вывод, при разложении боросиликатного сырья пятью кислотами величины энергии Гиббса находятся в области

отрицательных значений, исключение составляет только солянокислотное разложение, для которого  $\Delta G$  является положительным.

**Таблица 2.5.** – Изменение энергии Гиббса при разложении основных минералов боросиликатного сырья отдельными кислотами

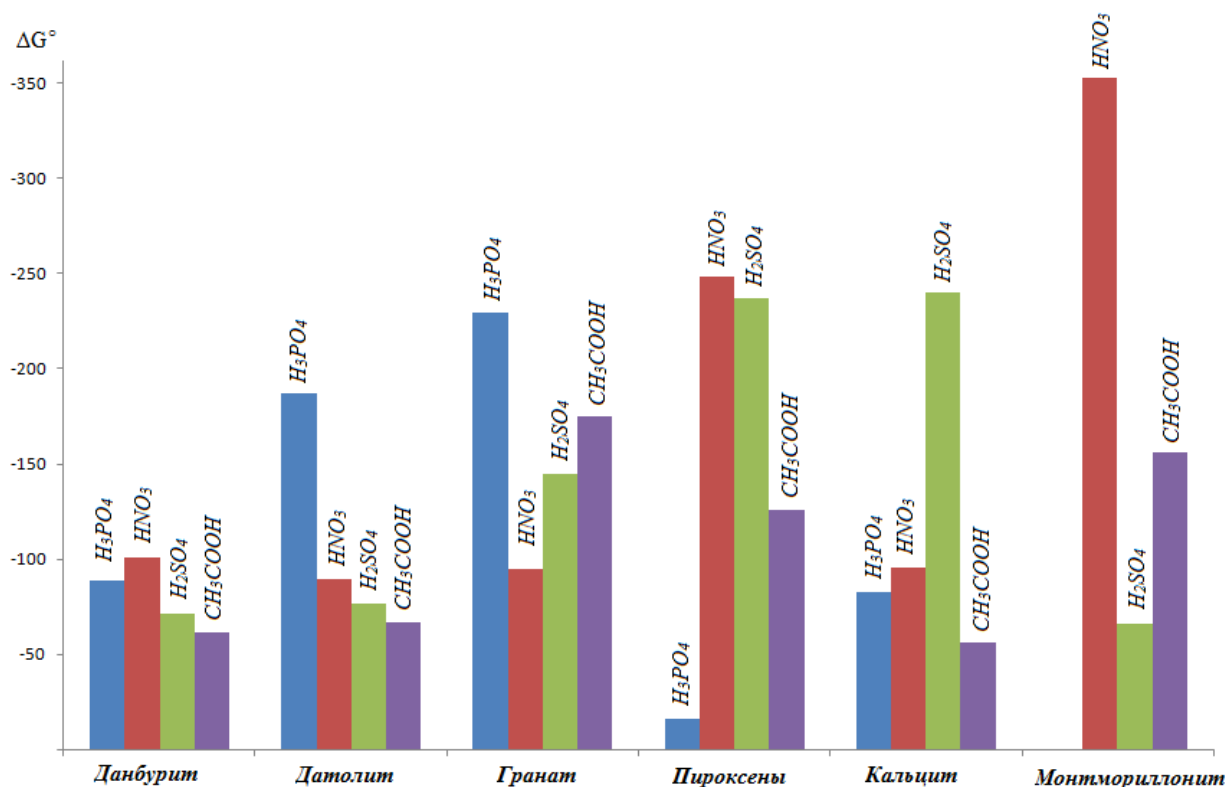
| Кислоты        |        |        |        |         |        |           |        |            |        |
|----------------|--------|--------|--------|---------|--------|-----------|--------|------------|--------|
| $H_3PO_4$      |        | $HCl$  |        | $HNO_3$ |        | $H_2SO_4$ |        | $CH_3COOH$ |        |
| Температура    |        |        |        |         |        |           |        |            |        |
| 298 К          | 368 К  | 298 К  | 368 К  | 298 К   | 368 К  | 298 К     | 368 К  | 298 К      | 368 К  |
| Данбурит       |        |        |        |         |        |           |        |            |        |
| -88.3          | -88.8  | 1254.1 | 1256.1 | -100.4  | -94.3  | -71.1     | -45.2  | -61.6      | -55.5  |
| Датолит        |        |        |        |         |        |           |        |            |        |
| -186.8         | -194.8 | 331.1  | 326.7  | -88.8   | -82.5  | -76.4     | -54.2  | -66.6      | -64.2  |
| Гранат         |        |        |        |         |        |           |        |            |        |
| -229.0         | -179.7 | 2734.5 | 2727.6 | -94.7   | -58.5  | -144.2    | -95.8  | -174.3     | -133.8 |
| Пироксены      |        |        |        |         |        |           |        |            |        |
| 15.1           | 77.2   | 1219.4 | 1215.3 | -248.1  | -236.8 | -236.8    | -77.5  | -125.5     | -116.6 |
| Кальцит        |        |        |        |         |        |           |        |            |        |
| -82.75         | -97.76 | -83.89 | -93.41 | -95.2   | -104.6 | -239.5    | -253.9 | -55.9      | -65.39 |
| Монтмориллонит |        |        |        |         |        |           |        |            |        |
| -              | -      | -      | -      | -352.1  | -311.4 | -65.9     | -55.6  | -155.6     | -115.1 |

Таким образом, для всех кислотных процессов разложения сырья, кроме солянокислотного имеется вероятность их протекания. Но как показали практические эксперименты, разложение боросиликатного сырья с помощью соляной кислоты ( $HCl$ ) также возможно, хотя  $\Delta G > 0$ . Вероятно, при солянокислотном разложении сырья инициаторами процесса являются другие параметры.

На рисунках 2.10 и 2.11 в виде графиков для наглядности приводятся величины энергии Гиббса при разложении всех минералов боросиликатного сырья такими кислотами, как:

- фосфорная кислота - ( $H_3PO_4$ ),
- серная кислота - ( $H_2SO_4$ ),
- азотная кислота ( $HNO_3$ ),
- соляная кислота ( $HCl$ ),
- уксусная кислота ( $CH_3COOH$ ).

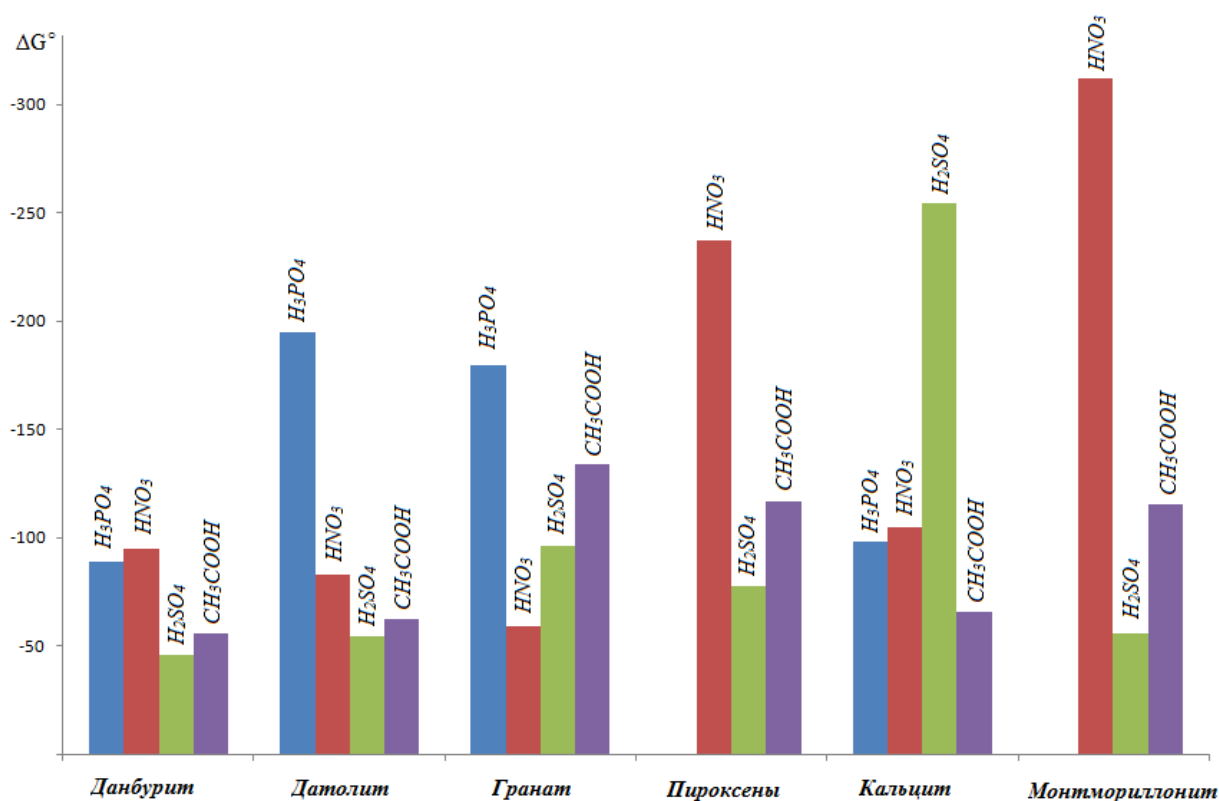
В экспериментах образцы боросиликатной руды разлагали каждой из указанных кислот по-отдельности, условия разложения были стандартными, температура разложения каждой кислотой составляла 368 К.



**Рисунок 2.10.** – Сравнительный термодинамический анализ разложения минералов боросиликатного сырья (условия стандартные)

Как показано на рисунках 2.10 и 2.11, а также в таблице 2.5, максимальные значения энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) среди всех участвующих в сравнительном анализе кислот отмечаются для азотной кислоты, исходя из чего сделано заключение, что

среди других кислот, участвующих в эксперименте, более перспективной для разложения является азотная кислота. Что касается разложения минералов сырья, то быстрее всех остальных минералов разлагаются гранат, пироксены и кальцит, которые также характеризуются более отрицательными величинами  $\Delta G$ . Фосфорно-кислотное разложение боросиликатного сырья также показало более отрицательные величины  $\Delta G$  при высоких температурах - 368°C по сравнению с другими разложениями. Соответственно, сделано заключение, что азотная кислота ( $HNO_3$ ) по сравнению с другими исследуемыми кислотами является предпочтительней, так как разлагает даже такие трудноразлагаемые минералы, как данбурит, пироксены и монтмориллонит.



**Рисунок 2.11.** – Сравнительный термодинамический анализ разложения минералов боросиликатного сырья при 368 К

Однако необходимо отметить, что при разложении боросиликатного сырья в зависимости от поставленных конечных целей, например для получения ацетатных солей или сернокислых солей, перспективными представляются другие кислоты для разложения, например, уксусная или серная.

Подводя итог данного параграфа, в котором проведён сравнительный термодинамический анализ разложения рассматриваемого вида сырья при его разложении отдельными кислотами и был получен значительный объём данных, позволивших сделать вывод, что все из кислот, которые применялись в опытах по разложению ( $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $CH_3COOH$ ) можно использовать при разложении минералов боросиликатного сырья, но при этом лучшими характеристиками для разложения обладает  $HNO_3$ , которая в стандартных условиях разложения более перспективна, а в условиях с более высокими температурами разложения перспективнее использовать ортофосфорную кислоту ( $H_3PO_4$ ) [2-А].

## 2.8. Заключение по второй главе диссертации

В главе второй диссертации приведены характеристики боросиликатных материалов месторождения Ак – Архар.

Химсоставы исходного боросиликатного сырья (в котором  $B_2O_3$  составляет 10.4%) и его концентрате (содержание  $B_2O_3$  составляет 17.4%) приведены на рисунках-диаграммах 2.1 и 2.2.

Определён минералогический состав боросиликатного сырья – это минералы данбурит (его содержание в сырье составляет ~20%), датолит (с содержанием ~10%), гранат (29%), кварц (17%), пироксены (10%), кальцит-7%.

Во второй главе изучены ДТА и РФА боросиликатных руд. Термодинамика исходной руды отличается от термодинамики борного концентрата. Борсодержащий концентрат имеет пять эндоэффектов, которые свидетельствуют, что при нагревании идёт превращение минералов боросиликатного сырья и их взаимодействие с другими минералами.

РФА борсодержащей руды показал наличие минералов, которые имеются в составе этого вида сырья. Это в основном данбурит и датолит.

Во второй главе описаны методы анализа бора, калия, алюминия, хлора и щелочных металлов. Приведены результаты изучения термодинамических параметров химреакций при разложении руды ортофосфорной кислотой.

Разложение сырья ортофосфорной кислотой изучали при температуре 298-363 К, и рассчитанные изменения энергии Гиббса в указанном температурном интервале показали, что разложение руды протекает с достаточной скоростью. Значительное повышение температуры замедляет скорость реакций.

В данной главе дана оценка разложения боросиликатного сырья отдельными кислотами - фосфорной ( $H_3PO_4$ ) кислотой, серной ( $H_2SO_4$ ), азотной ( $HNO_3$ ), соляной ( $HCl$ ) и уксусной ( $CH_3COOH$ ). Сравнительный термодинамический анализ разложения борсодержащего сырья указанными кислотами показывает вероятность протекания всех реакций. Наиболее перспективной кислотой для разложения в стандартных условиях представляется  $HNO_3$ , а в условиях с более высокими температурами разложения перспективнее использовать ортофосфорную кислоту ( $H_3PO_4$ ).

### **ГЛАВА 3. ВЫДЕЛЕНИЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ И РАЗЛОЖЕНИЕ БОРОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ**

#### **3.1. Выделение борной кислоты из рассола озера Сасык-Куль Таджикистана одноатомными алифатическими спиртами [8-А]**

Наиболее перспективным способом производства борной кислоты может быть экстракционный метод, когда извлечение борной кислоты осуществляют из твёрдого боросиликатного сырья, а также из природных и промышленных рассолов, из сточных вод с использованием в качестве активаторов-реагентов различные органические растворители.

Сущность данного метода – жидкостного экстракционного метода заключается в распределении реагирующих соединений по двум фазам, которые не смешиваются друг с другом: это водная фаза (ВФ) и органическая фаза (ОФ). При использовании экстракционного метода целевые соединения избирательно переходят из ВФ в ОФ, если происходит обратный процесс – реэкстракция, то переход также осуществляется наоборот – из ОФ в ВФ. При повторении несколько раз данных процедур происходит концентрирование растворов с целевыми соединениями и очистка этих соединений от примесных соединений. После процесса экстракции, соответственно, водная (ВФ) и органическая (ОФ) фазы называются рафинатом и экстрактом, Водный раствор, получаемый в процессе реэкстракции называют реэкстрактом. Реэкстрагентами в основном являются водные растворы минеральных кислот, оснований и солей.

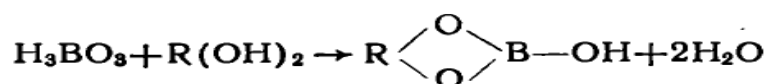
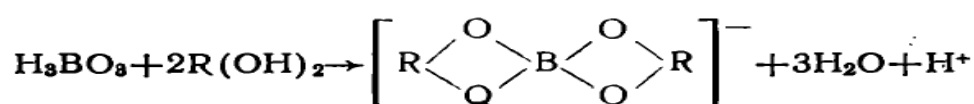
Перспективные экстрагенты предварительно выбираются с учётом общепринятых количественных характеристик, а также исходя из коэффициента распределения ( $K_p$ ). Параметр  $K_p$  представляет собой отношение в экстракте аналитической равновесной концентрации распределяемого компонента ( $Y$ ) к его равновесной концентрации в рафинате ( $X$ ). Соответственно, для выбора оптимального экстрагента используют формулу:

$$K_p = \frac{x}{y},$$

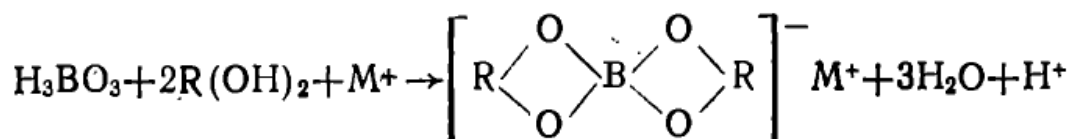
кроме того, экстрагенты выбираются в зависимости от температуры исходных растворов и от их концентраций. Коэффициента распределения ( $K_p$ ) принято считать одной из основных экспериментальных характеристик процесса: чем выше значение  $K_p$ , тем определённый экстрагент может лучше извлекать конечные целевые продукты. В практической деятельности должно соблюдаться следующее условие:  $K_p \geq 0.3 - 0.5$  (в основном от 1 до 10000), а при несоблюдении этого условия может происходить такое значительное увеличение объёмов органической фазы, что использовать данный метод экстракции становится невыгодным с экономической точки зрения.

Окончательные рекомендации по промышленному использованию того или иного экстрагента делают на основе технологических соображений и экономических расчётов [8-А].

В настоящее время опубликовано достаточно большое число рабочих патентов по извлечению бора из различных растворов разными растворителями методом жидкостной экстракции. Можно отметить запатентованные в США ароматические диолы - 2-хлор-4(1,1,3,3-тетраметил бутил)6-метилфенол ( $K_p=80.0$ ), 2,3-нафтилиндиол ( $K_p=100.0$ ) и др., предназначенные для извлечения бора из щелочных растворов солей калия и натрия (пат. США № 3111383), и диолы, используемые в сочетании с алкильными солями аммония (пат. США № 3812238). Большой объём исследований в части взаимодействия соединений бора с диолами в водных растворах выполнен Е. М. Шварц с сотрудниками [109]. Указывается, что экстрагируемой формой бора являются комплексы, образующиеся по одной из следующих схем:



В случае первой реакции при соблюдении электронейтральности с комплексом бора соэкстрагируются соединения:



В качестве экстрагентов бора Е. М. Шварц предложил подкласс 1,3-диолов, которые экстрагируют бор в широком интервале рН от кислых до слабощелочных растворов. Для различных диолов интервалы оптимальных рН различны.

