

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

На правах рукописи

Тагаев Алиакбар Пулотович

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ
БОРСИЛИКАТНЫХ РУД СМЕСЬЮ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ
И СПЕКАНИЕМ

1.4.4 - Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
А.С. Курбонов

Душанбе – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ПЕРЕРАБОТКА БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД (литературный обзор)	9
1.1. Состояние вопроса, отрасли применения борного продукта.....	9
1.2. Спекательные способы переработки боросиликатных руд	12
1.3. Разложение боросиликатных руд минеральными кислотами.....	17
1.3.1. Солянокислотное разложение боросиликатных руд.....	17
1.3.2. Сернокислотное разложение боросиликатных руд.....	19
1.3.3. Азотнокислотное разложение боросиликатных руд.....	21
1.3.4. Фосфорнокислотное разложение боросиликатных руд.....	26
1.3.5. Уксуснокислотное разложение боросиликатных руд.....	28
1.4. Переработка боросиликатных руд фторидными соединениями.....	35
1.5. Заключение по литературному обзору и задачи настоящей работы.....	37
ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ, МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА, ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	40
2.1. Характеристика исходные веществ для разложения и спекания борного сырья.....	40
2.2. Характеристика боросиликатной руды месторождения Ак-Архара Республики Таджикистан и особенности химического анализа руды.....	41
2.3. Дифференциально-термический (ДТА) и рентгенофазовый анализы Боросиликатных руд.....	43
2.4. Термодинамические характеристики разложения боросиликатной руд “царской водкой”	47
2.5. Стехиометрический расчёт переработки боросиликатной руды месторождения Ак-Архар “царской водкой” и смесью минеральных кислот.....	52
2.6. Расчёт материального баланса разложения 1 кг боросиликатной руды месторождения Ак-Архар “царской водкой”	55

2.7. Расчёт материального баланса разложения 1 кг боросиликатной руды Ак-Архара соляной и азотной кислотами.....	56
ГЛАВА 3. КИСЛОТНЫЕ И СПЕКАТЕЛЬНЫЕ СПОСОБЫ	
РАЗЛОЖЕНИЯ ИСХОДНЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД.....	58
3.1. Разложение исходного боросиликатного сырья “царской водкой”.....	58
3.2. Кинетика разложения исходной боросиликатной руды “царской водкой”	63
3.3. Базовая технологическая схема для переработки боросиликатной руды “царской водкой”	69
3.4. Разложение исходной боросиликатной руды смесью кислот - соляной и азотной.....	72
3.5. Кинетика разложения исходной боросиликатной руды смешанным реагентом – смесью азотной и соляной кислот.....	78
3.6. Разложение обожжённой исходной боросиликатной руды смесью азотной и соляной кислот.....	81
3.7. Кинетика разложения предварительно термообработанной боросиликатной руды смесью азотной и соляной кислот.....	86
3.8. Переработка исходной боросиликатной руды спеканием с фторидом натрия.....	88
3.9. Кинетика спекания исходной боросиликатной руды с фторидом натрия с последующим солянокислотным разложением спека.....	91
3.10. Сравнительная оценка кислотного разложения боросиликатной руды Таджикистана.....	94
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	103
ВЫВОДЫ.....	112
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	114

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Рассматриваются вопросы, касающиеся переработки боросиликатного сырья – боросиликатных руд Ак-Архарского месторождения Таджикистана кислотными и спекательными способами. Этот вид сырья в настоящее время приобрёл важное значение, поскольку борсодержащие продукты широко используются в народно-хозяйственном комплексе страны, в частности, в сельском хозяйстве и отдельных отраслях промышленности.

В настоящем диссертационном исследовании предлагаются в качестве методов переработки боросиликатных руд кислотные и спекательные способы, поскольку кислотные способы переработки позволяют проводить селективное выделение из сырья кремнезёма в технологических процессах, что значительно снижает материальные потоки переработки. Но при этом имеются и отрицательные факторы, и проблемы – это отделение кремнезёмсодержащих шламов, их промывка, а также очистка борсодержащих растворов от железосодержащих соединений.

Перспективным способом также является и спекательный способ переработки указанного сырья, при его применении происходит разрушение минералов из состава руд, что, соответственно, позволяет максимально извлекать из них полезные компоненты.

Таким образом, изучение процессов разложения боросиликатного сырья с использованием минеральных кислот представляется интересной и актуальной задачей.

Ранее было проведено изучение переработки боросиликатного сырья кислотными и хлорными способами, что значительно расширило имеющуюся сырьевую базу промышленности страны – борную, химическую, производство фарфоровых и фаянсовых изделий. В частности, авторами [1-10] проводилось изучение комплексной переработки руд – в качестве исходных материалов для которой выбраны низкокачественные боросиликатные руды. Несмотря на тот факт, что в указанных рудах низкие содержания оксида бора, в них имеется широкий спектр

других полезных составляющих, представляющих интерес, как для исследователей, так и для промышленности.

Целью исследования настоящей работы явилось изучение процессов разложения боросиликатных руд смесью различных минеральных кислот и спекательным способом с фторидом натрия (NaF), а также нахождение рациональных условий и параметров протекания процесса разложения; исследование кинетических процессов, протекающих при этих способах разложения; определение рациональных условий переработки указанных боросиликатных руд.

Задачи исследования:

- изучение химико-минералогических характеристик боросиликатного сырья месторождений Республики Таджикистан;
- исследование термодинамических характеристик разложения боросиликатного сырья;
- исследования разложения боросиликатного сырья “царской водкой”, смесью кислот и спекательным способом с участием с NaF;
- исследование разложения боросиликатного сырья при высокотемпературном обжиге;
- изучение кинетических процессов при разложении указанного сырья кислотными и спекательным методами и дальнейшей обработкой полученных спёков кислотными способами;
- разработка технологических основ переработки боросиликатных руд кислотными способами;
- разработка базовых технологических схем для переработки боросиликатной руды спекательным способом.

Этапы исследования включают сбор, изучение и анализ имеющихся в литературных источниках сведений, касающихся комплексной переработки минерального сырья, отходов борной промышленности, разработку, постановку и внедрение способов анализа, постановку опытов по переработке боросиликатных руд кислотными и спекательным способами, обработку получаемых спёков кис-

лотами. Разработку базовых технологических схем для переработки боросиликатных руд.

Научная новизна исследования. Изучены процессы переработки боросиликатных руд кислотами и спекательным способом, выявлены механизмы, с помощью которых происходит разложение указанных руд с применением современного оборудования и современных методик. Разработаны базовые технологические схемы процессов переработки боросиликатных руд различными способами.

Теоретическая ценность исследования. Теоретической ценностью исследования является выявление механизмов, согласно которым происходит кислотное разложение и спекание боросиликатных руд Республики Таджикистана, термодинамическая оценка протекания процессов при разложении руд кислотами и спекательным способом.

Практическая ценность исследования заключается в следующем: на основании исследований проведена разработка малоотходной технологии для переработки боросиликатных руд кислотами и спекательным способом, обеспечивающая комплексную переработку этих руд. При реализации разработанные технологии позволят получить определённые экономические эффекты.

Положения, выносимые на защиту:

- полученные результаты исследования составов боросиликатной руды с использованием современных методов исследования (химических, физико-химических и минералогических), в том числе их продуктов разложения;
- результаты, полученные при разложении исходных и предварительно термообработанных боросиликатных руд смесью кислот и спекательным методом;
- оптимальные параметры кислотного разложения и спекательного способа указанных руд с нахождением оптимальных характеристик проведения кислотного разложения и спекания: t , времени разложения/спекания, концентрации кислот и соотношения руды и реагента;
- результаты исследования кинетических процессов, протекающих в результате кислотного и спекательного разложения;
- результаты разработанных базовых технологических схем по переработке

боросиликатных руд смесью минеральных кислот и спекательным способом.

Личный вклад соискателя. Выражается в постановке исследовательских задач, сборе, изучении и анализе литературных источников по тематике диссертационной работы, определении методик исследования, проведении экспериментов, обработке полученных данных, написании статей по тематике диссертации, участие в конференциях, оформлении диссертации.

Апробация диссертации и информация об использовании её результатов. Основные научные результаты диссертации были обсуждены на: Ежегодной науч.-практич. конф. “XVII Нумановские чтения” (Душанбе, Таджикистан, 2022 г.); II Междунар. конф. “Редкие металлы и материалы и их основные технологические свойства, и применение (Редмет-22)” (Москва, 2022); Республ. науч.-практич. конф. (III-х годичной) “Актуальные вопросы современной медицины: проблемы и их решения”, посвящ. 30-летию XVI сессии Верховного Совета Республики Таджикистан (Дангара, ГОУ “Хатлонский государственный медицинский университет”, Таджикистан, 2022); Республ. науч.-практич. конф. “Современное состояние и перспективы физико-химического анализа”, посвящ. провозглашению четвертой стратегической цели – индустриализации страны, 2022-2026 годы, “Годами развития промышленности”, 65-летию основания кафедры “Общая и неорганическая химия” и памяти заслуженного деятеля науки и техники Таджикистана, доктора химических наук, профессора, Лутфулло Солиева (Душанбе, 2023); Междунар. науч.-практич. конф. “XIII Ломоносовские чтения”, посвящ. 115-летию академика Бободжона Гафурова (Часть III. Естественные науки) (Душанбе, 2023).

Опубликование результатов диссертации. По тематике диссертационного исследования опубликованы 17 работ, в том числе 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации, а также 11 статей и тезисов в материалах международных и республиканских конференций. Получен 1 Малый патент Республики Таджикистан.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, трёх основных глав, заключения, выводов и списка цитированной литературы из 110

наименований, изложена на 129 страницах компьютерного набора, включает 46 рисунков и 21 таблицу.

ГЛАВА 1. ПЕРЕРАБОТКА БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД

(литературный обзор)

1.1. Состояние вопроса, отрасли применения борного продукта

Распространённость бора в земной коре небольшая, кларк его 0,0003%. Удельный вес бора 2,314. Твёрдость 9,5. Температура плавления 2074°C, кипения 3658°C. Размер атома бора 0,91 Å, катиона B_3^+ 0,20 Å. В природе бор образует разнообразные кислородные соединения в виде боратов, боросиликатов и алюмоборосиликатов.

В генетическом отношении месторождения бора делятся на: магматические, вулканогенно-осадочные и галогенные [1-6].

В морской воде содержание бора колеблется от 0,74 до 5,07 мг/л в зависимости от химического состава вод, температуры и характера течения [1, 2].

Человечеству бор известен с 1702 г. Борная промышленность берёт своё начало с конца XVIII века. Добыча бора (боросиликатов и алюмоборосиликатов) началась в России с XX века, и в Казахстане разработка месторождений боратов Индера также началась с XX века (1934 г.) [5, 6].

В Таджикистане имеется крупное месторождение боросиликатного сырья - Ак-Архарское, расположенное на Памире. Оно находится на территории Мургабского района Горно-Бадахшанской автономной области. Указанное месторождение предлагается для его промышленной разработки.

В составе боросиликатной руды Ак-Архара содержатся значительные содержания кремнезёма (таблица 1.1), исходя из этого, рекомендуется переработка руд указанного месторождения кислотными способами, позволяющими в начале процесса разложения селективно выделять кремнезёма, что соответственно положительно скажется на снижении материальных потоков.

Соответственно, изучен концентрат боросиликатной руды данного месторождения, в котором содержание оксида бора составляло не менее 17.0 мас% (таблица 1.2).

Таблица 1.1

Химический состав борсодержащей руды Ак-Архарского месторождения

	Компоненты											
Содержание, мас%	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
	10.4	59.8	1.27	2.2	1.39	19.6	0.75	0.15	0.29	0.1	0.03	0.11
												3.91
												П.п.п.

Таблица 1.2

Химический состав боросиликатного концентрата Ак-Архарского месторождения

	Компоненты											
Содержание, мас%	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
	17.41	46.8	2.45	2.67	1.68	23.6	0.75	0.15	0.29	0.1	0.03	0.11
												3.56
												П.п.п.

На рисунке 1.1 приводятся отрасли применения соединений бора. Как видно из рисунка 1.1, соединения бора имеют большой спектр применения. Особое значение имеет ракетная техника и защита от радиации.

На рисунке 1.2 представлены продукты переработки борного сырья. При переработке боросиликатной руды комплексными способами можно получить попутные продукты: сульфат кальция, пищевую соль, гипсовые удобрения, сульфат магния и др.

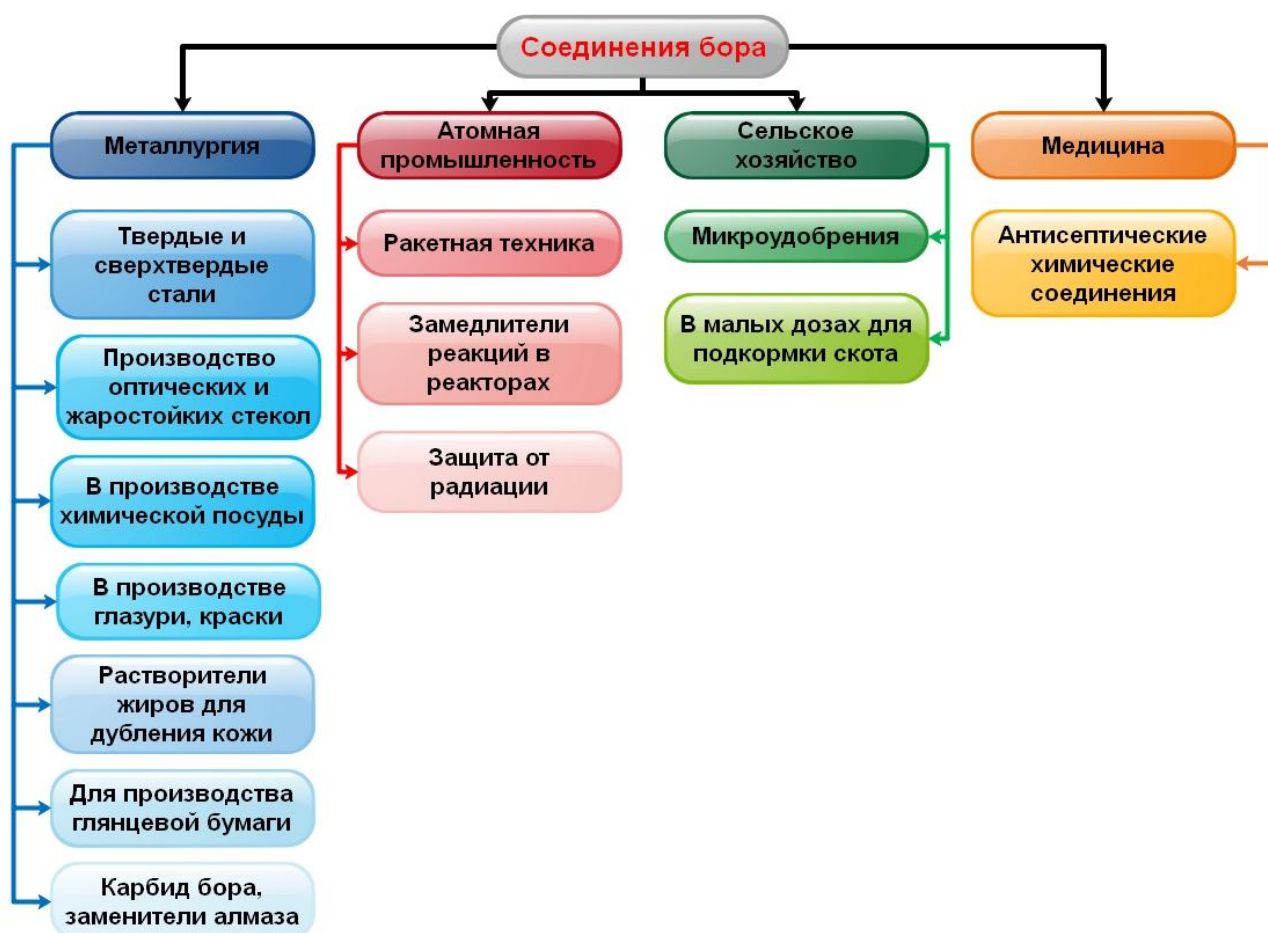


Рисунок 1.1. Некоторые отрасли применения соединений бора.



Рисунок 1.2. Продукты переработки борного сырья.

1.2. Спекательные способы переработки боросиликатных руд

Для разложения боросиликатных руд также предпочтительным является спекательный способ переработки. При его применении с использованием рациональных параметров переработки возможно максимальное извлечение ценных продуктов, а также при этом отмечается минимальный переход в продукты диоксида кремния. Изучению спекательного метода посвящено достаточное количество работ, в частности [9-14], в которых авторы подробно изучили все основные стадии данного процесса, а также исследовали кинетические процессы разложения руд спеканием.

Исходя из этого, учитывая потребности производства в борных продуктах, в настоящем разделе предпринята попытка подробно рассмотреть разложение боросиликатной руды спекательными методами.

В работах [15-21] приведены результаты переработки боросиликатной руды спекательным способом ной руды методом спекания с реагентом CaCl_2 . При спекании в качестве активатора авторы работ [15, 16] использовали активированный уголь. Термическая обработка смеси борной руды, CaCl_2 и активированного угля авторами [15, 16] проводилась в диапазоне температур от 800 до 850°C. Далее термообработанный спёк промывали большими количествами воды с целью удаления избыточного CaCl_2 , затем обрабатывали 20% HCl [17, 18].

Авторами [20, 21] было изучено воздействие различных факторов, как физических, так и химических, которые оказывали влияние на солянокислотную обработку спёка. На рисунке 1.3 представлены зависимости влияния реагента - хлорида кальция (CaCl_2) на извлечение оксидов из спёка исходного боросиликатного сырья.

В [21] исследованы кинетические процессы, протекающие при разложении боросиликатной руды, разложении спёка указанной руды с использованием реагента [21]. Для данного процесса авторы вычислили энергию активации (23.07 кДж/моль), значение которой свидетельствует, что лимитирующей стадией реакции разложения является диффузный процесс.

В работах [21, 22] изучена переработка боросиликатной руды спеканием с NaCl. Авторы изучили влияние различных факторов, как физических, так и химических, оказывающих существенное влияние на переработку спёка боросиликатной руды с NaCl с предварительной обработкой соляной кислотой. Также авторами исследованы кинетические процессы, протекающие при извлечении оксида бора из спёков боросиликатной руды при использовании реагента NaCl [21].

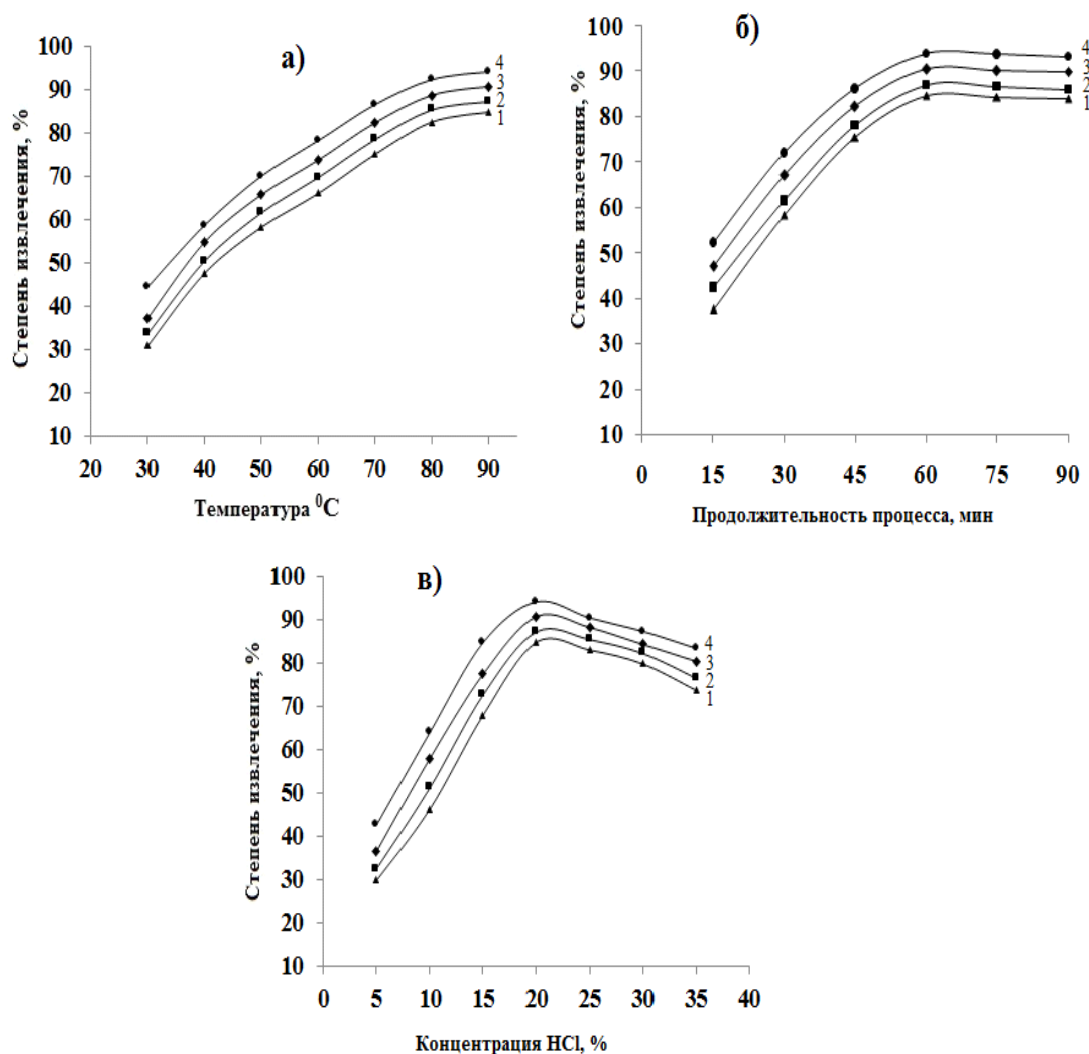


Рисунок 1.3. Зависимость степеней извлечения оксидов из спёка исходной боросиликатной руды с CaCl₂ от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HCl (1 – B₂O₃; 2 – Al₂O₃; 3 – CaO; 4 – Fe₂O₃).

В [23-26] Ф. А. Назаровым др. было проведено изучение спекательных процессов для боросиликатной руды с гидроксидом натрия (NaOH) с определением оптимальных параметров – для исходной боросиликатной руды – тем-ра=950°C,

длительность разложения ($\tau=60$ мин), при соотношении руды и гидроксида натрия (NaOH), равном 1:2. При этих оптимальных параметрах из руды выделено 68.1% B_2O_3 . Для предварительно термически обработанной боросиликатной руды – тем-ра спекания (t) в диапазоне от 800 до 850°C, длительность разложения ($\tau=60$ мин), при соотношении руды и гидроксида натрия (NaOH), равном 1:1. При этих оптимальных параметрах из термически обработанной руды было выделено 79.6% B_2O_3 ; для концентрата боросиликатной руды – тем-ра спекания (t) равна 950°C, длительность разложения ($\tau=60$ мин), при соотношении руды и гидроксида натрия (NaOH), равном 1:1. При этих оптимальных параметрах из концентрата руды извлекается более 88.0% B_2O_3 ; для предварительно термообработанного концентрата боросиликатной руды - t спекания в диапазоне от 750 до 800°C, время разложения ($\tau=60$ минут), при соотношении руды и NaOH, равном 1:1. При этих оптимальных параметрах из предварительно термообработанного концентрата руды извлекается 91.6% B_2O_3 [24].

Авторами [25, 26] для исходных и предварительно термообработанных боросиликатных руд изучены кинетические параметры процесса разложения с NaOH, вычислены величины энергии активации протекания процессов, которые равны – для исходной руды - 16,78 кДж/моль и для предварительно термообработанной руды - 14,39 кДж/моль, то есть показано, что протекание процессов происходит, соответственно, в диффузной и кинетической областях.

Авторами [25] для концентрата боросиликатной руды и предварительно термообработанного концентрата боросиликатных руд также изучены кинетические параметры процесса разложения с NaOH, вычислены величины энергии активации протекания процессов, которые равны – для исходного концентрата – 15.1 кДж/моль и для предварительно термически обработанного концентрата - 14,1 кДж/моль, и авторы показали, что лимитирующей стадией реакции разложения является только диффузный процесс.

В [26] авторы разработали базовую технологическую схему для переработки боросиликатной руды Ак-Архара, представляющую схему переработки сов-

местным спекательно-щелочным методом, и состоит из следующих стадий: предварительная термическая обработка руды в диапазоне тем-тур 900-950°C, затем стадия спекания с гидроксидом натрия (NaOH), разложение водой при тем-ре (t)=80°C, фильтрация пульпы, кристаллизация из фильтрата продуктов разложения, разделение и сушка полученных продуктов.

Авторы работ [27-41] изучили физико-химические и технологические основы разложения борного сырья спеканием с NaNO_3 , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 . Проведена разработка технологических условий для переработки боросиликатных руд Ак-Архара с участием указанных нитратных соединений (NaNO_3 , Na_2SO_4 , Na_2CO_3).

В результате проведённых исследований определены оптимальные режимы разложения исходной боросиликатной руды и предварительно термообработанной боросиликатной руды при их спекании с нитратами и карбонатами натрия с последующей обработкой раствором HCl полученных спёков:

- оптимальный режим спекания исходной боросиликатной руды: спекание с NaNO_3 при $t=900^\circ\text{C}$ в течение 40 минут, соотношение исходной руды и нитрата натрия равно 1:2, фракции руды не более 0,16 мм. При применении указанных оптимальных параметров извлечение из руды оксидов было следующим: B_2O_3 - 82,3%; Al_2O_3 - 93,3%; Fe_2O_3 - 91,1% и CaO - 88,4%. Для переработки исходной и предварительной руды с участием карбоната натрия (Na_2CO_3) рекомендованы аналогичные параметры, являющиеся также оптимальными;

- оптимальный режим разложения спёка с использованием HCl, спёк получен после переработки руды спеканием с NaNO_3 : концентрация HCl 15-20%, тем-ра обработки кислотой (t) 95-100°C в течение 60-90 минут, дозирование соляной кислоты 110% стехиометрического количества, расходующегося для образования хлоридов металлов из состава спёка. Для переработки спёка, полученного переработкой, как исходной руды, так и предварительно термически обработанной руды с участием карбоната натрия (Na_2CO_3) предложено использовать аналогичные параметры, являющиеся также оптимальными [28, 29, 37].

Авторами [30-34] проведены работы по изучению физико-химических и технологических основ разложения боросиликатной руды, в которых авторы ис-

пользовали спекание с сульфатом натрия (Na_2SO_4). Проведена разработка технологических условий для переработки боросиликатных руд Ак-Архара с участием Na_2SO_4 на каждой из технологических стадий:

- оптимальный режим спекания исходной боросиликатной руды: спекание с Na_2SO_4 при $t=900-950^\circ\text{C}$ в течение 40 минут, соотношение исходной руды и сульфата натрия равно 1:2, размеры фракций руды менее 0,16 мм;

- оптимальный режим водной обработки полученного спёка: тем-ра (t)= $90-100^\circ\text{C}$ в промежутке времени 60 минут, соотношение жидкой и твёрдой фаз (Ж: Т) =8:1, фракции руды не более 0,1 мм;

- оптимальный режим сернокислотного разложения твёрдого остатка, полученного после обработки спёка водой: $t=95-100^\circ\text{C}$, концентрация H_2SO_4 равна 15-20%; кислотное разложение в течение 60 минут, соотношение жидкой и твёрдой фаз (Ж: Т) =6:1;

- оптимальный режим разделения полученных продуктов с использованием органических растворителей: этанол 400 кг; ацетон 300 кг, тем-ра (t) обработки смесью этанол + ацетон не выше 40°C в течение 20-30 минут. При данных оптимальных параметров количество борной кислоты, переходящей в фазу органических растворителей равно 185 кг [30-34].

В [30, 31] авторы установили химизм процессов, протекающих при разложении труднорастворимых минералов, входящих в состав исходной боросиликатной руды (это минералы пироксен, глины, гидроборацит, датолит, данбурит) при спекании руды с Na_2SO_4 . Для этого были сняты рентгенограммы как исходной руды, так и остатка после спекания руды с сульфатом натрия. Как показал анализ РФА, при спекании происходит образование других минералов - на рентгенограмме определены пики, характерные минералам волластониту (CaSiO_3), мелилиту $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_2(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe})[(\text{Al}, \text{Si})_2\text{O}_7]$, гаюину $(3\text{Na}[\text{AlSiO}_4]-\text{CaSO}_4)$ и др. Также показано разложение минералов монтмориллонита, гидрослюды, других минералов, в составе которых присутствуют алюмо-, железо- и боросиликаты щелочных и щёлочноземельных металлов, которые при спекании с Na_2SO_4 превращаются в силикатные легковскрываемые и обезвоженные минералы (это алюмо-, железо-,

магний-, калий-, натрий-, кальцийсодержащие минералы), для этих минералов характерно хорошее растворение в различных минеральных кислотах [30, 31].

Авторами [27, 31] для исходных боросиликатных руд и их концентратов изучены кинетические параметры процесса разложения с Na_2SO_4 , вычислены величины энергии активации протекания процессов. Для спекания исходной руды с Na_2SO_4 величина энергии активации (E) равна 26,4 кДж/моль, и можно констатировать, что лимитирующей стадией реакции разложения является диффузный процесс. Что касается спекания концентрата боросиликатной руды с Na_2SO_4 , то значение E - величина энергии активации данного процесса равна 29,2 кДж/моль, данное значение также получено при использовании графического метода, что позволяет утверждать о прохождении спекания в диффузной области.

На основе выполненных исследований предлагаются базовые технологические схемы, направленные на переработку боросиликатной руды месторождения Ак-Архар РТ спекательными способами с участием нитрата, сульфата и карбоната натрия. Показано, что переработка указанных руд спеканием с Na_2SO_4 является наиболее предпочтительной, позволяя получить широкий спектр востребованных в народном хозяйстве страны различных продуктов - борной кислоты, сульфатов алюминия и железа (используемых как коагулянты при очистке воды), сульфатов натрия и калия (необходимый исходный продукт для стекольной промышленности), сульфатов Са и Mg (применяемых как строительные материалы), а также обезжелезенного кремнезёма [27, 32].

1.3. Разложение боросиликатных руд минеральными кислотами

1.3.1. Солянокислотное разложение боросиликатных руд

Соляная кислота (HCl) - наиболее доступная кислота для переработки минерального сырья.

В работах [42-50] изучено разложение борной руды соляной кислотой. Изучены различные факторы, влияющие на разложение – это температура, время разложения, а также концентрация HCl . Для исследования использовали образцы без

предварительного обжига [42, 43], с обжигом образцов руды при 800-850°C [45, 46], концентрат борной руды с обжигом и без обжига [47, 50].

Определены условия солянокислотного разложения исходной руды и предварительно термообработанной руды. В работах [40-45] авторами предлагаются проводить солянокислотное разложение указанных руд при следующих оптимальных параметрах: концентрация $\text{HCl} = 20\%$, разложение кислотой при $t = 95^\circ\text{C}$ в течение 60 минут, с получением таких востребованных конечных продуктов разложения, как борная кислота, хлориды Al и хлориды Fe . Авторами [31, 46] исследованы кинетические характеристики солянокислотного разложения предварительно термически обработанной руды, а также проведено вычисление энергии активации указанного процесса (E), которая равна 11.7 кДж/моль, то есть лимитирующей стадией реакции разложения является диффузный процесс.

В [43-45] предложена к применению разработанная базовая технологическая схема для солянокислотной переработки боросиликатной руды. На рисунке 1.4 в качестве примера приводится базовая технологическая схема, разработанная и опробованная авторами [45-50], для получения борной кислоты при переработке боросиликатной руды солянокислотным методом.

Известно, что соляная кислота является сильно реакционноспособной, она хорошо реагирует практически со всеми минералами боросиликатной руды, кроме оксида кремния. Исходя из чего, при солянокислотном разложении исходной боросиликатной руды происходит селективное отделение кремнезёма на начальных стадиях разложения. Таким образом, кремнезём, как балластная примесь, удаляется из технологического потока, что облегчает процесс химического обогащения руды и способствует более быстрому и полному извлечению из продуктивных растворов важных для народного хозяйства продуктов – борной кислоты, хлоридов Al , Ca и Fe [31, 43].

В [43, 44] исследователи кристаллизовали борную кислоту из продуктивных растворов перекристаллизацией, отделяли с помощью фильтрации от раствора и сушили. Сухой остаток представлял собой чистый кремнезём. Кроме того, авторами предложен способ разделения конечных продуктов – хлоридов Al и Fe с це-

лью их дальнейшего использования в качестве результативного коагулянта для очистки воды.

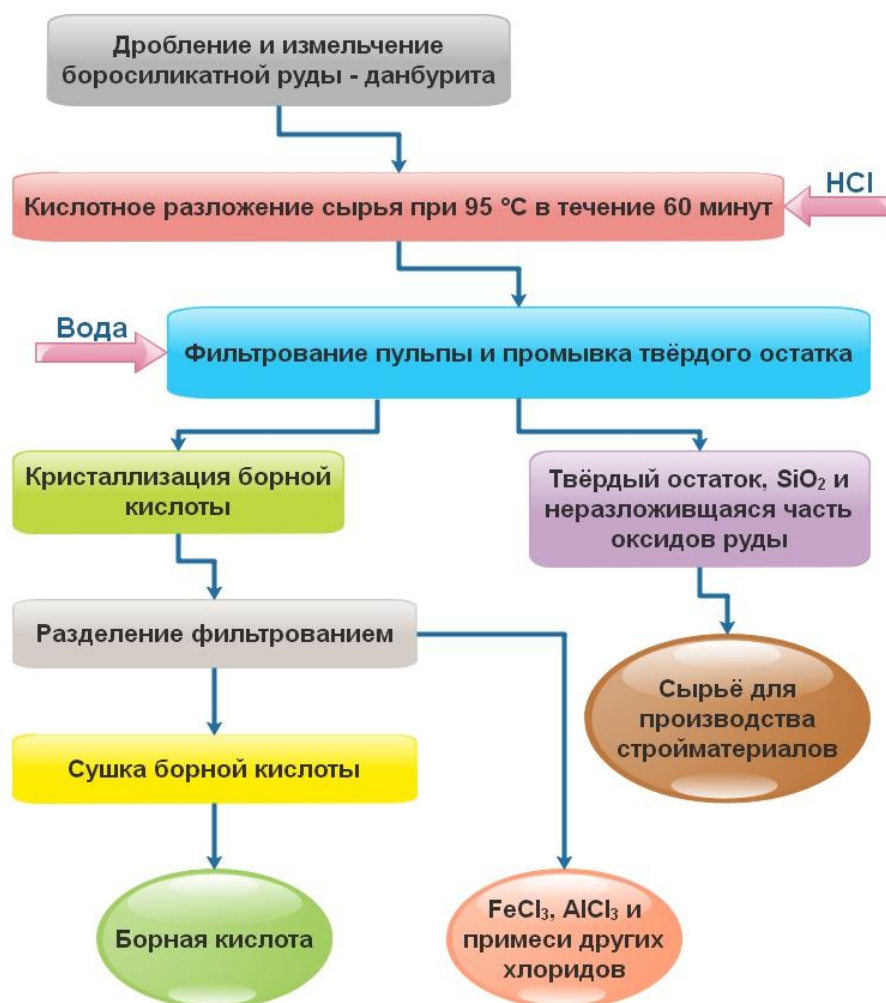


Рисунок 1.4. Базовая технологическая схема для извлечения продукта - борной кислоты из данбуритовой руды Ак-Архара с применением солянокислотного метода.