Несмотря на большое число работ по экстракции бора алифатическими 1,3-диолами, вопросы реэкстракции проработаны недостаточно. Кроме того, существенным препятствием для практического использования указанных диолов в качестве экстрагентов бора является недоступность этих реагентов.

Авторы работы [110] предлагали большую группу органических растворителей в качестве экстрагентов бора и изучали некоторые экстракционные системы. Коэффициенты распределения бора, как правило, не превышают 0.5, однако возрастают в присутствии высаливателей. Наибольшие значения при этом получены для одноатомных алифатических спиртов (бутилового, амилового:  $K_p = 5 - 6$ ). Для одноатомных спиртов по сравнению с диолами значения коэффициентов распределения ниже, также ниже и их избирательность, но одноатомные спирты являются более доступными при промышленных производствах, достаточно дешёвы и извлекают бор даже из кислых растворов. Таким образом, в литературе отмечается высокая экстрагирующая способность одноатомных алифатических спиртов по отношению к борной кислоте.

Однако значительная растворимость низших спиртов в воде и ограниченность их производства затрудняют возможность использования последних для экстракции бора из природных солевых рассолов в промышленных масштабах.

Более перспективным представляется использование для этих целей спиртов более высоких фракций и их смесей.

Одним из источников борной кислоты в нашей стране является рапа озера Сасык-Куль, в которой концентрация борной кислоты составляет 250-260 мг/л.

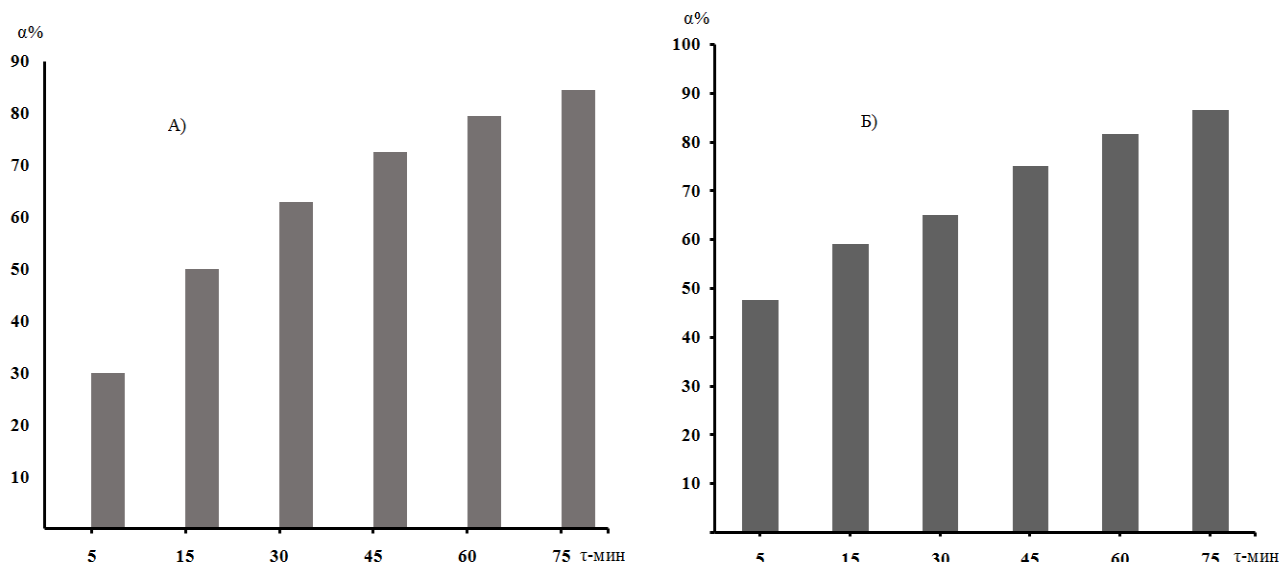
В данном разделе представлены результаты лабораторных исследований и стендовых испытаний процессов экстракций борной кислоты из водно-солевых растворов с использованием алифатических спиртов-гексанола и октанола.

Рассол озера Сасык-Куль содержит значительные количества карбоната натрия, поэтому имеет щелочную среду. Перед экстракцией воду подкисляли до pH 1-2. В кислых средах степень диссоциации борной кислоты уменьшается и, соответственно, увеличивается количество недиссоциированных молекул, и это обеспечивает уменьшение осложнений перехода борной кислоты к органическому реагенту. Соотношение спирт/толуол в составе экстрагента составляло 1:1. Экстракцию проводили в стеклянной колбе, помещённой в магнитную мешалку, в течение определённого времени. Затем эмульсию сливали в делительную воронку и оставляли до полного разделения органической и водной фаз. После разделения водной и органической фаз, содержание борной кислоты определяли в обеих частях экстракта. Для определения содержания борной кислоты в составе органической фазы сначала проводили реэкстракцию борной кислоты с помощью гидроксида натрия. При обработке органической фазы раствором гидроксида натрия переходит в щелочной раствор в виде метабората натрия.

Был изучен процесс перехода борной кислоты из водной фазы в органическую в зависимости от продолжительности процесса экстракции (рисунок 3.1).

Из диаграммы рисунка 3.1 видно, что при увеличении продолжительности процесса экстракции переход борной кислоты из водной в органическую фазу постепенно возрастает. Максимальное извлечение борной кислоты из водной фазы происходит при продолжительности процесса экстракции 75 мин, составляя более 85%.

Таким образом, наиболее эффективными условиями экстракции борной кислоты из рассола озера Сасык-Куль одноатомными спиртами (гексанол и октанол) являются следующие: соотношение экстрагент/рассол равно 1:1, pH среды 1...2, экстракция в течение 75 минут [8-А].



**Рисунок 3.1.** – Влияние времени экстрагирования на выход  $H_3BO_3$  в зависимости от различных экстрагентов: А) гексанола, Б) окатнола

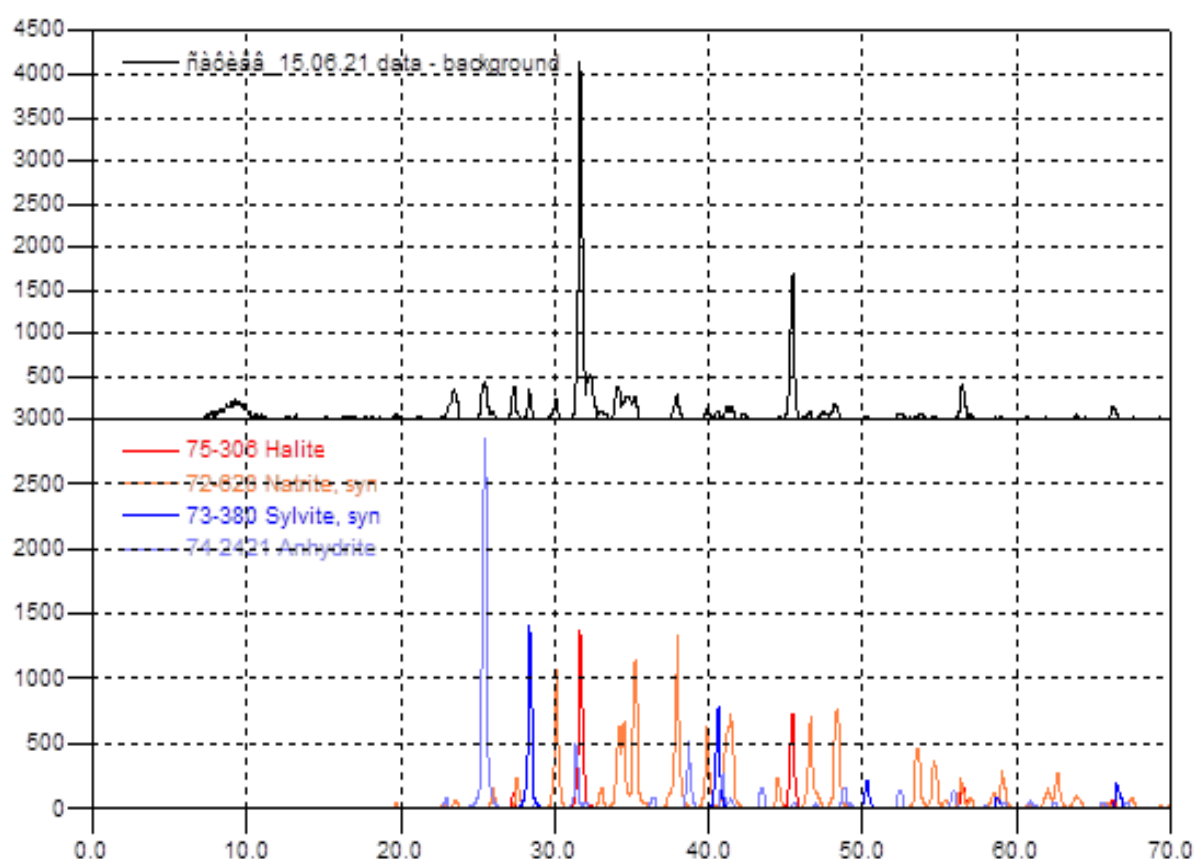
### 3.2. Выделение борной кислоты из рассола озера Сасык-Куль Таджикистана изобутиловым спиртом и трибутилфосфатом [З-А]

В настоящее время имеется достаточное количество потенциальных источников боросиликатного сырья и материалов, однако эти источники не разрабатываются, т.к. для этого вида сырья не имеется технологических научных разработок и экономических обоснований его переработки. Среди этих видов боросиликатного сырья необходимо отдельно выделить природные рассолы, которые содержат сотни миллионов боросодержащих продуктов. Одним из таких источников в нашей стране являются воды озера Сасык-Куль, в которых концентрация борной кислоты составляет 250-260 мг/л.

В [З-А] приводятся разработанные технологические схемы по разложению боросиликатных материалов из некоторых боросодержащих месторождений Таджикистана. Проведены исследования кислотных, щелочных и хлорных разложений этих материалов.

В продолжение этих исследований в данном подразделе в виде тезисов приводятся результаты экстракционного способа переработки боросодержащих рассолов озера Сасык-Куль двумя органическими реагентами - изобутиловым спиртом и трибутилфосфатом с получением  $H_3BO_3$ .

Методом РФА установлены также другие компоненты состава исследуемой воды. Для этого сначала воду испаряли, и твёрдый остаток подвергали РФА, результаты рентгенофазового анализа сухого остатка обобщаются в виде термограмм на рисунке 3.2.



**Рисунок 3.2** - РФА сухого остатка воды озера Сасык-Куль

По мнению авторов [111], применение экстракционного способа для выделения из боросодержащих растворов различных соединений бора является эффективным, который нашёл широкое применение в практике. Способ экстракции учитывает солевые составы боросодержащих растворов, их кислотности, выбор более оптимальных селективных органических реагентов, обладающих минимальными

растворимостями в водных средах, которые могут быстро и легко регенерироваться, быть химически стойкими и доступными для промышленных производств.

Экстракция борной кислоты различными экстрагентами, применительно к решению разнообразных задач, освещается в работах [111, 112].

Анализ показал, что вода содержит значительные количества хлоридов калия и натрия, а также карбоната натрия.

Целью нашего исследования является нахождение наиболее подходящих условий, обеспечивающих извлечение борной кислоты из водной фазы.

В качестве экстрагирующих агентов были использованы изобутиловый спирт и трибутилфосфат (ТБФ). Воды озера Сасык-Куль содержат значительное количество карбоната натрия, поэтому имеют щелочную среду. Перед экстракцией воду подкисляли до pH 2-3. В кислых средах степень диссоциации борной кислоты уменьшается и, соответственно, увеличивается количество недиссоциированных молекул, и это обеспечивает уменьшение осложнений перехода борной кислоты к органическому реагенту. Экстракцию проводили в стеклянной колбе, помещённой в магнитную мешалку, в течение определённого времени. Затем эмульсию сливали в делительную воронку и оставляли до полного разделения органической и водной фаз. Потом водную часть отделяли от органической, и определяли содержание борной кислоты в обеих частях экстракта. Для определения борной кислоты в составе органической фазы сначала проводили реэкстракцию борной кислоты с помощью гидроксида натрия. При обработке органической фазы раствором гидроксида натрия  $\text{H}_3\text{BO}_3$  переходит в щелочной раствор в виде метабората натрия [3-А].

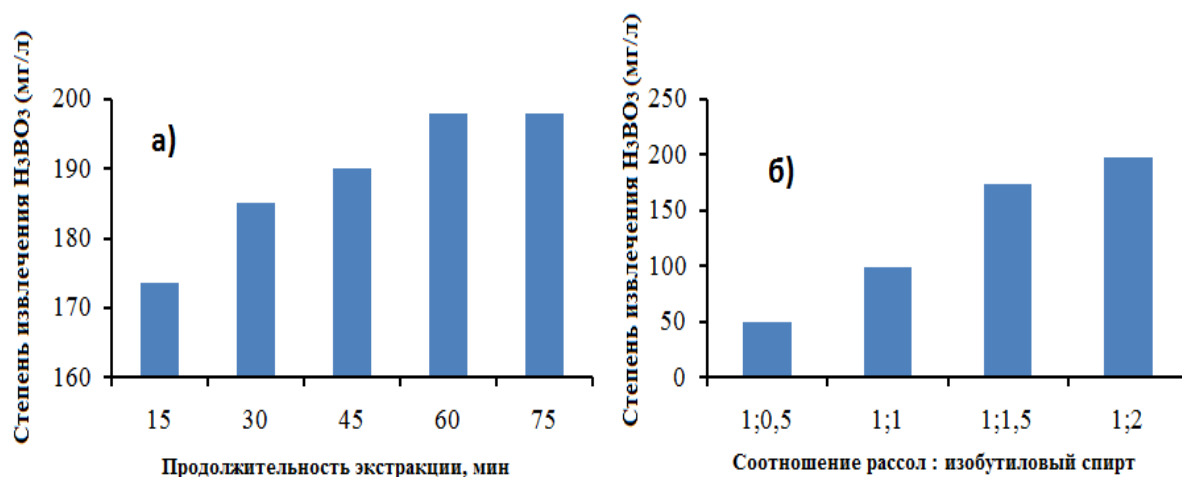
Был изучен процесс перехода борной кислоты из водной фазы в органическую в зависимости от продолжительности процесса экстракции и объёмных соотношений – вода/органический реагент, результаты которого для изобутилового спирта приведены на рисунке 3.3. Содержание борной кислоты в исследуемом растворе составляет 240 мг/л.

На рисунке 3.3а приведены результаты исследования зависимости перехода борной кислоты в органическую фазу от продолжительности процесса экстракции

изобутиловым спиртом при температуре 40-50°C и соотношения рассол/изобутиловый спирт (рисунок 3.3б).

Также был получен значительный объём данных, который систематизирован в виде рисунка 3.3а, на котором наглядно можно увидеть, что при продолжительности экстракции до 60 мин переход борной кислоты в органическую фазу достигает максимальных значений и составляет 210 мг/л.

Результаты исследования зависимости перехода борной кислоты в органическую фазу от объёмных соотношений рассол/органический реагент приведены на рисунке 3.3б. В опытах выявлены оптимальные объёмные соотношения исходных рассолов к органическим реагентам (1:2), при которых достигаются максимальные извлечения борной кислоты – свыше 210 мг/л.

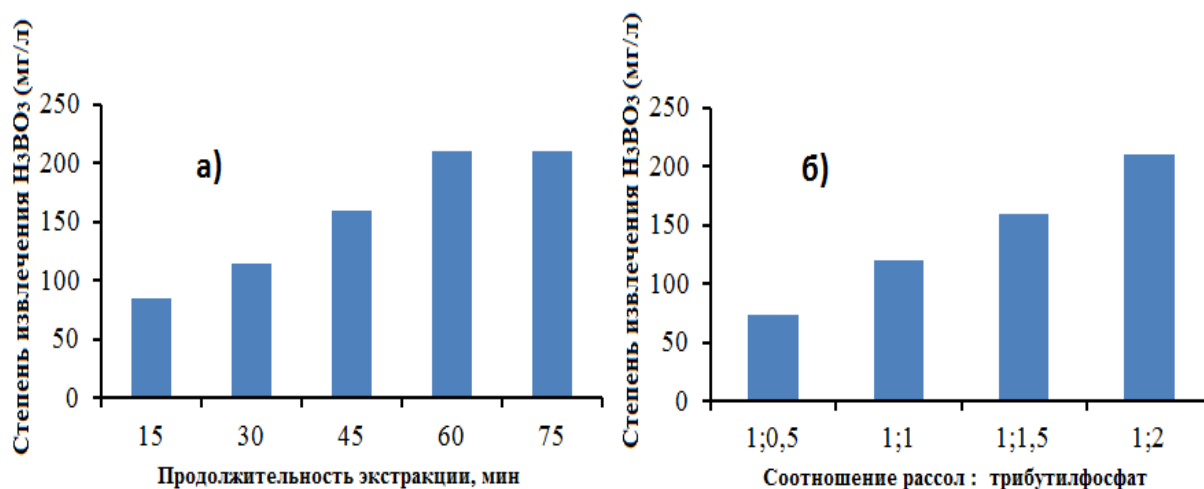


**Рисунок 3.3.** – Влияние времени экстракции (а) и соотношения рассола к изобутиловому спирту (б) на извлечение борной кислоты из боросодержащих рассолов

Кроме изобутилового спирта были проведены исследования извлечения  $H_3BO_3$  экстракцией органическим реагентом трибутилфосфатом (ТБФ) (рисунок 3.4).

На основании рисунка 3.4 сделан вывод, что максимальных извлечений  $H_3BO_3$  из боросодержащих рассолов можно достичь при условиях: время экстракции 60 минут (рисунок 3.4а) и объёмных соотношениях рассол/ТБФ, равных 1:2

(рисунок 3.4б), соблюдение указанных условий позволяет извлечь из рассолов борную кислоту в максимальных количествах (198 мг/л) [3-А].



**Рисунок 3.4.** – Извлечение  $H_3BO_3$  из боросодержащих рассолов экстракционным способом с реагентом трибутилфосфатом в зависимости от: а) продолжительности экстракции; б) соотношения рассол/трибутилфосфат

### 3.3. Экстракция борной кислоты этанолом [21-А]

Для получения борного спирта представляет интерес процесс экстракции боросодержащего сырья этанолом.

Как известно, борные продукты применяются в медицине в качестве антисептика, как противозудное средство, и в качестве ушных капель. Борная кислота в медицине также используется как эффективное противомикробное средство.

В данном подразделе изучено получение борной кислоты медицинского назначения из боросиликатного сырья при его переработке этиловым спиртом.

Из литературы известно много способов получения борной кислоты, а также способов извлечения  $H_3BO_3$  из боросодержащих растворов.

Борную кислоту из различных растворов выделяют ионитами или выделяют в виде труднорастворимых соединений. Недостатками способа являются:

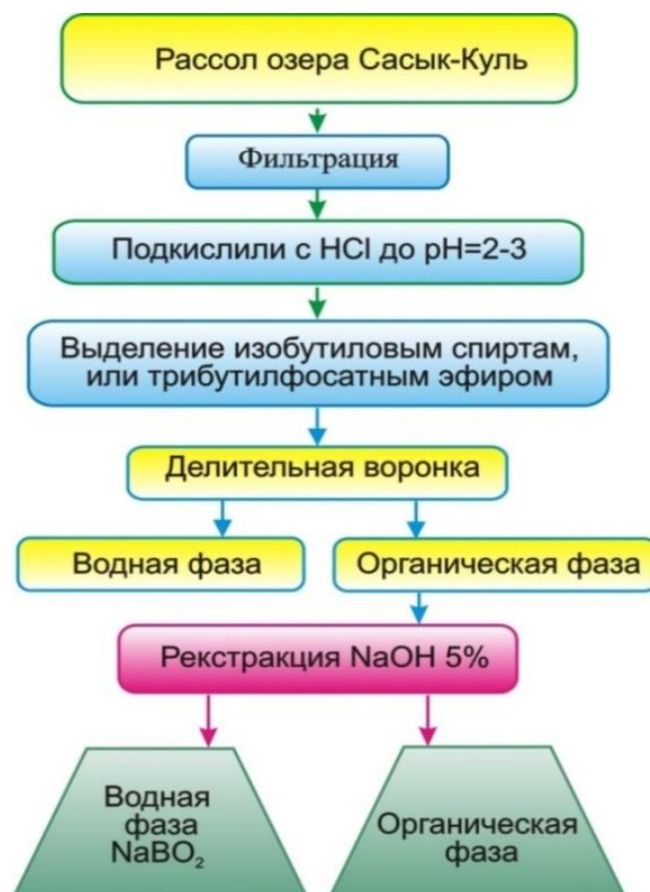
- многостадийность;
- необходимость использования ионитов и труднорастворимых солей;
- длительность процесса;

- конечные продукты содержат примеси.

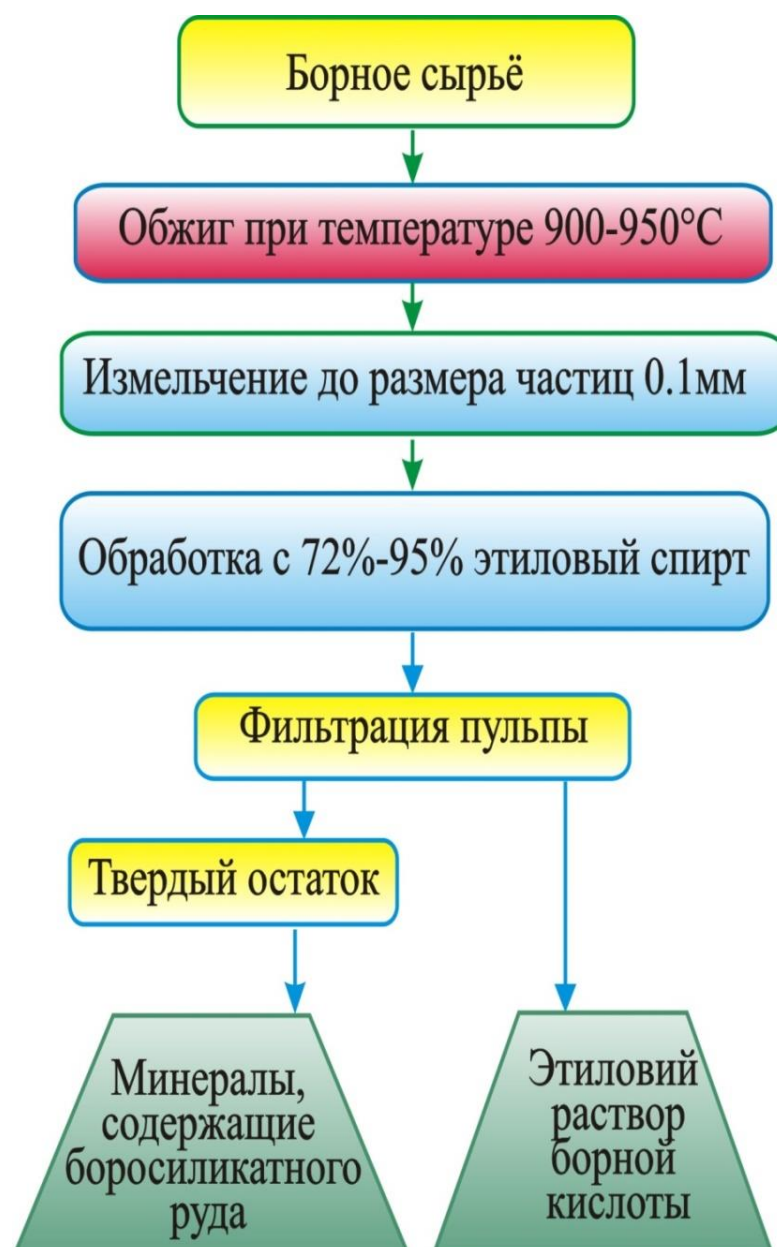
С целью устранения этих недостатков борную кислоту медицинского назначения получают из боросиликатных материалов месторождения Ак – Архар при обработке сырья этиловым спиртом (70-95%). При необходимости можно получить чистый  $B_2O_3$ .

В типичном опыте берут навеску 100 г исходного предварительно термически обработанного борного сырья (рисунок-диаграмма 2.1), добавляют 72% этиловый спирт в количестве 2.5 л и при температуре 298.15 К в течение 2-х часов проводят экстракцию. После фильтрования получают 2.12% раствор борной кислоты, выход продукта составляет 80% от стехиометрического расчёта.

Нами представлена общая технологическая схема переработки боросодержащих рассолов с помощью изобутилового спирта или трибутилфосфатным эфиром (рисунок 3.5) и с помощью этилового спирта (рисунок 3.6) [21-А].



**Рисунок 3.5.** – Общая технологическая схема по переработке боросодержащих рассолов озера Сасык-Куль



**Рисунок 3.6.** – Общая технологическая схема по разложению боросодержащих руд с получением борного спирта

### **3.4. Фосфорнокислотное разложение боросиликатного сырья**

#### ***3.4.1. Переработка боросиликатного сырья фосфорной кислотой***

Данный раздел посвящён исследованию кислотной переработки исходного боросиликатного сырья месторождения Ак-Архар с применением фосфорной кислоты. Проведено определение оптимальных условий фосфорнокислотного разложения, а также изучены его кинетические закономерности.

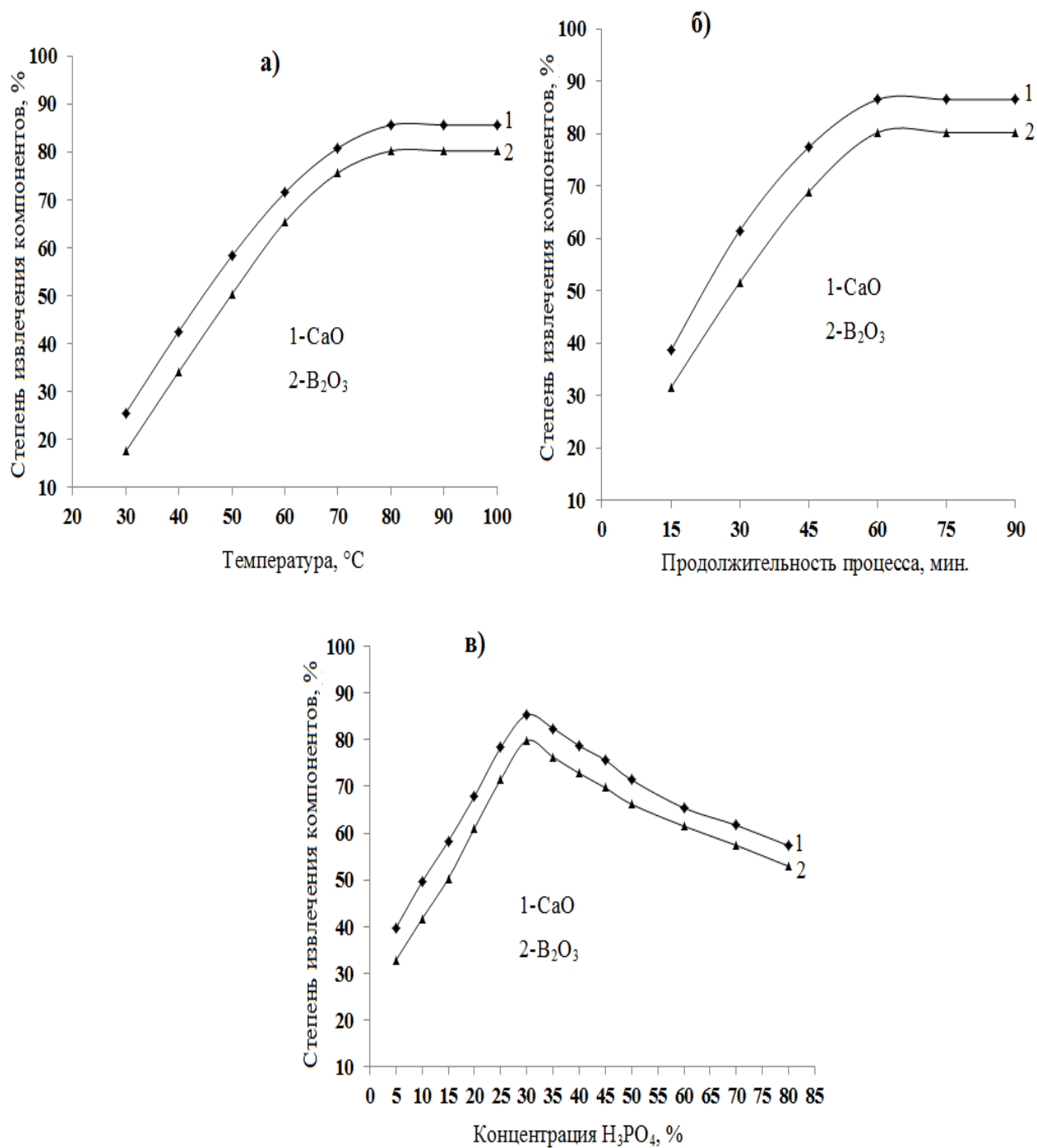
Для исследований и проведения разложения было выбрано исходное боросиликатное сырьё, которое предварительно подвергали обжигу (термической обработке), а затем разлагали с помощью ортофосфорной кислоты с целью получения комплексного боро-суперфосфатного удобрения. Состав исходного сырья приведён во второй главе (рисунок-диаграмма 2.1).

Полученные экспериментальные данные по влиянию различных факторов на процесс кислотного разложения обобщены в виде схемы на 3.7. Для боросиликатного сырья изучены несколько зависимостей параметров с целью увеличения извлечений оксидов  $CaO$  и  $B_2O_3$ : (а) зависимость извлечения от температуры, (б) зависимость извлечения от продолжительности процесса фосфорного разложения, (в) от концентрации фосфорной кислоты.

*Влияние температуры.* Анализ зависимостей в виде кривых линий на рисунке 3.7а позволил сделать заключение о положительной динамике извлечения оксидов при увеличении температуры в пределах 20...100°C, сырьё начинает вскрываться при достаточно низких температурах, составляющих всего 20-25°C. Обработку боросиликатного сырья в данной серии опытов осуществляли в течение 60 минут ортофосфорной кислотой 27-30-процентной. Как показано на рисунке 3.7а, при повышении температуры разложения до 90 °C достигается максимальное извлечение оксидов кальция и бора. В частности, степень извлечения оксида кальция  $CaO$  85.4%, оксида бора  $B_2O_3$  – 80.1%.

На рисунке 3.7б представлены зависимости степени извлечения оксидов  $CaO$  и  $B_2O_3$  от времени фосфорнокислотного разложения боросиликатного сырья. Данный параметр в экспериментах варьировался в широких пределах 10...60 минут. Соответственно, можно увидеть из кривых линий рисунка 3.7б, что при  $T=80^\circ C$  и концентрации  $H_3PO_4$  27 – 30 – процентной, извлечение оксидов  $CaO$  и  $B_2O_3$  начинает происходить уже при 15-минутной обработке сырья, составляя: по оксиду  $CaO$  39.8%, по оксиду  $B_2O_3$  – 30.4%. Максимальная эффективность процесса достигается при продолжительности разложения 60 минут, при ко-

торой извлечение оксидов составляет: для  $\text{CaO}$  – 85.5%, для  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 80.1%. Однако увеличение продолжительности обработки фосфорной кислотой свыше 60 минут не показало перспективности, так как полученные результаты не показали увеличения извлечения содержаний борных соединений из рассматриваемого вида сырья.



**Рисунок 3.7.** – Влияние параметров разложения: (а) температуры, (б) продолжительности, (в) концентрации  $H_3PO_4$  на извлечение оксидов  $CaO$  и  $B_2O_3$  из боросиликатных материалов

Влияние концентрации ортофосфорной кислоты на степень извлечения оксидов на (рисунке 3.7в). В данной серии экспериментов изучалось, как изменение концентрации кислоты влияет на эффективность разложения боросиликатного сырья и извлечение целевых компонентов.

Анализ зависимостей в виде кривых линий на рисунке 3.7в позволил сделать заключение о положительной динамике извлечения оксидов при концентрации фосфорной кислоты в диапазоне концентрации 5...30%, в целом в опытах исследовался диапазон концентраций  $H_3PO_4$  в пределах 5...80%. Максимальные извлечения оксидов были получены при использовании 30-процентной фосфорной кислоты: по оксиду  $CaO$  – 85.6%, по оксиду  $B_2O_3$  – 80.1%. При увеличении концентрации  $H_3PO_4 > 30\%$  для фосфорнокислотной переработки боросиликатного сырья не было показано перспективности, так как полученные результаты не показали увеличения извлечения содержаний борных соединений из рассматриваемого вида сырья.

Таким образом, в опытах по фосфорнокислотной переработке боросодержащих материалов экспериментально определены параметры, при которых извлечение оксидов  $CaO$  и  $B_2O_3$  достигается максимальным: предварительный термообжиг при  $T=950...980^{\circ}C$ , продолжительность термообжига 60 мин, фосфорнокислотная переработка при  $T=95^{\circ}C$  продолжительностью 60 мин, концентрация фосфорной кислоты 27-30-процентная.

#### ***3.4.2. Разложение концентрата боросиликатного сырья фосфорной кислотой [15-А]***

Данная работа направлена на исследование разложения боросиликатного сырья и материалов с помощью  $H_3PO_4$  с извлечением из них оксидов, также пред-

ставляло научный интерес изучить извлечение оксидов  $CaO$  и  $B_2O_3$  при разложении боросиликатного концентрата, концентрат перерабатывали фосфорной кислотой, предварительно подвергая его термическому обжигу. Согласно теоретическим данным, в составе концентрата боросиликатного сырья могут содержаться значительные количества оксидов – по  $CaO$  – 23.6%, по  $B_2O_3$  – 17.1%. Исходя из этого, для боросиликатного концентрата эффективной будет являться его переработка с использованием ортофосфорной кислоты, где конечными продуктами будут являться кроме оксидов кальция и бора также ряд других ценных соединений, например, комплексные бор-фосфорные удобрения. Химический состав концентрата боросиликатного сырья приводится во второй главе (таблица 2.2).

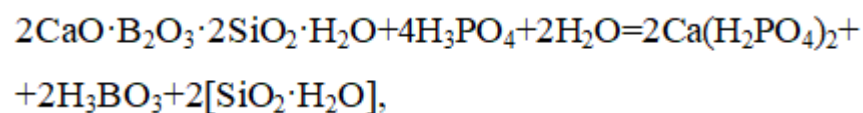
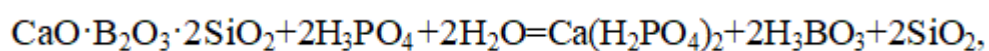
Для ускорения процесса кислотного разложения и максимального извлечения оксидов  $CaO$  и  $B_2O_3$  из концентрата боросиликатного сырья сам концентрат предварительно подвергали термическому обжигу в течение 60 минут при 900-1000°C.

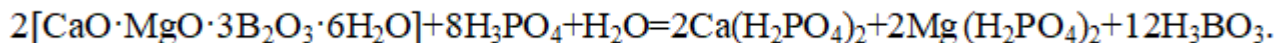
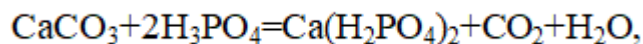
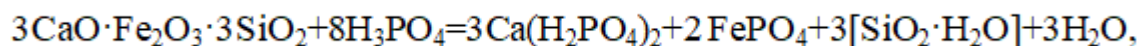
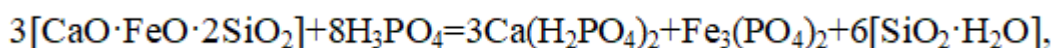
Предварительно для боросиликатного сырья был определён его минералогический состав, определение минералов проводилось с использованием РФА-метода. Так, РФА показал наличие в боросиликатном сырье следующих минералов:

основных:  $CaO \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2$  – данбурит,  $2CaO \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$  – да-  
толит,  $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$  – гранат,  $CaO \cdot FeO \cdot 2SiO_2$  – пироксены,  $CaCO_3$  –  
кальцит, сопутствующим минералом является гидроборацит -  
 $CaO \cdot MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 6H_2O$  (или  $CaMgB_6O_{11} \cdot 6H_2O$ ).