1.3.2. Сернокислотное разложение боросиликатных руд

Как известно, серная кислота – это очень сильная двухосновная кислота, кипит, образуя азеотропную смесь (98.3% H₂SO₄ и 1.7% H₂O с температурой кипения 338.8°C). Смешивается с водой и SO₃ во всех соотношениях. В водных растворах серная кислота практически полностью диссоциирует на H₃O⁺, HSO₃⁺ и 2HSO₄. Образует гидраты H₂SO₄·nH₂O, где n = 1, 2, 3, 4 и 6.5.

В работах [51-55] авторы подробно изучил разложение боросиликатной руды Ак-Архара и употреблением серной кислоты. Было изучено разложение ис-

ходной руды [31, 51], обожжённой [31, 54], а также концентрата борной руды [31] при различных параметрах – варьировалась температура, концентрация кислоты, время разложения, размеры фракций руды.

Соответственно, авторами [31, 50, 51] по результатам исследования были определены и рекомендованы для сернокислотного разложения боросиликатной руды такие оптимальные параметры, как: $t=95^{\circ}\text{C}$ в течение 60 минут, концентрация H_2SO_4 30% минут.

В [55, 56] исследована кинетика сернокислотного разложения обожжённой руды. Для протекающих кинетических процессов вычислена величина энергии активации, составившая 10.3 кДж/моль, на основании чего авторами сделано заключение о прохождении данного процесса в диффузной области.

В [53, 54] изучено сернокислотное разложение предварительно термообработанного концентрата боросиликатной руды, разложение проводили при $t=950-1000^{\circ}\text{C}$, при этой температуре происходит максимальное разложение концентрата и максимальное извлечение из него оксида бора, которое составило 85%.

Исходя из факта, что серная кислота имеет достаточно низкую стоимость, она легкодоступна, в совокупности с тем, что в пустая боросиликатная руда в основном представлена минералом гипсом, обуславливается промышленное использование сернокислотного способа разложения боросиликатной руды с целью получения основного конечного продукта - борной кислоты.

На основании исследований, проведённых авторами в [43, 48, 52-55], разработана и представлена базовая технологическая схема сернокислотного разложения боросиликатных руд Ак-Архара с получением основного конечного продукта – борной кислоты и ряда других конечных продуктов, представляющих интерес для народного хозяйства страны. Данная базовая схема приводится на рисунке 1.5. В соответствии с данной схемой предложена предварительная термообработка руды при тем-ре (t) $=950-980^{\circ}\text{C}$ в течение 60 минут с дальнейшим сернокислотным разложением. После проведения термообработки боросиликатная руда дробилась до размера фракций 0.1-0.3 мм с дальнейшим разложением H_2SO_4 (с концентрацией 40-50%).



Рисунок 1.5. Базовая технологическая схема извлечения борной кислоты из боросиликатного рудо месторождения Ак-Архар с применением сернокислотного способа.

1.3.3. Азотнокислотное разложение боросиликатных руд

Азотнокислотный способ разложения руд является перспективным способом, позволяющим из боросиликатных руд извлекать кроме борной кислоты широкий спектр нитратных соединений, которые востребованы в народном хозяйстве страны – это нитратные удобрения и многие другие продукты.

В работах [57-63] показана возможность переработки боратных руд азотной кислотой. В [57] боратная руда переработана смесью азотной и серной кислот. Разложение данбурита азотной кислотой проведено в работах [57, 58], авторы [59]

исследовали исходный и предварительно термообработанный данбурит методом рентгенофазового анализа.

В результате проведённых исследований определены оптимальные режимы разложения исходной боросиликатной руды, прошедшей предварительную термическую обработку руды при её разложении реакционным агентом - HNO_3 : обработка руды в течение 60 минут при концентрации кислоты 20%, тем-ра разложения $(t) = 90^\circ\text{C}$.

Также в [63] авторами определялись оптимальные режимы азотнокислотного разложения концентрата боросиликатной руды: обработка руды в течение 60 минут при концентрации кислоты 15-20%, тем-ра разложения $(t) = 90^\circ\text{C}$.

В [63] были изучены также кинетические процессы, происходящие при азотнокислотном разложении исходной руды и руды, подвергшейся предварительной термической обработке, для указанного процесса авторами вычислена величина энергии активации, которая оказалась равной 21.2 кДж/моль, соответственно, сделано заключение о протекании данного процесса в диффузной области.

Также авторами [63, 64] исследованы кинетические процессы, протекающие при азотнокислотном разложении концентрата боросиликатной руды, в широком диапазоне варьирования технологических параметров – $t=20-95^\circ\text{C}$, время разложения в диапазоне 15-60 минут и предложены для данных процессов оптимальные условия ведения процесса разложения: тем-ра $(t) = 95^\circ\text{C}$, время разложения 60 минут (рисунок 1.6).

По характерному расположению кривых линий на рисунке 1.6а авторами было показано, что при оптимальных параметрах азотнокислотного разложения концентрата боросиликатной руды при тем-ре $(t) = 95^\circ\text{C}$ и $\tau = 60$ минут из концентрата можно выделить 75.2% B_2O_3 .

Для процесса азотнокислотного разложения концентрата боросиликатной руды, подвергшегося предварительной термической обработке, было проведено определение значений константы скорости этого процесса, на основании которых

далее был построен график (рисунок 1.6а), для построения графика было использовано кинетическое уравнение для реакции первого порядка.

Соответственно, на основании расположения кривых линий, характеризующих рисунок 1.6а можно сделать заключение, что извлечени из предварительно термообработанного концентрата боросиликатной руды оксида бора (B_2O_3) возрастает при увеличении температуры проведения данного процесса.

Также на основании рисунка 1.6б сделано заключение, что при построении зависимости $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени (τ) все точки, полученные экспериментальным методом, при варьировании тем-ры представляют собой прямую линию, наклон которой чётко отрицательный.

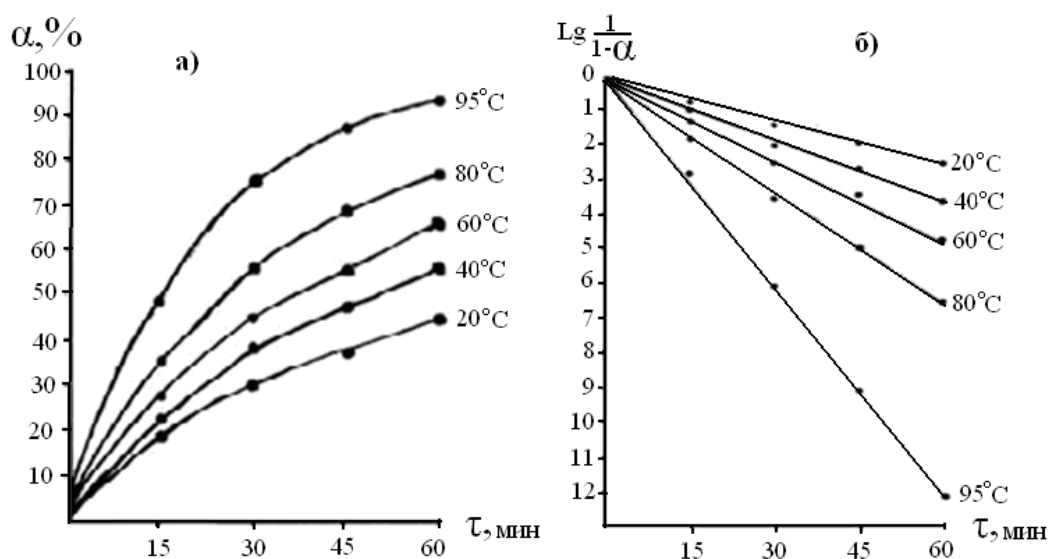


Рисунок 1.6. Изменение величин степеней разложения (α) B_2O_3 от времени (а) и $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени (б) при разложении данбуритового концентрата с использованием азотной кислоты.

Соответственно, определялась энергия активации для исследуемого процесса, величину E определяли графическим методом через построение зависимости $\lg k$ от $(1/T \cdot 10^{-3})$, как видно на рисунке 1.7, полученные значения энергии активации для различных t представляют собой прямую линию с отрицательным наклоном (линию Аррениуса), таким образом, на основании рисунка 1.7 определена величина энергии активации процесса, значение которой составило 14.8 кДж/моль.

Кроме того, авторами [63, 64] на основании полученного расчётным и графическим методом значения энергии активации, учитывая изменение скорости протекания азотнокислотного разложения предварительно термообработанного данбурита, сделано заключение о протекании разложения на границе кинетической и диффузной областей, в смешанной области.

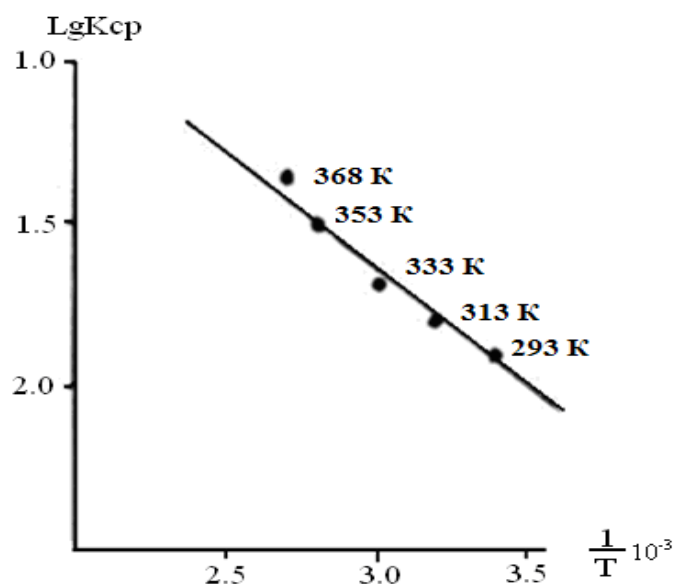


Рисунок 1.7. Изменение значений $\lg K$ от обратной абсолютной тем-ры при разложении данбуритового концентрата с использованием азотной кислоты.

Также в [63] авторами проведена работа по разработке базовой технологической схемы, на основании которой получили из боросиликатной руды (данбурита Ак-Архара) борную кислоту (H_3BO_3) с использованием азотной кислоты (рисунок 1.8). Для оптимизации процесса авторами рекомендуется перед обработкой руды азотной кислотой проводить предварительную термическую обработку руды при тем-ре (t) = 950-980°C и τ = 60 минут, затем дробить руду до размеров частиц 0,1-0,3 мм с дальнейшей обработкой азотной кислотой при концентрации её 15-20%. Далее в процессе борную кислоту (H_3BO_3) выкристаллизовывали из продуктивных растворов, фильтровали и сушили. Авторами отмечается значительная результативность данного метода, позволяющего параллельно с основным продуктом – борной кислотой также выделять различные азотсодержащие вещества – нитраты Al, Fe, Ca. В данной технологической схеме получаемый твёрдый оста-

ток также можно использовать – это ценный полезный продукт, в его составе находятся оксиды кремния и кальция, а также неразложившиеся некоторые минералы, авторы рекомендуют использовать этот твёрдый остаток в строительной индустрии при производстве стройматериалов.

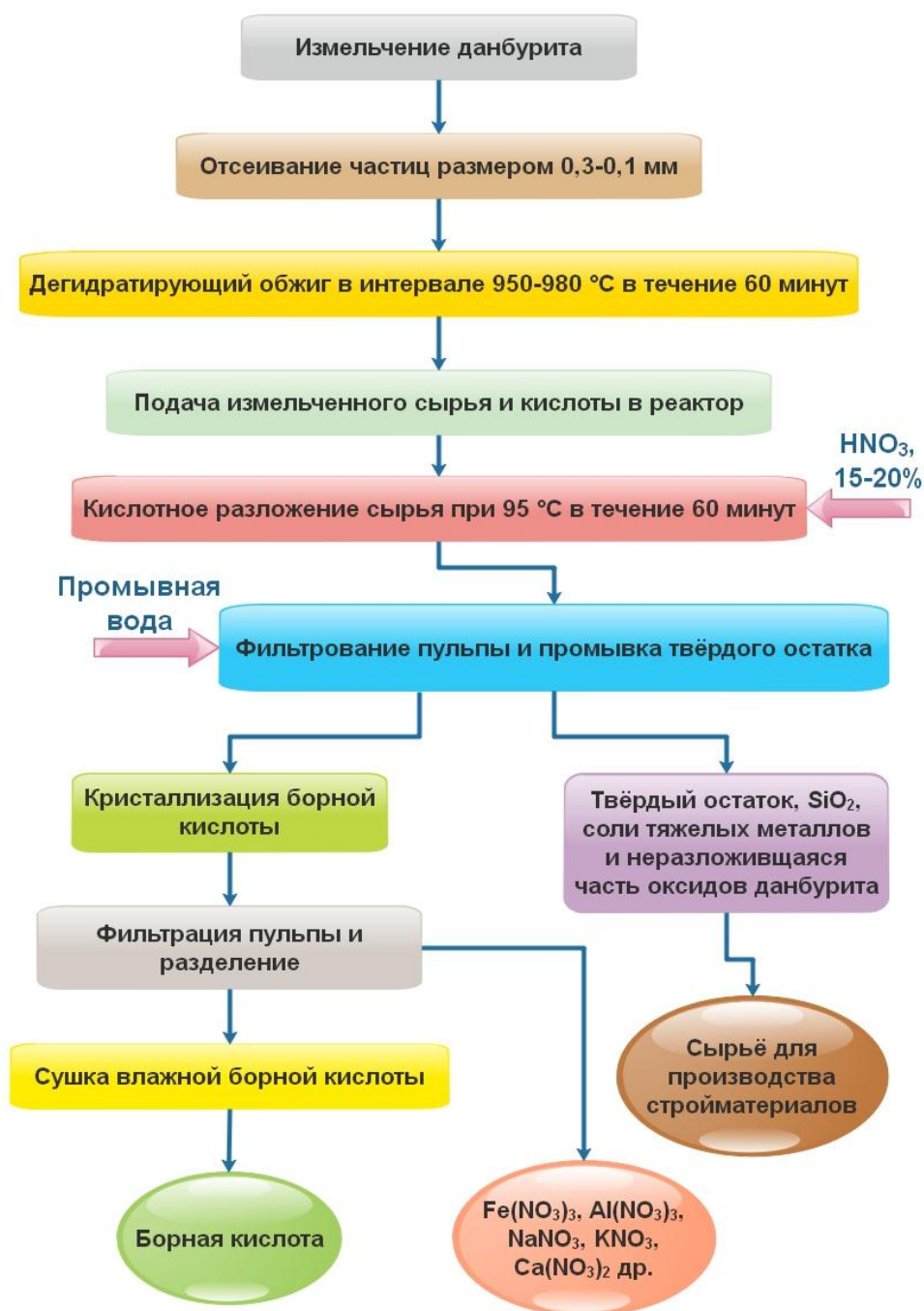


Рисунок 1.8. Базовая технологическая схема для выделения борной кислоты из исходного данбурита и данбуритового концентрата с использованием азотной кислоты.

1.3.4. Фосфорнокислотное разложение боросиликатных руд

В работе [65] представлены результаты разложения боросиликатной руды Ак-Архара с использованием фосфорной кислоты, установлены условия процесса фосфорнокислотного разложения, изучены кинетические характеристики процесса и на основании результатов проведена разработка базовой технологической схемы фосфорнокислотной переработки руды.

По результатам исследования влияния на фосфорнокислотное разложение боросиликатной руды различных физических и химических параметров показано, что оптимальными условиями разложения борной руды фосфорной кислотой являются: предварительная термообработка при $t=950-980^{\circ}\text{C}$ и $\tau=60$ минут, температура кислотного разложения $80-90^{\circ}\text{C}$, концентрация кислоты 27-30%, продолжительность кислотного разложения 60 минут.

Кинетика процесса фосфорнокислотного разложения борной руды изучена в работе [66].

Также исследованы кинетические характеристики фосфорнокислотного разложения предварительно термообработанного концентрата боросиликатной руды, исследования проводили при варьировании в широких пределах физико-химических параметров: t – от 30 до 90°C , τ - от 15 минут до 60 минут.

Также исследованы кинетические процессы, протекающие при фосфорнокислотном разложении концентрата боросиликатной руды, в широком диапазоне варьирования технологических параметров и показано, что с возрастанием температуры и времени разложения извлечение оксидов, в частности оксида бора – B_2O_3 также значительно увеличивается, что видно из кинетических кривых линий на рисунке 1.9а.

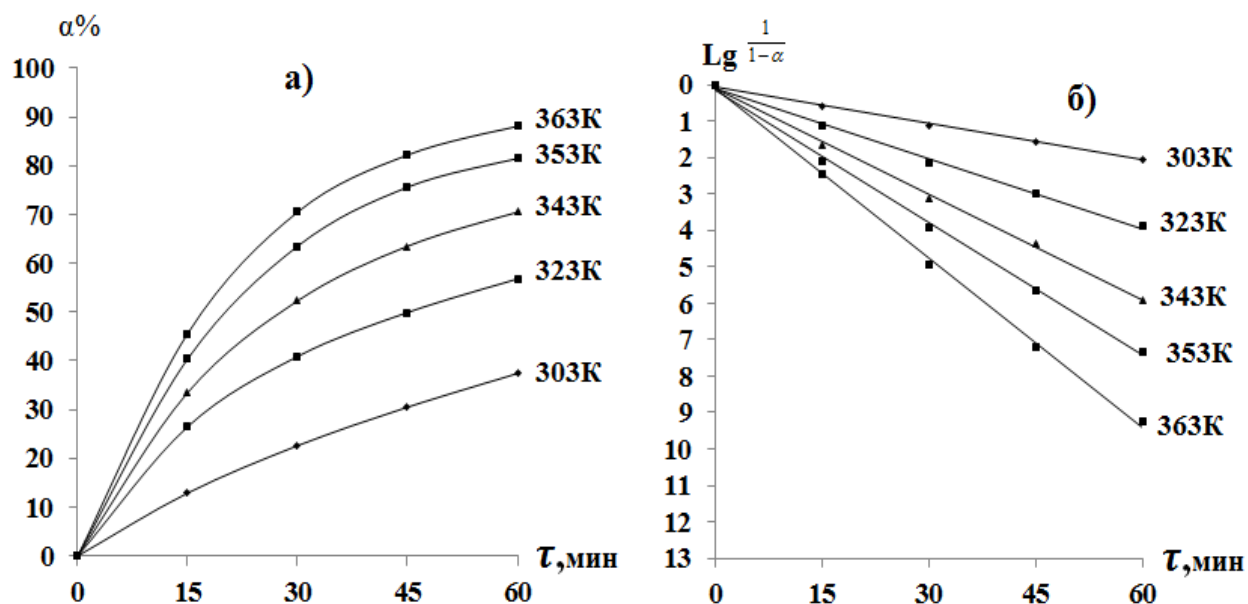


Рисунок 1.9. Изменение степеней выделения оксида бора от времени (а) и $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени (б) при разложении предварительно термически обработанного концентрата боросиликатной руды с помощью фосфорной кислоты.

Далее была определена энергия активации для исследуемого процесса, которую определяли графическим методом через построение зависимости $\lg k$ от $(1/T \cdot 10^{-3})$, как видно на рисунке 1.10, полученные значения энергии активации при различных тем-рах (t) в виде экспериментальных точек представляют собой линию Аррениуса - прямую линию, имеющую отрицательный наклон, соответственно, с использованием рисунка 1.10 установлена величина энергии активации процесса (E), значение которой составило 27.5 кДж/моль. Расчёты величины (E) проводились согласно известному выражению:

$$E = 2.3 \cdot R / \text{tg} \alpha / \xi;$$

в котором: R – фундаментальная физическая константа - универсальная газовая const;

α - угол наклона прямой линии;

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

На основании полученного расчётным и графическим методом значения энергии активации, учитывая изменение скорости протекания фосфорнокислотно-

го разложения предварительно термообработанного концентрата боросиликатной руды, сделано заключение о протекании разложения в диффузной области.

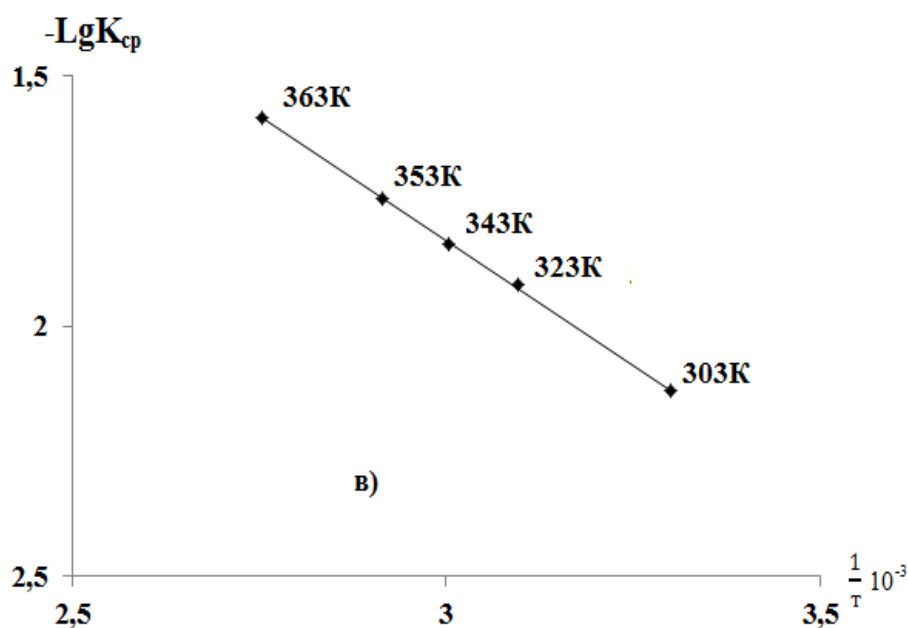


Рисунок 1.10. Изменение значений lgK от обратной абсолютной тем-ры при разложении предварительно термически обработанного концентрата боросиликатной руды с помощью фосфорной кислоты.

1.3.5. Уксуснокислотное разложение боросиликатных руд

Как известно, уксусная кислота (CH_3COOH) – представляет собой бесцветную жидкость, имеет резкий специфический запах и кислый вкус. CH_3COOH хорошо вступает в химические реакции со многими минеральными кислотами, также вступает в реакции с органическими растворителями. При концентрации 99-100% CH_3COOH называют безводной или ледяной, потому что при её замерзании происходит образование льдовидной массы [67].

В работах [68-73] исследовано уксуснокислотное разложение боросиликатной руды. В результате проведённых исследований определены оптимальные режимы разложения исходной боросиликатной руды и предварительно термообработанной боросиликатной руды при их разложении уксусной кислотой: обработка руды в течение 60 минут при концентрации кислоты 20%, t разложения равна $90^\circ C$ (рисунок 1.11) [68].

В результате проведённых исследований определены оптимальные режимы разложения исходной боросиликатной руды, а также боросиликатной руды, прошедшей предварительную термическую обработку, при их переработке/разложении уксусной кислотой [68, 73].

Установлены наилучшие режимы уксуснокислотного разложения исходного концентрата боросиликатной руды: тем-ра (t) =80-90°C, τ =60 минут, концентрация кислоты 10-15% при 140-150 её стехиометрического количества [73].

Также определены оптимальные режимы уксуснокислотного разложения предварительно термообработанного концентрата боросиликатной руды [68]. Термическая обработка концентрата проводилась при тем-ре 900-1050°C в течение 50-60 минут. Авторы [68] рассчитали дозирование уксусной кислоты, учитывая содержание в концентрате боросиликатной руды оксидов бора, оксидов алюминия, оксидов железа и оксидов кальция, а также их превращение в ацетатные соединения.

На рисунке 1.11 приводятся результаты изучения воздействия различных факторов, как физических, так и химических, которые оказывали влияние на уксуснокислотную переработку концентрата боросиликатной руды.

На рисунке 1.12 приводятся результаты изучения воздействия различных факторов, как физических, так и химических, которые оказывали влияние на уксуснокислотную переработку предварительно термообработанного концентрата боросиликатной руды.

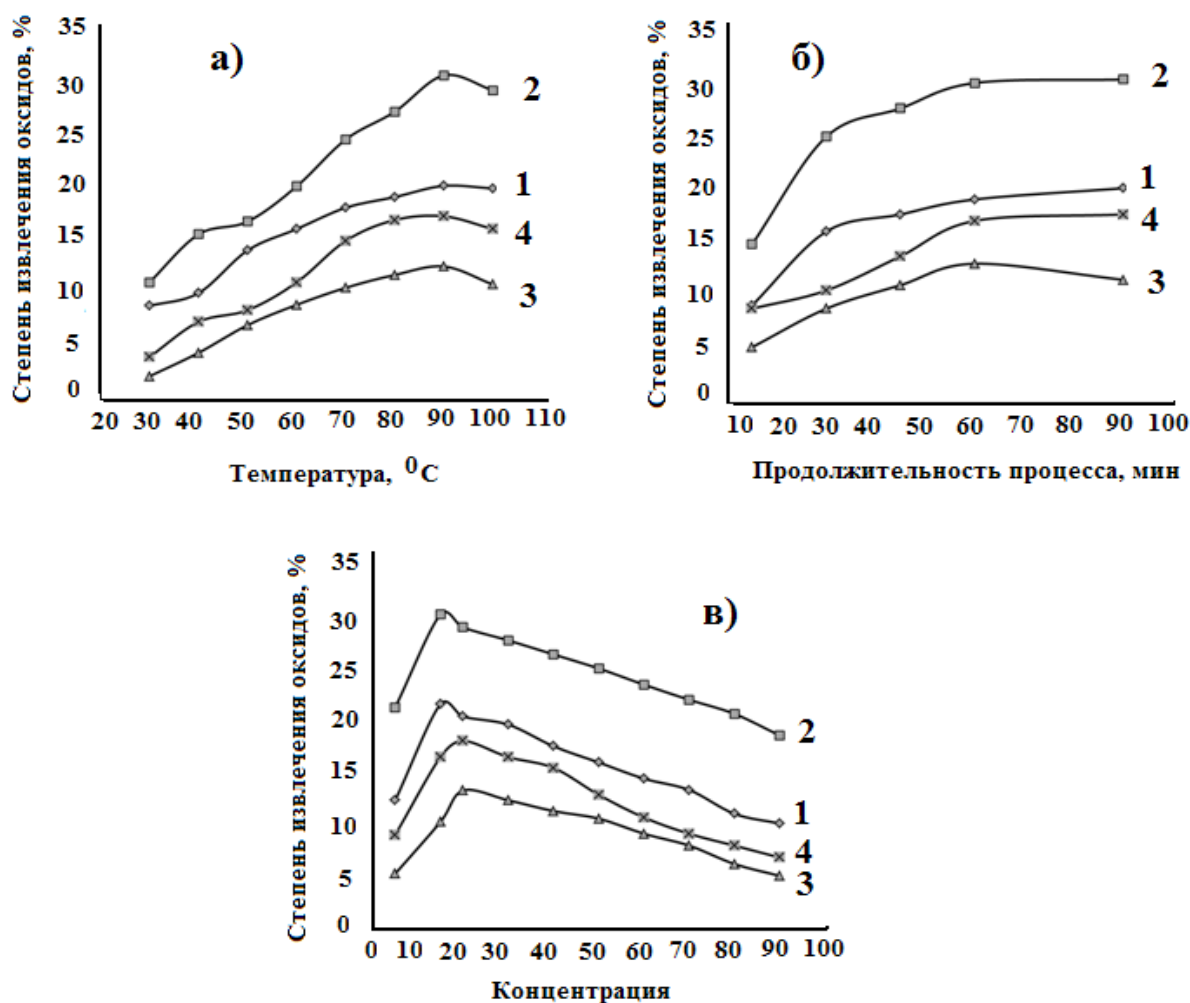


Рисунок 1.11. Изменение степеней выделения оксидов B_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и CaO из концентрата данбурита от: а) тем-ры; б) времени разложения; в) концентрации CH_3COOH (фракции размером <0.1 мм; тем-ра – $90^\circ C$; продолжительность процесса – 60 минут; 1 – B_2O_3 ; 2 – CaO ; 3 – Al_2O_3 ; 4 – Fe_2O_3).

На рисунке 1.13а приводятся результаты изучения влияния t и τ разложения на извлечение B_2O_3 из предварительно термообработанного концентрата боросиликатной руды при уксуснокислотном разложении. Как видно из рисунка 1.13а, по характеру изменения наклона кривых линий на графике, можно заключить, что повышение t процесса способствует более высокому извлечению из указанного концентрата оксида бора - B_2O_3 . В частности, оптимальным режимом извлечения B_2O_3 является следующий: $t=90^\circ C$, $\tau=60$ минут, соблюдение этих пара-

метров позволяет достижению максимального выделения оксида бора, которое равно 90.1%.

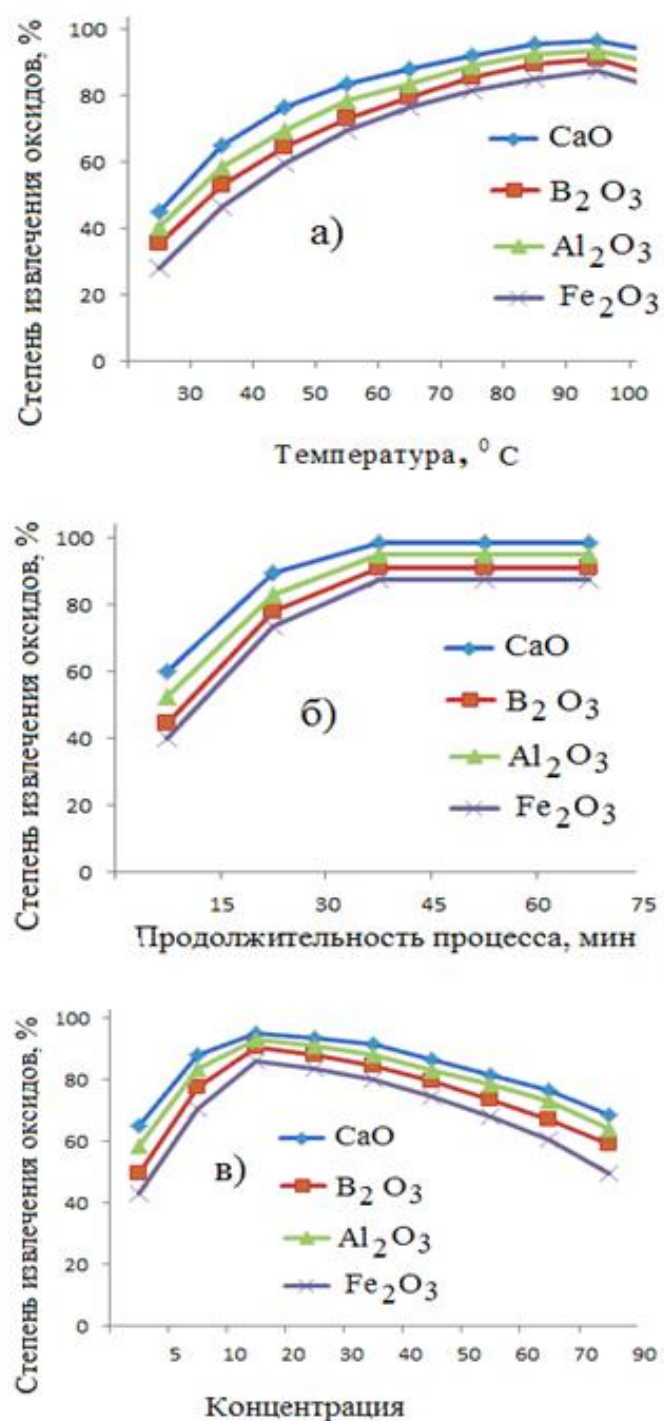


Рисунок 1.12. Изменение степеней выделения оксидов B₂O₃, Fe₂O₃, Al₂O₃ и CaO из концентрата предварительно термически обработанной боросиликатной руды от: а) тем-ры; б) времени процесса; в) концентрации уксусной кислоты (фракции размером <0.1 мм; тем-ра – 100°C; время процесса – 45 минут (1 – Fe₂O₃; 2 – CaO; 3 – B₂O₃; 4 – Al₂O₃).

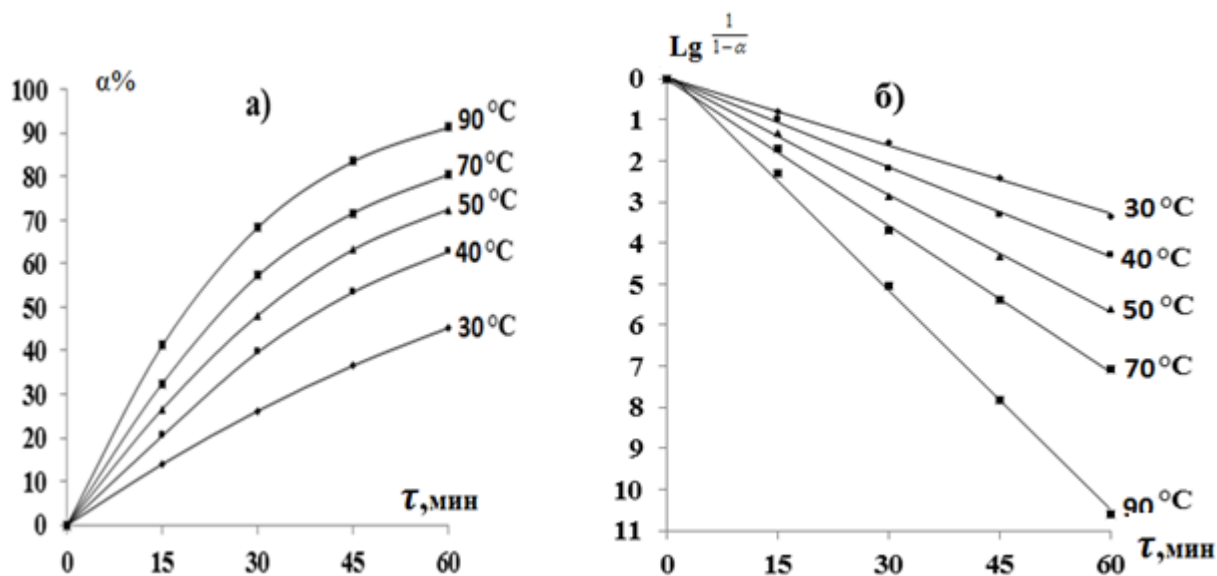


Рисунок 1.13. Изменение степеней выделения оксида бора от времени (а) и $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени (б) при разложении концентрата боросиликатной руды с помощью уксусной кислоты.

Следующим шагом исследования явилось определение энергии активации (E) для исследуемого процесса, значение E было определено с использованием графического метода через построение зависимости $\lg k$ от $(1/T \cdot 10^{-3})$, как видно на рисунке 1.14, полученные значения энергии активации для различных t представляют собой прямую линию с отрицательным наклоном (линию Аррениуса).

Как видно на рисунке 1.14, полученные значения энергии активации для различных t представляют собой прямую линию с отрицательным наклоном (линию Аррениуса), таким образом, на основании рисунка 1.14 определена величина энергии активации процесса, значение которой составило 16.9 кДж/моль. На основании полученного расчётным и графическим методом значения энергии активации, с учётом изменения значений скорости разложения концентрата боросиликатной руды уксуснокислотным способом, можно сделать заключение о том, что лимитирующей стадией реакции разложения является диффузный процесс.

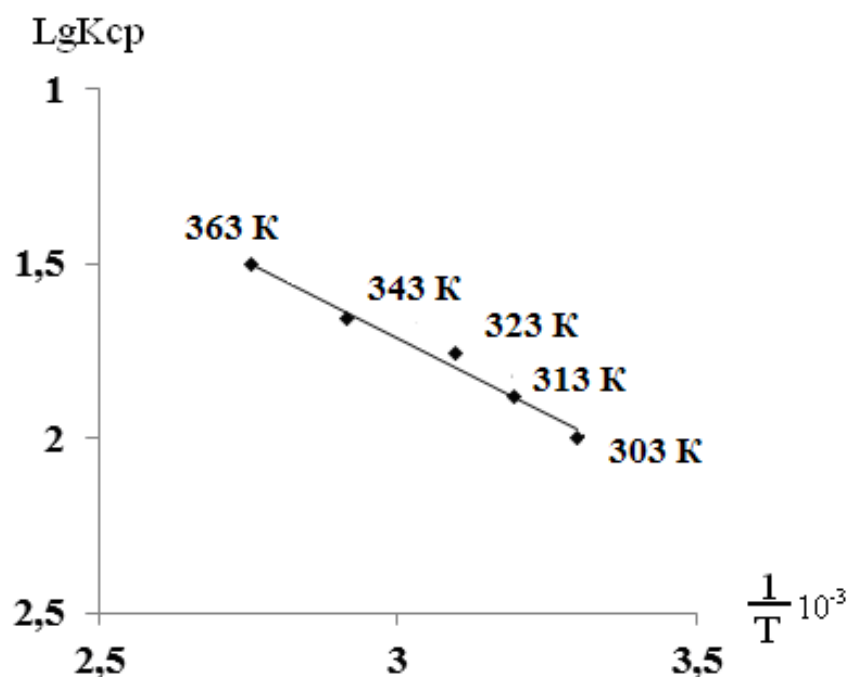


Рисунок 1.14. Изменение значений $\lg K$ от обратной абсолютной тем-ры при разложении концентрата боросиликатной руды с помощью уксусной кислоты.

Кроме того, в исследованиях, которые оформлены в [70, 72, 73] авторами также изучалось концентрата боросиликатной руды с помощью уксусной кислоты и на основании полученных результатов ими предлагается разработанная базовая технологическая схема для переработки концентрата боросиликатной руды с помощью уксусной кислоты с выделением из концентрата таких востребованных материалов, как оксидов алюминия, железа и бора (рисунок 1.15). Соответственно, на основании исследований для данного разложения определены оптимальные режимы разложения: t предварительной термообработки равна 950-980°C, t разложения равна 100°C в течение 45 минут, концентрация CH_3COOH равна 15-20%. При соблюдении данных оптимальных параметров извлечение оксидов из концентрата боросиликатной руды составило: B_2O_3 - 90.1%; Fe_2O_3 – 87.5%; Al_2O_3 – 93.9%.



Рисунок 1.15. Базовая технологическая схема выделения полезных материалов при разложении концентрата боросиликатной руды с помощью уксусной кислоты.

Авторами [69, 73] для предварительно термообработанного концентрата боросиликатной руды изучены кинетические параметры процесса уксуснокислотного разложения. В данных опытах авторами использовался широкий диапазон изменения параметров, температура процесса варьировалась в диапазоне от 30 до 90°C, а τ - в диапазоне от 15 минут до 60 минут.

Также проведена серия исследований разложения предварительно термообработанного боросиликатного концентрата с использованием различных кислот (уксусной, азотной и соляной) при оптимизированных параметрах разложения и показано, что при использовании в разложении уксусной кислоты выход ценных

продуктов составляет более 90%, то есть для разложения предварительно термически обработанного концентрата боросиликатной руды рациональней использовать именно уксусную кислоту (рисунок 1.16).

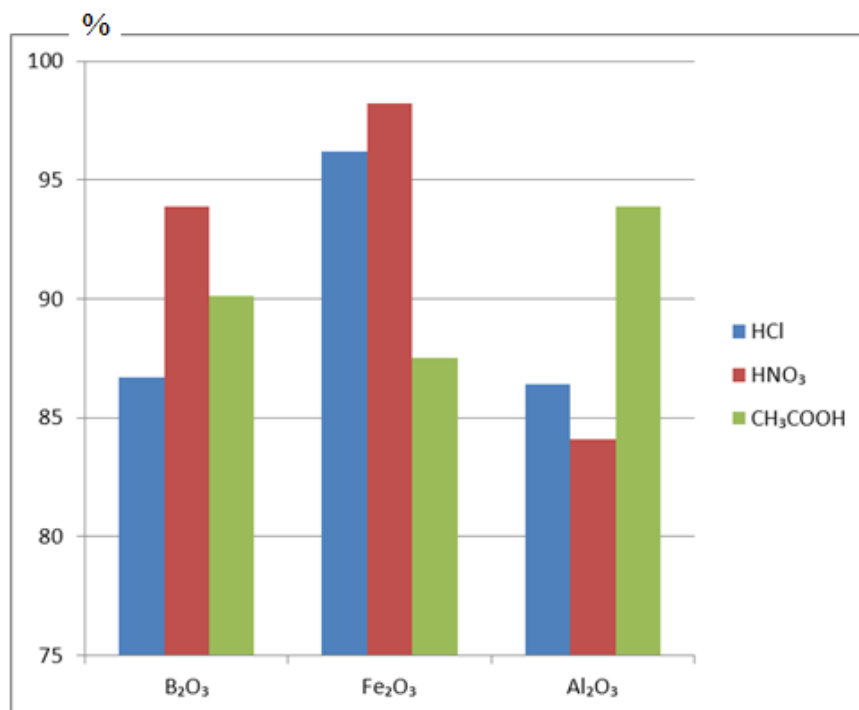


Рисунок 1.16. Выделение полезных материалов из предварительно термически обработанного концентрата боросиликатной руды различными кислотами (уксусной, азотной, соляной).

1.4. Переработка боросиликатных руд фторидными соединениями

Физико-химические основы спекания минерального сырья фторсодержащими соединениями изучены в работах [74, 75] при переработке алюмосодержащих руд. В этих работах авторами на основании многочисленных опытов определены оптимальные параметры спекательного способа переработки указанных руд с фторидными соединениями. Также исследованы кинетические параметры спекания с фтористыми соединениями, и расчётным и графическим методами вычислено значение энергии активации, которое равно 45.7 кДж/моль, на основании чего авторы сделали заключение о прохождении данного процесса в кинетической области. Также для каждой из стадий процесса определены оптимальные параметры – включая выщелачивание полученного спёка, карбонизацию алюминатно-

фторидных продуктивных растворов, термическую обработку получаемой криолит-гидраргиллитовой смеси. На основании полученных оптимальных параметров авторами проведена разработка базовой технологической схемы по переработке алюмофторсодержащих руд с получением ценного востребованного продукта - криолит-глинозёмного концентрата.

Авторами [76-82] проведены исследования с целью определения технологических основ, направленных на переработку отходов алюминиевого производства, авторы в указанных работах выбрали спекательный метод, в котором реагентами выступали фторсодержащие соединения. Также на основании исследований авторами проведена разработка базовой технологической схемы, которая решала проблемы переработки отходов Таджикской алюминиевой компании (ГУП ТАЛКО) с получением важного востребованного продукта - криолит-глинозёмного концентрата, сущностью данной технологической схемы являлось спекание отходов ТАЛКО с реагентами – фторидными соединениями. Также авторами [80, 83] исследованы кинетические параметры спекания отходов ТАЛКО с фтористыми соединениями с получением конечного продукта - криолит-глинозёмного концентрата. На основании полученных кинетических параметров вычислена величина энергии активации ($E_{\text{акт.}}$) для указанного разложения, которая оказалась равной 80.5 кДж/моль, на основании чего авторы сделали заключение о прохождении данного процесса в кинетической области.

Для борсодержащих руды метод спекания с фторсодержащими реагентами представлен в работах [84-87]. В [84] представлена переработка датолитового минерального сырья гидрофторидом аммония. Вскрытие датолитового сырья гидрофторидом аммония проводится при температуре 150°C и массовом соотношении датолитовой руды к фторирующему реагенту 1:2.3 в никелевом контейнере, который помещали в реактор с электрообогревом. Показано, что использование гидрофторида аммония для вскрытия датолитового минерального сырья позволяет осуществить переработку сырья без получения концентрата.

На рисунке 1.17 приводится базовая технологическая схема разложения боросиликатной руды с использованием бифторида аммония, разработанная авторами в [84].

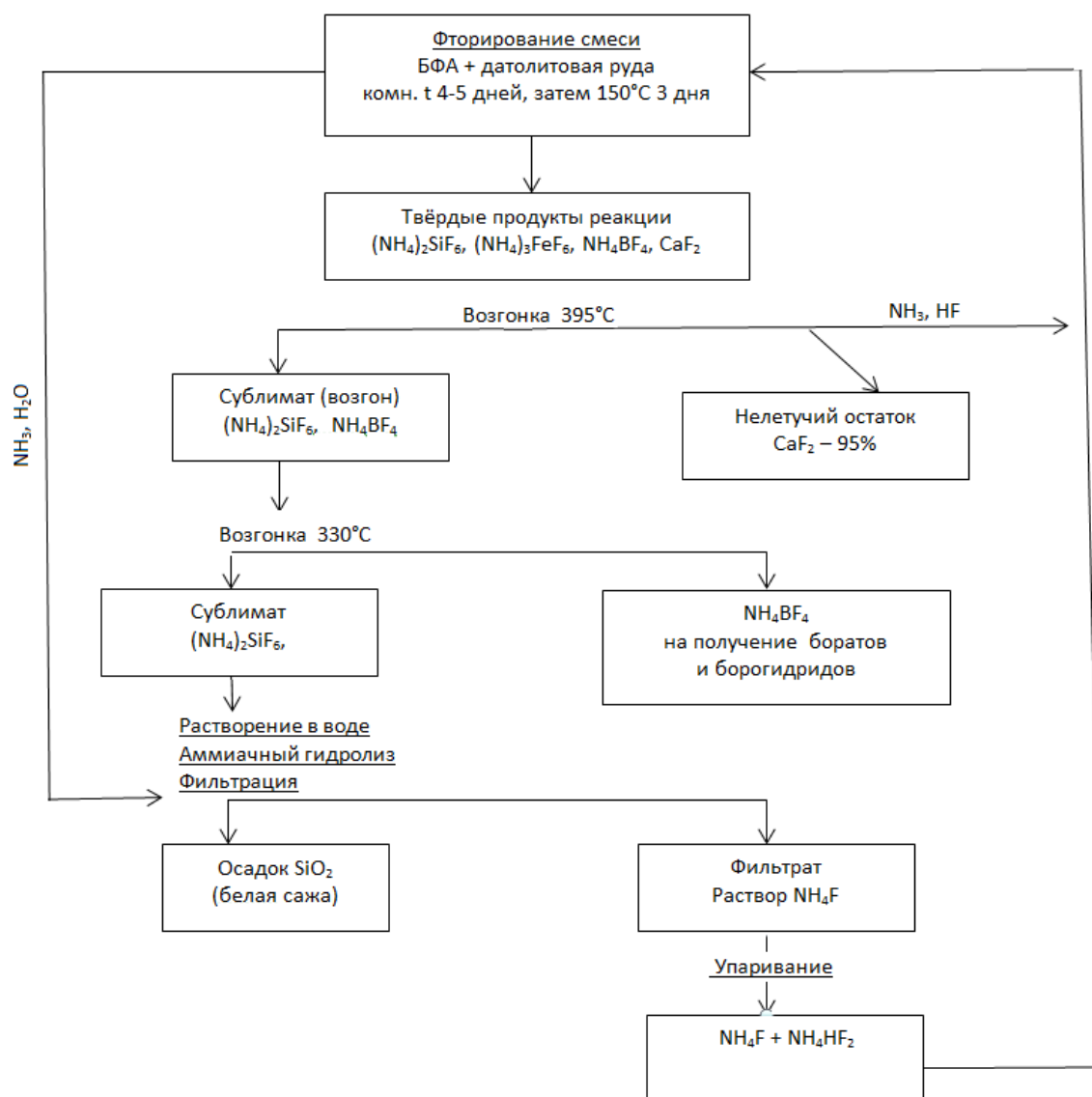


Рисунок 1.17. Базовая технологическая схема переработки датолитовой (боросиликатной) руды гидроdifторидом аммония [84].

1.5. Заключение по литературному обзору и задачи настоящей работы

На основании анализа представленного литературного обзора по теме диссертационного исследования сделана попытка оценки проблем, имеющих в области переработки боросиликатных руд. Из первой главы настоящего исследования, посвящённой обзору литературы по данной проблеме, сделано

закключение, что имеется значительно количество научных публикаций, направленных на исследование переработки боросиликатной руды различными способами, в частности, широко освещается спекательный способ и кислотные – азотно-, соляно, сернокислотный и разложение уксусной кислотой.

Тем не менее, нами в литературе найдены отрывочные сведения, характеризующие переработку боросиликатной руды таким сильным реагентом, как “царская водка”, хотя теоретически данный метод может являться перспективным, так как “царская водка” является смесью сильных кислот, соответственно, достаточно сильным реагентом, кроме того, в качестве перспективности этого реагента можно назвать получение в качестве конечного продукта такой востребованный продукт – как комплексные борные удобрения.

Показана перспективность переработки боросиликатной руды спекательным способом с участием фтористых соединений в качестве реагентов, в частности, фторида натрия.

На основании анализа литературного обзора источников по данному вопросу сделано заключение, что боросиликатное сырьё разлагалось различными авторами с применением различных способов, но это в основном кислотные, хлорные и щелочные способы, в литературе не упоминаются данные о проведении спекательной переработки боросиликатной руды, и можно сделать вывод о недостаточной изученности спекательного способа применительно к боросиликатным рудам. В последние годы в периодической литературе стали публиковаться в открытой печати отдельные монографии и научные статьи, обобщающие вопросы переработки и монографии, в которых обобщаются полученные авторами экспериментальные данные, касающиеся вопросов переработки боросиликатной руды хлорированием и разложением кислотами. Расширение потребностей народного хозяйства – сельского хозяйства и промышленного комплекса в борных продуктах ставит перед исследователями новые задачи по поиску оптимальных способов переработки борсодержащего сырья и получению из него востребованных борных продуктов. Соответственно, сельское хозяйство нуждается в борных продуктах, которые используются, как

специфические удобрения, стимулирующие рост и развитие сельскохозяйственных растений.

Исходя из изложенного, мы провели цикл опытно-промышленных испытаний по применению бора, как продуктивного микроудобрения, в отдельных дехканских хозяйствах Республики Таджикистан.

Соответственно, в данном диссертационном исследовании были поставлены и решены ряд задач:

- определение характеристик боросиликатной руды Ак-Архара – месторождения на Памире;
- исследование процессов разложения указанных боросиликатных руд смесью минеральных кислот и “царской водкой”;
- изучение способа спекания боросиликатной руды с использованием фторсодержащего реагента - фторида натрия;
- исследование процесса предварительной термообработки боросиликатной руды;
- исследование кинетических процессов, притекающих при переработке боросиликатной руды кислотными способами и использованием фторсодержащих реагентов (фторида натрия).

ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ, МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА, ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

2.1. Характеристика исходных веществ для разложения и спекания борного сырья

В работе использовали азотную кислоту марки «хч». Азотную кислоту можно смешивать с водой в любых соотношениях, исходя из этого разложение боросиликатной руды проводили с использованием азотной кислоты различных концентраций.

Для HNO_3 характерно проявление свойств, являющихся аналогичными со свойствами других кислот, и специфические, которые обусловлены её сильной окислительной способностью.

Соляную кислоту также использовали марки «хч», предварительно определяли в её составе содержание хлора аргентометрическим методом. Концентрация соляной кислоты составляла 36%.

“Царская водка” – смесь концентрированной азотной и соляной кислот, взятых в концентрациях - HNO_3 – 65-68%, HCl – 32-35%. Оранжево-жёлтая жидкость с характерным сильным запахом хлора и оксида азота (IV). Свежеприготовленная “царская водка” не имеет цвета, является прозрачной жидкостью, однако достаточно быстро меняет прозрачную окраску на оранжевую.

Азотная и соляная кислоты, взаимодействуя друг с другом, образуют сложную смесь, в составе которой находятся высокоактивные соединения, ассоциаты, хлор, диоксид азота, хлористый нитрозил и др.

Фторид натрия – NaF получали взаимодействием NaOH с 40% HF . Содержание основного вещества 98,5%.

2.2. Характеристика боросиликатной руды месторождения Ак-Архара Республики Таджикистан и особенности химического анализа руды

В боросиликатной руде Ак-Архара содержания, качественные и количественные составы оксидов и минералов были определены химическими и физико-химическими методами, и в обобщённом виде приводятся в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Содержание минералов в составе боросиликатной руды Ак-Архара

№	Наименование минералов	Содержание минералов в составе руды (мас%)
1.	Данбурит - $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	10,13
2.	Датолит - $\text{CaB}(\text{SiO}_4)\text{OH}$	3,75
3.	Геденбергит - $\text{CaFe}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	6,35
4.	Уссингит - $\text{Na}_2\text{AlSi}_3\text{O}_8\text{OH}$	2,3
5.	Жмеленит - $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_5$	21,1
6.	Кварц - SiO_2	32,66
7.	Кальцит - CaCO_3	19,58

Для работы использовали образцы боросиликатной руды, химический состав которых обобщается нами в таблице 2.2.

Таблица 2.2

Химический состав боросиликатной руды Ак-Архара

B_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	TiO_2	MnO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	П.п.п
12,5	39,5	1,58	2,2	0,85	32,4	0,75	0,15	0,29	0,1	0,03	0,11	9,08

В последние десятилетия для проведения исследований боросиликатных руд, изучения их химического, минералогического состава разработано значительное количество методик химического анализа и методологий их применения. Особенностью химического анализа боросиликатной руды является то, что в её

составе имеется большое количество различных анионов и катионов, затрудняющих проведение химического анализа.

В нашей работе мы посчитали необходимым привлечь следующие методы химического анализа: методы аргентометрии, комплексонометрии, пламенной фотометрии и перманганатометрии.

Для проведения анализа исходной боросиликатной руды использовали весовой и комплексонометрический метод, которыми определяли содержание различных соединений в составе исходной руды – Al, Fe, K, B и др.

Содержания кальция и щелочных металлов определяли с использованием современного пламенного фотометра “М-425”.

Фотометр “М-425” является четырёхканальным низкотемпературным пламенным фотометром, с его помощью определяют содержания различных химических элементов (Na, K, Li, Ca). Фотометр “М-425” предназначен для исследования, как жидких, так и твёрдых образцов, нашёл широкое применение в научных исследованиях и практической промышленной деятельности. Марка “М-425” представляет собой усовершенствованную предыдущую модель пламенного фотометра “М-420”.

Пламенный фотометр “М-425” может также функционировать, как одноканальный прибор для определения Na и K с опорным сигналом (линией излучения лития) и для определения лития без опорного сигнала.

Для определения химического состава борной руды также использовали атомно-абсорбционный спектрофотометр серии “АА-7000” (рисунок 2.1).

Атомно-абсорбционный спектрофотометр серии “АА-7000” рассчитан на проведение измерений в широком диапазоне – от высоких концентраций до микроконцентраций химических элементов. Имеется автоматизированное переключение атомизаторов – от электротермического на пламенный и наоборот. Кроме того, имеется много возможностей варьировать чувствительность измерений: от выбора аналитических линий и изменении размеров щели до сдвигов горелки с оптических направлений (эта функция используется при проведении пламенного анализа) и точного цифрового управления потоками газа внутри графитовых кю-

вет (данная функция применима для проведения измерений в графитовой печи). Это устройство позволяет измерять содержание химических элементов в диапазоне от долей мкг/л до более высоких – измеряемых в мг/л.

Используя соответствующие лампы в данном приборе, определяли алюминий, железо, марганец и титан.



Рисунок 2.1. Атомно-абсорбционный спектрофотометр.

2.3. Дифференциально-термический (ДТА) и рентгенофазовый анализы боросиликатных руд

Образцы боросиликатного сырья изучали также рентгенофазовым методом анализа (РФА), который осуществляли с помощью современного автоматизированного многоцелевого порошкового рентгеновского дифрактометра “XRDynamic-500” (рисунок 2.2).



Рисунок 2.2 - Автоматизированный многоцелевой порошковый рентгеновский дифрактометр марки “XRDynamic-500”.

Дифрактометр “XRDynamic-500” представляет собой уникальную концепцию TruBeam и объединяет источник рентгеновского излучения Primux-3000, большой радиус гониометра и вакуумированную оптику, автоматическое переключение геометрии пучка и конфигурации оптики, а также автоматическую настройку прибора и образца в одну цельную систему.

“XRDynamic-500” предлагает большой радиус угламера (360 или 400 мм) в стандартной комплектации с вакуумной оптикой и небольшим размером пикселя детектора. По сравнению с обычными дифрактометрами, “XRDynamic-500” обеспечивает на 20% лучше разрешение для стандартных измерений Брэгга-Брентано без ущерба для измеряемой интенсивности, благодаря вакуумированному пути пучка. Максимальная угловая скорость составляет 15 градусов в секунду. Максимальное угловое разрешение равно 0.021° (FWHM первого пика LaB_6). Максимальный используемый угловой диапазон для “XRDynamic-500” составляет $-95^\circ - 162.5^\circ 2\Theta$.

Автоматическое переключение между тремя геометриями луча позволяет последовательно выполнять абсолютно разные типы измерений на разных (или одних и тех же) образцах без замены деталей или ввода данных пользователем.

Для исходной боросиликатной руды Ак-Архара была снята рентгенограмма с использованием дифрактометра “XRDynamic-500” и получена соответствующая рентгенограмма (рисунок 2.3), на которой видны пики, характеризующие главные минералы из состава боросиликатной руды – пики граната, данбурита, гидрослюда (геденбергита), датолита, пироксена, кварца, кальцита, гидроборацита.

Также с использованием дифрактометра “XRDynamic-500” для исходной предварительно термообработанной боросиликатной руды были сняты рентгенограммы (рисунок 2.4). Предварительную термообработку проводили при $t=900-950^\circ\text{C}$.

Из рентгенограммы рисунка 2.4 можно заключить, что при термообработке высокими температурами состав руды претерпевает значительные изменения. При высоких температурах прокаливания сначала происходит обезвоживание минералов состава руды, а в дальнейшем частичное разложение этих минералов.

Минералы данбурит и датолит разлагаются с образованием дибората кальция, силиката кальция и кварца, согласно следующим уравнениям:

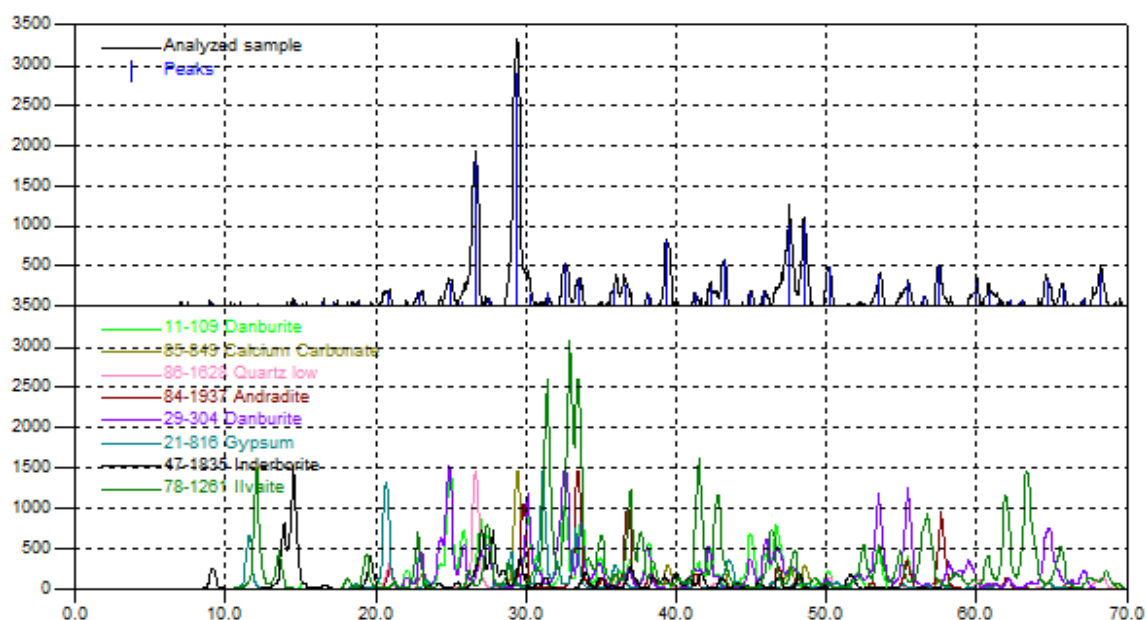
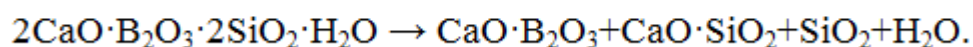
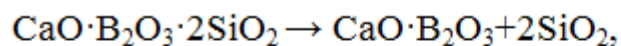


Рисунок 2.3. Рентгенограмма исходной боросиликатной руды Ак-Архара.

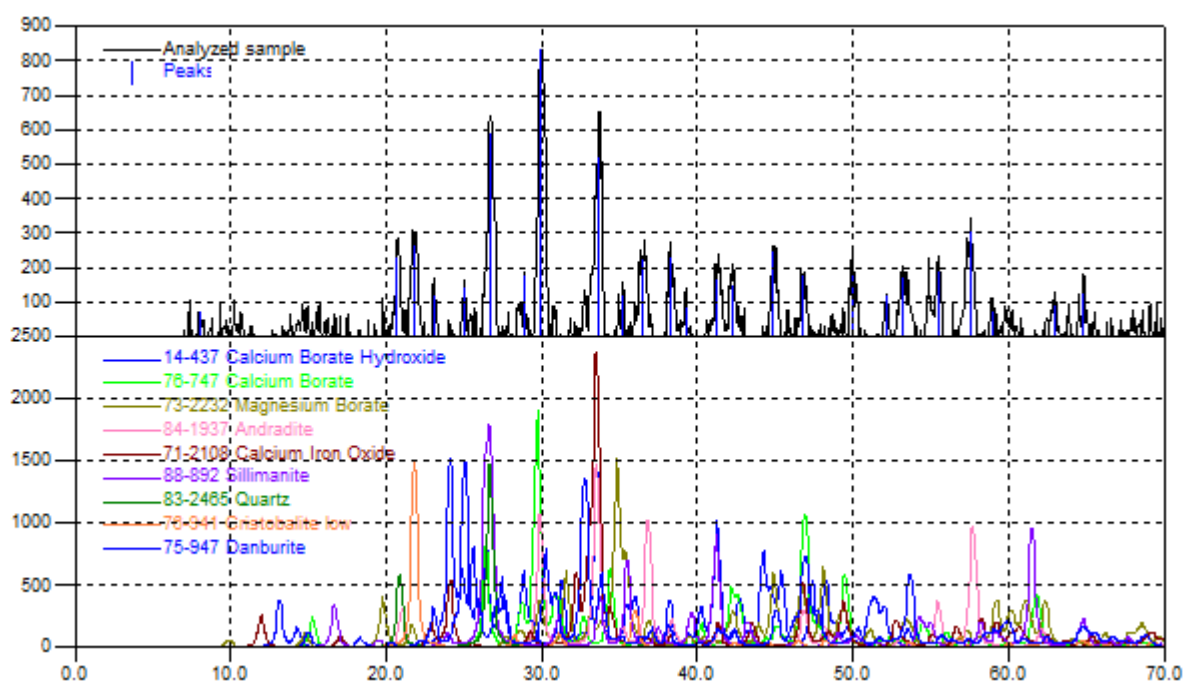
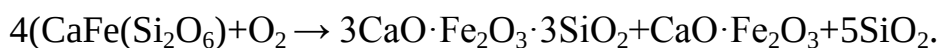


Рисунок 2.4. Рентгенограмма исходной боросиликатной руды Ак-Архара после проведения предварительной термической обработки.

Кальцит, находящийся в составе боросиликатной руды, диссоциируется с образованием оксида кальция. На рентгенограмме предварительно термообработанной боросиликатной руды присутствуют пики, относящиеся к дикальциевому борату. Очевидно, происходит взаимодействие образовавшегося оксида кальция с диборатом кальция, который образовался после проведения термической обработки минералов датолита и данбурита, а также оксидом кремния, в результате происходит образование соединений - силиката кальция и дикальциевого бората.

При термическом разложении не изменяется минерал гранат. Пики этого минерала в исходной и предварительно термообработанной руде являются идентичными.

Геденбергит окисляется кислородом воздуха и превращается в изотропный минерал – андратит:



Что касается минерала кварца, то при высокотемпературном воздействии он значительно изменяется, переходя в аморфную форму, являющуюся более активной по сравнению с исходным минералом, и взаимодействует с оксидом кальция.

ДТА образцов боросиликатных руд проводили на дериватографе “Labsys Evo-1600” французской фирмы “Setaram”.

Дериватограф марки “LabSys Evo” – является современным дериватографом (анализатором термическим синхронным). В нём совмещены несколько функций – одновременно можно проводить сканирующую дифференциальную калориметрию (ТГА-ДТА / ДСК, TG-DTA / DSC) и термогравиметрию, точность анализа и чувствительность этого оборудования являются очень высокими. “LabSys Evo” - дериватограф, в котором совмещены водяное охлаждение, печь с тем-рой до 1600°C, 3D (Calvet) DSC сенсор теплоты, а также высокоточные TG-весы (точность 0,01 мг). Высокая скорость охлаждения/нагрева печи, равная 100 градусов Цельсия в минуту (при минимальной 0,1°C/минуту), высокая чувствительность 3D сенсора (равная 0.5 мВ/мВт), высокая точность измерений C_p , достигающая во

всем температурном диапазоне значения 2%, в комплекте 3D Cp (Calvet) сенсора находятся 10 термопар, которые расположены по окружности образца.

На рисунке 2.5 представлена дериватограмма боросиликатной руды с указанием массы образца и скорости нагрева до 1000°C. Из рисунка 2.5 можно увидеть, что на дериватограмме обнаружены четыре эндоэффекта. Эндоэффект при 570°C соответствует превращению α - модификация кварца в β -форму. Последующие эндоэффекты соответствуют превращению датолита и данбурита.