В составе пустой породы представлены минералы: гипс –  $CaSO_4 \cdot nH_2O$ , кварц -  $SiO_2$ , несколько разновидностей гидрослюд, монтмориillonит -  $(Na,Ca)_{0,33}(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$ .

Минералы боросиликатного сырья взаимодействуют с  $H_3PO_4$  по следующим химреакциям:





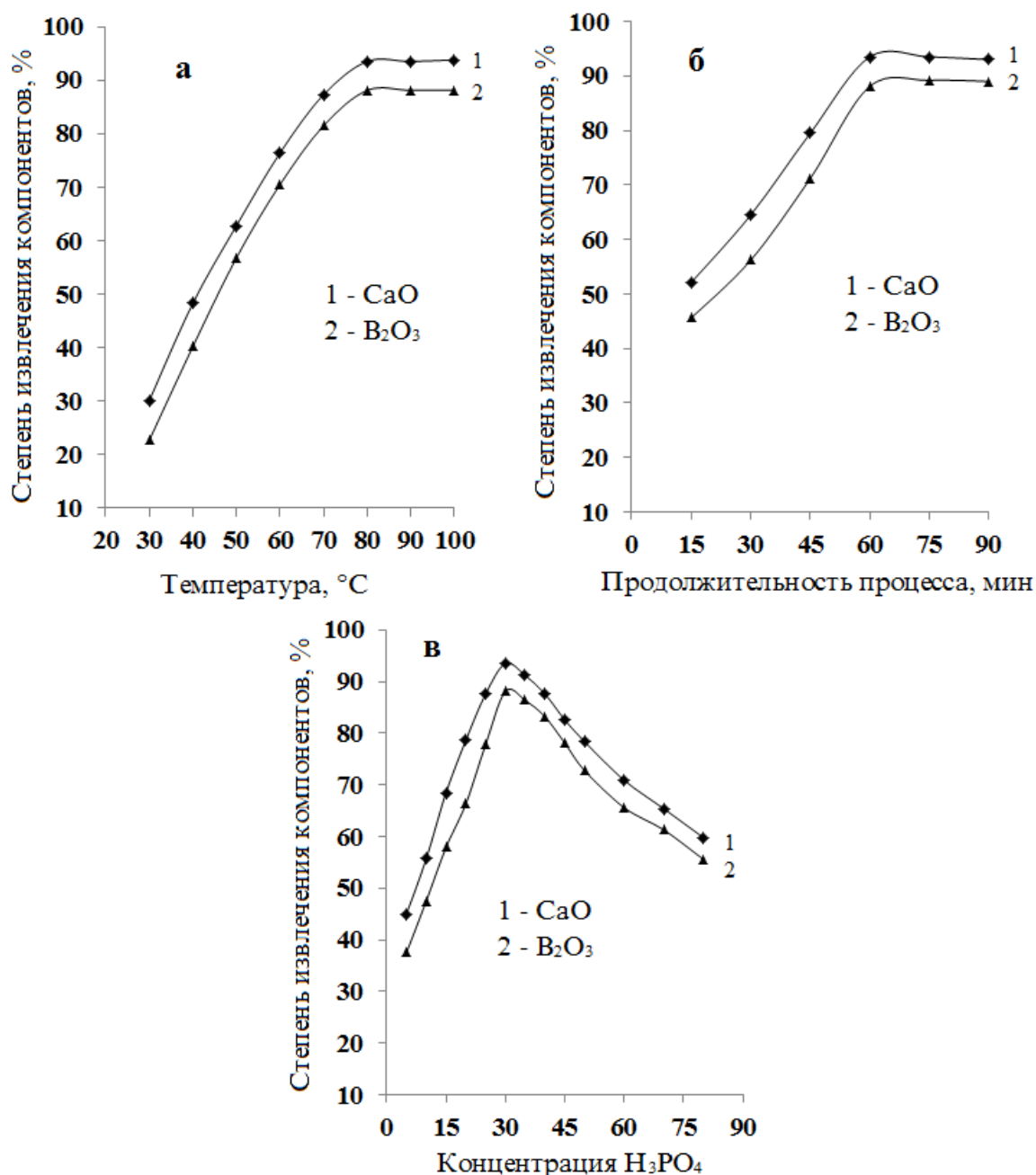
Для рассмотренных химреакций, которые происходят при взаимодействии боросодержащих материалов с фосфорной кислотой был проведён термодинамический анализ в широком температурном диапазоне, анализ показал, что для всех реакций отмечаются отрицательные значения энергии Гиббса, то есть все указанные реакции могут протекать при стандартных условиях.

Был получен значительный объём данных по разложению исходного боросиликатного концентрата после его предварительного обжига (термообработки), который систематизирован в виде рисунка 3.8. Разложение проводили с использованием фосфорной кислоты. Для концентрата боросиликатного сырья изучены несколько зависимостей параметров с целью увеличения извлечений оксидов  $\text{CaO}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ : (рисунок 3.8а) зависимость извлечения от температуры, (рисунок 3.8б) зависимость извлечения от продолжительности процесса фосфорного разложения, (рисунок 3.8в) от концентрации фосфорной кислоты.

*Влияние температуры.* Анализ зависимостей в виде кривых линий на рисунке 3.8а позволил сделать заключение о положительной динамике извлечения оксидов при увеличении температуры в пределах 20...100°C, концентрат начинает вскрываться при достаточно низких температурах, составляющих всего 20...25°C. Концентрат в экспериментах подвергался обработке ортофосфорной кислотой с концентрацией 27-30% в течение 60 минут. На основе кривых линий на рисунке 3.8а сделан вывод, что при достижении температуры разложения 100 °C максимальные уровни извлечения оксидов  $\text{CaO}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ , составляют, в частности, 93.4% для оксида  $\text{CaO}$  — 93.4%, для оксида  $\text{B}_2\text{O}_3$  — 88.1%.

*Воздействие времени разложения.* На рисунке 3.8б представлены зависимости извлечения оксидов  $\text{CaO}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  при разложении боросиликатного концентрата

от продолжительности реакции с фосфорной кислотой. Этот параметр варьировался в пределах от 10 ... 60 минут. Соответственно, на кривых рисунка 3.8б видно, что при температуре 80°C и концентрации  $H_3PO_4$  27 – 30 – извлечение оксидов  $CaO$  и  $B_2O_3$  начинается уже при 15-минутной обработке, составляя: 51.8% для оксида  $CaO$  51.8%, для оксида  $B_2O_3$  – 35.4%.



**Рисунок 3.8.** –Влияние параметров разложения: (а) температуры, (б) продолжительности, (в) концентрации  $H_3PO_4$  на извлечение оксидов  $CaO$  и  $B_2O_3$  из концентрата боросиликатного сырья

Для максимального разложения концентрата перспективной является 60-минутная фосфорнокислотная переработка, при которой извлечение оксидов достигает: по  $B_2O_3$  – 88.1%, по  $CaO$  – 93.2%. Однако увеличение продолжительности обработки фосфорной кислотой свыше 60 минут не показало перспективности, так как полученные результаты не показали увеличения извлечения содержаний борных соединений из рассматриваемого вида сырья.

*Воздействие концентрации ортофосфорной кислоты.* В данной серии экспериментов исследовалось влияние концентрации фосфорной кислоты на извлечение оксидов  $CaO$  и  $B_2O_3$  (рисунок 3.8в). Анализ зависимостей в виде кривых линий на рисунке 3.8в позволил сделать заключение о положительной динамике извлечения оксидов при концентрации фосфорной кислоты в диапазоне концентрации 5...30%, в целом в опытах исследовался диапазон концентраций  $H_3PO_4$  в пределах 5...80%. Максимальные извлечения оксидов были получены при использовании 28-30-процентной фосфорной кислоты: по оксиду  $CaO$  – 92.8%, по оксиду  $B_2O_3$  – 88.9%. При увеличении концентрации  $H_3PO_4 > 30\%$  для фосфорнокислотной переработки концентрата сырья не было показано перспективности, так как полученные результаты не показали увеличения извлечения содержаний борных соединений из рассматриваемого вида сырья.

Таким образом, в опытах по фосфорнокислотной переработке боросодержащих концентратов экспериментально определены параметры, при которых извлечение оксидов  $CaO$  и  $B_2O_3$  достигается максимальным: предварительный термообжиг при  $T=950...980^\circ C$ , продолжительность термообжига 60 мин, фосфорнокислотная переработка при  $T=80^\circ C$  продолжительностью 60 мин, концентрация фосфорной кислоты 24...27-процентная [90, 91].

### ***3.4.3. Кинетические параметры фосфорнокислотного разложения обожжённого боросиликатного концентрата [1-А]***

Механизмы протекания химреакций при создании моделей технологических процессов для различных видов разложений исходных материалов и сырья

имеют важное значение. Поэтому данный подраздел посвящён изучению механизмов протекания химреакций, в качестве образца для исследований выбрали предварительно подвергнутый термической обработке боросиликатный концентрат, который разлагали фосфорнокислотным методом, с изучением также кинетики этого процесса.

Для исследования кинетических параметров фосфорнокислотного разложения концентрата обожжённого боросиликатного сырья варьировали температуру процесса в диапазоне 30-90°C и время разложения в интервале 15-60 минут.

Рисунок 3.9а характеризует возможность фосфорнокислотного разложения предварительно подвергнутого термической обработке борного концентрата и извлечения оксида бора в продуктивный раствор в зависимости от температуры разложения с кинетической точки зрения. Как можно увидеть по расположению полученных кривых линий зависимости извлечения  $B_2O_3$  от температуры, наиболее оптимальной для извлечения оксида бора температурой показана  $T=98^\circ C$  в течение 60-минутной фосфорнокислотной обработки, при этих параметрах достигается максимум извлечения оксида бора из предварительно подвергнутого термической обработке борного концентрата, составивший 88.9 процентов.

Кинетика фосфорнокислотного разложения предварительно подвергнутого термической обработке борного концентрата с извлечением из него борных продуктов, в частности, оксида бора  $B_2O_3$  была изучена, начиная с предварительного расчёта (К) - константы скорости разложения, где использовали следующее уравнение (I-го порядка):

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

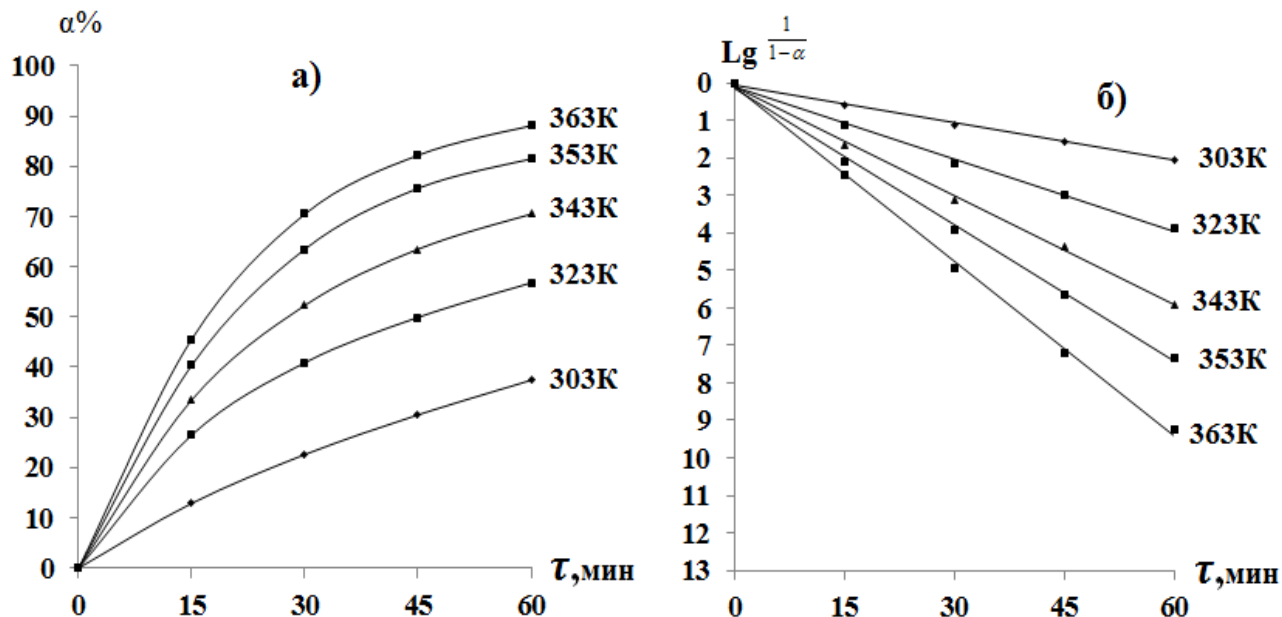
где:  $\alpha$  – степень извлечения  $B_2O_3$ ;

$\tau$  – время, мин;

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

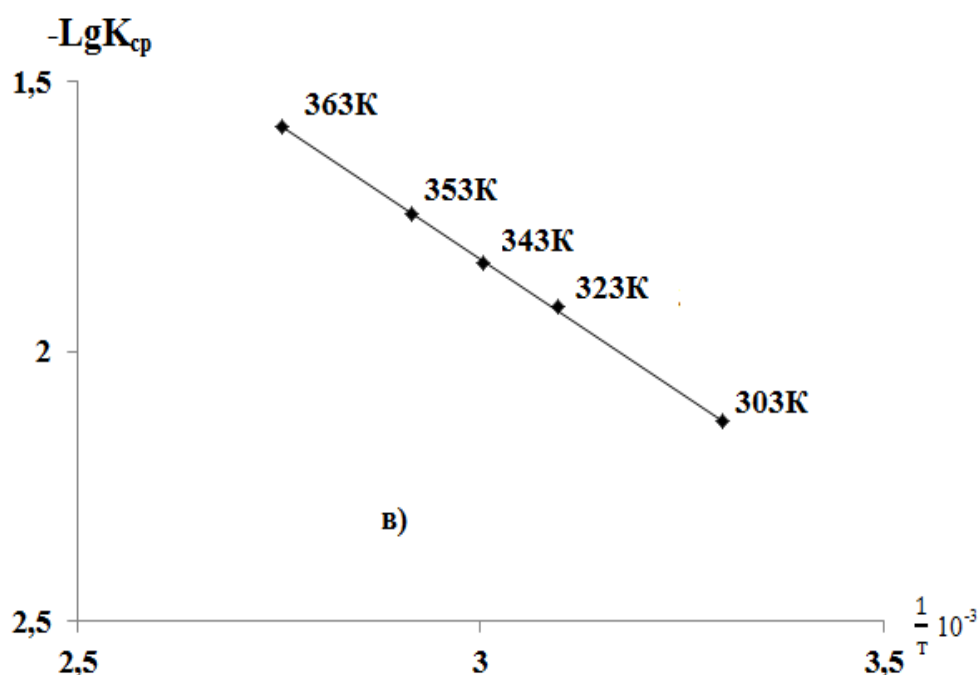
Проводилось исследование влияния продолжительности разложения на величину  $\text{Lg}1/(1-\alpha) \cdot 10$  с выражением данной зависимости в виде графика (рисунок 3.9б), на котором наглядно можно увидеть прямолинейность этой зависимости.

Также видно, что при исследованных температурах 303-363 К каждая из линий графика имеет отрицательный наклон.



**Рисунок 3.9.** – Влияние продолжительности разложения (а) и зависимости значений  $Lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$  от продолжительности разложения (б) на фосфорнокислотное разложение предварительно подвергнутого термической обработке борного концентрата

Для исследования кинетических параметров фосфорнокислотного разложения предварительно подвергнутого термической обработке борного концентрата и извлечения из концентрата  $B_2O_3$  было необходимым фактором явилось вычисление для данного разложения величины (E) - энергии активации, которое осуществили с использованием уравнения Аррениуса. Значение (E) было вычислено в процессе проведения опытов и составило 27.5 кДж/моль, что указывает на то, что данный процесс протекает в диффузионной области. Величина (E) – это энергия активации, а область, в которой протекает данный процесс, была определена графическим методом после построения графика (рисунок 3.10), который отображал зависимость логарифма усреднённых констант скорости химической реакции от обратной температуры  $[1-A]$ .



**Рисунок 3.10.** - Зависимость  $\lg K_{cp}$  от  $1/T \cdot 10^3$ , характеризующая фосфорнокислотное разложение предварительно подвергнутого термической обработке борного концентрата

#### **3.4.4. Обобщённая технологическая схема для переработки боросиликатного сырья фосфорной кислотой**

После серии экспериментальных работ по разложению боросиликатного сырья с использованием  $H_3PO_4$  была проведена разработка обобщённой технологии для фосфорнокислотной переработки данного вида сырья (рисунок 3.11). Согласно предлагаемой технологии предлагается получение помимо основных целевых продуктов – оксидов бора и кальция также получение удобрений на основа бора, которые являются необходимыми для сельскохозяйственной отрасли страны, перспективными и востребованными при выращивание многих сельхозкультур, особенно зерновых.



**Рисунок 3.11.** – Обобщённая упрощённая схема для фосфорнокислотного разложения боросиликатных материалов с получением борных удобрений, соединений кальция и бора

Согласно разработанной технологии, предлагается боросиликатное сырьё предварительно подвергать термообработке (обжигу) в течение 60 минут при 950-980°C. Следующий шаг в технологическом решении предполагает дробление шихты после предварительного термообжига до фракций 0.1-0,3 мм, размолотую шихту обрабатывают 28-30%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Далее пульпу последовательно обрабатывают

сначала раствором аммиака, затем водой и проводят разделение твёрдой и жидкой фаз фильтрованием.