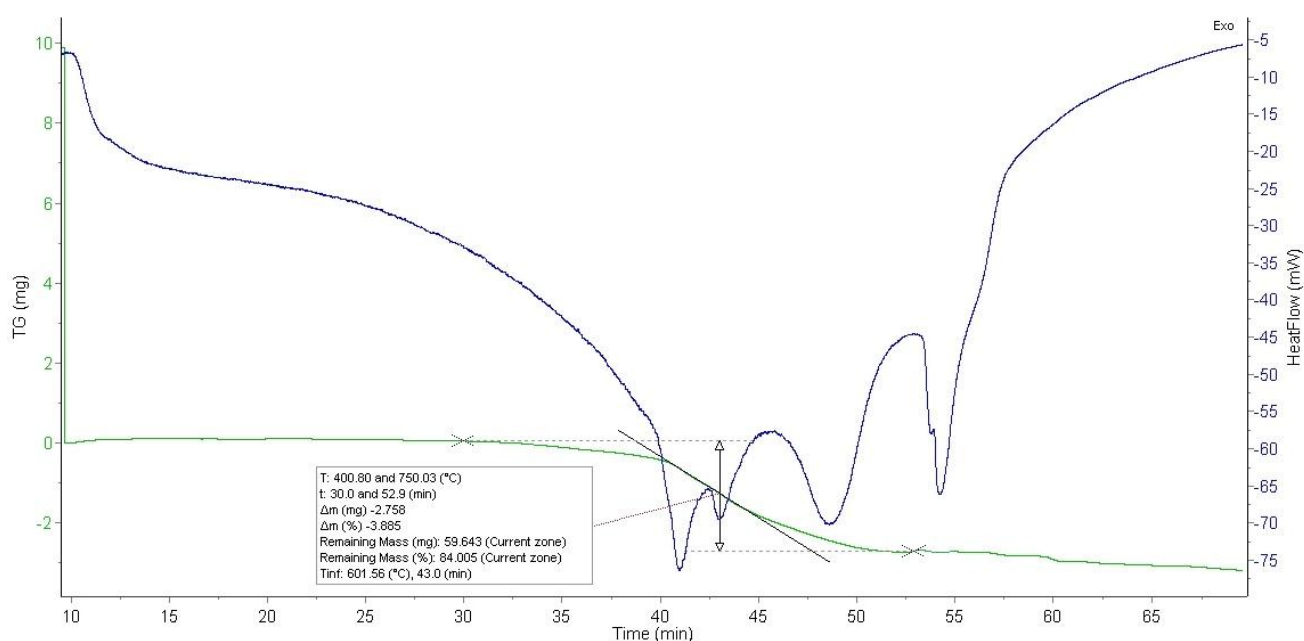


Рисунок 2.5. Дериватограмма исходной боросиликатной руды с указанием изменений массы (нагрев до 1000°C, при скорости 15°C/ мин в течение 60 минут, масса навески 71 мг).

2.4. Термодинамические характеристики разложения боросиликатной руд “царской водкой”

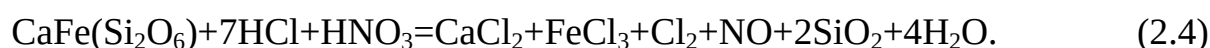
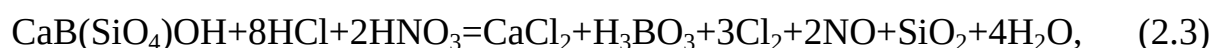
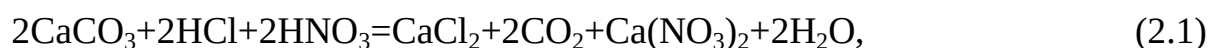
При разработке базовых технологических схем переработки различных руд необходимым условием является выбор оптимальных параметров процессов, соответственно, для которых в свою очередь необходимо изучить термодинамические характеристики прохождения процессов, составить объективных химические реакции процессов переработки (в частности, разложения боросиликатной руды различными реагентами, которые также учитываются в химических реакциях).

Устойчивость процессов разложения, возможности протекания процессов разложения каждого минерала руды зависит от различных параметров, это значения термодинамических характеристик ΔH_{298}^0 , S_{298}^0 , ΔG_{298}^0 , величины теплоёмкости разложения - $C_p = f(T)$, величины равновесного давления, энергий кристаллических решёток минералов руды, по которым затем можно вычислить оценочные значения термодинамических параметров и оценить вероятность или неосуществимость прохождения процессов.

Боросиликатное сырьё является прочным материалом и разлагается кислотами при нагревании, причём наряду с другими полезными компонентами в раствор переходит H_3BO_3 [7, 60, 102].

В данном разделе мы изучили термодинамические характеристики каждой химической реакции, проходящей при кислотной переработке минералов боросиликатной руды с целью выяснить – возможно ли прохождение этих реакций или невозможно.

Разлагая боросиликатную руду “царской водкой”, мы предположили, что данный процесс сопровождается протеканием следующих реакций:



Как известно, основные термодинамические характеристики – энтальпия (ΔH), энтропия (ΔS) и энергия Гиббса (ΔG) характеризуют состояние рассматриваемой химической системы, исходя из этого, химические реакции (2.1)-(2.4) можно термодинамически обосновать, такими термодинамическими выражениями, как:

для энтальпии:

$$\Delta H_p = \sum \Delta H_{\text{кон.}} - \sum \Delta H_{\text{нач.}}; \quad (2.5)$$

для энтропии:

$$\Delta S_p = \sum \Delta S_{\text{кон.}} - \sum \Delta S_{\text{нач.}}; \quad (2.6)$$

для энергии Гиббса:

$$\Delta G_p = \Delta H_p - T \Delta S_p. \quad (2.7)$$

В расчётах нами учитывались величины стандартных термодинамических характеристик, представленных в справочных литературных источниках [103]. Полученные нами значения вычисленных термодинамических характеристик для каждого из соединений, входящих в состав боросиликатной руды, обобщены в таблице 2.3.

Таблица 2.3

Термодинамические величины рассматриваемых соединений, согласно данным [103]

№	Вещество	$\Delta H^0_{\text{обр.}}$, кДж/моль	S^0 , Дж/моль·град
1	2	3	4
1	$\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	-3882,75	154,8
2	$\text{CaB}(\text{SiO}_4)\text{OH}$	-2465,60	110,0
3	$\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$	-2839,9	174,2
4	$\text{Na}_2\text{AlSi}_3\text{O}_8\text{OH}$	-	-
5	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_5$	-	-
6	CaCO_3	-1206,83	91,7
7	SiO_2	-905,40	43,5
8	HCl	-91,8	186,8
9	HNO_3	-174,1	156,6
10	H_3BO_3	-1096,0	88,7
11	NaCl	-411,12	72,13
12	AlCl_3	-704,17	109,29

Продолжение таблицы 2.3

1	2	3	4
13	CaCl_2	-795,92	108,37
14	FeCl_3	-341,45	118
15	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	-938,76	193,3
16	H_2O	-285,84	70,08
17	CO_2	-393,51	213,37
18	NO	91,26	210,64
19	Cl_2	0	222,98

Разложение боросиликатной руды “царской водкой” проводили при температурах в диапазоне от 298 до 358 К, которые были выбраны с целью оптимизации процесса разложения, так как использование температур выше 358 К могут вызвать кипение продуктивного раствора, а температуры ниже 298 К – могут замедлить протекание химических реакций, что отрицательно сказывается на извлечении ценных компонентов. Исходя из того факта, что прохождение реакций возможно в ограниченном интервале тем-ры (t) = 298-358 К, влияние теплоёмкостных значений на значения энтальпии (ΔH) для указанных соединений не учитывалось, поскольку это влияние практически не проявляется и является очень слабым.

Для каждой из реакций (2.1) -(2.4) в таблице 2.4 приведены термодинамические величины, характеризующие разложение боросиликатной руды активным реагентом - “царской водкой”, и можно сделать вывод, что в реакциях процесса доминирует энтропийный фактор, то есть ($\Delta S < 0$). При повышении t , согласно формуле (2.7) также значительное влияние на процесс разложения оказывает энергия Гиббса.

На основании проведённых исследований по вычислению термодинамических характеристик (энтальпия (ΔH), энтропия (ΔS) и энергия Гиббса (ΔG)) разложения боросиликатной руды “царской водкой” в таблице 2.4 обобщены термодинамические характеристики, вычисленные по формулам (2.5) -

(2.7), в таблице 2.5 обобщены величины энергии Гиббса, полученные в интервале температур 298-358 К, на рисунке 2.6 в виде графика приводится изменение размеров энергии Гиббса от изменения тем-ры (t) процесса разложения.

Таблица 2.4

Термодинамические характеристики приведённых реакций (2.1) -(2.4) разложения боросиликатной руды активным реагентом – “царской водкой”

Реакция	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔS°_{298} , Дж/моль·град	ΔG°_{298} , кДж/моль
(2.1)	-147,92	-1,63	-147,44
(2.2)	-235,59	-359,25	-128,54
(2.3)	-204,96	-306,49	-113,63
(2.4)	-391,65	-531,33	-233,31

Таблица 2.5

Влияние тем-ры процесса разложения на величины энергии Гиббса (ΔG°_T , кДж/моль)

Реакции	ΔG°_{298}	ΔG°_{313}	ΔG°_{328}	ΔG°_{343}	ΔG°_{358}	ΔG°_{373}
(2.1)	-147,44	-147,41	-147,38	-147,36	-147,33	-147,31
(2.2)	-128,54	-123,14	-117,75	-112,35	-106,97	-101,59
(2.3)	-113,63	-109,03	-104,43	-99,83	-95,23	-90,64
(2.4)	-233,31	-225,34	-217,37	-209,4	-201,43	-193,46

Отмечается более быстрое протекание химических реакций при снижении величин энтропии, при этом отмечается, что при увеличении t от 298 до 373 К также несколько увеличиваются значения энергии Гиббса, например, для реакции (2.1) при t=298 К значение ΔG равно (-147.44) кДж/моль, но при t=373 К это значение несколько увеличивается, составляя (-147.31) кДж/моль, соответственно, для реакции (2.4) при t=298 К значение ΔG равно (-233.31) кДж/моль, но при t=373 К это значение увеличивается, составляя (-193.46) кДж/моль. На основании данного факта можно заключить, что при значительных повышении t процесса дальнейший процесс разложения боросиликатной руды будет не ускоряться, а

наоборот, замедляться. Кроме того, увеличение t способствует переходу значений энергии Гиббса из более отрицательных в более положительные на оси абсцисс. Однако боратная руда разлагается без привлечения высоких температур, исходя из чего изменения, отмечаемые для ΔG в зависимости от температуры, незначительны, то есть предполагается протекание всех химических реакций (2.1) -(2.4), что подтверждается термодинамическими факторами.

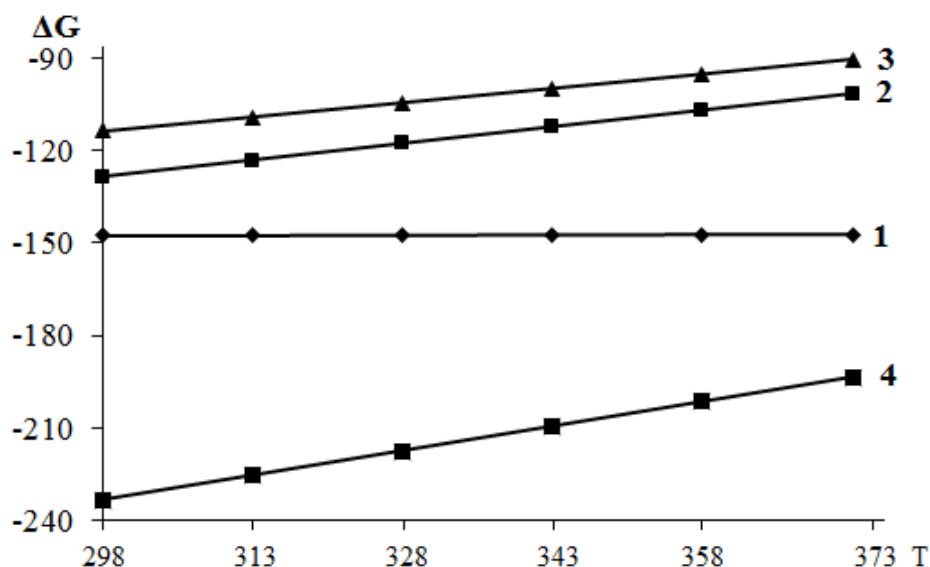


Рисунок 2.6. Влияние изменения тем-ры на изменение значений ΔG от температуры (1 - кальцит, 2 – данбурит, 3 – датолит и 4 – гидрослюда).

2.5. Стехиометрический расчёт переработки боросиликатной руды месторождения Ак-Архар “царской водкой” и смесью минеральных кислот

Для проведения стехиометрических расчётов была взята навеска боросиликатной руды – 1000 грамм, в которой первоначально были определены содержания оксидов – каждого оксида отдельно согласно выражениям:

$$\text{оксид алюминия} - m(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{1000 \cdot 1,58}{100} = 15,8\text{г};$$

$$\text{оксид железа} - m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{1000 \cdot 3,05}{100} = 30,5\text{г};$$

$$\text{оксид кальция} - m(\text{CaO}) = \frac{1000 \cdot 32,4}{100} = 324\text{г};$$

$$\text{оксид магния} - m(\text{MgO}) = \frac{1000 \cdot 0,75}{100} = 7,5 \text{ г};$$

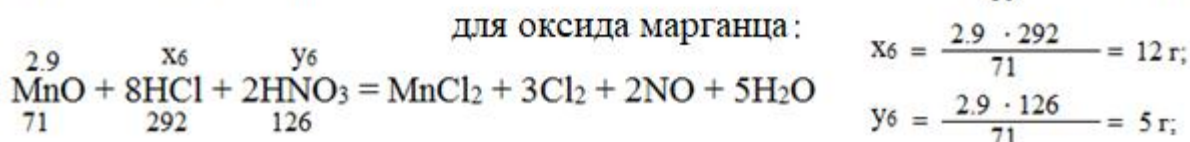
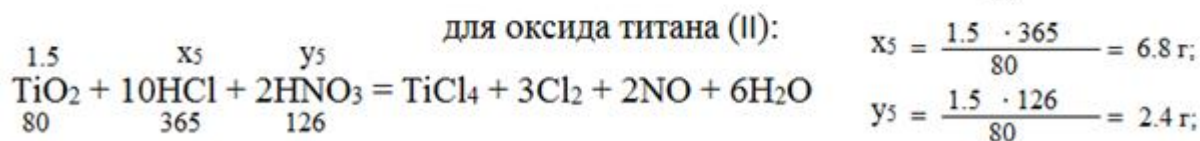
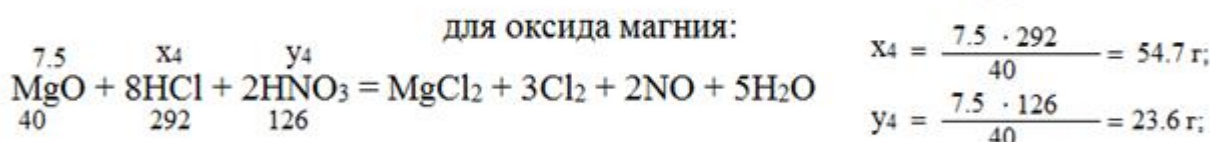
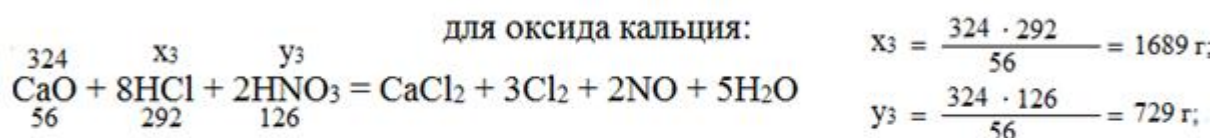
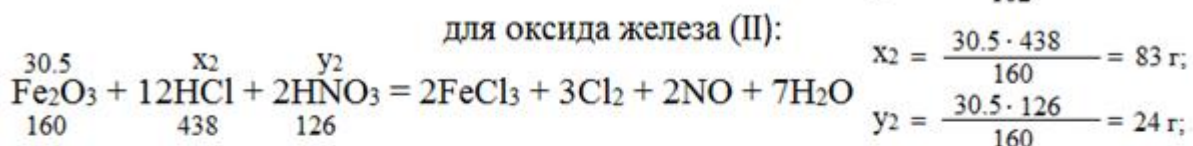
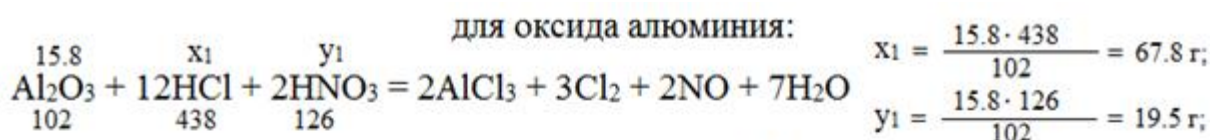
$$\text{оксид маганца} - m(\text{MnO}) = \frac{1000 \cdot 0,29}{100} = 2,9 \text{ г};$$

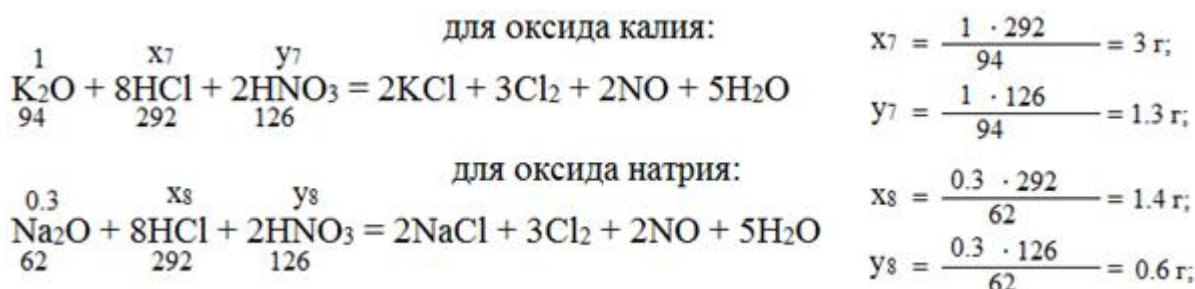
$$\text{оксид титана} - m(\text{TiO}_2) = \frac{1000 \cdot 0,15}{100} = 1,5 \text{ г};$$

$$\text{оксид калия} - m(\text{K}_2\text{O}) = \frac{1000 \cdot 0,1}{100} = 1 \text{ г};$$

$$\text{оксид натрия} - m(\text{Na}_2\text{O}) = \frac{1000 \cdot 0,03}{100} = 0,3 \text{ г};$$

Следующим этапом был расчет количества реагента - “царской водки” по реакциям взаимодействия “царской водки” по отдельности с каждым из оксидов, входящих в состав боросиликатной руды:





Следующим этапом был расчёт общего количества реагента “царской вод-ки” для разложения навески боросиликатной руды (1000 г). Расчёт проводили суммированием расходуемого количества реагента, необходимого для разложения каждого из оксидов боросиликатной руды по следующему выражению:

$$m_1(\text{HCl}) = x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 + x_7 + x_8.$$

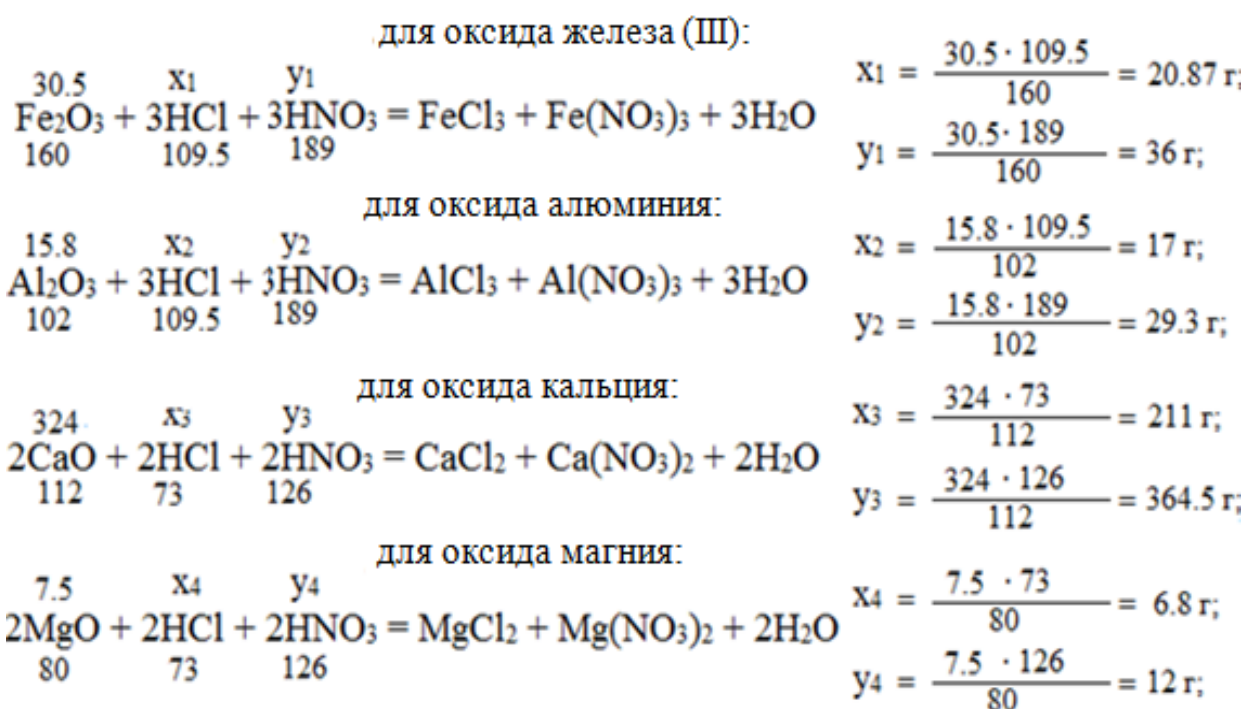
$$m_1(\text{HCl}) = 67.8 + 83 + 1689 + 54.7 + 6.8 + 12 + 3 + 1.4 = 1918 \text{ г}.$$

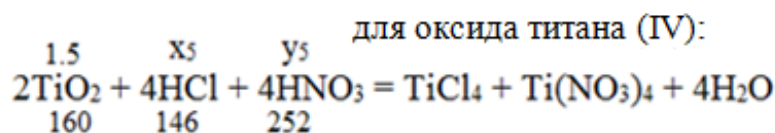
$$m_2(\text{HNO}_3) = y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5 + y_6 + y_7 + y_8.$$

$$m_2(\text{HNO}_3) = 19.5 + 24 + 729 + 23.6 + 2.4 + 5 + 1.3 + 0.6 = 805.5 \text{ г}.$$

$$m_1(\text{HCl}) + m_2(\text{HNO}_3) = 1918 + 805.5 = 2723.5 \text{ г}.$$

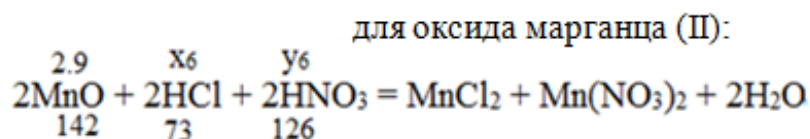
Далее рассчитывали количества соляной и азотной кислоты на основании реакций взаимодействия этих кислот с каждым из оксидов боросиликатной руды по следующим выражениям:





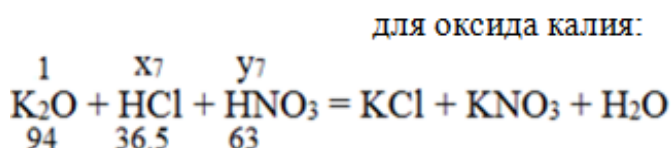
$$x_5 = \frac{1.5 \cdot 146}{160} = 1.4 \text{ г;}$$

$$y_5 = \frac{1.5 \cdot 252}{160} = 2.3 \text{ г;}$$



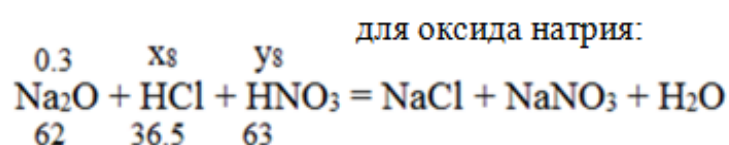
$$x_6 = \frac{2.9 \cdot 73}{142} = 1.5 \text{ г;}$$

$$y_6 = \frac{2.9 \cdot 126}{142} = 2.57 \text{ г;}$$



$$x_7 = \frac{1 \cdot 36.5}{94} = 0.4 \text{ г;}$$

$$y_7 = \frac{1 \cdot 63}{94} = 0.7 \text{ г;}$$



$$x_8 = \frac{0.3 \cdot 36.5}{62} = 0.2 \text{ г;}$$

$$y_8 = \frac{0.3 \cdot 63}{62} = 0.3 \text{ г;}$$

Следующий этап – определить расчётным путём общее количество азотной и соляной кислоты, которое является оптимальным для разложения навески боросиликатной руды в количестве 1000 г. Для этого суммируем рассчитанные количества кислот, которые необходимы для каждого из оксидов, входящих в состав боросиликатной руды, по следующему выражению:

$$m_1(\text{HCl}) = x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 + x_7 + x_8.$$

$$m_1(\text{HCl}) = 20.87 + 17 + 211 + 6.8 + 1.4 + 1.5 + 0.4 + 0.2 = 259.33 \text{ г.}$$

$$m_2(\text{HNO}_3) = y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5 + y_6 + y_7 + y_8.$$

$$m_2(\text{HNO}_3) = 36 + 29.3 + 364.5 + 12 + 2.3 + 2.57 + 0.7 + 0.3 = 447.67 \text{ г.}$$

$$m_1(\text{HCl}) + m_2(\text{HNO}_3) = 259 + 447.67 = 707 \text{ г.}$$

2.6. Расчёт материального баланса разложения 1 кг боросиликатной руды месторождения Ак-Архар “царской водкой”

Следующим шагом в нашем диссертационном исследовании был расчёт материального баланса при разложении 1 (одного) килограмма боросиликатной руды Ак-Архара. Соответственно, было израсходовано 2723.5 г “царской водки”, при пересчёте общее количество “царской водки” равно 5742.9 мл (таблица 2.6).

Таблица 2.6

Материальный баланс для разложения боросиликатной руды Ак-Архара “царской водкой”

Приход	В г	%	Расход	В г	%
B ₂ O ₃	125	3.356	H ₃ BO ₃	209.7	5.63
Fe ₂ O ₃	30.5	0.82	FeCl ₃	32.42	0.87
Al ₂ O ₃	15.8	0.423	AlCl ₃	33.35	0.89
CaO	324	8.7	CaCl ₂	622.9	16.7
MgO	7.5	0.2	MgCl ₂	17	0.45
TiO ₂	1.5	0.04	TiCl ₄	3.56	0.09
MnO	2.9	0.078	MnCl ₂	5.14	0.14
K ₂ O	1.0	0.025	KCl	1.58	0.04
Na ₂ O	0.3	0.008	NaCl	0.56	0.015
SiO ₂	395	10.61	SiO ₂ ,	395	10.6
П.п.п.	92.6	2.49	Cl ₂	1297.57	34.84
			NO	365.485	9.81
			в том числе непрореагировавшие элементы	39.4	1.15
H ₂ O	3.9	0.1	H ₂ O	555,73	14.9
HCl - 35% HNO ₃ - 65%	2724 (5.74 л)	73.15	HCl·HNO ₃ , избыток	144,6	3.88
ИТОГО:	3724	100	ИТОГО:	3724	100

2.7. Расчёт материального баланса разложения 1 кг боросиликатной руды Ак-Архара соляной и азотной кислотами

Следующим этапом диссертационного исследования явился расчёт материального баланса при разложении 1 (одного) килограмма боросиликатной руды Ак-Архара смесью соляной (20%) и азотной (25%) кислот. Было израсходовано

707 г. 20% HCl + 25% HNO₃, при пересчёте на 100% HCl (590.4 мл) + 100% HNO₃ (783 мл) общее количество смеси минеральных кислот равно 1373.4 мл.

Результаты расчёта материального баланса при разложении 1 (одного) килограмма боросиликатной руды Ак-Архара смесью соляной (20%) и азотной (25%) кислот обобщены в таблице 2.7.

Таблица 2.7

Материальный баланс при разложении 1 кг боросиликатной руды смесью соляной (20%) и азотной (25%) кислот

Приход	В г	%	Расход	В г	%
B ₂ O ₃	125	7.3	H ₃ BO ₃	217.86	12.76
Fe ₂ O ₃	30.5	1.8	FeCl ₃ · Fe(NO ₃) ₃	73.8	4.33
Al ₂ O ₃	15.8	0.93	AlCl ₃ · Al(NO ₃) ₃	45.79	2.68
CaO	324	18.98	CaCl ₂ · Ca(NO ₃) ₂	795.5	46.6
MgO	7.5	0.44	MgCl ₂ · Mg(NO ₃) ₂	22.77	1.34
TiO ₂	1.5	0.09	TiCl ₄ · Ti(NO ₃) ₄	4.55	0.27
MnO	2.9	0.17	MnCl ₂ · Mn(NO ₃) ₂	6.2	0.36
K ₂ O	1.0	0.06	KCl · KNO ₃	1.86	0.11
Na ₂ O	0.3	0.02	NaCl · NaNO ₃	0.68	0.04
SiO ₂	395	23.14	SiO ₂	395	23.14
П.п.п.	92.6	5.42	в том числе непрореагировавшие элементы	7.39	0.43
H ₂ O	3.9	0.23	H ₂ O	126	7.38
HCl - 20% HNO ₃ - 25%	707 (1.37 л)	41.42	HCl·HNO ₃ , избыток	9.6	0.56
ИТОГО:	1707	100	ИТОГО:	1707	100

На основании проведения материального баланса нами определено количество оксида бора при разложении боросиликатной сырья указанными количествами HNO₃ и HCl. Соответственно, в эксперименте нами получены соединения

H_3BO_3 , общее количество которых составило 217.86 г, то есть можно констатировать, что от общего количества B_2O_3 в реакции взаимодействия со смесью кислот не вступает больше половины оксида бора - 98%. Такие же эксперименты были проведены для оксида железа при разложении боросиликатного сырья указанными количествами HNO_3 и HCl , количество извлекаемого Fe_2O_3 и Al_2O_3 составило 96% и 85%. Соответственно, в эксперименте нами получены соединения $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 и AlCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, общее количество которых составило соли железа 73.8г, а соли алюминия 45.79г, то есть можно констатировать, что от общего количества Fe_2O_3 и Al_2O_3 в реакции взаимодействия со смесью кислот не вступает всего 4% оксида железа 15% оксида алюминия. Также отмечается переход в раствор оксидов кремния, калия, натрия и кальция, а избыток смеси кислот $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ в расходной части материального баланса для этих оксидов равен величине 9.6г.

ГЛАВА 3. КИСЛОТНЫЕ И СПЕКАТЕЛЬНЫЕ СПОСОБЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ИСХОДНЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД

3.1. Разложение исходного боросиликатного сырья “царской водкой»

В данном разделе обобщаются полученные материалы по изучению кислотного разложения исходных боросиликатных руд активным реагентом - “царской водкой”, исследование направлено на увеличение вскрываемости исходной руды без предварительной термической обработки.

Процесс разложения проводился с использованием термостатированного реактора – сосуда с двойными стенками вместимостью 200 мл, с обратным холодильником и при постоянном перемешивании загруженной руды.

Исходная руда после подготовки реактора загружалась в него, и также добавляли стехиометрическое количество “царской водки”. Стехиометрический расчёт реагента проводили из расчёта образования определённых количеств борной кислоты, кроме того, количеств различных солей - кальция, алюминия и железа из исходной руды. Кислотное разложение осуществляли в различных промежутках времени, получали пульпу, которая далее фильтровалась, с получением остатка – твёрдой фазы и продуктивного раствора. Проведение химического анализа также осуществляли в обеих средах – остатке и растворе (твёрдой и жидкой фазах).

Для проведения серии опытов брались одинаковые навески боросиликатной руды массой 5 граммов.

На основании данных из литературных источников по данной тематике, изучалась вероятность и параметры разложения боросиликатного сырья Таджикистана “царской водкой”. Выбор реагента “царской водки” для разложения борного сырья вызван необходимостью получить из боросиликатной руды Ак-Архара ценных востребованных продуктов с большим выходом.

Первым этапом являлось выявление оптимальной температуры разложения (t) и времени разложения (τ) на кислотное разложение боросиликатной руды

“царской водкой”. Полученные в данном исследовании результаты оформлены в виде графиков на рисунке 3.1.

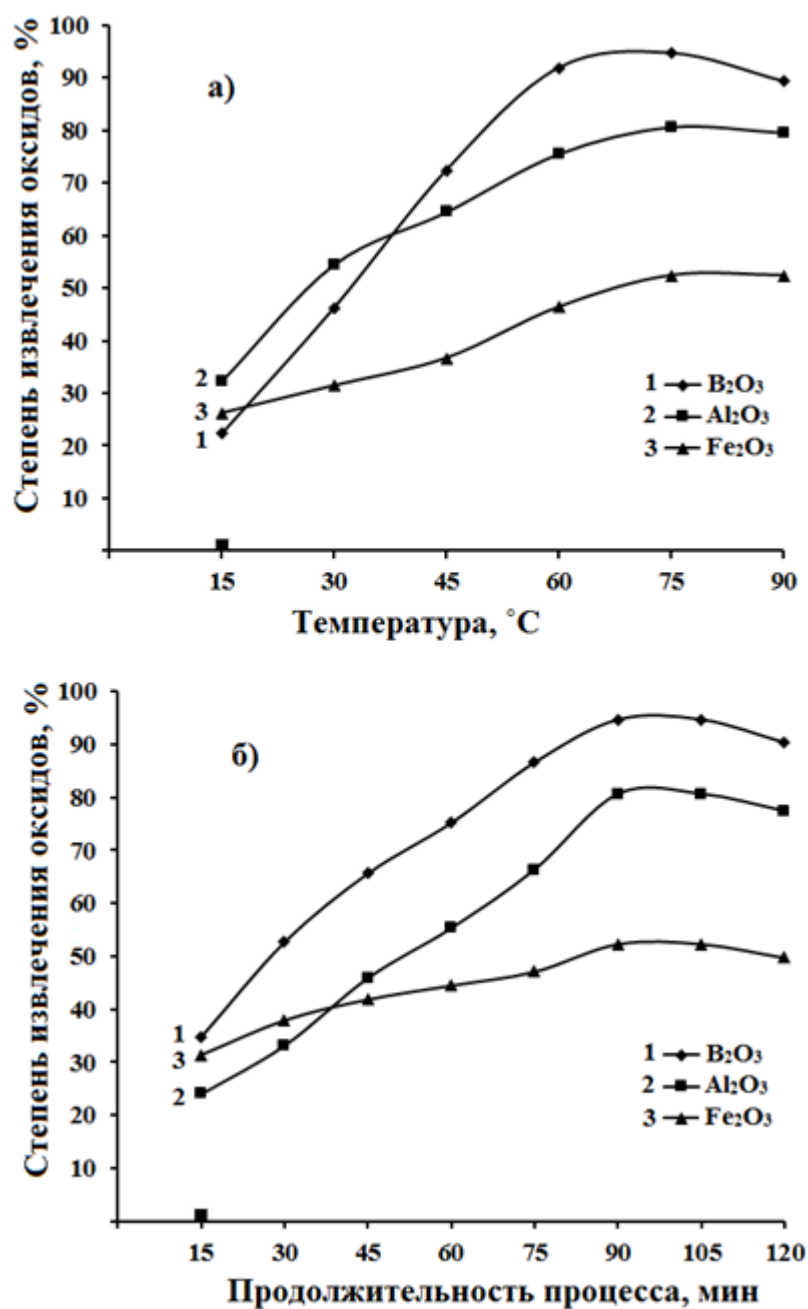


Рисунок 3.1. Изменение степеней выделения оксидов B_2O_3 (1), Al_2O_3 (2) и Fe_2O_3 (3) из боросиликатной руды (исходной) от: а) тем-ры; б) времени разложения.