Следовательно, в жидкую фазу – фильтрат переходят такие соединения, как фосфатные соли кальция и аммония, а также борная кислота. Эти соединения выделяют из фильтрата кристаллизацией, затем полученную твёрдую фазу и жидкую фазу разделяют между собой фильтрованием. Твёрдая фаза затем высушивается с получением твёрдого сухого остатка, который представляет собой комплексное боросодержащее удобрение. Параллельно при разложении происходит образование кремнезёма. И в качестве строительного сырья можно использовать не растворившуюся массу, представляющую собой смесь минералов кварца, данбурита и кальция.

### **3.5. Заключение по третьей главе**

В третьей главе диссертации приведены результаты экстракции борной кислоты органическими реагентами и разделение боросодержащего сырья фосфорной кислотой.

Экстракционные методы выделения борных реагентов широко освещены в литературе [111-115]. В работах [111-112] при комплексном использовании различных сорбентов выделены борные реагенты из минерализованных растворов. В [113] разработан метод получения аммония АНБ-2 из полимерных материалов с большой адсорбционной ёмкостью для извлечения бора из рассолов. Сорбцию бора из озера Индир (Казахстан) изучали ионитами в работе [114].

Ряд работ посвящён обоснованию экстракционных процессов борной кислоты путём изучения поли терм и изотерм растворимости [115-121]. В [114] изучена взаимная растворимость в сложной тройной системе, образованной из трёх химсоединений -  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -  $\text{H}_3\text{BO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  с целью аргументации использования экстракционного способа для рассолов.

В работе [116] для различных боросодержащих солей построена и аргументирована поли терма их взаимной растворимости.

Экстракционные методы получения борной кислоты подробно описаны в [117, 118]. Физико-химический анализ гетерогенных фосфор-боратных систем приведён в работе [118] и здесь же проанализированы основы выделения природных боратов различными методами.

Как видно из краткого обзора, экстракционный метод занимает важное место в процессе выделения продуктов бора из различных рассолов.

Исходя из этого, в третьей главе диссертации изучена экстракция борной кислоты из рассолов озера Сасык-Куль Таджикистана одноатомными алифатическими спиртами, а также изобутиловым спиртом и трибутилфосфатом. Для получения медицинского борного спирта изучена экстракция бора этанолом из борсодержащего сырья.

Учитывая, что  $H_3PO_4$  является эффективным реагентом для разложения боросиликатного сырья, в третьей главе приведены результаты фосфорнокислотного разложения боросиликатного сырья, а также кинетика процесса фосфорнокислотного разложения указанных типов борных материалов.

## ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 4.1. Сравнительная оценка разложения бор- и алюмосиликатных руд фосфорной кислотой

В данном диссертационном исследовании ставилась и решалась задача изучить и провести анализ специфичности переработки боросиликатных материалов месторождения Ак – Архар различными кислотами и разложения алюмосиликатов месторождения Чашма – Санг фосфорнокислотным способом.

Для проведения сравнительного анализа мы выбрали аргиллит Чашма-Санга, как представителя алюмосиликатных материалов, химический состав которого систематизирован в таблице 4.1 и боросиликат, химический состав которого систематизирован в таблице 4.2.

**Таблица 4.1.** – Химическая характеристика аргиллита

|                       | Компоненты                     |                                |                   |                  |     |     |                  |        |
|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|-----|-----|------------------|--------|
| Процентное содержание | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | CaO | MgO | SiO <sub>2</sub> | П.п.п. |
|                       | 31.6                           | 8.74                           | 0.1               | 2.95             | 1.0 | 1.0 | 42.86            | 10.0   |

**Таблица 4.2.** - Химическая характеристика боросиликатного сырья

|                       | Компоненты                     |                                |                   |                  |      |      |                  |                               |      |                  |      |                               |        |
|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|------|------|------------------|-------------------------------|------|------------------|------|-------------------------------|--------|
| Процентное содержание | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | CaO  | MgO  | SiO <sub>2</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | TiO <sub>2</sub> | MnO  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | П.п.п. |
|                       | 1.27                           | 2.2                            | 0.03              | 0.1              | 19.6 | 0.75 | 59.8             | 10.4                          | 1.39 | 0.15             | 0.29 | 0.11                          | 3.91   |

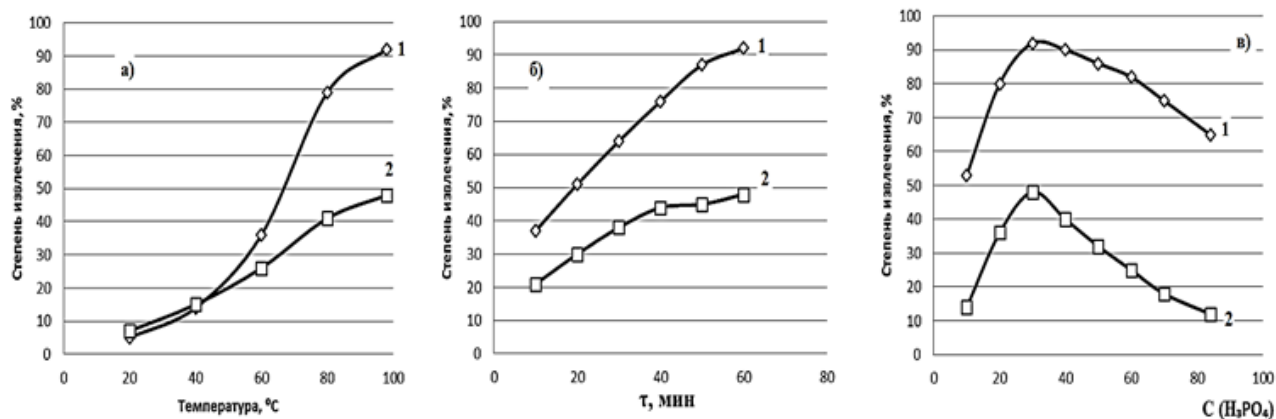
Предварительно было проведено определение химико-минералогических составов аргиллита и боросиликата.

Пробоподготовка сырья (аргиллита и боросиликата) осуществлялась поэтапно: измельчение образца до частиц размерами 0.1 мм с отбраковкой более

крупных частиц. Подготовленные таким образом образцы устанавливали в термостат, в который также была добавлена фосфорная кислота ( $H_3PO_4$ ).

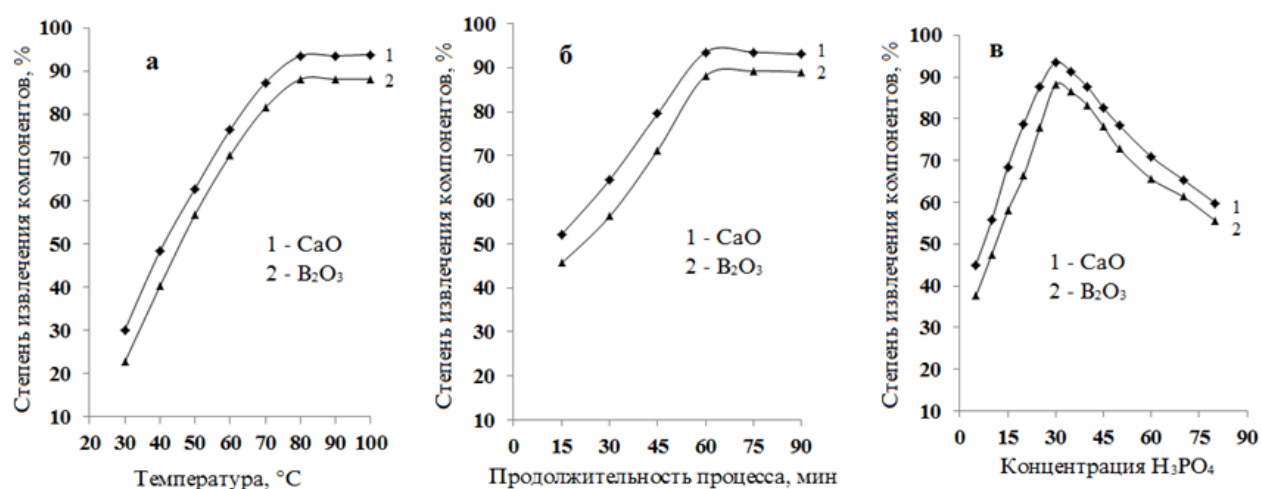
Для дозирования необходимого количества  $H_3PO_4$  на разложение сырья проводили предварительные теоретические расчёты образования фосфатных солей – фосфата алюминия и фосфата железа. После фосфорнокислотной обработки сырья была получена пульпа, которая отделялась от продуктивного раствора фильтрованием и промывалась несколько раз дистиллированной водой. В полученных таким образом продуктивных растворах далее с использованием общеизвестных методик проводилось определение содержаний оксидов  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$ .

В работе изучалось разложение алюмосиликатного сырья, которое было представлено аргиллитом, с использованием фосфорнокислотного способа разложения и получены оксиды  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  (рисунок 4.1). Процесс изучен при различных параметрах и их вариациях: (а) температура разложения, (б) продолжительность разложения, (в) концентрация фосфорной кислоты, с целью определения оптимальных параметров для максимальных извлечений оксидов. Как видно из кривых линий рисунка 4.1, максимальные извлечения соответствуют температуре  $T=100^\circ C$  и равны: по оксиду  $Al_2O_3$  – 92%, по оксиду  $Fe_2O_3$  – 48%.



**Рисунок 4.1.** – Влияние температуры (а), времени разложения (б) и концентрации фосфорной кислоты (в) на извлечение  $Al_2O_3$  (1) и  $Fe_2O_3$  (2) из состава аргиллита при его фосфорнокислотном разложении

В работе также изучено разложение боросиликатного сырья, которое было представлено данбуритом с использованием фосфорнокислотного способа разложения и получены оксиды  $CaO_2$  и  $B_2O_3$  (рисунок 4.2). Процесс изучен при различных параметрах и их вариациях: (а) температура разложения, (б) продолжительность разложения, (в) концентрация фосфорной кислоты, с целью определения оптимальных параметров для максимальных извлечений оксидов. Как видно из кривых линий рисунка 4.2, максимальные извлечения соответствуют температуре  $T=100^{\circ}C$  и равны: по оксиду  $CaO$  – 85.6%, по оксиду  $B_2O_3$  – 80.1%.

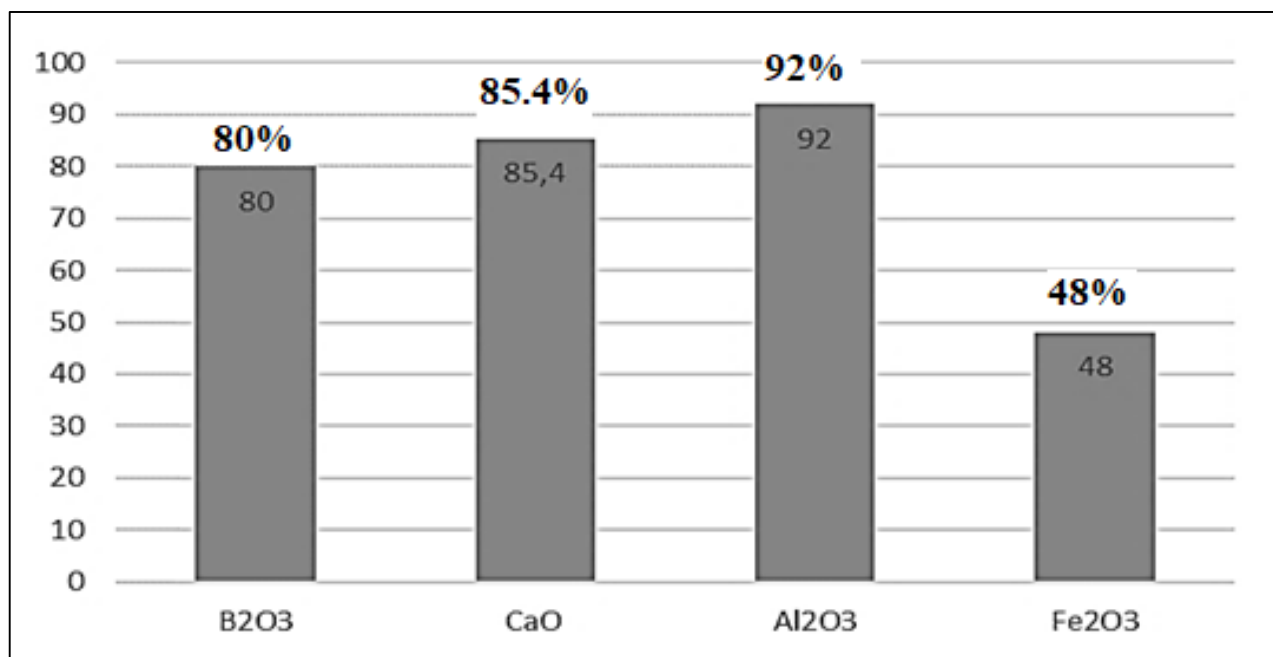


**Рисунок 4.2.** – Влияние температуры (а), времени разложения (б) и концентрации фосфорной кислоты (в) на извлечение  $CaO$  (1) и  $B_2O_3$  (2) из состава данбурита при его фосфорнокислотном разложении

Для наглядности сравнительного анализа по выделению из аргиллита и данбурита оксидов с помощью  $H_3PO_4$  построен график (рисунок 4.3), на котором видно, что при использовании фосфорной кислоты и указанных видов сырья (при оптимальных условиях) достигаются высокие извлечения оксидов, соответственно: по оксиду бора  $B_2O_3$  – 80.0% , по оксиду кальция  $CaO$  – 85.4%, по оксиду  $Al_2O_3$  – 92%, по оксиду  $Fe_2O_3$  – 48%.

Таким образом, сделано заключение о возможности и перспективности применения  $H_3PO_4$  для разложения как алюмосиликатного, так и боросиликатного сырья с высокими выходами оксидов. Фосфорная кислота – перспективный и

достаточно дешёвый и доступный реагент, и в процессе разложения получают широкий спектр ценных продуктов, включая фосфорные удобрения.



**Рисунок 4.3.** - Сравнительная оценка разложения алюмо- и боросиликатного сырья с использованием  $H_3PO_4$  и извлечением  $B_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$

#### 4.2. Кинетика разложения боросиликатного сырья Таджикистана минеральными кислотами

Все виды боросиликатного сырья имеют хорошие технологические характеристики для их переработки. Так, боросиликатное сырьё может перерабатываться без процедуры обогащения при содержании в нём оксида  $B_2O_3$  свыше 12 процентов. Содержания оксида  $B_2O_3$  в этом виде сырья может достигать максимальных значений – 20-30 процентов, а в бедном боросиликатном сырье содержания оксида  $B_2O_3$  минимальны и составляют всего 2-6 процентов. В боросиликатном сырье в основном содержится большое количество примесей, среди них являются вредными примесями – магний и кальций, сульфаты железа и алюминия, имеются также в составе боросиликатного сырья ряд полезных сопутствующих примесных материалов – цеолитовые минералы, глинистые минералы, соли калия и магния, галлит, сода и некоторые другие.

Боросиликатное сырьё (датолиты и данбуриты) принято разделять по сортности: 1 - высокосортное сырьё с содержанием  $B_2O_3 \geq 10\%$ , 2 – среднесортное с содержанием  $B_2O_3$  5 – 10%, 3 – низкосортное с содержанием  $B_2O_3$  3 – 5%. Одним из месторождений высокосортного борного сырья, находящихся в нашей стране, является Ак-Архарское месторождение, руды которого содержат более 10% оксида бора.

Вскрытие боросиликатного сырья в основном осуществляют щелочами или минеральными кислотами. В ряде случаев сырьё перерабатывают спекательными способами, используя в качестве реагентов-активаторов известь, соду и другие химические соединения.

*Сернокислотный способ.* Исходное боросиликатное сырьё подвергают процессу дробления до фракций  $\sim 2$  мм, затем при  $T=900-950^\circ\text{C}$  подвергают предварительной термической обработке в течение 60 минут для получения спёка. Спёк снова необходимо раздробить до фракций  $\sim 0.1 - 0.3$  мм, далее раздробленный спёк помещается в термостат, в который также добавляется серная кислота, и в течение 60 минут спёк при  $80-95^\circ\text{C}$  взаимодействует с  $H_2SO_4$ . Затем происходит фильтрация полученной пульпы с целью разделения твёрдой и жидкой фаз. Жидкая фаза фильтруется повторно, кристаллизуется, охлаждая раствор до  $10-20^\circ\text{C}$ . Шлам на фильтре выводится из процесса и идёт на получение строительных материалов или борсодержащего стекла.

*Азотнокислотный способ.* Данный способ близок по своему технологическому оформлению к сернокислотному способу. Отличием является использование азотной кислоты  $HNO_3$ . В процесс азотнокислотной переработки вносятся некоторые изменения в технологию, например, продуктивные растворы после фильтрации необходимо кристаллизовать дважды с целью их очистки от азотнокислого кальция.

*Азотно-фосфорнокислотный способ.* Боросиликатное сырьё вскрывается с помощью раствора смеси азотной и ортофосфорной кислот с целью получения комплексного удобрения. Процесс очень близок к азотнокислотному способу переработки боросиликатного сырья.

*Солянокислотный способ.* Борное сырьё перерабатывается с использованием соляной кислоты  $HCl$ . Данный способ подразделяется на несколько вариантов, в зависимости от типов боросиликатного сырья и их химических характеристик: 1 вариант – кристаллизуют борную кислоту, предварительно охлаждая полученные продуктивные растворы, 2 вариант – из продуктивных растворов получают хлорид бора его отгонкой из растворов.

*Фосфорнокислотный способ.* В данном способе разложение минералов боросиликатного сырья осуществляют с использованием  $H_3PO_4$ . Получаемые в процесс продуктивные фосфорнокислые растворы являются смесями борной кислоты и фосфатных соединений, прежде всего, фосфатов магния и фосфатов кальция. Полученные этим способом продуктивные растворы упаривают и далее используют, как фосфатное удобрение.

*Уксуснокислотный способ.* Данный способ по своему технологическому оформлению является аналогичным сернокислотному способу, однако сущностью его является включение в отдельные стадии переработки разбавленной соляной кислоты. В результате повышения pH раствора гидролизованные ацетаты, которые выпадают в осадок и затрудняют процесс проникновения кислоты в реакционную зону, растворяются. Этот способ переработки представляет собой комплексный способ, позволяя в конечном итоге получать целый спектр полезных продуктов и соединений, кроме борной кислоты – это хлорные соединения, в частности, хлориды алюминия и хлориды железа, которые используют как коагулянты для водоочистки.

*Щелочные способы.* Широко известны способы переработки боросиликатного сырья растворами щелочей или спекательными способами с использованием  $NaOH$  или другими активаторами-реагентами. Конечным продуктом щелочных или спекательных способов является бура, которая выкристаллизовывается из продуктивных растворов.

Таким образом, сравнивая рассмотренные способы разложения борсодержащего сырья, нужно констатировать, что самым эффективным среди рассмотренных способов представляется азотнокислотный способ, при его использовании из сырья можно достичь извлечения борной кислоты в пределах 78-93 процента.

Скорости взаимодействия между компонентами гетерогенных систем находятся в зависимости от множества критериев, включая химсостав сырья, концентрацию кислоты, температуру разложения, время разложения, дисперсность взаимодействующих частиц, гидродинамический режим и другие. Среди кинетических характеристик, характеризующих кислотное разложение боросиликатного сырья одной из основных характеристик является энергия, при которой происходит разрушение кристаллических решёток минералов сырья. Исходя из изложенного, при разработке научных основ извлечения ( $H_3BO_3$ ) нужно проведение целого спектра научных изысканий, включая кинетические характеристики и закономерности кислотной переработки боросиликатных материалов с использованием некоторых минеральных кислот, вместе с тем, получение указанных данных необходимо для моделирования технологических процессов и внедрения перспективных моделей в промышленное производство. При определении критериев, влияющие максимально на значения кинетических характеристик кислотного разложения сырья, выявляются более перспективные технологии переработки указанного вида сырья.

Химические реакции характеризуются кинетическими параметрами, которые получают экспериментальными методами, в частности, одним из таких параметров является измерении скорости – как разложения исходных соединений, так и скорости образования конечных соединений, в этих условиях также важным параметром является температура разложения/образования и определение зависимостей, например, влияние температуры или концентрации соединений и/или веществ на скорость реакции или извлечение компонентов.

В научной среде принято использовать коэффициент разложения ( $K_p$ ) – это показатель, определяющий процесс разложения боросиликатного сырья или переход основных соединений из общих форм в легкоусвояемые формы, при пересчёте

на  $B_2O_3$ , коэффициент разложения ( $K_p$ ) рассчитывается в соответствии с уравнением:

$$K_p = \frac{B_2O_3 \text{ усвояемая форма}}{B_2O_3 \text{ общая форма}} \cdot 100\%.$$

Переход оксида бора из твёрдой в жидкую фазу происходит под воздействием на боросиликатное сырьё разлагающих реагентов, которые разрушают в минералах сырья их кристаллические решётки, оксид бора вступает в реакцию с ионами водорода экстрагента и происходит образование борной кислоты ( $H_3BO_3$ ). В качестве экстрагентов выступают минеральные кислоты. Поэтому кинетические процессы, которые осуществляются в процессе кислотного разложения боросиликатного сырья исследуют непосредственно по образованию борной кислоты ( $H_3BO_3$ ) и её количества.

Кинетические кривые линии, характеризующие извлечение оксида  $B_2O_3$  из боросиликатного сырья при его кислотном разложении, характеризуются следующими зависимостями: температура/извлечение и время разложения/извлечение. Эти зависимости в качестве уравнений характеризуются уравнением первого порядка. Соответственно, в экспоненциальной, интегральной и дифференциальной формах кинетическое уравнение первого порядка характеризует необратимость химической реакции первого порядка и принимает следующий вид:

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

где:  $\alpha$  - степень извлечения, процент;

$\tau$  - время в минутах;

$K$  - константа скорости разложения, в минутах.

Таким образом, с использованием данной формулы и обработки кинетических кривых линий химических реакций получены средние величины константы скорости разложения  $k_{cp}$ . (в единицах измерения (моль/л) · с<sup>-1</sup>) и логарифма константы скорости разложения  $Lgk_{cp}$ . (в единицах измерения (моль/л) · с<sup>-1</sup>) для разложения боросиликатного сырья и его концентрата, предварительно подвергае-

мых термической обработке (обжигу), Температуру процесса варьировали в диапазоне 303-318-333-348-368 К, и использовали для разложения несколько минеральных кислот, результаты по боросиликатному сырью – приведены в таблице 4.3, результаты по его концентрату – в таблице 4.4.

**Таблица 4.3.** - Константы скоростей разложения  $k_{\text{ср}}$  и логарифмы констант скоростей разложения  $Lg k_{\text{ср}}$  для процесса разложения боросиликатного сырья после его предварительной термической обработки

| Серная кислота - $\text{H}_2\text{SO}_4$              |                      |                      |                      |                       |                      |
|-------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|
| Температура                                           | 303 К                | 318 К                | 333 К                | 348 К                 | 368 К                |
| 1/T                                                   | $3.3 \cdot 10^{-3}$  | $3.1 \cdot 10^{-3}$  | $3.0 \cdot 10^{-3}$  | $2.87 \cdot 10^{-3}$  | $2.71 \cdot 10^{-3}$ |
| $k_{\text{ср}}[(\text{моль/л}) \cdot \text{с}^{-1}]$  | $5.1 \cdot 10^{-3}$  | $6.4 \cdot 10^{-3}$  | $7.6 \cdot 10^{-3}$  | $8.8 \cdot 10^{-3}$   | $1.03 \cdot 10^{-2}$ |
| $Lg k_{\text{ср}}(\text{моль/л}) \cdot \text{с}^{-1}$ | -2.29                | -2.20                | -2.12                | -2.06                 | -1.99                |
| Азотная кислота - $\text{HNO}_3$                      |                      |                      |                      |                       |                      |
| Температура                                           | 293 К                | 313 К                | 333 К                | 353 К                 | 368 К                |
| 1/T                                                   | $3.41 \cdot 10^{-3}$ | $3.19 \cdot 10^{-3}$ | $3.0 \cdot 10^{-3}$  | $2.83 \cdot 10^{-3}$  | $2.71 \cdot 10^{-3}$ |
| $k_{\text{ср}}[(\text{моль/л}) \cdot \text{с}^{-1}]$  | $4.9 \cdot 10^{-3}$  | $1.09 \cdot 10^{-2}$ | $1.59 \cdot 10^{-2}$ | $2.10 \cdot 10^{-2}$  | $2.48 \cdot 10^{-2}$ |
| $Lg k_{\text{ср}}(\text{моль/л}) \cdot \text{с}^{-1}$ | -2.31                | -1.96                | -1.80                | -1.68                 | -1.61                |
| Соляная кислота - $\text{HCl}$                        |                      |                      |                      |                       |                      |
| Температура                                           | 303 К                | 318 К                | 333 К                | 348 К                 | 368 К                |
| 1/T                                                   | $3.3 \cdot 10^{-3}$  | $3.14 \cdot 10^{-3}$ | $3.0 \cdot 10^{-3}$  | $2.87 \cdot 10^{-3}$  | $2.71 \cdot 10^{-3}$ |
| $k_{\text{ср}}[(\text{моль/л}) \cdot \text{с}^{-1}]$  | $6.1 \cdot 10^{-3}$  | $7.9 \cdot 10^{-3}$  | $9.8 \cdot 10^{-3}$  | $01.15 \cdot 10^{-2}$ | $1.35 \cdot 10^{-2}$ |
| $Lg k_{\text{ср}}(\text{моль/л}) \cdot \text{с}^{-1}$ | -2.21                | -2.10                | -2.01                | -1.94                 | -1.87                |
| Уксусная кислота - $\text{CH}_3\text{COOH}$           |                      |                      |                      |                       |                      |
| Температура                                           | 303 К                | 323 К                | 343 К                | 353 К                 | 363 К                |
| 1/T                                                   | $3.3 \cdot 10^{-3}$  | $3.0 \cdot 10^{-3}$  | $2.91 \cdot 10^{-3}$ | $2.83 \cdot 10^{-3}$  | $2.75 \cdot 10^{-3}$ |
| $k_{\text{ср}}[(\text{моль/л}) \cdot \text{с}^{-1}]$  | $7.41 \cdot 10^{-3}$ | $1.16 \cdot 10^{-2}$ | $1.80 \cdot 10^{-2}$ | $2.17 \cdot 10^{-2}$  | $2.59 \cdot 10^{-2}$ |
| $Lg k_{\text{ср}}(\text{моль/л}) \cdot \text{с}^{-1}$ | -2.13                | -1.94                | -1.74                | -1.66                 | -1.59                |

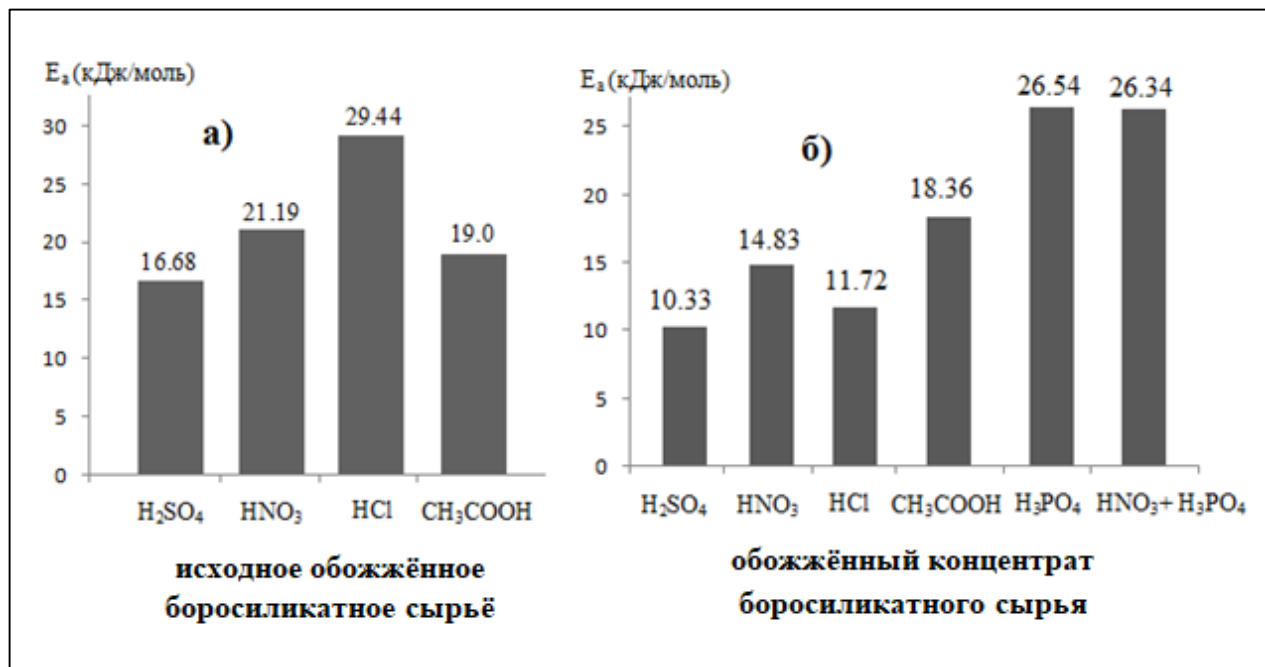
**Таблица 4.4.** - Константы скоростей разложения  $k_{cp}$  и логарифмы констант скоростей разложения  $Lg k_{cp}$  разложения боросиликатного концентрата после предварительного обжига (термообработки)

| Серная кислота - $H_2SO_4$                           |                      |                      |                      |                      |                      |
|------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Температура                                          | 293 К                | 313 К                | 333 К                | 353 К                | 368 К                |
| 1/T                                                  | $3.41 \cdot 10^{-3}$ | $3.19 \cdot 10^{-3}$ | $3.0 \cdot 10^{-3}$  | $2.83 \cdot 10^{-3}$ | $2.71 \cdot 10^{-3}$ |
| $k_{cp}[(\text{моль/л}) \cdot \text{с}^{-1}]$        | -                    | -                    | -                    | -                    | -                    |
| $Lg k_{cp}(\text{моль/л}) \cdot \text{с}^{-1}$       | -                    | -                    | -                    | -                    | -                    |
| Азотная кислота - $HNO_3$                            |                      |                      |                      |                      |                      |
| Температура                                          | 293 К                | 313 К                | 333 К                | 353 К                | 368 К                |
| 1/T                                                  | $3.41 \cdot 10^{-3}$ | $3.19 \cdot 10^{-3}$ | $3.0 \cdot 10^{-3}$  | $2.83 \cdot 10^{-3}$ | $2.71 \cdot 10^{-3}$ |
| $k_{cp}[(\text{моль/л}) \cdot \text{с}^{-1}]$        | $1.11 \cdot 10^{-2}$ | $1.50 \cdot 10^{-2}$ | $1.92 \cdot 10^{-2}$ | $2.67 \cdot 10^{-2}$ | $4.53 \cdot 10^{-2}$ |
| $Lg k_{cp}(\text{моль/л}) \cdot \text{с}^{-1}$       | -1.95                | -1.82                | -1.72                | -1.57                | -1.34                |
| Соляная кислота - $HCl$                              |                      |                      |                      |                      |                      |
| Температура                                          | 293 К                | 313 К                | 333 К                | 353 К                | 368 К                |
| 1/T                                                  | $3.41 \cdot 10^{-3}$ | $3.19 \cdot 10^{-3}$ | $3.0 \cdot 10^{-3}$  | $2.83 \cdot 10^{-3}$ | $2.71 \cdot 10^{-3}$ |
| $k_{cp}[(\text{моль/л}) \cdot \text{с}^{-1}]$        | -                    | -                    | -                    | -                    | -                    |
| $Lg k_{cp}(\text{моль/л}) \cdot \text{с}^{-1}$       | -                    | -                    | -                    | -                    | -                    |
| Уксусная кислота - $CH_3COOH$                        |                      |                      |                      |                      |                      |
| Температура                                          | 303 К                | 313 К                | 323 К                | 343 К                | 363 К                |
| 1/T                                                  | $3.3 \cdot 10^{-3}$  | $3.19 \cdot 10^{-3}$ | $3.0 \cdot 10^{-3}$  | $2.91 \cdot 10^{-3}$ | $2.75 \cdot 10^{-3}$ |
| $k_{cp}[(\text{моль/л}) \cdot \text{с}^{-1}]$        | $1.23 \cdot 10^{-2}$ | $1.64 \cdot 10^{-2}$ | $2.16 \cdot 10^{-2}$ | $2.73 \cdot 10^{-2}$ | $3.87 \cdot 10^{-2}$ |
| $Lg k_{cp}(\text{моль/л}) \cdot \text{с}^{-1}$       | -1.91                | -1.79                | -1.67                | -1.56                | -1.41                |
| Фосфорная кислота - $H_3PO_4$                        |                      |                      |                      |                      |                      |
| Температура                                          | 303 К                | 323 К                | 333 К                | 343 К                | 363 К                |
| 1/T                                                  | $3.3 \cdot 10^{-3}$  | $3.1 \cdot 10^{-3}$  | $3.0 \cdot 10^{-3}$  | $2.9 \cdot 10^{-3}$  | $2.8 \cdot 10^{-3}$  |
| $k_{cp}[(\text{моль/л}) \cdot \text{с}^{-1}]$        | $5.66 \cdot 10^{-3}$ | $1.13 \cdot 10^{-2}$ | $1.59 \cdot 10^{-2}$ | $2.15 \cdot 10^{-2}$ | $2.61 \cdot 10^{-2}$ |
| $Lg k_{cp}(\text{моль/л}) \cdot \text{с}^{-1}$       | -2.25                | -1.95                | -1.80                | -1.67                | -1.58                |
| Смесь азотной и фосфорной кислот - $HNO_3 + H_3PO_4$ |                      |                      |                      |                      |                      |
| Температура                                          | 303 К                | 323 К                | 333 К                | 343 К                | 363 К                |
| 1/T                                                  | $3.3 \cdot 10^{-3}$  | $3.09 \cdot 10^{-3}$ | $3.0 \cdot 10^{-3}$  | $2.91 \cdot 10^{-3}$ | $2.75 \cdot 10^{-3}$ |
| $k_{cp}[(\text{моль/л}) \cdot \text{с}^{-1}]$        | $6.53 \cdot 10^{-3}$ | $1.20 \cdot 10^{-2}$ | $1.68 \cdot 10^{-2}$ | $2.37 \cdot 10^{-2}$ | $3.42 \cdot 10^{-2}$ |
| $Lg k_{cp}(\text{моль/л}) \cdot \text{с}^{-1}$       | -2.18                | -1.92                | -1.78                | -1.62                | -1.47                |

Для разложения боросиликатного сырья и его концентрата после их предварительного обжига (термообработки) предварительно графическим способом были вычислены значения энергии активации с использованием отдельных кислот, был получен значительный объём данных, который систематизирован в виде таблицы 4.5 и рисунка 4.4.

**Таблица 4.5.** – Энергия активации (кДж/моль) кислотного разложения боросиликатных материалов отдельными кислотами

| Боросиликатное сырьё после предварительного обжига (термообработки)      |         |       |            |           |                   |
|--------------------------------------------------------------------------|---------|-------|------------|-----------|-------------------|
| $H_2SO_4$                                                                | $HNO_3$ | $HCl$ | $CH_3COOH$ | $H_3PO_4$ | $HNO_3 + H_3PO_4$ |
| 16.68                                                                    | 21.19   | 29.44 | 19.0       | -         | -                 |
| Боросиликатный концентрат после предварительного обжига (термообработки) |         |       |            |           |                   |
| $H_2SO_4$                                                                | $HNO_3$ | $HCl$ | $CH_3COOH$ | $H_3PO_4$ | $HNO_3 + H_3PO_4$ |
| 10.33                                                                    | 14.83   | 11.72 | 18.36      | 26.54     | 26.34             |



**Рисунок 4.4.** – Величины энергии активации при кислотном разложении боросиликатного сырья отдельными кислотам

На основании таблицы 4.5 и рисунка 4.4 можно заключить, что кислотные разложения боросиликатного сырья некоторыми кислотами протекают при значениях энергий активации, не превышающих 30 кДж/моль, то есть рассмотренные разложения протекают в области диффузионной или промежуточной - между кинетической и диффузионной, ближе к диффузионной.