Первый параметр – температуру процесса варьировали в диапазоне 15-90°C. Показано, что разложение боросиликатной руды при введении реагента “царской

водки” начинается уже при $t=15^{\circ}\text{C}$. Вскрытие руды проводили смесью 35% соляной и 65% азотной кислот в объёмных соотношениях 3:1 в течение 1.5 часа. Из рисунка 3.1 можно увидеть, что извлечение оксидов интенсивно проходит в диапазоне температур $15-75^{\circ}\text{C}$, при этом извлечение оксидов достигалось следующим: степень извлечения B_2O_3 находилась в интервале 22.28-94.71%; Al_2O_3 – 32.19-80.63%, Fe_2O_3 – от 26.18 до 52.35% (рисунок 3.1а). Однако при увеличении t выше 75°C извлечение оксидов не увеличивалось, а наоборот, начинало снижаться на 1-1.5%, что связано с усложнением процесса перемешивания за счёт испарения кислотного реагента и сгущения пульпы. Наиболее эффективно боросиликатная руда разлагалась “царской водкой” в диапазоне температур от 70 до 80°C , при этом выделение оксидов было получено максимальным - B_2O_3 - 94.71%; Al_2O_3 – 80.63%, Fe_2O_3 – 52.35%.

Как можно увидеть на рисунке 3.1б, на котором отображён график изменения выделения оксидов в зависимости от варьирования времени разложения руды (τ), которое варьировалась в диапазоне от 15 минут до двух часов. Температура разложения в данном опыте поддерживалась максимальной – $t=90^{\circ}\text{C}$. Так, при $\tau=15$ минут извлечение оксидов составило: B_2O_3 – 34.82%, Al_2O_3 – 24.03%, Fe_2O_3 – 31.41%. При росте времени разложения руды до 90 минут извлечение оксидов из руды значительно повысилось и составило, соответственно, для B_2O_3 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 : 94.72%, 80.63%, 52.35%. Дальнейший рост времени разложения руды, который увеличивали до 2-х часов, показал снижение степени выделения оксидов B_2O_3 (90.35%), Al_2O_3 (77.4%) и Fe_2O_3 (79.73%). Данный факт можно объяснить испарением кислоты при повышенных тем-рах и снижением водород-ионов в зоне реакции, которые необходимы при реакциях образования солей.

Таким образом, при проведения опытов по кислотному разложению исходной боросиликатной руды выявлены оптимальные значения температуры и времени разложения, при которых происходит достижение максимальных выделений оксидов: время кислотной обработки (τ) – 90 мин; температура кислотного разложения – 90°C ; 100% стехиометрическое количество реагента “царской водки”.

Размер фракций боросиликатной руды во всех опытах был одинаковым и составлял не более 0.1 мм.

Результаты серии опытов для установления оптимальных условий процесса разложения боросиликатной руды активным реагентом - “царской водкой” обобщаются в виде таблицы 3.1.

Таблица 3.1

Изменение степеней выделения оксидов из боросиликатной руды (исходной) при обработке «царской водкой»

№ п/п	Условия обработки исходной боросиликатной руды «царской водкой»				Степень извлечения оксидов мас%		
	t, °C	τ, минут	дозировка, %	размер фракций, мм	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
1	15	90	100	0,1	22,28	32,19	26,18
2	30	90	100	0,1	46,21	54,4	31,41
3	45	90	100	0,1	72,42	64,44	36,65
4	60	90	100	0,1	91,9	75,51	46,35
5	75	90	100	0,1	94,71	80,63	52,35
6	90	90	100	0,1	89,35	79,56	52,35
7	75	15	100	0,1	34,82	24,03	31,41
8	75	30	100	0,1	52,71	33,19	37,95
9	75	45	100	0,1	65,64	45,93	41,88
19	75	60	100	0,1	75,21	55,32	44,5
11	75	75	100	0,1	86,57	66,38	47,12
12	75	90	100	0,1	94,71	80,63	52,35
13	75	105	100	0,1	94,71	80,63	52,35
14	75	120	100	0,1	90,35	77,4	49,73

Для подтверждения достоверности полученных результатов была снята рентгенограмма остатка боросиликатной руды после обработки «царской вод-

кой», приведённая на рисунке 3.2. Как видно из снятой рентгенограммы, расположение и размеры пиков полностью подтверждают результаты проведённых химических анализов. В частности, из линий рентгенограммы также можно заключить, что пики, которые характеризуют борсодержащие и железосодержащие минералы (это пики данбурита, датолита пироксена, граната) отсутствуют на рентгенограмме, но при этом чётко видно проявление пиков, характеризующих присутствие в остатке боросиликатной руды кварца. Опираясь на рентгенограмму рисунка 3.2 можно утверждать, что в продуктивный раствор происходит переход следующих железо- и борсодержащих минералов – граната, пироксенов, гидроборацита, данбурита.

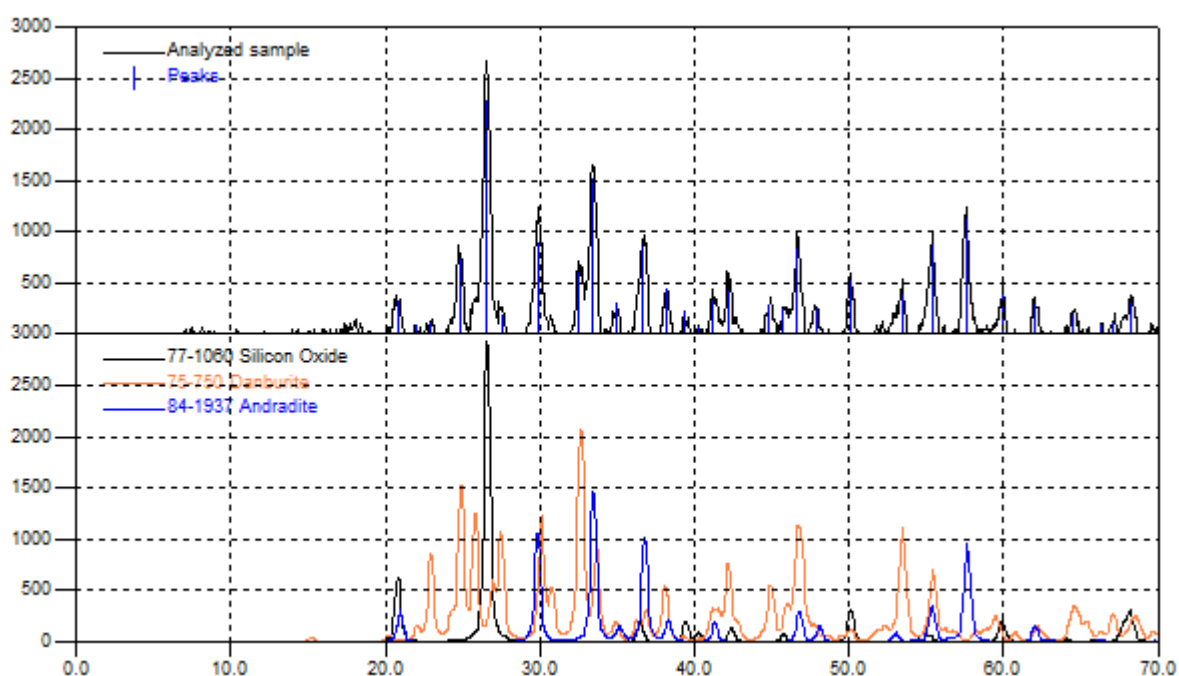


Рисунок 3.2. Рентгенограмма остатка боросиликатной руды после обработки «царской водкой».

3.2. Кинетика разложения исходной боросиликатной руды «царской водкой»

Как известно, в гетерогенных системах скорости взаимодействия компонентов находятся в зависимости от значительного количества различных факторов – это химический состав руды, дисперсности частиц руды, гидродинамический ре-

жим, концентрация минеральных кислот, температура и время процесса и другие, При этом на кинетические процессы, происходящие при кислотном разложении боросиликатной руды различными минеральными кислотами значительное влияние оказывает изменение энергии, при которой разрушаются кристаллические решётки минералов. Исходя из изложенного, представляет значительный научный интерес изучение кинетических характеристик разложения боросиликатной руды различными реагентами, включая минеральные кислоты и смеси кислот. Изучение кинетики процессов способствует более глубокому пониманию научных основ переработки боросиликатных руд, извлечению максимальных количеств из этих руд ценных борных продуктов, в которых нуждается народнохозяйственный комплекс страны. Для создания эффективных технологий переработки минеральных руд необходимым фактором является определение факторов, оказывающих максимальное влияние на кинетические параметры кислотной переработки этих руд.

Сущность экспериментального исследования кинетических процессов химических реакций заключается в измерении скоростей потери веса в реакции или определении заранее заданных продуктов в результате химического взаимодействия при различных температурах, или установлении изменения скоростей реакций в зависимости от концентраций этих соединений.

Необходимо указать, что порядок реакции определяется константой скорости химических реакций, кроме того, константа скорости каждой химической реакции имеет соответствующую размерность.

Кинетические параметры измеряются с помощью различных аналитических методов исследования, которые принято подразделять на два типа - это физические методы и химические.

Рассмотрим физические методы – их сущность заключается в измерении в реакционных смесях каких-либо физических свойств, изменяющихся при протекании химической реакции. Данные методы являются более практичными, по сравнению с химическими методами, поскольку основаны на существующих зна-

чительных различиях во вкладах в измеряемые характеристики, как исходных реагентов, так и конечных продуктов.

С помощью химических методов определяются различные количественные характеристики процессов, в частности, концентрация исходных материалов, реагентов или получаемых в процессе химических взаимодействий продуктов.

Физические и химические методы анализа имеют ряд значительных преимуществ – это быстрота определения; отбор пробы не происходит, что позволяет избежать субъективных ошибок эксперимента, применение этих методов не оказывает влияния на исследуемые системы, а изменения, происходящие в системе, фиксируются автоматически.

Чтобы подробно исследовать протекающие реакции, описать их затем корректно, необходимо также использовать независимые методы, в частности, их широко применяют при определении стехиометрии в исследуемых химических реакциях.

В работах [104, 105] подробно описываются способы, с помощью которых можно определить порядок реакции, соответственно, эти способы подразделяются на интегральные и дифференциальные.

Так, для выявления влияния температуры и времени кислотного разложения на извлечение из боросиликатной руды оксида бора и других оксидов необходимо построение кинетических кривых, которые строятся с использованием уравнения первого порядка. В частности, кинетические уравнения, характеризующие элементарную необратимую реакцию первого порядка, в экспоненциальном, интегральном и дифференциальном виде описываются следующим выражением:

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

в котором: α - степень извлечения веществ, %;

τ – время, мин;

K – Const скорости разложения, мин.

Для кинетических процессов глубина протекания разложения боросиликатной руды традиционно вычисляется с использованием коэффициента разложения

(K_p), который характеризует степень перехода целевых веществ в пересчёте перехода из оксида бора, который являлся общей формой в легкоусвояемую форму оксида бора, по выражению:

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

Действие разлагающего агента происходит за счёт разрушения в минералах боросиликатной руды их кристаллических решёток, что соответственно влечёт за собой экстракцию оксида бора из твёрдой фазы в жидкую, а также B_2O_3 взаимодействует с водород-ионом экстрагента, переходя в более сложную форму - в борную кислоту (H_3BO_3). Соответственно, кинетику кислотного разложения боросиликатной руды необходимо непосредственно изучать по образованию конечного продукта - борной кислоты.

Зависимости извлечения оксида бора из исходной боросиликатной руды, полученные в ходе опытов с использованием “царской водки” в температурном диапазоне 10-70°C и времени процесса в широком интервале от 15 минут до 1.5 часов приводятся на рисунке 3.3а.

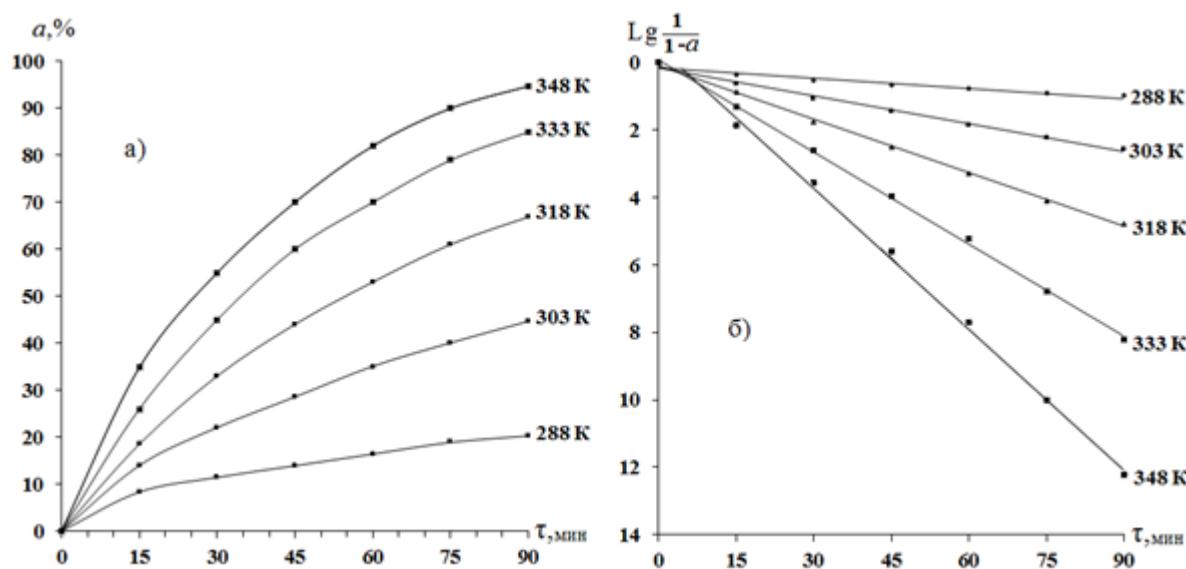


Рисунок 3.3. Изменение степеней выделения оксида бора от времени (а) и $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени (б) при разложении исходной боросиликатной руды активным реагентом - “царской водкой”.

На рисунке 3.3а видно, что в диапазоне тем-р от 10 до 70°C и времени разложения (τ) в широком интервале от 15 минут до 90 минут выделение из руды B_2O_3 при 10°C и $\tau=15$ минут составляет всего 20,39%, увеличиваясь при $t=70^\circ C$ и $\tau=1.5$ часов до 94,71%, то есть значительно.

Дальнейшее увеличение времени разложения незначительно повышает степень извлечения B_2O_3 , то есть можно констатировать, что оптимальным временем разложения боросиликатной руды является 1.5 часа, при котором происходит максимальное выделение оксида бора.

Как видно из рисунка 3.3а, до значения времени разложения 1.5 часа кинетические кривые линии разложения являются параболами, данные линии описываются известным уравнением Ерофеева–Колмогорова, которое представляется в следующем виде:

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

в котором: ε – степень извлечения каждого вещества, %;

τ – время извлечения, мин;

K – const скорости разложения, мин.

На рисунке 3.3б приведён построенный график, характеризующий изменение $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени разложения, из линий, расположенных на графике можно заключить, что каждая экспериментальная точка, полученная при определённой температуре, составляет в целом практически прямую линию, а также каждая из этих линий характеризуется отрицательным наклоном.

Так, каждое разложение характеризуется основными показателями – это температура (T), энергия активации процесса (E) и константа скорости реакции (K), которые взаимосвязаны друг с другом, данная взаимосвязь описывается выражением:

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

или:

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

где значение e – является основанием натурального логарифма.

После проведения соответствующих математических преобразований получаем следующее выражение:

$$Lg(1-\varepsilon) = K/2,303.$$

Для определения величин предэкспоненциального множителя (K_0) и (E) - энергии активации нами были применены уравнение Аррениуса и графический метод, были использованы выражения:

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

или:

$$Lg = -lgK_0 - E/2,303RT,$$

в которых: R – газовая постоянная;

T – температура абсолютная, Кельвин.

На основании изменения логарифма константы скорости извлечения оксида бора из исходной боросиликатной руды Ак-Архара в зависимости от изменения значений обратной абсолютной температуры, с целью графического вычисления энергии активации нами строился график, показывающий зависимость LgK от $1/T$ (рисунок 3.4).

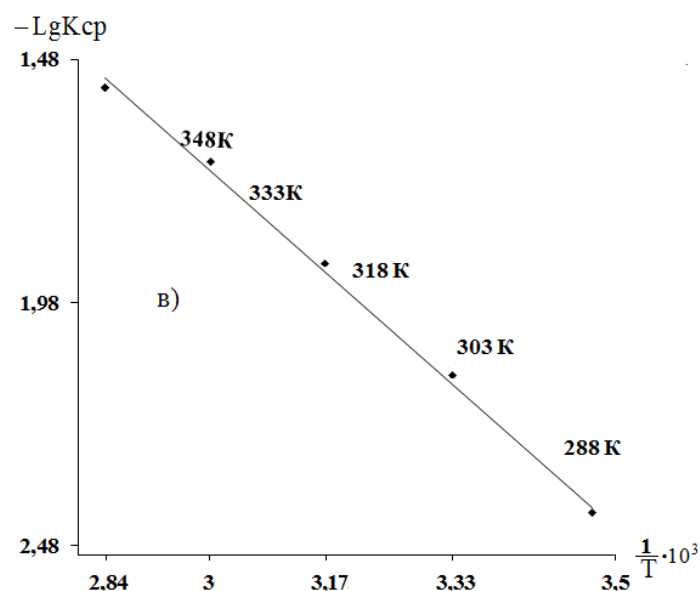


Рисунок 3.4. Изменение величин LgK от обратной абсолютной тем-ры при разложении боросиликатной руды Ак-Архара (исходной) с участием активного реагента - “царской водки”.

На рисунке 3.4 ясно видно, что каждая из экспериментальных точек при определённой температуре расположены достаточно близко к прямой линии Аррениуса, соответственно, вычисляя наклон этой линии, мы получаем значение энергии активации данного процесса, которое оказалось равным 28,4 кДж/моль, то есть лимитирующей стадией реакции разложения является диффузный процесс.

Соответственно, важно подчеркнуть, что экспериментально подсчитанное значение (E) – энергии активации и значение, полученное из графика на рисунке 3.4, являются практически идентичными, то есть на основании расчёта значений энергии активации графическим и экспериментальным методом можно утверждать, что полученные результаты имеют высокую достоверность.

На основании проведённых опытов и расчётов кинетических параметров для процесса разложения исходной боросиликатной руды реагентом “царской водкой” с получением борного продукта - B_2O_3 можно заключить, что изучены механизмы процессов, протекающих при данном разложении. Также можно заключить, что кинетические процессы и их механизмы при переработке боросиликатной руды в основном находятся в зависимости от структуры минералов, растворяемых в “царской водке”, от состава минералов боросиликатной руды, от химических связей и их характера, а также от свойств растворителя – в данном случае – “царской водки”. Исходя из изложенного, при изучении боросиликатных руд необходимо в первую очередь изучить химическую стабильность минералов этой руды - данбуритов и других, что будет способствовать определению оптимальных параметров переработки этих руд и разработки эффективных технологических схем для практической реализации.

3.3. Базовая технологическая схема для переработки боросиликатной руды “царской водкой”

По литературным данным [102], минералы с содержаниями бора, которые являются составляющими боросиликатных руд, в слабых минеральных кислотах и воде растворяются незначительно.

Исходя из слабой растворимости боросиликатных руд в слабых кислотах и воде, их рекомендуется разлагать с использованием щелочей или сильных кислот. На основании этого исследования учёных в данной области были направлены на разработку способов разложения указанных руд – щелочных и кислотных. При разложении щёлочью боросиликатной руды является целесообразным получение буры – натриевой соли борной кислоты, а для получения борной кислоты эффективно использовать кислотные методы с использованием в качестве активных реагентов различных минеральных кислот.

Выбор “царской водки” в качестве реагента для промышленной переработки борного сырья вызван необходимостью получения ценных материалов из боросиликатных руд Таджикистана с большим выходом без предварительного обжига руды, что не требует значительного количества материальных затрат (в частности электричества на дополнительный обжиг), а также кроме целевого продукта при такой технологии возможно получение и других востребованных ценных продуктов – хлоридов Al и Fe, которые находят широкое применение в качестве смешанного коагулянта, показавшего хорошие результаты при очистке воды.

Были проведены эксперименты по разложению боросиликатной руды “царской водкой”. Данный реагент дозировали из расчёта 100% стехиометрии, учитывая содержание в руде оксидов и их перехода в хлориды и борную кислоту. Показано, что при разложении боросиликатной руды при оптимальных параметрах – дозировке 100%, размере фракций руды не выше 0.1 мм и $t=70-75^{\circ}\text{C}$ в течение 1.5 часа в продуктивный раствор выделяется оксид бора в виде борной кислоты с выходом выше 94.0%. Соответственно, использование реагента – “царской водки” при разложении боросиликатной руды является перспективным, обеспечивая высокую степень извлечения борной кислоты из состава руды по достаточно простой технологической схеме.

После проведения цикла опытов была разработана и в лабораторных условиях опробована базовая технологическая схема, по которой возможно получение из боросиликатной руды Ак-Архара ценных продуктов разложением её сильным реагентом – “царской водкой”, которая схематически приведена на рисунке 3.5.

Основными стадиями данной схемы были следующие: размельчение пробы боросиликатной руды до фракций не более 0,1 мм, разложение размолотой руды в термостатированном реакторе при постоянном перемешивании и поддержании оптимальных параметров, фильтрация полученной пульпы и промывка её водой, разделение жидкой и твёрдой фаз с получением из каждой фазы по отдельности различных востребованных ценных продуктов. Так, из жидкой фазы помимо оксидов Al, Fe, B и Ca получали борную кислоту, которую из жидкой фазы выделяли фильтрованием, высушивали с получением сухой борной кислоты. Также из жидкой фазы получали соли Al, Fe и Ca. Показана также перспективность использования твёрдой фазы – в которой присутствуют SiO_2 , а также неразложившиеся минералы боросиликатной руды, которые рекомендованы для использования, как строительные материалы.

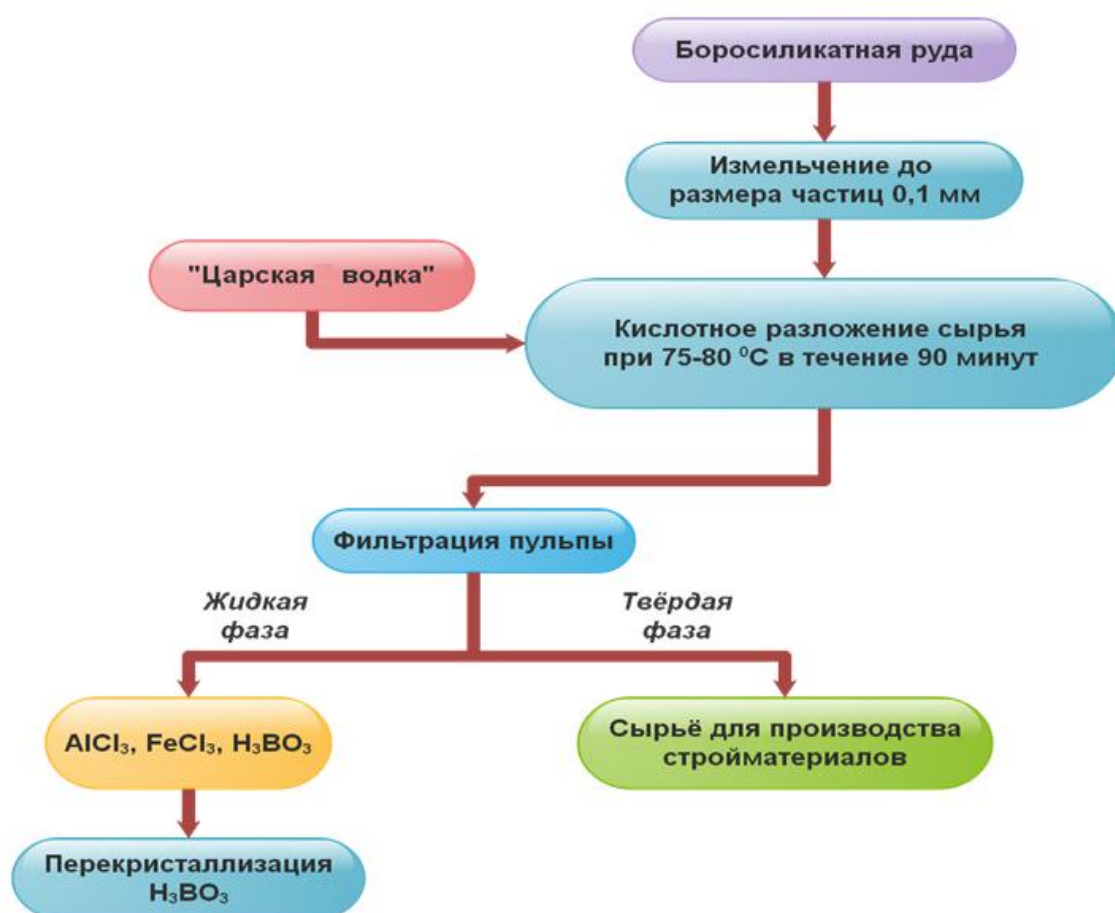


Рисунок 3.5. Базовая технологическая схема переработки боросиликатных руд «царской водкой».

3.4. Разложение исходной боросиликатной руды смесью кислот - соляной и азотной

В последние десятилетия для разложения трудновскрываемых руд приобрёл популярность именно кислотный способ их переработки, с помощью которого трудновскрываемые руды хорошо разлагаются, и из их состава извлекается максимальное количество ценных востребованных материалов. В частности, данную проблему глубоко изучили авторы [52-60], исследовав разложение различными минеральными кислотами образцы боросиликатной руды. Также этими авторами указывается, что простое разложение минеральными кислотами боросиликатной руды не является эффективным, поскольку извлечение основного конечного продукта - B_2O_3 очень низкое, не превышает 20,1%, поэтому для кислотного разложения необходимо использовать предварительную термообработку и различные активаторы для улучшения процесса разложения.

Нами для лучшей вскрываемости боросиликатной руды и увеличения извлечения из неё ценных материалов в данном подразделе изучено разложение исходной боросиликатной руды выбранным реагентом – смесью минеральных кислот в различных пропорциях – мы выбрали для эксперимента кислотный реагент - смесь азотной и соляной кислоты.

После проведения цикла опытов оказано, что при селективном разложении исходной боросиликатной руды кислотным реагентом – смесью азотной и соляной кислоты можно добиться достаточно высоких степеней извлечения оксидов. Так, с использованием указанного реагента можно получить следующие максимальные выходы оксидов: Al_2O_3 – 38.7%, B_2O_3 – 42.5%, Fe_2O_3 – 47.2%. Такие выходы получены при концентрации реагента: 30% - HNO_3 и 20% - HCl , τ - 105 минут, соотношение реагирующих веществ ($V_{ж}: T$) составило 2,5:1.

В таблице 3.2 и рисунке 3.6 приводятся обобщённые результаты разложения боросиликатной руды (исходной) азотными и соляными реагентами различных составов. Концентрация HNO_3 в опытах являлась const, и была равна во всех опытах 25%, а концентрацию соляной кислоты варьировали от 5 до 30%.

При проведении экспериментов показано, что варьирование содержания HCl в азотно-соляном реагенте в пределах 5-20% значительно влияет на процент извлечения оксидов, так, например, извлечение Fe_2O_3 изменяется, соответственно, от 28.7 до 47.2%, аналогичное увеличение показано и для других оксидов. При увеличении концентрации HCl в реагенте свыше 20% не увеличивает процент извлечения оксидов, что можно объяснить тем фактом, что с увеличением концентрации HCl происходит уменьшение объёма кислотного реагента, изменяется соотношение $V_{\text{ж}} : T$, происходит образование густой, трудно перемешиваемой пульпы.

Также проведены опыты по разложению боросиликатной руды (исходной) азотными и соляными реагентами при постоянной концентрации соляной кислоты (20%) с изменением концентрации азотной кислоты в пределах от 10 до 30%. Результаты этих опытов показаны в таблице 3.3 и на рисунке 3.7.

Таблица 3.2

Разложение исходной боросиликатной руды смешанным кислотным реагентом

Условия опытов	Извлечение, %		
$C_{\text{(HCl)}}, \%$	B_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3
5	31.2	37.4	28.7
10	34.75	40,4	31,43
15	37.12	43.2	34.6
20	42.5	47.2	38.7
25	31.74	43.2	28.88
30	25.45	31,36	20.75

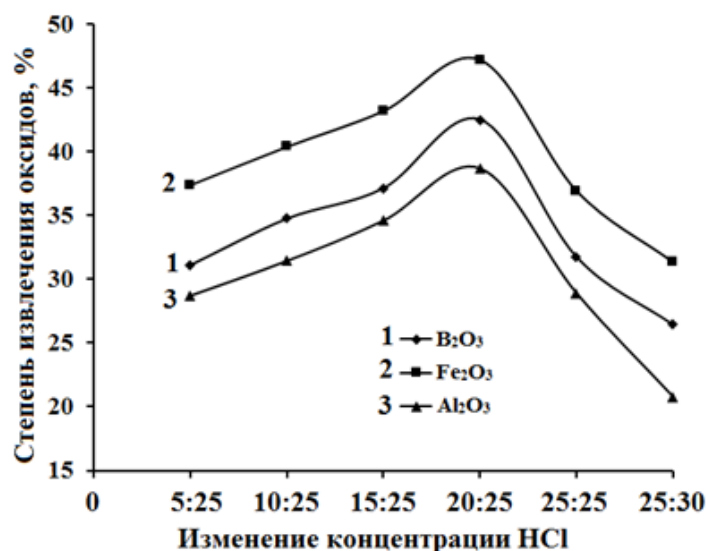


Рисунок 3.6. Изменение выделения оксидов (B_2O_3 , Fe_2O_3 и Al_2O_3) из боросиликатной руды (исходной) от варьирования в активном азотно-соляном реагенте концентрации HCl.

Таблица 3.3

Изменение выделения оксидов из боросиликатной руды (исходной) от варьирования в активном азотно-соляном реагенте концентрации HNO_3

Условия опытов	Извлечение, %		
$C_{(HNO_3)}$, %	B_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3
10	28.2	32.4	23.7
15	31.75	38.4	27.43
20	36.9	40.1	30.7
25	42.5	47,2	38.7
30	36,74	39.84	35.28

По результатам проведённых опытов можно сделать заключение, что для эффективного выделения оксидов из боросиликатной руды при обработке смесью $HNO_3 + HCl$ оптимальной концентрацией в смеси является 25% HNO_3 (рисунок 3.7).

Также проведена серия опытов по выявлению влияния тем-ры и времени разложения на выделение из боросиликатной руды оксидов с целью выявления

оптимальных этих параметров. Результаты опытов обобщены в таблицах 3.4, 3.5 и оформлены в рисунках 3.8, 3.9.

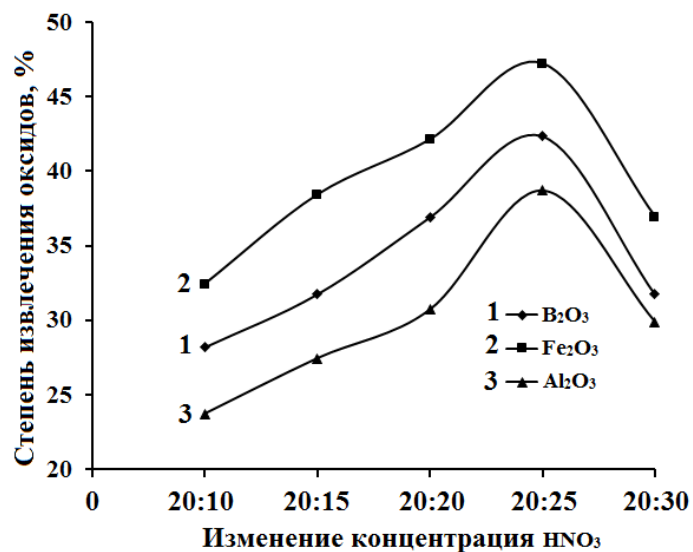


Рисунок 3.7. Изменение выделения оксидов из боросиликатной руды (исходной) от изменения концентрации азотной кислоты при постоянной концентрации HCl .

Таблица 3.4

Влияние тем-ры на степени выделения компонентов при разложении боросиликатной руды смешанным кислотным реагентом

Условия опытов	Извлечение, %		
Температура, °C	B_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3
20	24.4	29.2	22.21
30	26.9	32.71	24.79
40	29.4	36.22	27.37
50	32.25	39.07	30.43
60	35.11	41.92	33.5
70	38.89	44.64	36.57
80	42,67	47,36	39,65
90	41.4	45,7	37.2
100	37.23	43.42	35.49

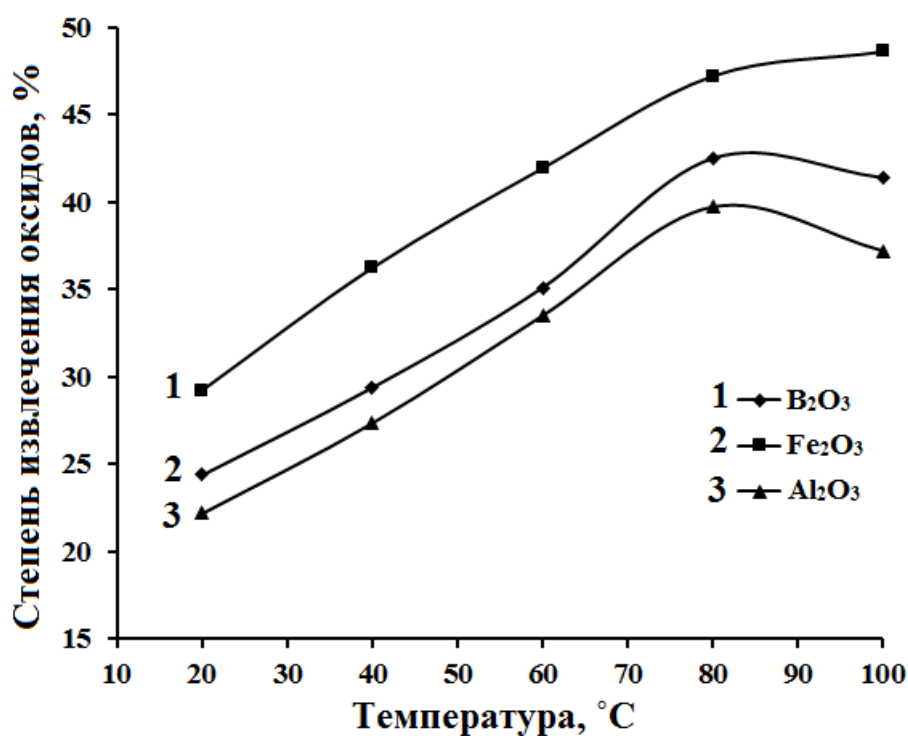


Рисунок 3.8. Влияние тем-ры на выделение оксидов B_2O_3 , Fe_2O_3 и Al_2O_3 при разложении боросиликатной руды (исходной) смешанным кислотным реагентом.

Таблица 3.5

Влияние продолжительности на степень извлечения компонентов при разложении боросиликатной руды смешанным кислотным реагентом

Условия опытов	Извлечение, %		
	B_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3
Продолжительность (τ), мин			
15	13,2	17,4	11,64
30	20,2	26,32	17,31
45	26,5	33,5	24,6
60	31,66	37,45	29,3
75	36,23	42,88	33,2
90	39,75	45,72	35,9
105	42,5	47,2	39,7
120	42,28	46,87	38,9

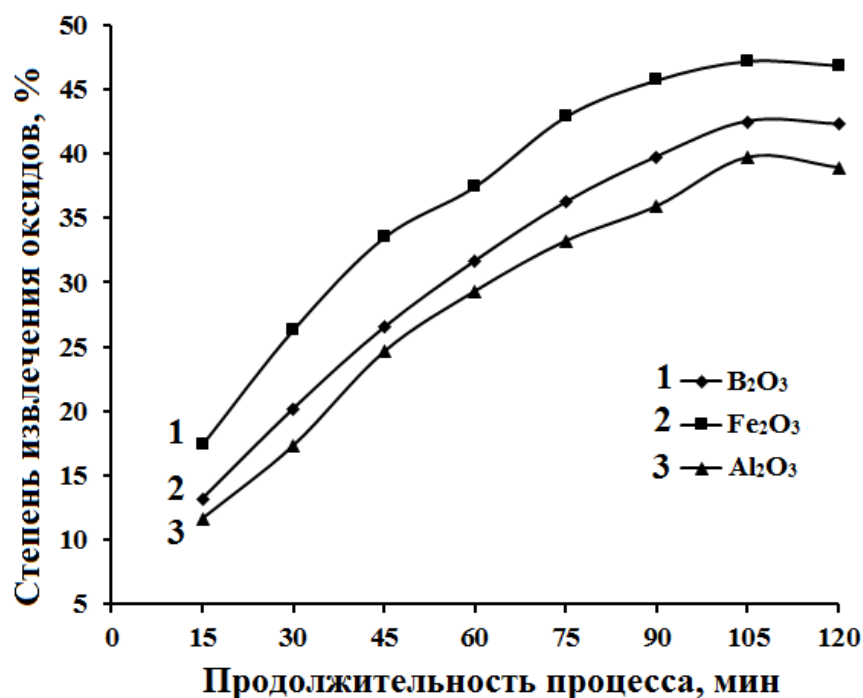


Рисунок 3.9. Влияние времени разложения на выделение оксидов B_2O_3 , Fe_2O_3 и Al_2O_3 при разложении боросиликатной руды (исходной) смешанным кислотным реагентом.

Из данных таблиц 3.4, 3.5 и рисунков 3.8, 3.9 можно сделать заключение, что увеличение t процесса и его продолжительность способствуют лучшему разложению исследуемой руды и увеличивают процент извлечения оксидов. Максимальные показатели извлечения получены при следующих параметрах: $t=80^{\circ}C$, $\tau=1$ час.

Таким образом, для разложения смесью кислот HNO_3+HCl определены оптимальные условия, при которых из боросиликатной руды извлекаются максимальные содержания оксидов. На основании проведённой серии эксперимента показано, что в данной технологической схеме мы варьировали следующие технологические параметры, чтобы добиться максимальных процентов извлечения продуктов: это количество смешанного кислотного реагента (азотно-соляного), концентрация в реагенте азотной и соляной кислоты, тем-ра (t) и время разложения (τ).

Соответственно, после проведения цикла опытов рекомендуется применять в разложении следующие оптимальные параметры, при которых осуществляются

максимальные выделения оксидов из боросиликатной руды при её переработке кислотным реагентом - смесью $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$: время обработки руды смешанным реагентом 105 минут; температура разложения 80°C ; концентрация кислот в смешанном кислотном реагенте 25% - HNO_3 и 20% - HCl .

3.5. Кинетика разложения исходной боросиликатной руды смешанным реагентом – смесью азотной и соляной кислот

Для разложения боросиликатной руды (исходной) активным смешанным реагентом – смесью азотной и соляной кислот была исследована кинетика этого процесса. Исследование проводилось в диапазоне температуры $20\text{--}80^\circ\text{C}$ и времени разложения в диапазоне 15-105 минут. Полученные кривые линии, характеризующие данный процесс, приводятся на рисунке 3.10а. Как видно из рисунка 3.10а, при параметрах – $t=20^\circ\text{C}$ и $\tau=15$ минут извлечение B_2O_3 незначительное и составляет всего 7.5 процентов, однако при параметрах - $t=80^\circ\text{C}$ и $\tau=105$ минут извлечение B_2O_3 увеличивается значительно, более чем в семь раз и составляет 42.5%.

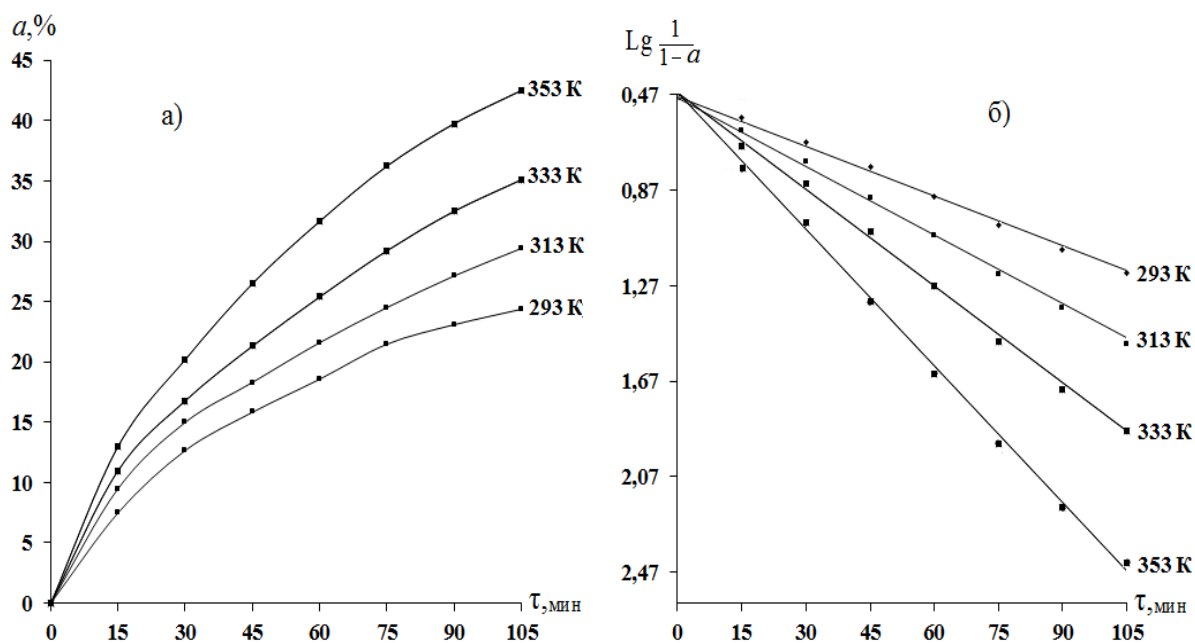


Рисунок 3.10. Влияние степеней выделения (α) оксида бора от времени (а) и $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени (б) при разложении боросиликатной руды смешанным реагентом ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$).

Как можно увидеть на рисунке 3.10а, кинетические кривые линии разложения являются параболами, данные линии описываются известным уравнением Ерофеева–Колмогорова, которое представляется в следующем виде:

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

в котором: ε – степень извлечения каждого вещества, %;

τ – время извлечения, мин;

K – const скорости разложения, мин.

На рисунке 3.10б приведён построенный график, характеризующий изменение $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени разложения, из линий, расположенных на графике, можно заключить, что каждая экспериментальная точка, полученная при определённой температуре, составляет в целом практически прямую линию, а также каждая из этих линий характеризуется отрицательным наклоном.

Так, каждое разложение характеризуется основными показателями – это температура (T), энергия активации процесса (E) и константа скорости реакции (K), которые взаимосвязаны друг с другом, данная взаимосвязь описывается выражением:

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

или:

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

где значение e – является основанием натурального логарифма.

После проведения соответствующих математических преобразований получаем следующее выражение:

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

Для определения величин предэкспоненциального множителя (K_0) и (E) – энергии активации применяли уравнение Аррениуса и графический метод, с использованием выражений:

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

или:

$$Lg = -lgK_0 - E/2,303RT,$$

в которых: R – постоянная газовая величина;

T – температура абсолютная, Кельвин.

На основании изменения логарифма константы скорости извлечения оксида бора из исходной боросиликатной руды Ак-Архара с использованием смеси кислот $HNO_3 + HCl$ в зависимости от изменения значений обратной абсолютной температуры, с целью графического вычисления энергии активации нами строился график, показывающий зависимость LgK от $1/T$ (рисунок 3.11).

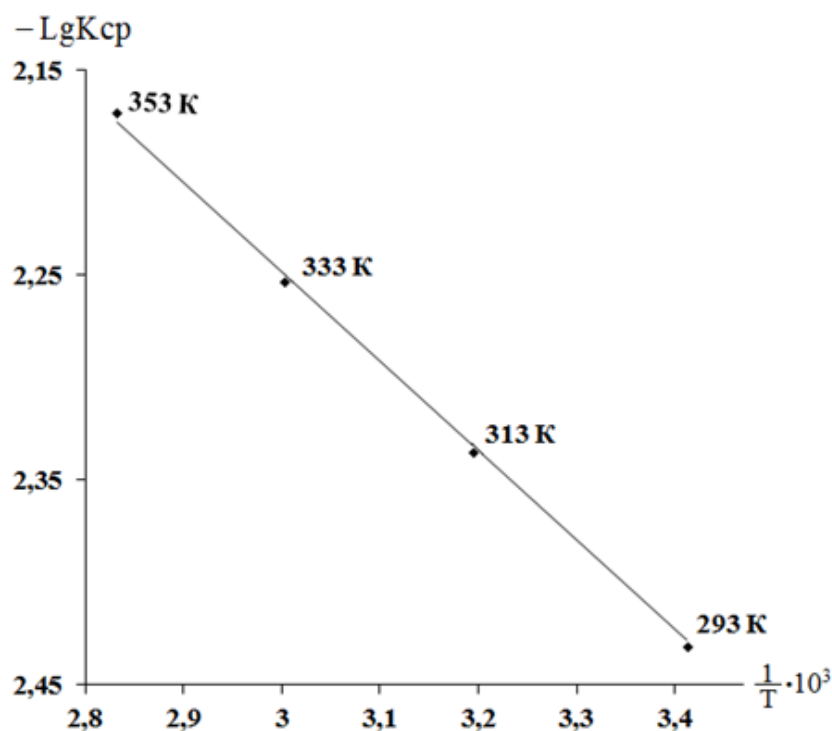


Рисунок 3.11. Изменение величин LgK от обратной абсолютной тем-ры при разложении боросиликатной руды активным регентом – смесью кислот $HNO_3 + HCl$.

На рисунке 3.11 ясно видно, что каждая из экспериментальных точек при определённой температуре расположены достаточно близко к прямой линии Аррениуса, соответственно, вычисляя наклон этой линии, мы получаем значение энергии активации данного процесса, которое оказалось равным 8,7 кДж/моль, то есть лимитирующей стадией реакции разложения является диффузный процесс.

Соответственно, важно подчеркнуть, что экспериментально вычисленное значение (E) – энергии активации и значение, полученное из графика на рисунке 3.11, являются практически идентичными, то есть на основании расчёта значений энергии активации графическим и экспериментальным методом можно утверждать, что полученные результаты имеют высокую достоверность.

3.6. Разложение обожжённой исходной боросиликатной руды смесью азотной и соляной кислот

В работах [56-60] предполагается, что увеличение степени извлечения ценных соединений из боратной руды можно достигнуть, если руду подвергнуть предварительной термообработке.

В данном разделе изучен процесс разложения предварительно термообработанной исходной боросиликатной руды смесью азотной и соляной кислот. После проведения цикла опытов оказано, что при селективном разложении исходной предварительно термообработанной боросиликатной руды кислотным реагентом – смесью азотной и соляной кислот можно добиться достаточно высоких степеней извлечения оксидов. Результаты изучения влияния различных технологических параметров на вскрытие руды отражаются на рисунке 3.12.

Изучено влияние тем-ры (t) и времени разложения (τ) на разложение. Данные параметры нами варьировались в следующих пределах: $t=20-80^{\circ}\text{C}$, $\tau=15-120$ минут. Показано, что вскрытие предварительно термообработанной начинается уже при $t=25^{\circ}\text{C}$. Для вскрытия исследуемой руды был использован азотно-соляной реагент – смесь HNO_3+HCl с исходными концентрациями кислот, соответственно: HNO_3 – 25%, HCl – 20%, при следующем соотношении реагирующих соединений, равном $V_{\text{ж}}:T=2,5:1$. Показано значительное увеличение извлечения из исследуемой руды оксидов при увеличении t . Так, при $t=20^{\circ}\text{C}$ извлечение оксидов составляло: B_2O_3 – 76.3%, Fe_2O_3 – 67.0%, Al_2O_3 – 64.3%, однако при повышении температуры до $t=80^{\circ}\text{C}$ извлечение увеличивается примерно в 1.5 раза, составляя: B_2O_3 – 96.4%; Fe_2O_3 – 97.8%, Al_2O_3 – 83.0% (рисунок 3.12а).

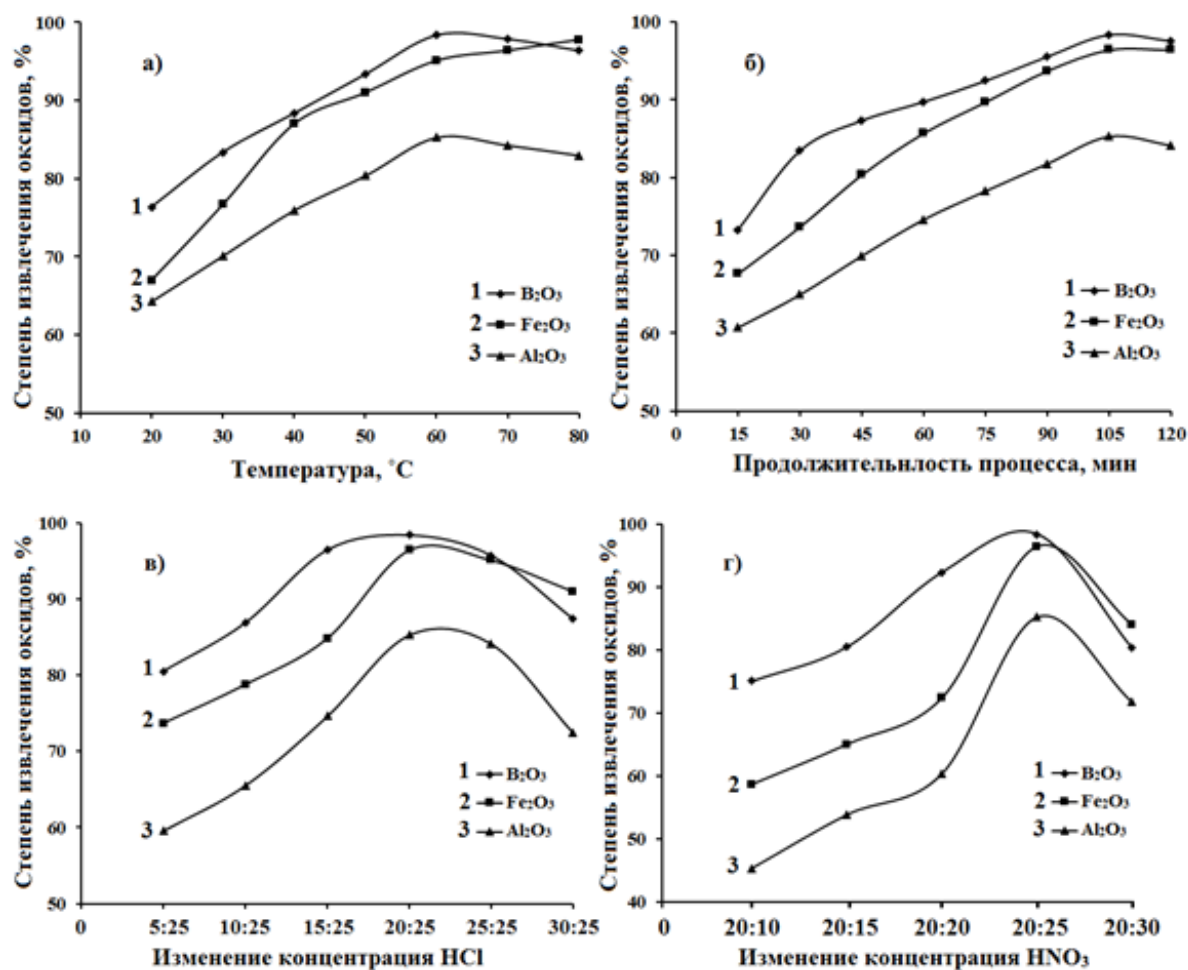


Рисунок 3.12. Изменение степеней выделения оксидов из исходной боросиликатной руды после её предварительной термической обработки при введении в процесс реагента - смеси кислот (HNO_3+HCl) от: а) тем-ры (t) процесса; б) времени (τ) процесса; в) при варьировании концентрации HCl и г) при варьировании концентрации HNO_3 ; (1 – B_2O_3 ; 2 – Fe_2O_3 ; 3 – Al_2O_3).

Изучено изменение извлечения оксидов из предварительно термообработанной исходной руды от изменения времени разложения смесью HNO_3+HCl , опыты проводили при $80^\circ C$ и концентрации кислот в смеси кислотного реагента 25% HNO_3 и 20% HCl. Влияние продолжительности процесса на ход реакции изучали в диапазоне времени $\tau=15-120$ минут. Из линий на графике 3.12б можно увидеть, что руда начинает разлагаться спустя первые 15 минут после начала обработки реагентом - смесью (HNO_3+HCl), при этих параметрах - тем-ра (t) = $80^\circ C$ и

$\tau=15$ минут после начала реагирования руды с реагентом - смесью ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) выделение оксидов достигается (в %): $\text{B}_2\text{O}_3 - 73.3$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 69.7$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 - 60.87$.

При росте времени (τ) разложения руды до 105 минут извлечение оксидов из предварительно термообработанной руды значительно повысилось и составило: $\text{B}_2\text{O}_3 - 98.4\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 96.5\%$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 - 85.3\%$. Дальнейшее увеличение времени (τ) разложения руды до двух часов приводило к снижению степени извлечения оксидов.

На рис. 3.12в представлены результаты, полученные при разложении предварительно термообработанной исходной боросиликатной руды азотно-соляным реагентом различной концентрации. Концентрация HNO_3 была постоянной и составила 25%, а концентрацию HCl изменяли от 5 до 30%

Как видно из рисунка 3.12в, введение 20% HCl в кислотную смесь обеспечивают максимальное извлечение компонентов из предварительной термообработанной боросиликатной руды. При такой концентрации в кислотном реагенте HCl в раствор переходит более 98.0% – B_2O_3 ; 96.0% – Fe_2O_3 и 85.3% – Al_2O_3 . Дальнейшее изменение концентрации HCl в смешанном кислотном реагенте привело к уменьшению степени извлечения компонентов, что можно объяснить тем фактом, что с увеличением концентрации HCl происходит уменьшение объёма кислотного реагента, изменяется соотношение $V_{\text{ж}}: T$, происходит образование густой, трудно перемешиваемой пульпы.

Проведена серия опытов по разложению предварительно термически обработанной боросиликатной руды азотно-соляным реагентом при варьировании концентрации HNO_3 в диапазоне от 10 до 30% при постоянной концентрации HCl (20%). Полученные результаты оформлены на рисунке 3.12в. Как показали результаты опытов, изменение концентрации HNO_3 в диапазоне 10-30% оказывает значительное влияние на разложение руды с извлечением из неё оксидов. Так, при обработке руды кислотным реагентом с концентрациями кислот HCl 20% и HNO_3 10% получены следующие результаты по извлечению: $\text{B}_2\text{O}_3 - 75.1\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 58.7\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 45.4\%$, а при увеличении концентрации HNO_3 в кислотном реагенте

те до 25% получены следующие результаты по извлечению: B_2O_3 – 98,4%; Fe_2O_3 – 96.5%; Al_2O_3 – 85.3%.

По результатам серии экспериментов с целью влияния оптимальных параметров (t , τ , а также варьирования концентрации кислот в кислотном реагенте) составлена таблица 3.6.

Таблица 3.6

Изменение степеней выделения оксидов из исходной предварительно термически обработанной боросиликатной руды при переработке смешанным кислотным реагентом (размер фракций руды <0.1 мм

№ п/п	Условия разложения предварительно термооб- работанной руды реагентом ($HCl+HNO_3$)				Степень извлечения оксидов, мас%		
	$T, ^\circ C$	τ , мин	соотношение HCl / HNO_3 , %	дозировка, %	B_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3
1	2	3	4	5	6	7	8
1	20	105	20 / 25	150	76,34	66,98	64,28
2	30	105	20 / 25	150	83,36	76,66	70,12
3	40	105	20 / 25	150	88,36	87,00	75,97
4	50	105	20 / 25	150	93,38	91,00	80,4
5	60	105	20 / 25	150	98,39	95,11	85,32
6	70	105	20 / 25	150	97,88	96,40	84,30
7	80	105	20 / 25	150	96,38	97,79	83,00
8	60	15	20 / 25	150	73,33	69,65	60,77
9	60	30	20 / 25	150	84,47	73,67	64,98
10	60	45	20 / 25	150	87,35	80,37	69,96
11	60	60	20 / 25	150	89,76	85,73	74,63
12	60	75	20 / 25	150	92,47	89,75	78,30
13	60	90	20 / 25	150	94,58	93,77	81,80
14	60	105	20 / 25	150	98,39	96,45	85,30

Продолжение таблицы 3.6

1	2	3	4	5	6	7	8
15	60	120	20 / 25	150	97,59	96,45	84,15
16	60	105	5 / 25	150	80,48	73,67	59,60
17	60	105	10 / 25	150	86,85	78,76	65,54
18	60	105	15 / 25	150	96,45	85,83	74,63
19	60	105	20 / 25	150	98,39	96,45	85,3
20	60	105	25 / 25	150	95,72	95,11	84,15
21	60	105	30 / 25	150	87,36	91,00	72,46
16	60	105	20 / 10	150	75,12	58,70	45,40
17	60	105	20 / 15	150	80,55	65,05	53,90
18	60	105	20 / 20	150	92,36	72,43	60,44
19	60	105	20 / 25	150	98,39	96,45	85,30
20	60	105	20 / 30	150	80,34	84,00	71,75

Соответственно, после проведения серии экспериментов, рекомендованы оптимальные параметры, при которых происходит максимальное извлечение оксидов из исходной предварительно термообработанной боросиликатной руды при её переработке кислотным реагентом - смесью $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$: время обработки руды смешанным реагентом 105 минут; температура разложения 80°C ; концентрация кислот в смешанном кислотном реагенте 25% - HNO_3 и 20% - HCl , при размере фракций руды <0.1 мм.

Для подтверждения достоверности полученных результатов была снята рентгенограмма остатка исследуемой боросиликатной руды после обработки смешанным кислотным реагентом, приведённая на рисунке 3.13.

Как видно из снятой рентгенограммы, расположение и размеры пиков полностью подтверждают результаты проведённых химических анализов. В частности, из рентгенограммы также видно, что пики, характеризующие железосодер-

жащие минералы (данбурит, пироксен, гранат) после кислотной обработке почти исчезают и остаются в основном пики, относящиеся к кварцу.

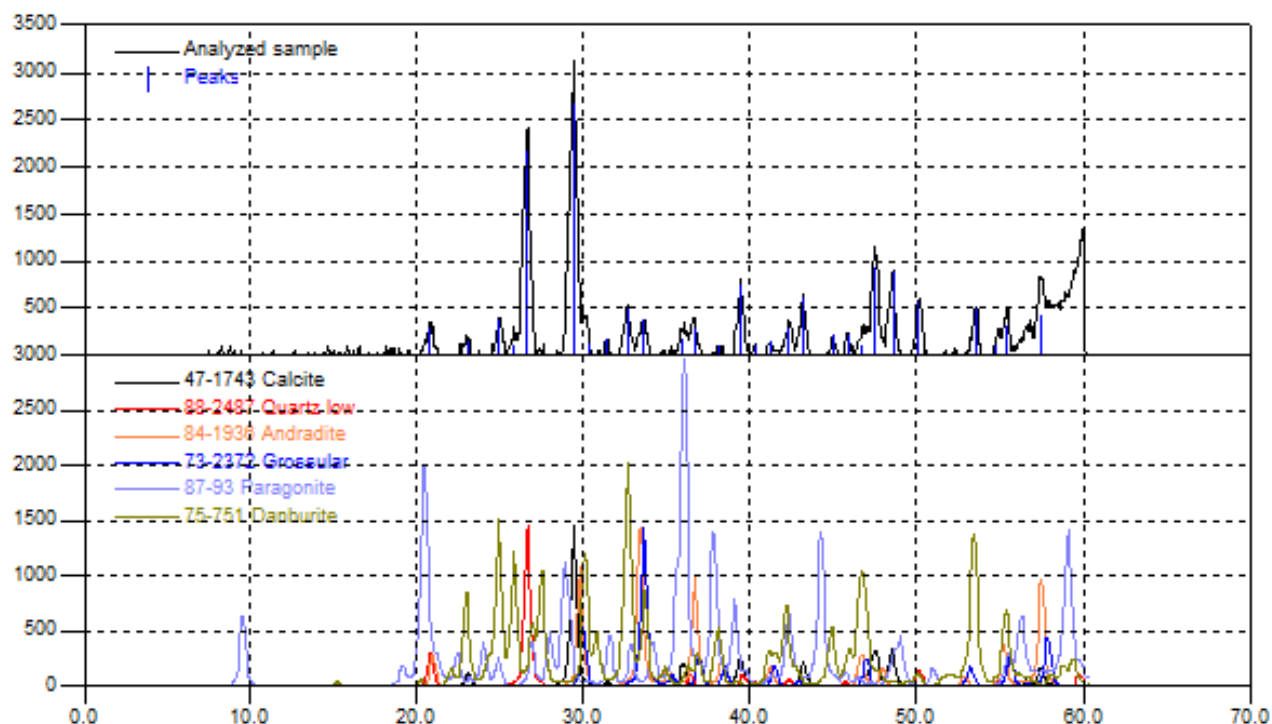


Рисунок 3.13. Рентгенограмма остатка предварительно термообработанной боросиликатной руды после обработки смесью азотной и соляной кислот.

3.7. Кинетика разложения предварительно термообработанной боросиликатной руды смесью азотной и соляной кислот

Для более полного понимания химизма процесса разложения предварительно термообработанной боросиликатной руды кислотным реагентом – смесью соляной и азотной кислот была изучена кинетика данного процесса. Зависимости выделения оксида бора из исследуемой руды, полученные в ходе опытов с использованием смеси азотной и соляной кислот в темп-ном диапазоне 10-70°C и времени процесса в широком интервале от 15 минут до 1.5 часов обобщаются в виде графиков на рисунке 3.14а. Можно увидеть, что максимальные выделения отмечаются при параметрах: тем-ре (t) = 60°C и времени разложения (τ) 105 минут, составляя 98.1-98.4%. При $t=30^\circ\text{C}$ из руды извлекалось всего 83.3% B_2O_3 , то есть можно констатировать, что оптимальным временем разложения боросили-

катной руды является 105 минут и $t=60^{\circ}\text{C}$, при которых отмечено максимальное выделение оксида бора.

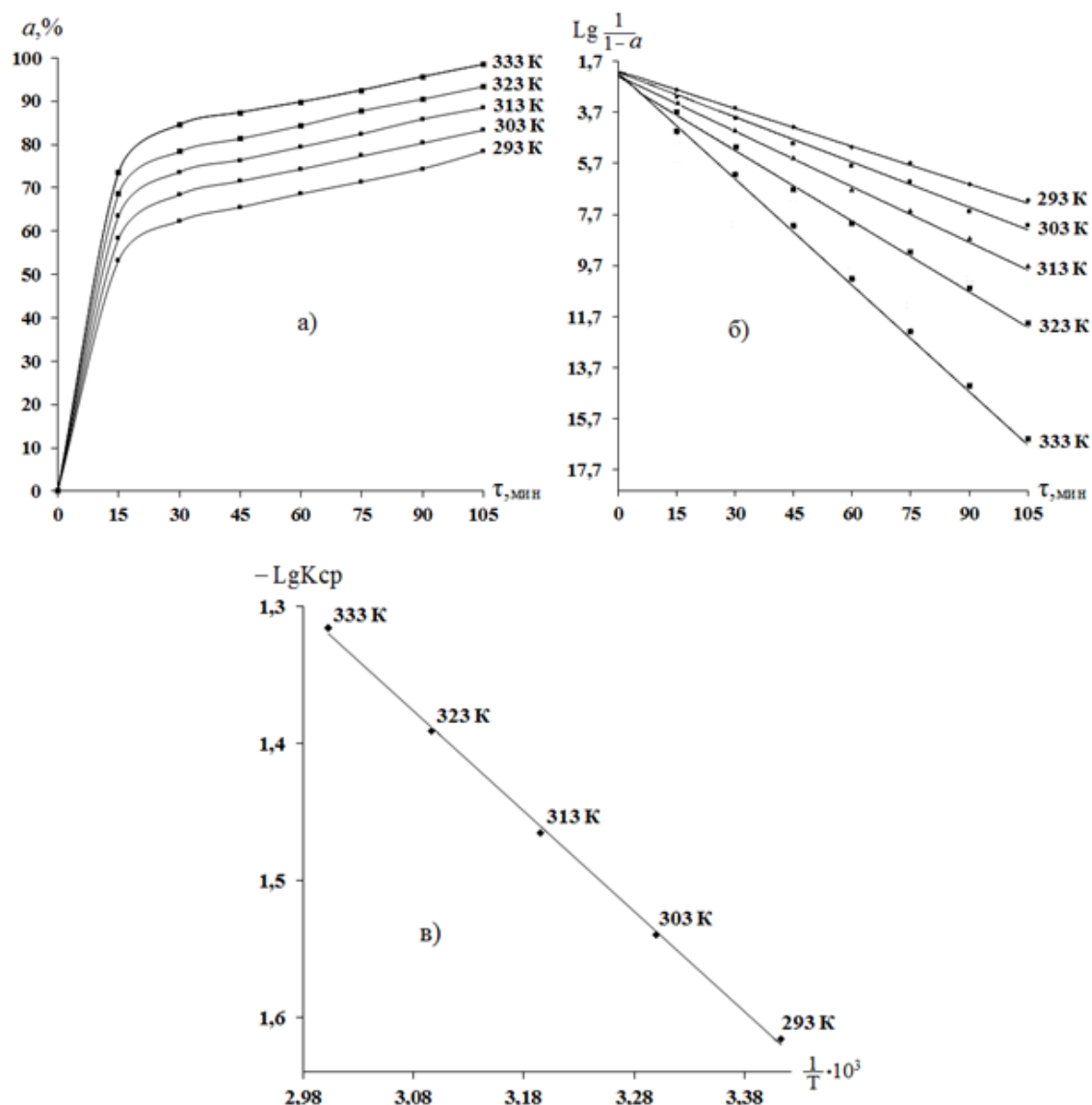


Рисунок 3.14. Изменение степеней выделения B_2O_3 от: времени разложения (а), зависимости $\text{lg} 1/(1-\alpha)$ от времени (б) и зависимость $\text{lg} K_{\text{ср}}$ от обратной абсолютной тем-ры $1/T \cdot 10^3$ (в) при разложении исходной предварительно термически обработанной боросиликатной руды активным реагентом - смесью соляной и азотной кислот.

На рисунке 3.14б приведён построенный график, характеризующий изменение $\text{lg} 1/(1-\alpha)$ от времени разложения, из линий, расположенных на графике можно заключить, что каждая экспериментальная точка, полученная при определённой

температуре, составляет в целом практически прямую линию, а также каждая из этих линий характеризуется отрицательным наклоном [81].

На основании изменения логарифма константы скорости извлечения оксида бора из исходной предварительно термообработанной боросиликатной руды Ак-Архара в зависимости от изменения значений обратной абсолютной температуры, с целью графического вычисления энергии активации нами строился график, показывающий зависимость LgK от $1/T$ (рисунок 3.14в).

На рисунке 3.14в ясно видно, что каждая из экспериментальных точек при определённой температуре расположены достаточно близко к прямой линии Аррениуса, соответственно, вычисляя наклон этой линии, мы получаем значение энергии активации данного процесса, которое оказалось равным 14.2 кДж/моль, то есть лимитирующей стадией реакции разложения является диффузный процесс.