## ВЫВОДЫ

1. Методами химанализа, методами РФА и ДТА проведено установление химико-минералогических составов боросиликатных материалов месторождения Ак – Архар и рассолов озера Сасык-Куль Таджикистана с изучением их физико-химических характеристик [3-А, 11-А, 13-А, 18-А].

2. Осуществлён термодинамический анализ возможности протекания ряда химических реакций при обработке боросиликатного сырья Таджикистана ортофосфорной кислотой. Анализ показал возможность протекания реакций почти всех минералов состава боросиликатного сырья выщелачиванием ортофосфорной кислотой в исследуемом интервале температур [2-А, 4-А, 5-М, 6-М, 12-М].

3. Определены оптимальные условия экстракции борной кислоты из рассола озера Сасык-Куль одноатомными спиртами (гексанолам и октанолом). Наиболее эффективными условиями являются: соотношение экстрагент/рассол = 1:1, рН среды 1-2, продолжительность процесса экстракции 75 мин. С соблюдением указанных оптимальных параметров извлечение борной кислоты ( $H_3BO_3$ ) составляет 85% [8-А, 16-А, 17-М, 19-А, 20-А].

4. Определены оптимальные условия выделения борной кислоты из рассола озера Сасык-Куль изобутиловым спиртом и трибутилфосфатом. Наиболее эффективными условиями являются: соотношение экстрагент/рассол = 1:1, рН среды 1-2, продолжительность процесса экстракции 60 мин. С соблюдением указанных оптимальных параметров извлечение борной кислоты ( $H_3BO_3$ ) изобутиловым спиртом составляет 210 мг/л, трибутилфосфатом – 198 мг/л [3-А, 17-А].

5. Исследован процесс кислотного разложения исходного предварительно термически обработанного боросиликатного сырья и его концентрата с использованием  $H_3PO_4$  а также определены оптимальные параметры фосфорнокислотного разложения: кислотное разложение в течение 60 минут при  $80^\circ C$ , с концентрацией  $H_3PO_4$  концентрацией 25 – 30%, 25-30%, с выходом оксида бора из исходного сырья 80.1% из концентрата 86.7% [2-А, 4-А, 14-А, 15-А].

6. Исследованы кинетические характеристики кислотного разложения предварительно термообработанного концентрата боросиликатного сырья с использованием  $H_3PO_4$ . В соответствии с вычисленным значением энергии активации данного процесса (27.6 кДж/моль) определено, что процесс протекает в диффузионной области [1-А, 7-А, 14-А].

7. Разработана обобщённая технологическая схема переработки боросиликатного сырья Ак-Архар с использованием  $H_3PO_4$ , где в качестве конечных продуктов получены борные удобрения. В схему включены следующие технологические этапы: предварительная термическая обработка (обжиг) сырья при  $950^\circ C$ , дробление, разложение фосфорной кислотой, нейтрализация, разделение твёрдой и жидкой фаз фильтрованием, кристаллизация конечных соединений [9-А, 10-А, 15-А, 18-А, 21-А].

***Рекомендации по практическому использованию результатов:***

- разработанные технологические процедуры по экстракции борной кислоты ( $H_3BO_3$ ) из рассолов озера Сасык-Куль Таджикистана рекомендованы к использованию для получения борной кислоты из природных рассолов;

- рекомендовано разложение боросиликатного сырья с использованием  $H_3PO_4$  для извлечения из него борной кислоты ( $H_3BO_3$ ) и фосфорных соединений - фосфатов аммония и кальция, используемых в сельскохозяйственной отрасли, как комплексные удобрения.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Гиббс, Д. В. Термодинамические работы / Д. В. Гиббс / Пер. с англ. – М.-Л., 1950.
- [2]. Карапетьянц, Х. М. Химическая термодинамика. – 2-е изд. / К. М. Карапетьянц. – М.-Л., 1953.
- [3]. Киреев, В. А. Курс физической химии. – 2-е изд. / В. А. Киреев. – М.-Л., 1956.
- [4]. Карапетьянц, М. Х. Таблица некоторых термодинамических свойств различных веществ / М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. – М., 1961.
- [5]. Рябин, В.А. Термодинамические свойства веществ / В.А. Рябин, Т.Ф. Остроумов - Справочник. –Л.: Химия, 1977, 390 с.
- [6]. Равдель, А.А. Краткий справочник физико-химических величин / А.А. Равдель, А.М. Пономарева – Л.: Химия, 1983, 232 с.
- [7]. Позин, М. Е. Технология минеральных солей. – Ч. 1 / М. Е. Позин. – Л.: Химия, 1970. – 791 с.
- [8]. Плышевский, Ю. С. Труды УНИХИМ. – Вып. 8 / Ю. С. Плышевский. – М., 1959.
- [9]. Мирсаидов, У. М. Комплексная переработка бор- и алюмосиликатных руд Таджикистана / У. М. Мирсаидов, Э. Д. Маматов. – Душанбе: Дониш, 2013. – 115 с.
- [10]. Мирсаидов, У. М. Кислотное разложение боросиликатных руд / У. М. Мирсаидов, А. С. Курбонов, Э. Д. Маматов. – Душанбе: Дониш, 2015. – 97 с.
- [11]. Мирсаидов, У. М. Особенности процесса хлорного разложения бор- и алюмосиликатных руд / У. М. Мирсаидов, Э. Д. Маматов, Х. С. Сафиев. – Душанбе: Дониш, 2013. – 75 с.
- [12]. Ткачев, К. В. Технология неорганических соединений бора / К. В. Ткачев, Ю. С. Плышевский. – Л.: Химия, 1983. – 208 с.
- [13]. Грейвер, Н. С. Основы металлургии. Легкие металлы / Н. С. Грейвер, А. И. Беляев. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по чёрной и цветной металлургии. – 1963. –Т. 3. – 519 с.

[14]. Технология борных соединений: Труды УНИХИМ. Свердловск, 1976, вып. 40. – 92 с.

[15]. Якубов, З. Т. Физико-химические основы уксуснокислотного разложения боросиликатных руд: автореф. дис. ... канд. хим. наук / З. Т. Якубов. – Душанбе, 2018. – 23 с.

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

[17]. 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.

[18]. Разработка принципиальной технологической схемы переработки данбурита кислотными способами / Э. Д. Маматов, Н. А. Ашуров, А. С. Курбонов, Д. Е. Малышев // IV Международная научно-практическая конференция «Перспективы развития науки и образования»: Материалы конференции. - Душанбе, ТТУ, 2010. - С. 211-213.

[19]. Разложение данбуритового концентрата азотной кислотой / А. С. Курбонов, Э. Д. Маматов, Б. А. Машаллах Сулеймани, У. М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2011. - Т. 53. - № 1. - С. 42-43.

[20]. Курбонов, А. С. Азотнокислотное разложение данбуритов месторождения Ак-Архар Таджикистана: автореф. дис. ... канд. хим. наук / А. С. Курбонов. – Душанбе, 2011. – 24 с.

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

[22]. Усмонова, У. Х. Физико-химические основы разложения боросиликатных руд соляной и серной кислотами: автореф. дис. ... канд. хим. наук / У. Х. Усмонова. – Душанбе, 2015. – 24 с.

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

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

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

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

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

[28]. Курбонов, А.С. Влияние продолжительности процесса и концентрации минеральных кислот на степень извлечения боросиликатных руд / А.С. Курбонов, У.Х. Усманова, З.В. Кобулиев, Б.Б. Баротов // Известия АН Республики Таджикистан. - 2015. - № 2 (159). - С. 33-38.

[29]. Курбонов, А.С. Влияние температурного режима на степень извлечения боросиликатных руд Таджикистана / А.С. Курбонов, У.Х. Усманова, К.М. Назаров, М.З. Ахмедов, У.М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. - 2015. - № 2 (159). - С. 39-42.

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

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

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

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

[34]. 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.

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

[36]. Ашуров, Н. А. Сернокислотное разложение предварительно обожжённого данбурита месторождения Ак-Архар / Н. А. Ашуров, Э. Д. Маматов // Международная конференция «Наука и современное образование: проблемы и перспективы», посвящённая 60-летию ТГНУ: Материалы конференции. – Душанбе, 2008. - С. 131-132.

[37]. Ашуров, Н. А. Кинетика солянокислотного разложения данбурита месторождения Ак-Архар (Таджикистан) / Н. А. Ашуров, Э. Д. Маматов, П. Ятимов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2009. – Т. 52. - № 3. - С. 43-47.

[38]. Ткачёв, К. В. Труды УНИХИМ. – Вып. 13 / К. В. Ткачёв, Ю. С. Плышевский, И. И. Чубарова.

[39]. Здановский, А. Б. Кинетика разложения некоторых боратов содой в растворе / А. Б. Здановский, И. И. Стрежнева, К. В. Ткачёв // журнал неорганической химии. – 1975. – Т. 20. - № 1. – С. 268-270.

[40]. Изучение физико-химических основ щелочной обработки данбуритов / Э. Д. Маматов, Д. Н. Худоёров, А. С. Курбонов, Н. А. Ашуров // Вестник Таджикского национального университета. - 2012. - № 1/2 (88). - С. 122-126.

[41]. Мирсаидов, У. М. Щелочное разложение данбуритового концентрата / У. М. Мирсаидов, Д. Н. Худоёров, Э. Д. Маматов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2013. - Т. 56. - № 5. - С. 395-398.

[42]. Кинетика щелочной обработки обожжённого данбуритового концентрата / Э. Д. Маматов, Д. Н. Худоёров, А. С. Курбонов, М. С. Пулатов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2013. - Т. 56. - № 11. - С. 889-892.

[43]. Переработка боросиликатной руды с гидроксидом натрия / Д. Н. Худоёров, А. М. Баротов, А. С. Курбонов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2015. - № 2 (159). – С. 12-15.

[44]. Кинетика разложения обожжённой исходной борсодержащей руды с гидроксидом натрия / Д. Н. Худоёров, А. М. Баротов, А. С. Курбонов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2015. - № 2 (159). – С. 55-58.

[45]. Маматов, Э. Д. Разложения данбуритов щёлочью (NaOH) / Э. Д. Маматов, Д. Н. Худоёров, У. М. Мирсаидов // Семинары «2011 год - Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана»: Материалы семинаров. - Душанбе, 2011. - С. 57-61.

[46]. Худоёров, Д. Н. Щелочная обработка данбурита месторождения Ак-Архар / Д. Н. Худоёров, Э. Д. Маматов // V Международная научно-практическая конференция «Перспективы применения инновационных технологий и совершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ». - Ч. 2. - Душанбе, 2011. - С. 140-142.

[47]. Худоёров, Д. Н. Щелочная переработка борсодержащих руд Таджикистана: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Д. Н. Худоёров. – Душанбе, 2016.

[48]. Термодинамические константы веществ: Справочник / Под ред. В. П. Глушко. – М., 1978. – 521 с.

[49]. Назаров, Ф. А. Спекательно-щелочная переработка боросиликатных руд Таджикистана: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Ф. А. Назаров. – Душанбе, 2018.

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

[51]. Сравнительная оценка разложения боросиликатных руд кислотами и щёлочью / А. С. Курбонов, Ф. А. Назаров, Ж. А. Мисратов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. – 2016. - № 4 (165). – С. 71-75.

[52]. Кинетика процесса спекания обожжённого боросиликатного концентрата с NaOH / Ф. А. Назаров, А. С. Курбонов, З. Т. Якубов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2017. – Т. 60. - № 7-8. – С. 329-332.

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

[54]. Мирсаидов, У.М. Спекательные методы переработки боросиликатных руд Таджикистана: Монография / У.М. Мирсаидов, А.С. Курбонов, Ф.А. Назаров, М.М. Тагоев – Душанбе, Дониш, 2020. - 122 с.

[55]. Термодинамический анализ процессов, протекающих при спекании боросиликатных руд со щёлочью / А. С. Курбонов, Ф. А. Назаров, Ш. Б. Назаров [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2017. – Т. 60.

[56]. Кинетика процесса спекания обожжённой исходной боросиликатной руды в присутствии NaOH / Ф. А. Назаров, А. С. Курбонов, З. Т. Якубов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2017. – Т. 60. - № 11-12. – С. 583-586.

[57]. 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.

[58]. Хлорирование предварительно обожжённого 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.

[59]. 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.

[60]. 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.

[61]. 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.

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

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

[64]. 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.

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

[66]. Ятимов, П. М. Перспективы переработки данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана хлорным методом / П. М. Ятимов, Э. Д. Маматов, У. М. Мирсаидов // Материалы республиканской научно-практической конференции, посвящ. 16-ой сессии Верховного Совета, 15-летию мира и национального согласия Республики Таджикистан и 2012 году развития энергетики. - Курган-Тюбе, 2012. - С. 345-347.

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

[68]. Ятимов, П. М. Получение борной кислоты хлорным методом – материала для защиты от нейтронов / П. М. Ятимов, З. Т. Якубов // Республиканская конференция «Ядерно-физические методы анализа состава биологических, геологических, химических и медицинских объектов», посвящённая 55-летию кафедры ядерной физики и 75-летию со дня рождения профессорско-преподавательского состава

С. Шухиева, О. Аббосова, Я. Шукурова, С. Кодирова и Х. Назриева. – Душанбе, 2014. – С. 135-138.

[69]. Ятимов, П. М. Хлорное разложение боросиликатных руд Таджикистана: автореф. дис. ... канд. хим. наук / П. М. Ятимов. – Душанбе, 2015.

[70]. Якубов, З. Т. Физико-химические основы уксусноокислотного разложения боросиликатных руд: автореф. дис. ... канд. хим. наук / З. Т. Якубов. – Душанбе, 2018. – 23 с.

[71]. Кинетика уксусноокислотного разложения обожжённого данбуритового концентрата / А. С. Курбонов, А. М. Баротов, З. Т. Якубов, Ф. А. Назаров, У. М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. - 2014. - № 4 (157). - С. 829-833.

[72]. Извлечение борного ангидрида из боросиликатных руд / У. М. Мирсаидов, А. С. Курбонов, Ж. А. Мисратов, З. Т. Якубов // Известия АН Республики Таджикистан. – 2015. - № 2 (159). - С. 21-24.

[73]. Сравнительная оценка процесса разложения обожжённого боросиликатного концентрата уксусной кислотой и щёлочью / А. С. Курбонов, Д. Н. Худёров, З. Т. Якубов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. – 2015. - № 2 (159). - С. 29-32.

[74]. Сравнительная оценка хлорного и уксусноокислотного разложения данбуритового концентрата / А. С. Курбонов, П. М. Ятимов, З. Т. Якубов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. – 2016. - № 2 (163). - С. 76-80.

[75]. Уксусноокислотное разложение боросиликатного концентрата / А. С. Курбонов, З. Т. Якубов, Д. Дж. Джураев, У. М. Мирсаидов // Республиканская научно-практическая конференция «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан». – Душанбе, 2016. - С. 128-130.

[76]. Хлорное и кислотное разложение боросиликатных руд Таджикистана / А. С. Курбонов, З. Т. Якубов, Ф. А. Назаров [и др.] // VIII Международная научно-практическая конференция «Перспективы развития науки и образования». – Душанбе, 2016. - С. 23-25.

[77]. Мирсаидов, У. М. Комплексная переработка низкокачественного алюмосодержащего сырья: Монография / У. М. Мирсаидов, Х. С. Сафиев. – Душанбе, 1998. – 238 с.

[78]. Сафиев, Х. С. Физико-химические основы комплексной переработки низкокачественного алюминийсодержащего сырья: автореф. дис. ... д-ра хим. наук / Х. С. Сафиев. – Душанбе, 1997.

[79]. Мирзоев, Б. Термодинамический анализ процесса хлорирования минералов, входящих в состав нефелиновых сиенитов месторождения Турпи / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, Б. С. Азизов // Известия АН ТаджССР. – 1992. - № 1. – С. 64-66.

[80]. Азотнокислотное разложение аргиллитов месторождения Зидды Таджикистан / Д. Х. Мирзоев, М. М. Худойкулов, А. М. Каюмов, У. М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2012. - Т. 55. - № 2. - С. 141-144.

[81]. Кинетика солянокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг / Д. Х. Мирзоев, А. М. Каюмов, М. Х. Мирзоев [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2012. - Т. 55. - № 4. - С. 317-321.

[82]. Азотнокислотное разложение аргиллитов месторождения Чашма-Санг Таджикистана / А. М. Каюмов, Д. Х. Мирзоев, У. А. Турсунов, А. М. Баротов // Известия АН Республики Таджикистан. - 2015. - № 2 (159). – С. 17-20.

[83]. Каюмов, А. М. Кинетика азотнокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг / А. М. Каюмов, Д. Х. Мирзоев, А. М. Баротов // Известия АН Республики Таджикистан. - 2015. - № 2 (159). - С. 47-51.

[84]. Влияние продолжительности процесса и концентрации минеральных кислот на степень извлечения глинозёма из алюмосиликатных руд / Д. Х. Мирзоев, А. М. Каюмов, С. М. Гафорзода, Ш. О. Аъзамов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2016. – Т. 59. - № 3-4. - С. 146.

[85]. Азотнокислотное разложение аргиллитов месторождения Зидды Таджикистана / Д. Х. Мирзоев, А. М. Каюмов, Х. Э. Бобоев, У. М. Мирсаидов // IV Международная научно-практическая конференция «Перспективы развития науки и образования». – Душанбе, 2010. - С. 28.