3.8. Переработка исходной боросиликатной руды спеканием с фторидом натрия

В данном разделе приведены результаты изучения спекания исходной боросиликатной руды с фторидом натрия (NaF) с последующим кислотным разложением с целью повышения вскрываемости руды без предварительного обжига. Последующее кислотное разложение (HCl) было использовано в связи с тем, что составные компоненты боросиликатной руды в минеральных кислотах растворяются сложно и незначительно, поэтому для ускорения разложения минералов руды нами была использована активация спеканием с дальнейшей солянокислотной обработкой.

Нами в данной серии экспериментов активатором был выбран фторид натрия. При спекании боросиликатных руд в присутствии фторида натрия происходит разрушение внутренних конструкций упорных минералов. Термическую обработку смеси боросиликатной руды с фторидом натрия осуществляли в диапазоне $t=800-850^{\circ}\text{C}$. После предварительной термообработки был получен спёк, который затем обработали 20% соляной кислотой. Для полученного спёка соляно-

кислотная его обработка изучена при варьировании основных параметров разложения: это t разложения (в пределах от 10 до 80°C), τ разложения (в пределах от 10 до 70 минут), концентрация HCl (в диапазоне 5-25%), соотношение руды и NaF (в пределах от 1:0.5 до 1:2), результаты исследования приведены на рисунке 3.15.

Первым этапом являлось выявление оптимальной температуры разложения (t) и времени разложения (τ) на спекание руды и её дальнейшее кислотное разложение. Полученные в данном исследовании результаты оформлены в виде графиков на рисунках 3.15а и 3.15б.

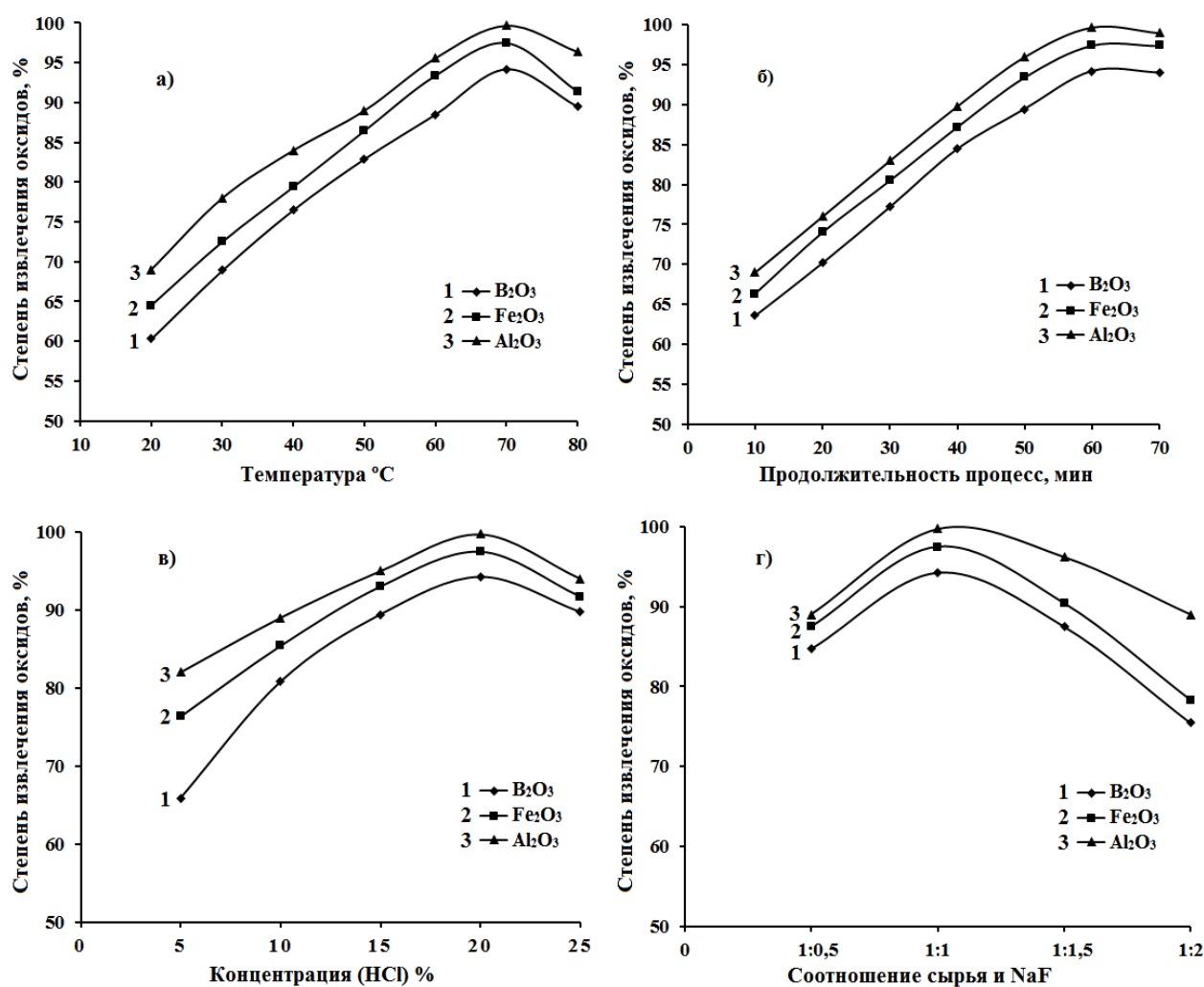


Рисунок 3.15. Изменение выделения оксидов при солянокислотном разложении спёка боросиликатной руды с фторидом натрия от: а) тем-ры; б) времени процесса; в) концентрации HCl; г) массового соотношения сырья и фторида натрия (1 – B_2O_3 ; 2 – Fe_2O_3 ; 3 – Al_2O_3).

Из рисунка 3.15а видно, что максимальные извлечения при солянокислотной обработке спека исходной боросиликатной руды с фторидом натрия отмечены при $t=70^{\circ}\text{C}$ и составляют: $\text{B}_2\text{O}_3 - 94,2\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 97,4\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 99,2\%$, что значительно выше извлечений, полученных при $t=20^{\circ}\text{C}$, равных, соответственно: $\text{B}_2\text{O}_3 - 60,4\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 67,3\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 75,3\%$.

Как видно из рисунка 3.15б, на нём приведён график изменения извлечения оксидов от изменения времени разложения руды (τ), которое варьировалась в диапазоне от 10 до 70 минут. Тем-ра разложения в данном опыте поддерживалась максимальной – $t=70^{\circ}\text{C}$. Так, при $\tau=10$ минут извлечение оксидов было низким, но при увеличении времени разложения руды до 70 минут извлечение оксидов из руды значительно повысилось и составило, соответственно, $\text{B}_2\text{O}_3 - 94,6\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 97,2\%$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\%$.

Как видно из рисунка 3.15в, на нём приведён график изменения извлечения оксидов от изменения концентрации соляной кислоты, которая варьировалась в диапазоне от 5 до 25%. Тем-ра разложения в данном опыте поддерживалась максимальной – $t=70^{\circ}\text{C}$. Так, максимальное извлечение оксидов было отмечено при оптимальной концентрации HCl , равной 20%.

На разложение борной руды при спекании с NaF оказывает сильное влияние массовое соотношения NaF к сырью (рисунок 3.15г). Так, после варьирования различных соотношений руды и фторида натрия экспериментально на графике определено оптимальное соотношение руды и фторида натрия в спекательном процессе при $t=800^{\circ}\text{C}$, которое равно 1:1, в этом случае степень извлечения компонентов достигается выше 94.0%.

Для подтверждения достоверности полученных результатов была снята рентгенограмма остатка после спекания с NaF и дальнейшей его солянокислотной обработки, приведённая на рисунке 3.16. Как видно из снятой рентгенограммы, расположение и размеры пиков полностью подтверждают результаты проведённых химических анализов. В частности, из рентгенограммы видно, что пики, характеризующие железо- и борсодержащие минералы после спекания и дальнейшей кислотной обработки почти исчезают и остаются в основном пики, относя-

щиеся к гексафторосиликата натрия ($\text{Na}_2 [\text{SiF}_6]$), который может образоваться по следующей схеме реакции:

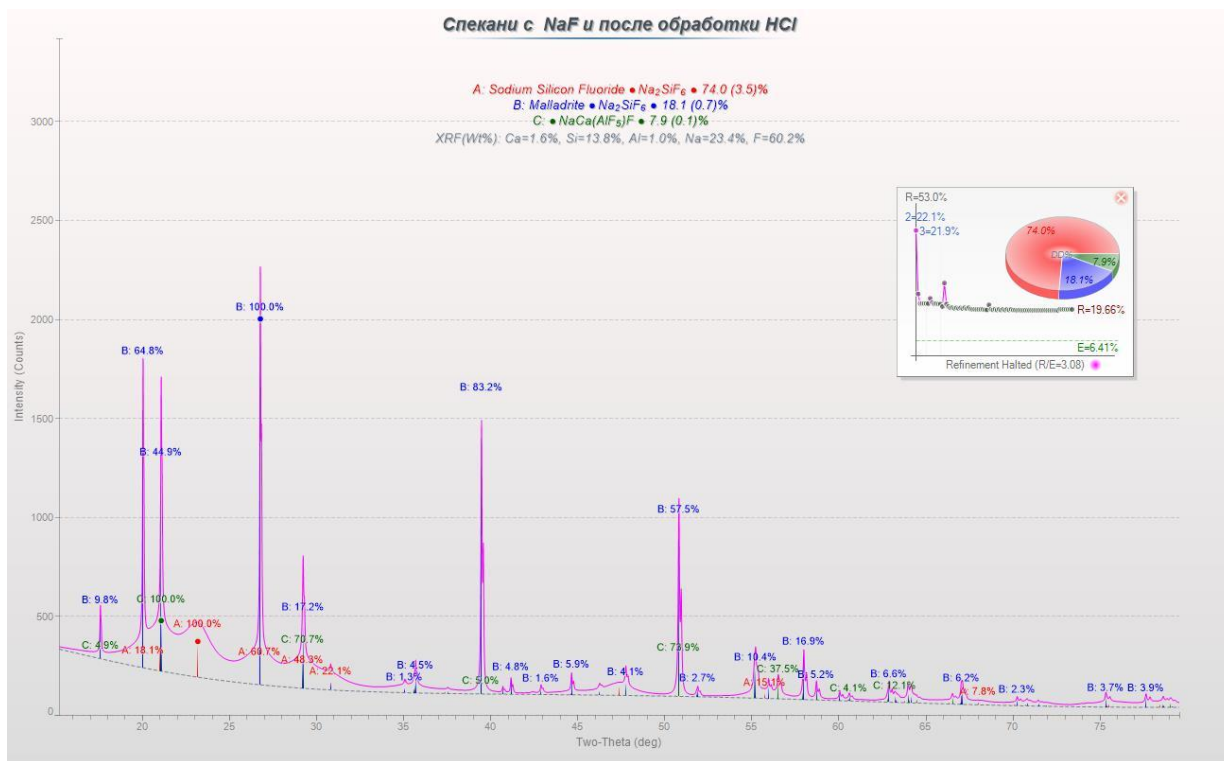
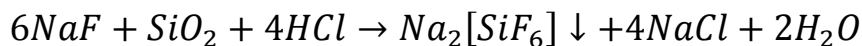


Рисунок 3.16. Рентгенограмма остатка боросиликатной руды после спекания с фторидом натрия (NaF) с последующим солянокислотным кислотным разложением.

3.9. Кинетика спекания исходной боросиликатной руды с фторидом натрия с последующим солянокислотным разложением спёка

Для спекания исходной боросиликатной руды с фторидом натрия и последующего солянокислотного разложения полученного спёка была исследована кинетика этого процесса. Исследование проводилось в диапазоне температуры 20-70°C и времени разложения в диапазоне 10 минут – 1 час. Спёк, полученный после обработ фторидом натрия измельчали и подвергали солянокислотной обработке с концентрацией соляной кислоты 20%. Полученные кривые линии, характеризующие данный процесс, приводятся на рисунке 3.17.

Полученные результаты показывают, что основное влияние на протекание химических реакций при солянокислотном разложении спёка, который был получен спеканием боросиликатной руды с фторидным реагентом – фторидом натрия, оказывают такие параметры процесса, как t спекания, τ спекания, концентрация HCl , исходя из чего мы подробно изучили влияние всех указанных факторов на процесс разложения указанной руды, а также механизмы обменных реакций, протекающих при данном процессе.

Как видно из рисунка 3.17а, при параметрах – тем-ра (t)=20°C и τ =10 минут извлечение B_2O_3 незначительное, однако при параметрах – тем-ра (t)=60°C и τ =1 час извлечение B_2O_3 увеличивается значительно. Как видно из рисунка 3.17а, кинетические кривые линии разложения являются параболами, данные линии описываются известным уравнением Ерофеева–Колмогорова, которое приводится выше.

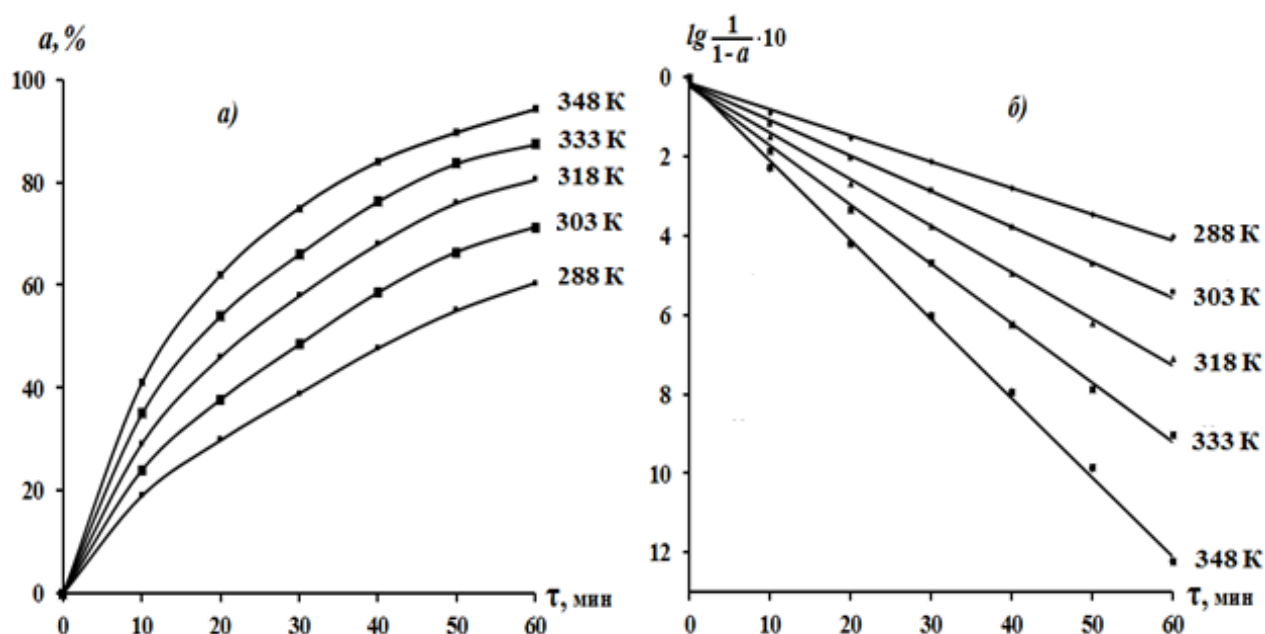


Рисунок 3.17. Изменение степеней выделения оксида бора от времени (а) и $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени (б) при солянокислотном разложении спёка боросиликатной руды (исходной).

На рисунке 3.17б приведён построенный график, характеризующий изменение $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени разложения, из линий, расположенных на графике, мож-

но заключить, что каждая экспериментальная точка, полученная при определённой температуре, составляет в целом практически прямую линию, а также каждая из этих линий характеризуется отрицательным наклоном.

На основании изменения логарифма константы скорости извлечения оксида бора из исходной боросиликатной руды после её спекания с NaF и дальнейшей солянокислотной обработкой спёка в зависимости от изменения значений обратной абсолютной температуры, с целью графического вычисления энергии активации нами строился график, показывающий зависимость LgK от $1/T$ (рисунок 3.18).

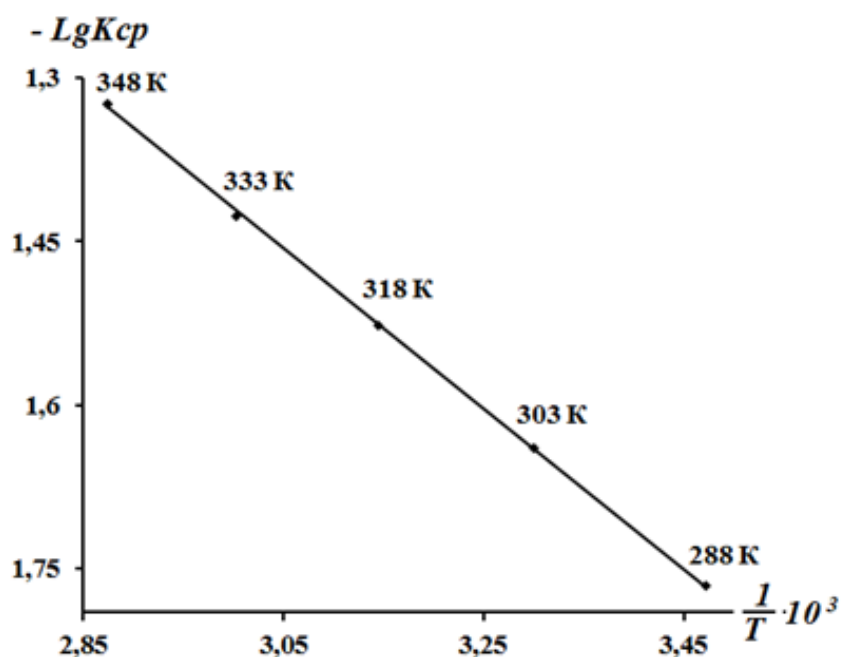


Рисунок 3.18. Изменение значений LgK от обратной абсолютной тем-ры при солянокислотном разложении спёка боросиликатной руды с фторидом натрия.

На рисунке 3.18 ясно видно, что каждая из экспериментальных точек при определённой температуре расположены достаточно близко к прямой линии Аррениуса, соответственно, вычисляя наклон этой линии, мы получаем значение энергии активации данного процесса, которое оказалось равным 14,2 кДж/моль, то есть лимитирующей стадией реакции разложения является диффузный процесс. Соответственно, важно подчеркнуть, что экспериментально рассчитанное значение (E) – энергии активации и значение, полученное из графика на рисунке 3.18, являются практически идентичными, то есть на основании расчёта значений

энергии активации графическим и экспериментальным методом можно утверждать, что полученные результаты имеют высокую достоверность.

3.10. Сравнительная оценка кислотного разложения боросиликатной руды Таджикистана

Рассмотрен вопрос, касающийся переработки боросиликатных руд Таджикистана кислотными методами и дана сравнительная оценка кислотного разложения, для выбора подходящего реагента и борного сырья для переработки. Так, для проведения сравнительного анализа кислотного разложения руды мы использовали различные кислоты и их смеси – это HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , CH_3COOH , “царская водка” и смесь $\text{HCl}+\text{HNO}_3$. Для точности эксперимента нами был исследован широкий диапазон параметров, влияющих на извлечение оксидов – это t кислотного разложения, τ разложения, концентрация кислот и размеры фракций руды.

Так, на основании изучения физико-химических основ и соответствующих технологий, направленных на кислотное разложение боросиликатных руд нами экспериментальным путём определены оптимальные параметры кислотных разложений и подобраны для разложения наиболее эффективные реагенты, при которых достигаются максимальные извлечения оксидов из руды.

Для определения оптимальных технологических параметров для каждого из кислотных разложений указанными выше кислотами изучался каждый параметр: это тем-ра (t) кислотного разложения, τ разложения, концентрация и дозирование кислот.

Также значительный научный интерес представляет изучение кинетических характеристик разложения боросиликатной руды различными реагентами - HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , CH_3COOH , “царской водкой” и смесью $\text{HCl}+\text{HNO}_3$. Показано, что для выявления влияния температуры и времени кислотного разложения на извлечение из боросиликатной руды оксида бора и других оксидов необходимо построение кинетических кривых, которые строятся с использованием уравнения первого порядка. Для определения величин пред экспоненциального множителя (K_0) и энергии активации (E) использовали графический метод и уравнение Аррениуса.

На основании полученных величин энергий активации кислотного разложения показано, что лимитирующими стадиями реакций разложения каждой из кислот или смеси кислот является диффузный процесс.

В качестве сравнения мы использовали исходную боросиликатную руду и предварительно термообработанную боросиликатную руду, разлагая их с помощью различных кислот - HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , CH_3COOH , “царской водкой” и смесью $\text{HCl}+\text{HNO}_3$, проводя процессы разложения при заранее выявленных оптимальных параметрах, которые для каждого из процессов являлись индивидуальными. Полученные данные нами обобщены в таблице 3.7, из которой можно сделать заключение, что самым перспективным реагентом для разложения, как исходной, так и предварительно термообработанной боросиликатной руды является “царская водка”, с использованием которой в процессе разложения достигаются максимальные извлечения B_2O_3 , составившие 94.7%. Такой процент извлечения оксида бора “царской водкой” достигается при следующих параметрах, являющихся оптимальными - $t=75^\circ\text{C}$, $\tau=90$ мин. Кроме того, из исходной руды при аналогичных параметрах и указанном реагенте - “царской водке” достигаются максимальные извлечения и других оксидов - Fe_2O_3 и Al_2O_3 , достигающих, соответственно, 80.6 и 52.4%.

На основании таблицы 3.7 также можно заключить, что применение смеси HNO_3+HCl для разложения обожжённого боросиликатного сырья обеспечивает максимальное вскрытие руды по сравнению с другими кислотами, при оптимальных условиях: температура кислотного разложения $t=60^\circ\text{C}$, продолжительность процесса кислотной обработки – 105 мин; концентрация кислот в смешанном кислотном реагенте 25% - HNO_3 и 20% - HCl . При данных технологических параметрах извлечение оксидов составляет, соответственно (в мас%): B_2O_3 – 98.4; Fe_2O_3 – 95.1; Al_2O_3 – 85.3.

Таблица 3.7

Разложение боросиликатных руд различными кислотами при оптимальных параметрах

Кислоты	Боросиликатная руда					
	исходная боросиликатная руда			обожжённая боросиликатная руда		
	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
HCl , оптимальные параметры разложения: t=80-90°C, τ=60 мин, C _{HCl} =20%	9.28	35.6	-	53.9	64.7	42.2
H₂SO₄ , оптимальные параметры разложения: t=90-95°C, τ=60 мин, C _{H₂SO₄} =30-40%	6.5	23.6	17.6	34.1	56.8	41.9
HNO₃ , оптимальные параметры разложения: t=95°C, τ=60 мин, C _{HNO₃} =15%	17.7	49.1	20.8	75.4	86.7	68.9
CH₃COOH , оптимальные параметры разложения: t=100°C, τ=95 мин, C _{CH₃COOH} =20%	19,7	15,4	11,6	76,5	85,1	73,4
Царская водка , оптимальные параметры разложения: t=75°C, τ=90 мин	94,71	80,63	52,35	-	-	-
Смесь HNO₃+HCl , оптимальные параметры разложения: t _{исх.} =80°C, t _{обж.} =60°C, τ=105 мин, C _{HNO₃+HCl} в смеси 25:20	42,5	47,2	39,7	98,39	95,11	85,32

Авторами работ [47-49] для разложения исходной и предварительно термически обработанной боросиликатной руды в качестве реагента изучена соляная кислота. Соответственно, после проведения серии экспериментов по солянокислотному разложению исходной и предварительно термообработанной боросиликатной руды авторами рекомендованы оптимальные параметры, при которых происходит максимальное извлечение оксидов из руд при их переработке HCl: время обработки руд HCl 60 минут; $t=95^{\circ}\text{C}$; концентрация кислоты = 20% HCl. Извлечение оксидов при этих параметрах составило, соответственно: V_2O_3 - 53,9%; Fe_2O_3 – 64.7%, Al_2O_3 – 42.2%, как видно из таблицы 3.7, для исходной руды извлечение оксидов значительно ниже, исходя из чего авторами [47-49] рекомендовано при солянокислотном методе переработки боросиликатной руды не использовать исходную руду, а предварительно подвергать её термообработке, что значительно повышает выход оксидов.

Разложение исходной и предварительно термообработанной боросиликатной руды серной кислотой изучали в работах [52, 53], после проведения серии экспериментов по сернокислотному разложению исходной и предварительно термообработанной боросиликатной руды авторами рекомендованы оптимальные параметры, при которых происходит максимальное извлечение оксидов из руд при их переработке H_2SO_4 : время обработки руд H_2SO_4 60 минут; $t=95^{\circ}\text{C}$; концентрация кислоты = 30-40% H_2SO_4 . Получены следующие выходы оксидов: для исходной руды - V_2O_3 – 6.5%; Fe_2O_3 – 23.6%, Al_2O_3 – 17.6%. Для предварительно термообработанной руды - V_2O_3 – 34.1%; Fe_2O_3 – 56.8%, Al_2O_3 – 41.9%. Соответственно, авторами [52, 53] рекомендовано при сернокислотном методе переработки боросиликатной руды не использовать исходную руду, а предварительно подвергать её термообработке, что значительно повышает выход оксидов.

Авторами работ [72, 73] для разложения боросиликатной руды (исходной и предварительно термически обработанной) в качестве реагента изучили уксусную кислоту. Соответственно, после проведения серии экспериментов по уксуснокислотному разложению исходной и предварительно термообработанной боросиликатной руды авторами рекомендованы оптимальные параметры, при которых

происходит максимальное извлечение оксидов из руд при их переработке CH_3COOH : время обработки руд CH_3COOH 95 минут; $t=100^\circ\text{C}$; концентрация кислоты = 20% CH_3COOH . Извлечение оксидов при этих параметрах составило, соответственно: для исходной руды – B_2O_3 – 19.7%; Fe_2O_3 – 15.4%, Al_2O_3 – 11.6%, для предварительно термообработанной руды – B_2O_3 – 76.5%; Fe_2O_3 – 85.1%, Al_2O_3 – 73.4%. Таким образом, авторами [72, 73] рекомендовано при уксуснокислотном методе переработки боросиликатной руды не использовать исходную руду, а предварительно подвергать её термообработке, что значительно повышает выход оксидов.

Следовательно, на основании сравнительно анализа различных кислотных способов переработки, в соответствии с таблицей 3.7 можно заключить, что разложение исходной руды эффективнее проводить реагентом “царской водкой”, разложение предварительно термообработанной руды эффективнее проводить смешанным кислотным реагентом (HNO_3+HCl), при котором из руды извлекается более 98% B_2O_3 .

Как известно, в гетерогенных системах скорости взаимодействия компонентов находятся в зависимости от значительного количества различных факторов – это химический состав руды, дисперсности частиц руды, гидродинамический режим, концентрация минеральных кислот, температура и время процесса и другие. При этом на кинетические процессы, происходящие при кислотном разложении боросиликатной руды различными минеральными кислотами значительное влияние оказывает изменение энергии, при которой разрушаются кристаллические решётки минералов. Исходя из изложенного, представляет значительный научный интерес изучение кинетических характеристик разложения боросиликатной руды различными реагентами, включая минеральные кислоты и смеси кислот. Изучение кинетики процессов способствует более глубокому пониманию научных основ переработки боросиликатных руд, извлечению максимальных количеств из этих руд ценных борных продуктов, в которых нуждается народнохозяйственный комплекс страны. Для создания эффективных технологий переработки минеральных руд необходимым фактором является определение факторов, оказывающих

максимальное влияние на кинетические параметры кислотной переработки этих руд.

Сущность экспериментального исследования кинетических процессов химических реакций заключается в измерении скоростей потери веса в реакции или определении заранее заданных продуктов в результате химического взаимодействия при различных температурах, или установлении изменения скоростей реакций в зависимости от концентраций этих соединений.

Для кинетических процессов глубина протекания разложения боросиликатной руды традиционно вычисляется с использованием коэффициента разложения (K_p), который характеризует степень перехода целевых веществ в пересчёте перехода из общей формы оксида бора в его легкоусвояемую форму.

Действие разлагающего агента основано на разрушении кристаллических решёток минералов состава боросиликатной руды, при этом происходит экстракция оксида бора из твёрдой фазы в жидкую, а также B_2O_3 взаимодействует с водород-ионом экстрагента, переходя в более сложную форму - в борную кислоту (H_3BO_3). Соответственно, кинетику кислотного разложения боросиликатной руды необходимо непосредственно изучать по образованию конечного продукта - борной кислоты.

Так, для выявления влияния температуры и времени кислотного разложения на извлечение из боросиликатной руды оксида бора и других оксидов необходимо построение кинетических кривых, которые строятся с использованием уравнения первого порядка. В частности, кинетические уравнения, характеризующие элементарную необратимую реакцию первого порядка, в экспоненциальном, интегральном и дифференциальном виде.

Был проведён сравнительный анализ кинетических параметров, которые характеризуют величины констант скоростей разложения и их логарифмы при разложении исходной предварительно термообработанной боросиликатной руды и её концентрата. Для сравнения были использованы следующие кислоты: исходная предварительно термообработанная боросиликатная руда обрабатывалась HCl , H_2SO_4 , HNO_3 и CH_3COOH в диапазоне t от 303 до 368 К (таблица 3.8)

Таблица 3.8

Значения констант скоростей и логарифма константы скорости реакции при разложении исходной предварительно термообработанной боросиликатной руды

H₂SO₄					
T (K)	303	318	333	348	368
1/T	0.0033	0.003144	0.0030	0.00287	0.00271
k _{cp} [(моль/л)·с ⁻¹]	0.0051	0.0064	0.0076	0.0088	0.0103
Lg k _{cp} (моль/л)·с ⁻¹	-2.2924	-2.1998	-2.1192	-2.0555	-1.9872
HNO₃					
T (K)	293	313	333	353	368
1/T	0.00341	0.00319	0.0030	0.00283	0.00271
k _{cp} [(моль/л)·с ⁻¹]	0.0049	0.0109	0.0159	0.0210	0.0248
Lg k _{cp} (моль/л)·с ⁻¹	-2.3053	-1.9625	-1.7965	-1.6767	-1.6055
HCl					
T (K)	303	318	333	348	368
1/T	0.0033	0.003144	0.0030	0.00287	0.00271
k _{cp} [(моль/л)·с ⁻¹]	0.0061	0.0079	0.0098	0.0115	0.0135
Lg k _{cp} (моль/л)·с ⁻¹	-2.2146	-2.1023	-2.0087	-1.9393	-1.8696
CH₃COOH					
T (K)	303	323	343	353	363
1/T	0.0033	0.0030	0.00291	0.00283	0.00275
k _{cp} [(моль/л)·с ⁻¹]	0.00741	0.0116	0.01799	0.02165	0.02589
Lg k _{cp} (моль/л)·с ⁻¹	-2.13004	-1.93548	-1.74491	-1.66438	-1.58681

Сравнительный анализ кинетических параметров был проведён также для предварительно термообработанного концентрата боросиликатной руды. Для сравнения были использованы следующие кислоты: HCl, H₂SO₄, HNO₃, CH₃COOH, H₃PO₄ и смесь (HNO₃+H₃PO₄) (таблица 3.9).

Таблица 3.9

Значения констант скоростей и логарифма константы скорости реакции при разложении предварительно термообработанного концентрата боросиликатной руды

H₂SO₄					
1	2	3	4	5	6
T (K)	293	313	333	353	368
1/T	0.00341	0.00319	0.0030	0.00283	0.00271
k _{cp} [(моль/л)·с ⁻¹]	-	-	-	-	-
Lg k _{cp} (моль/л)·с ⁻¹	-	-	-	-	-
HNO₃					
T (K)	293	313	333	353	368
1/T	0.00341	0.00319	0.0030	0.00283	0.00271
k _{cp} [(моль/л)·с ⁻¹]	0.0111	0.0150	0.0192	0.0267	0.0453
Lg k _{cp} (моль/л)·с ⁻¹	-1.9527	-1.8224	-1.7173	-1.5735	-1.3436
HCl					
T (K)	293	313	333	353	368
1/T	0.00341	0.00319	0.0030	0.00283	0.00271
k _{cp} [(моль/л)·с ⁻¹]	-	-	-	-	-
Lg k _{cp} (моль/л)·с ⁻¹	-	-	-	-	-
CH₃COOH					
T (K)	303	313	323	343	363
1/T	0.0033	0.00319	0.0030	0.00291	0.00275
k _{cp} [(моль/л)·с ⁻¹]	0.01233	0.01640	0.02155	0.02734	0.03871
Lg k _{cp} (моль/л)·с ⁻¹	-1.90872	-1.78512	-1.6665	-1.56307	-1.41212
H₃PO₄					
1	2	3	4	5	6
T (K)	303	323	333	343	363
1/T	0.0033	0.00309	0.0030	0.00291	0.00275
k _{cp} [(моль/л)·с ⁻¹]	0.00566	0.01132	0.01592	0.02147	0.02611
Lg k _{cp} (моль/л)·с ⁻¹	-2.24699	-1.94587	-1.79787	-1.6681	-1.58319
Смесь HNO₃+H₃PO₄					
T (K)	303	323	333	343	363
1/T	0.0033	0.00309	0.0030	0.00291	0.00275
k _{cp} [(моль/л)·с ⁻¹]	0.006531	0.01199	0.01678	0.02372	0.03424
Lg k _{cp} (моль/л)·с ⁻¹	-2.18498	-1.92098	-1.77497	-1.62481	-1.46543

Также был проведён сравнительный анализ значений энергии активации каждого из процессов разложения с указанными кислотами, использовали исходную предварительно термообработанную боросиликатную руду и её концентрат. Для сравнения были использованы следующие кислоты: HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , CH_3COOH , H_3PO_4 и смесь ($\text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$) (таблица 3.10).