[86]. Солянокислотное разложение аргиллитов месторождения Чашма-Санг Республики Таджикистан / Д. Х. Мирзоев, М. М. Худойкулов, А. М. Каюмов, У. М. Мирсаидов // Материалы семинаров «2011 год - Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистан». – Душанбе, 2011. - С. 46-48.

[87]. Мирзоев, Д. Х. Кислотное разложение аргиллитов и каолиновых глин месторождения Зидды / Д. Х. Мирзоев, М. М. Худойкулов, А. М. Каюмов // Республиканская научно-практическая конференция «Роль молодёжи в решении мировых проблем и глобализации»: Сборник статей и тезисов. – Душанбе, 2014. - С. 150.

[88]. Переработка аргиллитов месторождения Чашма-Санг соляной кислотой / Д. Х. Мирзоев, М. М. Худойкулов, М. Х. Мирзоев [и др.] // V Международная научно-практическая конференция «Всемирная торговая организация развития науки, техники и образования». – Душанбе, 2014. - С. 14-19.

[89]. Мирзоев, Д. Х. Сернокислотное разложение аргиллитов Зиддинского месторождения / Д. Х. Мирзоев, Х. Э. Бобоев, У. М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2005. - Т. 48. - № 2. – С. 81-85.

[90]. Пат. № 298 TJ (Таджикистан). Способ переработки глинозёмсодержащего сырья / Ш. Б. Назаров, А. К. Запольский, У. М. Мирсаидов, Х. Сафиев, Д. Д. Рузиева, О. Х. Амиров. - Оpubл. в Б.И., 1998. - № 12.

[91]. Разработка технологии переработки аргиллитов месторождения Чашма-Санг / Д. Х. Мирзоев, Х. Э. Бобоев, М. С. Пулатов, У. М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2006. - Т. 49. - № 8. – С. 741-745.

[92]. Мирзоев, Д. Х. Разработка технологии переработки аргиллитов Чашма-Сангского месторождения / Д. Х. Мирзоев, Х. Э. Бобоев, У. М. Мирсаидов // Республиканская конференция Минпрома Республики Таджикистан «Прогрессивные технологии разработки месторождений и переработки полезных ископаемых, экологические аспекты развития горнорудной промышленности»: Тезисы докладов. - Душанбе, 2005. – С. 23-24.

[93]. Разработка технологии переработки каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана азотной кислотной / Д. Х. Мирзоев, М. С. Пулатов, А.

М. Каюмов, М. М. Худойкулов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2012. - Т. 55. - № 1. – С. 35-38.

[94]. Мирзоев, Д. Х. Сернокислотное разложение аргиллитов и каолиновых глин месторождения Зидды и Чашма-Санг Таджикистана / Д. Х. Мирзоев, М. М. Худойкулов, А. М. Каюмов // VI Международная научно-практическая конференция «Перспективы и развития науки и образования», посвящённая 20-летию 16 созыва Высшего совета Республики Таджикистан. – Душанбе, 2012. - С. 374.

[95]. Егунов, В. П. Введение в термический анализ: Монография / В. П. Егунов. - Самара, 1996. – 270 с.

[96]. Уэндландт, У. Термические методы анализа / У. Уэндландт / Пер. с англ. под ред. В. А. Степанова, В. А. Берштейна. - М.: Мир, 1978. – 526 с.

[97]. Шестак, Я. Теория термического анализа: Физико-химические свойства твёрдых неорганических веществ / Я. Шестак / Пер. с англ. - М.: Мир, 1987. - 456 с.

[98]. Берг, Л. Г. Введение в термографию. - Изд. 2-е, доп. / Л. Г. Берг. - М.: Наука, 1969. – 396 с.

[99]. Черноруков, Н. Г. Теория и практика рентгенофлуоресцентного анализа / Н. Г. Черноруков, О. В. Нипрук. – Нижний Новгород, 2012.

[100]. Блохин, М. А. Физика рентгеновских лучей. – М.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1953. – 456 с.

[101]. Мазалов, Л. Н. Рентгеновские спектры и химическая связь / Л. Н. Мазалов. – Новосибирск: Наука, 1982. – 111 с.

[102]. Крешков, А. П. Основы аналитической химии / А. П. Крешков. - М.: Химия, 1970. – Ч. I. – 471 с.

[103]. Крешков, А. П. Основы аналитической химии / А. П. Крешков. - М.: Химия, 1970. – Ч. II. – 409 с.

[104]. Васильева, М. Г. Анализ бора и его неорганические соединения / М. Г. Васильева, В. М. Лалькина, А. Л. Соколова. - М.: Атомиздат, 1965. – 285 с.

[105]. Шварценбах, Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Химия, 1970. – 360 с.

[106]. Полуэктов, Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени / Н. С. Полуэктов. - М.: Химия, - 1967. - 307 с.

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

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

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

[110]. Виноградов, Е. Е. // ЖНХ. - 1967. - Т. 12. - Вып. 6. - С. 1624-1627, 1930-1936; 1977. - Т. 22. - Вып. 7. - С. 1896.

[111]. Галиция, Н. Б. Сорбенты для извлечения бора из растворов. Обзорная инф. Серия: Производство и переработка пластических масс и синтетических смол / Н. Б. Галиция, Л. Д. Слабков. - М.: НИИТЭХИМ, 1983. - С. 28.

[112]. Мартюшин, А. И. Разработка технологических основ использования смолы АНБ-II для сорбции бора из природных рассолов / А. И. Мартюшин, Г. Н. Кононова, К. Ю. Одинцов // VI Всесоюзное совещание: «Химия и технология неорганических соединений бора»: Тезисы докладов. - Рига, 1987. - С. 136.

[113]. Сорбция бора из природных вод ионитами / А. Н. Нуриев, А. Д. Аббасов, В. К. Алиев, Х. А. Ильичева // VI Всесоюзное совещание: «Химия и технология неорганических соединений бора»: Тезисы докладов. - Рига, 1987. - С. 142.

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

[115]. Голощапов, М. В. Взаимная растворимость в системах  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  -  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  -  $\text{H}_3\text{BO}_3$  -  $\text{H}_2\text{O}$  / М. В. Голощапов // Журнал прикладной химии. - 1958. - Т. 26. - № 3. - С. 303.

[116]. Берман, А. Г. Политерма взаимной системы из хлористых и азотнокислых солей магния и калия / А. Г. Берман, Г. И. Нагорный // Известия АН СССР, сер. химия. - 1938. - № 1. - С. 217.

[117]. Николаев, А. В. Экстракция борной кислоты / А. В. Николаев, А. Г. Курнакова // Труды конференции по химии бора и его соединений. – М.: ГХИ, 1958. – С. 157.

[118]. Кунанбаева, Г. С. Физико-химический анализ гетерогенных фосфороборатных систем / Г. С. Кунанбаева, Р. Ф. Савич // Совещание по физико-химическому анализу: Тезисы докладов. – Фрунзе, 1988. – С. 299.

[119]. Николаев, А. В. Физико-химические основы изучения природных боратов / А. В. Николаев. – М.: Изд. АН СССР, 1947. – 240 с.

[120]. Годе, Г.К. Бораты народному хозяйству / Сборник научных трудов // Под ред. Г.К. Годе.-Рига, 1982. – 135с

[121]. Мертуков, М.А. Процессы жидкостной экстракции и ионообменной сорбции в цветной металлургии / М.А. Мертуков, М.: Металлургия, 1978. – 20 с.

#### **СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:**

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

[1-А]. Акрамзода, Р. Дж. Кинетика процесса фосфорнокислотного разложения обожжённого концентрата боросиликатной руды / Дж. Д. Джураев, А. С. Курбонов, Р. Дж. Акрамзода, У. М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2020. - № 3 (180). - С. 113-117.

[2-А]. Акрамзода, Р. Дж. Сравнительная оценка термодинамических характеристик разложения боросиликатных руд минеральными кислотами и уксусной кислотой / А. С. Курбонов, М. М. Тагоев, Р. Дж. Акрамзода, А. П. Тагаев, У. М. Мирсаидов // Доклады НАН Таджикистана. - 2021. - Т. 64. - № 5-6. - С. 314-17.

[3-А]. Акрамзода, Р. Дж. Экстракция борной кислоты из рассола озера Сасык-Куль Таджикистана изобутиловым спиртом и трибутилфосфатом / Р. Дж. Акрамзода, А. С. Курбонов, М. М. Тагоев, У. М. Мирсаидов // Доклады НАН Таджикистана. - 2021. – Т. 64. - № 9-10. - С. 542-546.

[4-А]. Акрамзода, Р. Дж. Термодинамические процессы разложения боросиликатных руд Таджикистана / Р. Дж. Акрамзода // Известия НАН Таджикистана. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2022. - № 3 (188). - С. 119-124.

[5-А]. **Акрамзода, Р. Дж.** Термодинамический анализ реакций, протекающих при совместном спекании бор- и алюмосиликатных руд Таджикистана с сульфатом натрия / А. С. Давлатов, Р. Дж. Акрамзода, М. М. Тагоев, Ш. Б. Назаров, А. П. Тагаев // Доклады НАН Таджикистана. - 2022. – Т. 65. - № 7-8. - С. 518-522.

[6-А]. **Акрамзода, Р. Дж.** Термодинамические характеристики процессов разложения борного сырья путём активации с NaOH и CaCl<sub>2</sub> / Р. Дж. Акрамзода, Ф. А. Назаров, М. М. Тагоев, А. С. Курбонов, А. С. Давлатов // Известия НАН Таджикистана. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2022. - № 4 (189). - С. 97-104.

[7-А]. **Акрамзода, Р. Дж.** Кинетика разложения боросиликатных руд Таджикистана минеральными кислотами / А. С. Курбонов, А. П. Тагаев, Р. Дж. Акрамзода, А. С. Давлатов, М. М. Тагоев // Доклады НАН Таджикистана. – 2022. – Т. 65. - № 9-10. - С. 647-652.

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

#### ***Публикации в материалах научных конференций:***

[9-А]. **Акрамзода, Р. Дж.** Разработка технологии извлечения глинозёма из алюмосиликатных руд Таджикистана / Ш. О. Аъзамов, Н. М. Джамолов, Д. Х. Мирзоев, Р. Дж. Акрамзода, У. М. Мирсаидов // Республиканская научно-практическая конференция « Инновационное развитие науки» с участием международных организаций. - Душанбе, 2020. - С. 13-15.

[10-А]. **Акрамзода, Р. Дж.** Технологические аспекты переработки алюмосиликатных руд серной кислотой / Ш. Д. Отаев, Д. Х. Мирзоев, Р. Дж. Акрамзода, Н. М. Джамолов, У. М. Мирсаидов // Республиканская научно-практическая конференция « Инновационное развитие науки» с участием международных организаций. - Душанбе, 2020. - С. 121-123.

[11-А]. **Акрамзода, Р. Дж.** Получение и свойства боросиликатного стекла / А. С. Курбонов, Б. Б. Баротов, Р. Дж. Акрамзода, Ш. Б. Назаров, У. М. Мирсаидов

// II Международная научно-практическая конференция «Современные проблемы химии, применение и их перспективы», посвящённая 60-летию кафедры органической химии и памяти д.х.н., профессора Ш. Х. Халикова. – Душанбе, Таджикский национальный университет, 2021. - С. 312-314.

[12-А]. **Акрамзода, Р. Дж.** Термодинамические характеристики протекающих реакций при спекании боросиликатных руд с NaOH / Ф. А. Назаров, А. С. Курбонов, М. М. Тагоев, Х. Э. Пулатов, Р. Дж. Акрамзода // XVI Нумановские чтения «Достижения химической науки за 30 лет государственной независимости Республики Таджикистан», посвящ. 75-летию Института химии имени В. И. Никитина и 40-летию лаборатории «Коррозионностойкие материалы». – Душанбе, 2021. - С. 36-39.

[13-А]. **Акрамзода, Р. Дж.** Оценка разложения борного и глинозёмсодержащего сырья азотной кислотой / А. М. Каюмов, С. Д. Махмаднабиев, Р. Дж. Акрамзода, Д. Х. Мирзоев, У. М. Мирсаидов // XVI Нумановские чтения «Достижения химической науки за 30 лет государственной независимости Республики Таджикистан», посвящ. 75-летию Института химии имени В. И. Никитина и 40-летию лаборатории «Коррозионностойкие материалы». – Душанбе, 2021. - С. 42-45.

[14-А]. **Акрамзода, Р. Дж.** Сравнительная оценка разложения бор- и алюмосиликатных руд фосфорной кислотой / А. С. Курбонов, Дж. Х. Джураев, Н. М. Джамолов, А. М. Каюмов, Р. Дж. Акрамзода // XVI Нумановские чтения «Достижения химической науки за 30 лет государственной независимости Республики Таджикистан», посвящ. 75-летию Института химии имени В. И. Никитина и 40-летию лаборатории «Коррозионностойкие материалы». – Душанбе, 2021. - С. 53-56.

[15-А]. **Акрамзода, Р. Дж.** Разложения бор- и алюмосиликатных руд фосфорной кислотой / А. С. Курбонов, Дж. Х. Джураев, Н. М. Джамолов, Р. Дж. Акрамзода, С. М. Ходжаев // Республиканская научно-практическая конференция «Современные проблемы развития природоведческих (естественных) наук: пер-

спективы дальнейшего развития» (с участием СНГ), посвящ. 30-летию Государственной Независимости Республики Таджикистан и 20-летию «Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования». – Бохтар, 2021. - С. 18-20.

[16-А]. **Акрамзода, Р. Дж.** Экстракция борной кислоты медицинского назначения из рассола озера Сасык-Куль Таджикистана с одноатомными алифатическими спиртами / Ё. Кудратуллоев, Р. Ёрматов, Р. Дж. Акрамзода // Республиканская научно-практическая конференция (III-годовая) «Актуальные вопросы современной медицины: проблемы и их решение», посвящ. 30-летию XVI сессии Верховного Совета Республики Таджикистан. – Дангара, ГОУ «Хатлонский государственный медицинский университет», 2022. - С. 408-409.

[17-А]. **Акрамзода, Р. Дж.** Комплексная переработка рапы озера Сасык-Куль Таджикистана / И. Мирсаидзода., А. С. Курбонов, Р. Дж. Акрамзода, Б. Б. Баротов, А. С. Давлатов // Республиканская научно-практическая конференция «Современное состояние и перспективы физико-химического анализа», посвящ. провозглашению четвертой стратегической цели – индустриализации страны, 2022-2026 гг. «Годами развития промышленности», 65-летию основания кафедры «Общая и неорганическая химия» и памяти заслуженного деятеля науки и техники Таджикистана, д.х.н. Л. Солиева. – Душанбе, 2023. - С. 24-28.

[18-А]. **Акрамзода, Р. Дж.** Переработка боросиликатных руд Ак-Архарского месторождения Таджикистана смесью ортофосфорной и азотной кислот / Р. Акрамзода., М.К. Кувватова., Ш.У. Олимова, Д.О. Давлатов., А.С. Курбонов // Республиканская научно-практическая конференция «Современное состояние и перспективы физико-химического анализа», посвящ. провозглашению четвертой стратегической цели – индустриализации страны, 2022-2026 гг. «Годами развития промышленности», 65-летию основания кафедры «Общая и неорганическая химия» и памяти заслуженного деятеля науки и техники Таджикистана, д.х.н. Л. Солиева. – Душанбе, 2023. - С. 130-132.

[19-A]. **Акрамзода, Р. Дж.** Экстракция борной кислоты из рассола озера Сасык-Куль Таджикистана с одноатомными алифатическими спиртами / А. С. Давлатов, Дж. Солиев, Ё. Кудратуллоев, Р. Ёрматов, Р. Дж. Акрамзода // Республиканская научно-практическая конференция «Современное состояние и перспективы физико-химического анализа», посвящ. провозглашению четвертой стратегической цели – индустриализации страны, 2022-2026 гг. «Годами развития промышленности», 65-летию основания кафедры «Общая и неорганическая химия» и памяти заслуженного деятеля науки и техники Таджикистана, д.х.н. Л. Солиева. – Душанбе, 2023. - С. 139-140.

[20-A]. **Акрамзода Р.Дж.** Экстракция борной кислоты из рассола озера Сасык-Куль Таджикистана с одноатомными алифатическими спиртами / А. С. Давлатов, Дж. Солиев, Ё. Кудратуллоев, Р. Ёрматов, Р. Дж. Акрамзода / Маҷмуаи маводҳо хонишҳои XVIII Нӯъмоновӣ «Рушди кимиёи муосир ва ҷанбаҳои назариявӣ ва амалии онҳо». – Душанбе, 2023. - С. 21-23.

#### ***Патенты и изобретения:***

[21-A]. **Акрамзода, Р. Дж.** Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 1405. Способ получения борной кислоты медицинского назначения / Р. Дж. Акрамзода, А. С. Курбонов, А. С. Давлатов, М. М. Тагоев, Р. Дж. Акрамзода, Х. Э. Пулотов, А. П. Тагаев, У. М. Мирсаидов. – 2022.

## **ПРИЛОЖЕНИЕ**

ҶУМҲУРИИ  
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ  
ПАТЕНТӢ

## ШАҲОДАТНОМА

Шахрванд Акрамзода Р.Ҷ.

муаллифи ихтирои

*Тарзи ҳосил намудани кислотаи бори табиноти тиббӣ дошта*

Ба ихтироъ  
нахустпатенти № ТҶ 1405 дода шудааст.

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

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Курбонов А.С., Давлатов А.С., Тағоев М.М.,  
Пулатов Х.Э., Тағаев А.П., Мирсаидов У.

Аввалияти ихтироъ 12.09.2022

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 12.09.2022

Аризаи № 2201728

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

3 июли с. 2023 ба кайд гирифта шуд

Нахустпатент

эътибор дорад аз 12 сентябри с. 2022 то 12 сентябри 2032 с.

Ин шаҳодатнома хангоми амалӣ гардонидани ҳукуку  
имтиёзҳое, ки барои муаллифони ихтироот бо қонунгузории  
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

Исмоилзода М.