Таблица 3.10

Значения энергии активации при разложении боросиликатных руд различными кислотами

Исходная предварительно термообработанная руда						
Кислоты	H_2SO_4	HNO_3	HCl	CH_3COOH	H_3PO_4	$\text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$
E_a (кДж/моль)	16.68	21.19	29.44	19.0	-	-
Предварительно термообработанный концентрат боросиликатной руды						
Кислоты	H_2SO_4	HNO_3	HCl	CH_3COOH	H_3PO_4	$\text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$
E_a (кДж/моль)	10.33	14.83	11.72	18.36	26.54	26.34

Следовательно, после проведения анализа переработки боросиликатных руд различными кислотами, используя, как исходную руду, так и предварительно термообработанную руду, а также концентрат предварительно термообработанной руды можно заключить, что наиболее эффективным реагентом для кислотной переработки, позволяющей получить на выходе максимальные извлечения оксидов, является реагент “царская водка” и смесь ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$), которыми рекомендуется разлагать предварительно термообработанную боросиликатную руду.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Несмотря на тот факт, что территория Республики Таджикистан богата месторождениями боратных руд, в последние десятилетия промышленный и сельскохозяйственный сектора экономики страны испытывают значительный дефицит в соединениях бора.

Исходя из вышесказанного, перспективными в настоящее время являются научные разработки, которые направлены на переработку имеющихся на территории страны боросиликатных руд комплексными способами, позволяющими максимально перерабатывать указанные руды и получать широкий спектр востребованных целевых продуктов с высокими выходами. Решение этой задачи расширит производство борных продуктов в республике, а также позволит экспортировать излишки борных продуктов, в частности, борных удобрений и других продуктов в другие страны.

Однако проблемы получения борных продуктов из местного сырья нельзя решить индивидуально, поскольку для их производства необходимо наладить производство минеральных кислот, необходимо современное оборудование и высококвалифицированный персонал, умеющий эксплуатировать это оборудование, а также ряд других важных проблем.

Нами проведён мониторинг борных продуктов, наиболее широко востребованных в народнохозяйственном комплексе, и выделены основные направления использования борных продуктов:

а) получение ангидрида бора, с целью оптимизации его получения параллельное получение трихлорида бора, являющегося ключевым компонентом в получении чистого бора, нитрида бора, карбида бора и энергоёмких соединений;

б) получение пербората натрия (NaBO_3) и буры – натриевой соли борной кислоты;

в) получение микроудобрений для сельского хозяйства, содержание бора в удобрениях позволяет повысить урожайность хлопка, картофеля, кукурузы и пшеницы;

г) получение энергоёмких веществ, так, например, борогидрид лития содержит до 18% водорода;

д) карбид бора применяется для изготовления шлифовальных и абразивных материалов, химической посуды, для бронежилетов.

е) нитрат бора применяется для оптических микроскопов, для обработки деталей в машиностроении, автомобилестроении, добывающей промышленности и др.

Целью настоящего исследования явилось изучение разложения боросиликатной руды Ак-Архара “царской водкой” и кислотным реагентом – смесью ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$). Данное изучение основывалось на изучение физико-химических параметров разложения при их варьировании в широком диапазоне. Изучено влияние t разложения, τ - время разложения, концентрация кислот, соотношение “руда-реагент” и размеры фракций руды, все эти параметры оказывают в различной степени влияние на процент извлечения из руды востребованных продуктов.

Серии экспериментов, проведённых по кислотному разложению руд реагентами “царской водкой” и смесью ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$), спеканию руд с фторидом натрия, были проведены как для исходных руд, так и предварительно термически обработанных руд, и позволили нахождению оптимальных условий протекания указанных процессов, эффективному подбору реагентов и концентраций кислот, что позволило максимально извлекать из указанных руд полезные соединения в процессе кислотного разложения и спекания.

Такие важные показатели процессов кислотного разложения (или спекания), как тем-ра (t) разложения, τ - время разложения, концентрация кислот, соотношение “руда-реагент” и размеры фракций руды, изучены экспериментальными и графическими методами и полученные данные являются близкими, практически идентичными, то есть на основании расчёта указанных параметров графическим и экспериментальным методом можно утверждать, что полученные результаты имеют высокую достоверность.

При проведении кислотного разложения и спекания указанных руд были также учтены кинетические параметры этих процессов, определение которых имеет важное значение для вычисления энергий активации. Величины энергий активации были вычислены различными методами – экспериментальным и графическим и показана их идентичность, исходя из чего также можно утверждать о высокой достоверности полученных данных. Также на основании величин энергий активации, вычисленных для каждого процесса, можно заключить, что лимитирующими стадиями реакций кислотного разложения и спекания являются диффузные процессы.

Для полученных экспериментальных данных по кислотному разложению боросиликатной руды реагентами “царской водкой” и смесью ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$), по спеканию с фторидом натрия проведён сравнительный анализ и систематизация, которые обобщены на рисунке 4.1 и в таблице 4.1.

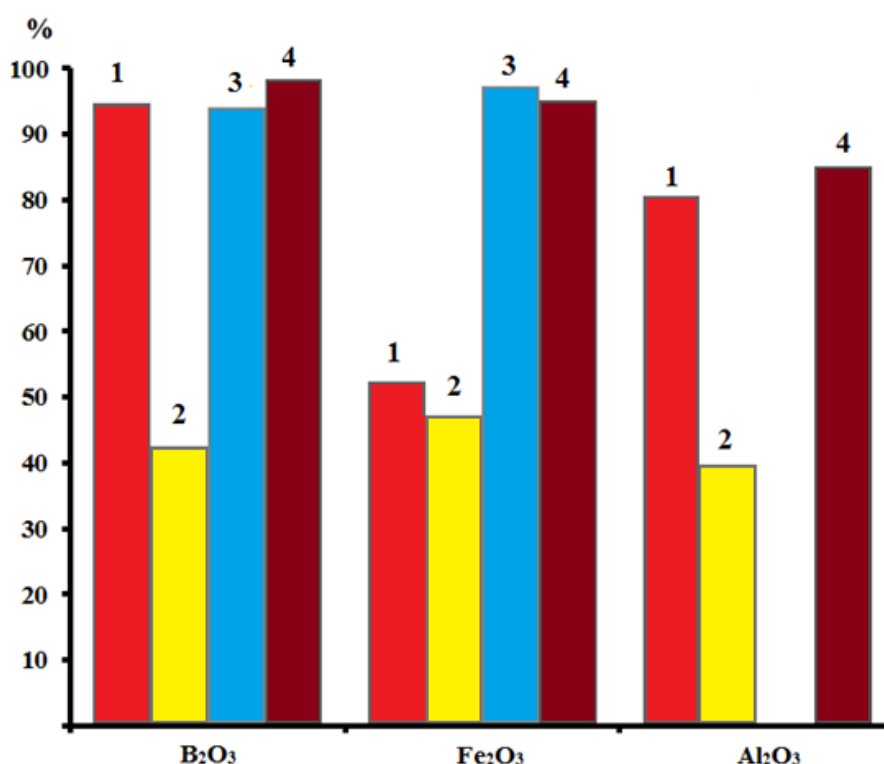


Рисунок 4.1. Извлечение компонентов из боросиликатных руд при обработке: 1 - “царской водкой”; 2 - смесью ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$); 3 - NaF (с последующим разложением HCl), 4) смесью ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$) (только для предварительно термообработанной боросиликатной руды).

Таблица 4.1

Разложение боросиликатных руд различными реагентами при оптимальных параметрах

Реагенты	Боросиликатная руда					
	исходная			предварительно термообработанная		
	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
“Царская водка” , оптимальные параметры разложения: $t=75^{\circ}\text{C}$, $\tau=90$ мин	94.71	52.35	80.63	-	-	-
Смесь (HCl+HNO₃) , оптимальные параметры разложения: $t=80^{\circ}\text{C}_{\text{исх}}$ и $60^{\circ}\text{C}_{\text{обож}}$ $\tau=105$ мин, $C_{\text{HCl}}=20\%$ и $C_{\text{HNO}_3}=25\%$	42.5	47.2	39.7	98.39	95.11	85.32
NaF , оптимальные параметры разложения: $t=75^{\circ}\text{C}$, $\tau=60$ мин, $C_{\text{HCl}}=20\%$	94.2	97.45	99.3	-	-	-

На основании обобщённых данных таблицы 4.1 сделано заключение, что для разложения исходной боросиликатной руды наиболее эффективными реагентами являются все три исследованных реагента - “царская водка”, смесь (HCl+HNO₃) и NaF, при использовании которых получены высокие извлечения оксидов из руды. Кроме того, при использовании при разложении предварительно термообработанной боросиликатной руды выходы оксидов в процентном соотношении увеличиваются, поэтому к практическому применению рекомендована предварительно термообработанная боросиликатная руда.

Проведён сравнительный анализ по извлечению оксида бора из боросиликатной руды в зависимости от изменения таких технологических параметров разложения, как t разложения (рисунок 4.2) и τ разложения руды при

использовании различных реагентов - “царской водки”, смеси ($\text{HCl}+\text{HNO}_3$), NaF (для разложения исходной руды) и смеси ($\text{HCl}+\text{HNO}_3$) для предварительно термообработанной руды (рисунок 4.3).

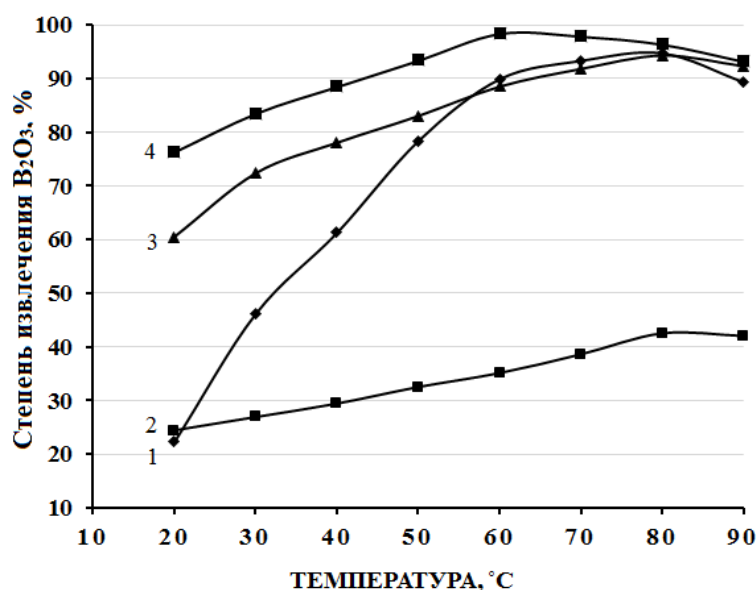


Рисунок 4.2. Извлечение B_2O_3 при разложении борной руды 1) “царской водкой”, 2) смесью ($\text{HCl}+\text{HNO}_3$), 3) NaF (последующим разложением HCl), 4) смесью ($\text{HCl}+\text{HNO}_3$) (предварительно термообработанной руды) в зависимости от температуры.

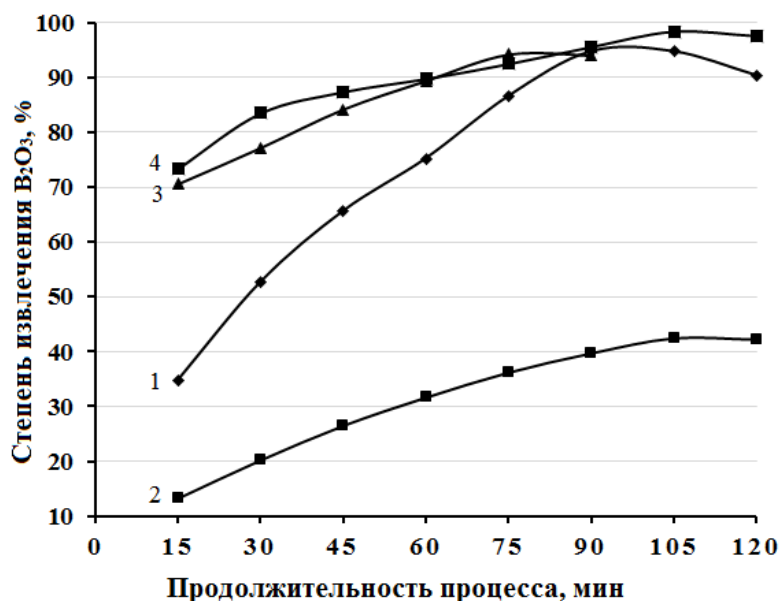


Рисунок 4.3. Извлечение B_2O_3 при разложении борной руды 1) “царской водкой”, 2) смесью ($\text{HCl}+\text{HNO}_3$), 3) NaF (последующим разложением HCl), 4) смесью ($\text{HCl}+\text{HNO}_3$) (предварительно термообработанной руды) в зависимости от продолжительности процесса.

смесью ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$) (предварительно термообработанной руды) в зависимости от продолжительности процесса.

Перспективным является разложение исследуемой руды реагентом - смесью ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$), так как при разложении получены не только оксиды, но и широкая номенклатура нитратных соединений – нитраты железа, нитраты алюминия, нитраты калия, нитратные удобрения, комплексные нитратные удобрения, в которых нуждается народнохозяйственный комплекс страны.

Соответственно, после проведения цикла исследований по разложению боросиликатной руды, выбору наиболее перспективного реагента для разложения и поиску оптимальных условий разложения рекомендовано использовать предварительно термообработанную руду, разлагая её реагентами в соответствии с таблицей 4.1, и кислотную обработку проводить в диапазоне $t = 60\text{--}70^\circ\text{C}$, с целью получения максимальных процентных выходов востребованных ценных продуктов.

Исходя из основной цели диссертационной работы – исследования были направлены на оптимизацию извлечения из руды оксида бора, но и другие параллельно выделенные продукты представляют определённую ценность для различных отраслей народного хозяйства. В частности, получены соединения Al и Fe, которые можно применять в качестве смешанного алюможелезистого коагулянта для очистки воды, полученный коагулянт является перспективным и его коагулирующие свойства сравнимы с лучшими традиционным коагулянтами.

В данном разделе проведена сравнительная оценка разложения боро- и алюмосиликатных руд различными реагентами – NaOH , CaCl_2 , NaCl , Na_2SO_4 , NaNO_3 , NaF , результаты сравнительного анализа обобщены в виде диаграмм, из которых видно, что одним из перспективных реагентов для разложения руды является фторид натрия, использование которого показывает наиболее высокие выходы оксидов.

Сравнительный анализ проводился для боросиликатной руды Ак-Архара и нефелинового сиенита месторождения Турпи Таджикистана [107, 108]. Химический состав и содержание минералов боросиликатной руды приведены в

главе 2 (таблицы 2.1 и 2.2). Содержание и процентное соотношение оксидов в составе нефелинового сиенита приводится в таблице 4.2.

Таблица 4.2

Содержание оксидов в нефелиновых сиенитах месторождения Турпи

Компоненты							
Содержание, мас%	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	SiO ₂	П.п.
	22.4	6.4	6.5	6.6	2.5	53.0	2.6

Необходимо отметить, что месторождения алюминиевых и борсодержащих руд Республики Таджикистан имеют характерные особенности, которые, в свою очередь, требуют специфических подходов к их переработке. Нужно указать, что алюмосодержащие руды в месторождениях Республики являются низкокачественными, исходя из чего с целью повышения их рентабельности рекомендуется их переработку комплексными способами с извлечением максимального ассортимента востребованных продуктов.

В данной работе исследован процесс спекания боросиликатной руды с реагентом – фторидом натрия с последующим солянокислотным разложением спека (рисунок 3.1) и показано, что оптимальными параметрами в данном процессе необходимо использовать следующие: t спекания в диапазоне от 800 до 850°C, τ спекания – 1 час, соотношение руды и реагента (NaF) = 1:1, с максимальными извлечениями оксидов - B₂O₃ – 94.2%; Fe₂O₃ – 97.5%; Al₂O₃ – 99.2%.

Спекание нефелинового сиенита (алюмосиликатной руды) проводилось в [106] с использованием активатора CaCl₂, авторы изучили основные физико-химические параметры, оказывающие влияние на извлечение компонентов из нефелинового сиенита - t спекания равна 950°C, τ спекания – 1 час, соотношение руды и реагента (CaCl₂) = 1:2, с максимальными извлечениями оксидов.

Показано, что нефелиновые сиениты разлагаются сложнее, для них необходимо более высокие температуры разложения, более длительное время

разложения и большее количество реагента. Это связано с тем, что минералы состава нефелинового сиенита трудноразлагаемые. Например, для разложения железосодержащего минерала биотита, входящего в состав нефелинового сиенита, в процессе спекания руды необходима более высокая температура (от 700 до 900°C), при которой он переходит в минерал гематит, который также является трудноразлагаемым минералом [107-110].

В переработке боросиликатных руд основное внимание уделяется повышению извлечения оксида бора, при этом в переработке нефелиновых сиенитов основное внимание уделяется повышению извлечения оксида алюминия, причём при комплексной переработке нефелиновых сиенитов получают оксиды железа и другие востребованные ценные продукты для народного хозяйства [107, 108].

На рисунке 4.4 приводятся результаты сравнительной оценки процессов разложения и получения ценных продуктов из боро- и алюмосиликатной руды.

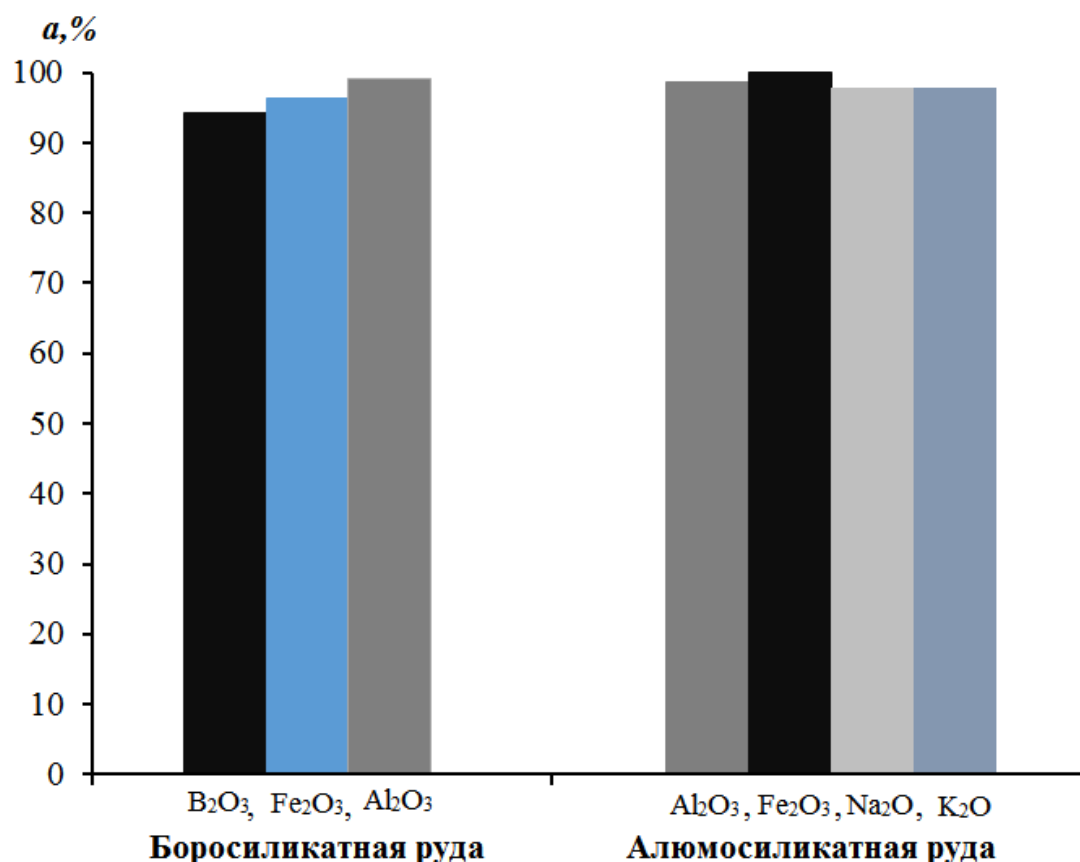


Рисунок 4.4. Сравнительный анализ выделения полезных компонентов из боросиликатных и алюмосиликатных руд.

Как видно из рисунка 4.4, как в случае разложения боросиликатных, так и алюмосиликатных руд извлечение ценных продуктов из них очень значительны и составляют более 90% в обоих случаях.

На рисунке 4.5 приводится сравнительная оценка извлечения полезных компонентов из боросиликатной руды при использовании различных реагентов - NaOH, CaCl₂, NaCl, Na₂SO₄, NaNO₃, NaF, и также показано, что указанные реагенты являются перспективными для использования их в процессах разложения боросиликатной руды, так как получены значительные процентные выходы полезных компонентов – 80-90%.

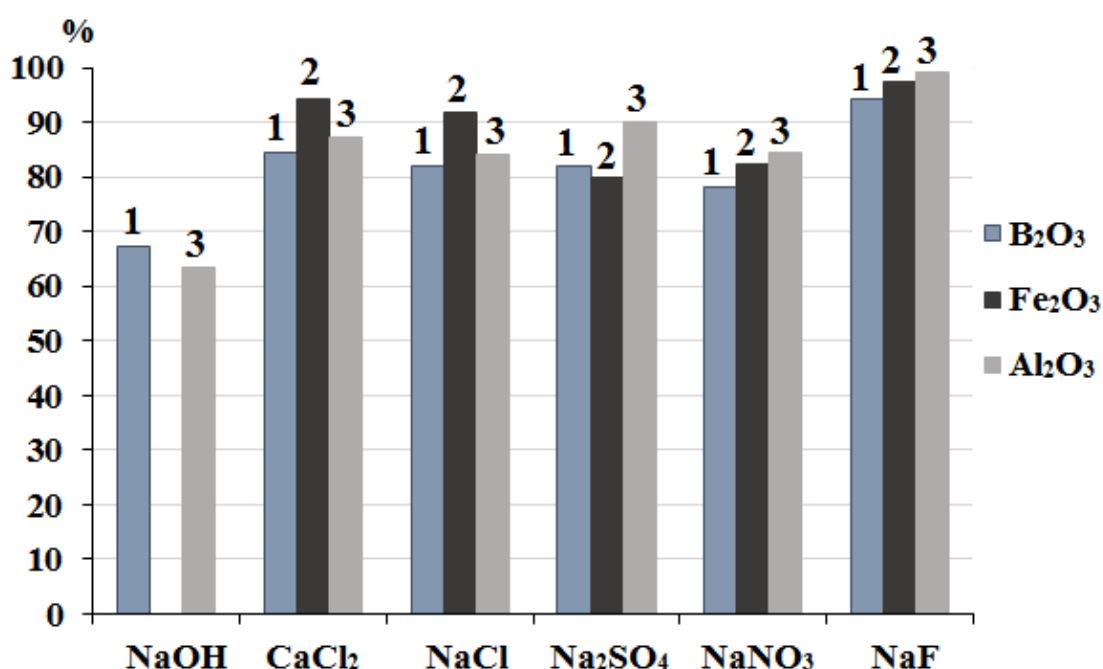


Рисунок 4.5. Сравнительный анализ выделения полезных компонентов из боросиликатных руд при спекании с различными реагентами.

Следовательно, нужно заключить, что переработку боросиликатной руды спеканием с фторидом натрия можно считать экономически более выгодным процессом по сравнению с использованием других реагентов, поскольку показано, что при спекании с указанным реагентом из состава руды извлекается большее количество ценных компонентов, при более упрощённых технологических процессах.

ВЫВОДЫ

1. Проведено установление минералогического и химического состава боросиликатной руды месторождения Ак-Архар Республики Таджикистана на основании привлечения методов химического анализа, РФА и ДТА методов. Проведено изучение физико-химических свойств исходных боратных руд и боратных руд после их предварительного обжига.

2. Проведено определение оптимальных условий переработки исходной и предварительно термообработанной боросиликатной руды “царской водкой” и смесью кислот. Определены оптимальные параметры разложения: $t=60-80^{\circ}\text{C}$ в течение 105 мин, концентрация кислот в смешанном кислотном реагенте 25% - HNO_3 и 20% - HCl . При этих оптимальных условиях степень извлечения B_2O_3 “царской водкой” составляет 94.7%, смесью кислот - 98.4%.

3. Изучена кинетика разложения исходной боросиликатной руды “царской водкой”. Показано, что указанное разложение происходит в области диффузионных значений, что подтверждается вычисленной энергией активации рассматриваемого процесса, равной 28.44 кДж/моль.

4. Изучены кинетические параметры разложения смешанным кислотным реагентом – смесью ($\text{HCl}+\text{HNO}_3$) исходной и предварительно термообработанной боросиликатной руды. Вычислена энергия активации этих процессов, составившая - для исходной руды 8,73 кДж/моль, для предварительно термообработанной руды 14,15 кДж/моль. Показано, что лимитирующей стадией реакции данного разложения является диффузный процесс.

5. Разработана базовая технологическая схема для переработки боросиликатной руды Ак-Архара Республики Таджикистан смешанным кислотным реагентом – смесью ($\text{HCl}+\text{HNO}_3$), с получением борсодержащих соединений. Схема включает следующие стадии: предварительная термообработка руды при $t=950^{\circ}\text{C}$, дробление, разложение смешанным кислотным реагентом – смесью ($\text{HCl}+\text{HNO}_3$), фильтрация, кристаллизация полученных продуктов, их разделение и сушка.

6. Для процесса разложения боросиликатной руды спекательным методом с реагентом фторидом натрия и солянокислотным разложением полученного спёка определены оптимальные параметры: t спекания $800-850^{\circ}\text{C}$, τ спекания = 1 час, соотношение руды и реагента (NaF) равно 1:1, t солянокислотной обработки спёка $70-80^{\circ}\text{C}$, с извлечением при указанных параметрах $94.2\% \text{B}_2\text{O}_3$.

7. Изучены кинетические параметры спекания боросиликатной руды с реагентом – фторидом натрия (NaF). Вычислена энергия активации этого процесса, равная 14.2 кДж/моль и показано, что лимитирующей стадией реакции данного разложения является диффузный процесс.

8. Разработана базовая технологическая схема для переработки боросиликатной руды Ак-Архара Республики Таджикистан методом спекания с реагентом - фторидом натрия (NaF). Схема включает следующие стадии: спекание боросиликатной руды с реагентом – фторидом натрия при $t=800-850^{\circ}\text{C}$, солянокислотная обработка полученного спёка при $t=70^{\circ}\text{C}$, фильтрация полученной пульпы, кристаллизация полученных продуктов, их разделение и сушка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волков, А. Н. Район озера Индер и месторождения бора и калия / А.Н. Волков // Сборник «Бор и калий в Западном Казахстане». – Алма-Ата, 1935. – С. 125.
2. Горбов, А.Ф. О процессах карбонатизации индерских боратов / А.Ф. Горбов // ДАН СССР. – 1956. – Т. 109. - № 1. - С. 89-92.
3. Условия образования и способы переработки галогенных боратов / М. Диаров, К.Т. Тухфатов, Н.А. Каражанов, В.Г. Калачева. – Алма-Ата: Наука, 1984. – 176 с.
4. Диаров, М. Закономерности формирования боросолевых руд / М. Диаров, Т. П. Сериков. – Алматы: Эверо, 2000. – 220 с.
5. Иванов, А.А. Перспективы бороносности Индерского района и направление дальнейших геологоразведочных работ на боратовых месторождениях / А.А. Иванов // Сборник «Индерские бораты». – М.-Л., 1938. – С. 201.
6. Корневский, С.М. Геологическое строение, калиеносность и бороносность Челкарской соляной структуры / С.М. Корневский, Ю.С. Горюнов // ДАН СССР. – 1958. – Т. 118. - № 6. – С. 806-810.
7. Мирсаидов, У.М. Комплексная переработка бор - и алюмосиликатных руд Таджикистана / У.М. Мирсаидов, Э.Д. Маматов. – Душанбе: Дониш, 2013. – 115 с.
8. Мирсаидов, У.М. Кислотное разложение боросиликатных руд / У.М. Мирсаидов, А.С. Курбонов, Э.Д. Маматов. – Душанбе: Дониш, 2015. – 97 с.
9. Спекательные методы переработки боросиликатных руд Таджикистана / У.М. Мирсаидов, А.С. Курбонов, Ф.А. Назаров, М.М. Тагоев. – Душанбе: Дониш, 2020. – 124 с.
10. Изучение особенности разложения бор - и алюмосиликатных руд с CaCl_2 / Ш.Б. Назаров, А. М. Баротов, А.С. Курбонов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат, хим., геол. и техн. наук. - 2017. - № 2 (167). - С. 95-100.

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

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

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

14. Study of kinetics of the process of hydrochloric acid decomposition of the sinter of borosilicate ore concentrate with calcium chloride / A.S. Kurbonov, A.M. Barotov, J.D. Juraev, U.M. Mirsaidov // Applied Solid State Chemistry. - 2018. - № 3 (4). - P. 9-11.

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

16. Оценка процесса спекания боросиликатных руд с натрийсодержащими реагентами / М.М. Тагоев, А.М. Баротов, Ш.Б. Назаров [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. - 2017. - № 4 (169). – С. 91-96.

17. Азотнокислотное разложение спёка, полученного совместной переработкой нефелиновых сиенитов Турпи и боросиликатных руд Ак-Архара с сульфатом натрия / Д.О. Давлатов, Р. Шамсулло, Б.Ш. Назаров [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2018. – Т. 61. - № 5. – С. 470-475.

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

19. Выщелачивание данбуритов Ак-Архара серной кислотой / Э. Д. Маматов, Н.А. Ашуров, П.М. Ятимов [и др.] // VII Международная научно-

практическая конференция «Бъдещето въпроси от света на науката». – Т. 26. – Болгария, София, 2011. – С. 78-81.

20. Уксуснокислотное разложения боросиликатного концентрата / А.С. Курбонов, З.Т. Якубов, Д.Дж. Джураев, У.М. Мирсаидов // Республиканская научно-практическая конференция «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан», посвящённая «Дню химика» и 80-летию со дня рождения д.т.н., проф., ак. Международной инженерной академии А.В. Вахобова. – Душанбе, 2016. – С. 128-130.

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

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

23. 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.

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

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

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

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

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

29. Оценка процесса спекания боросиликатных руд с натрийсодержащими реагентами / М.М. Тагоев, А.М. Баротов, Ш.Б. Назаров [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. – 2017. – № 4 (169). – С. 91-96.

30. Тагоев, М.М. Рентгенофазовый анализ спёка от переработки боросиликатного сырья с сульфатом натрия / М.М. Тагоев, Ш.Б. Назаров, Д.Н. Худоёров // Вестник Таджикского национального университета (ТНУ). – 2018. - № 3. – С. 218-225.

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

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

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

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

35. Переработка боросиликатной руды Ак-Архарского месторождения методом спекания / М.М. Тагоев, Э.Д. Маматов, Д.О. Давлатов [и др.] // Республиканская научно-практическая конференция «Перспективы инновационной техно-

логии в развитии химической промышленности Таджикистана». - Душанбе, 2017. - С. 2-5.

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

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

38. Назаров, Ш. Б. Применение физико-химических методов анализа для определения химических продуктов, получаемых при переработке растворов алюминия с карбонатом натрия / Ш.Б. Назаров, Д.О. Давлатов, М.М. Тагоев // Республиканская конференция «Проблемы применения современных физико-химических методов для анализа и исследования веществ и материалов». – Душанбе, 2017. – С. 14-18.

39. Тагоев, М.М. Пламенно-фотометрическое определение щелочных и щёлочноземельных металлов при переработке данбуритов Ак-Архарского месторождения Таджикистана / М. М. Тагоев, Д.О. Давлатов, Ш.Б. Назаров // Там же. – С. 34-37.

40. Давлатов, Д. О. Применение физико-химических методов для исследования процесса вскрытия нефелиновых сиенитов Турпи и данбуритов Ак-Архарского месторождения Таджикистана / Д. О. Давлатов, М. М. Тагоев, Ш. Б. Назаров // Там же. – С. 37-41.

41. Солянокислотное разложение спёка от переработки алюмосиликатного сырья на смешанные алюможелезистые коагулянты / А.М. Баротов, Б.Ш. Назаров, М.М. Тагоев [и др.] // Там же. – С. 87-89.

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

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

44. 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.

45. 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.

46. 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.

47. 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.

48. Ашуров, Н.А. Кислотное разложение данбуритов месторождения Ак-Архар (Таджикистан): автореф. дис. ... канд. техн. наук / Н.А. Ашуров. – Душанбе, 2009. – 24 с.

49. Маматов, Э.Д. Солянокислотное разложение данбуритов месторождения Ак-Архар Таджикистана / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, У.М. Мирсаидов // Материалы семинаров «2011 год – Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана». – Душанбе, 2011. – С. 49-51.

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

51. 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.

52. 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.

53. 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.

54. 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. – Душанбе, 2008. - С. 131-132.

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

56. Усмонова, У.Х. Кинетика соляно- и сернокислотного разложения исходного обожжённого данбурита месторождения Ак-Архар / У.Х. Усмонова, Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2016. – Т. 59. - № 3-4. – С. 138-141.

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

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

59. 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». - Курган-Тюбе, КТГУ, 2010. - С. 271-273.

60. 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.

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

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

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

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

65. Джураев, Дж.Х. Переработка боросиликатных руд ортофосфорной кислотой / Дж.Х. Джураев, А.С. Курбонов, А.М. Неъматов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2019. - Т. 62. - № 11-12. - С. 688-691.

66. Кинетика процесса фосфорнокислотного разложения обожжённого концентрата боросиликатной руды / Дж.Х. Джураев, А.С. Курбонов, Р.Дж. Акрамзода, У.М. Мирсаидов // Известия НАН Таджикистана. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2020. - № 3 (180). – С. 113-117.

67. Реутов, О. А. Органическая химия / О. А. Реутов. – М: Изд-во МГУ, 1999. – 2336 с.

68. Уксуснокислотное разложение обожжённого данбуритового концентрата / А.С. Курбонов, А.М. Баротов, З.Т. Якубов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2015. – Т. 58. - № 5. – С. 395.

69. Кинетика уксуснокислотного разложения обожжённого данбуритового концентрата / А.С. Курбонов, А.М. Баротов, З.Т. Якубов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2014. – № 4. – С. 73.

70. Оценка процесса разложения обожжённого боросиликатного концентрата минеральными кислотами и уксусной кислотой / А.С. Курбонов, З.Т. Якубов, А.М. Баротов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2014. - № 2 (159). – С.43-46.

71. Извлечение полезных компонентов из боросиликатного сырья с различным содержанием бора / У.М. Мирсаидов, А.С. Курбонов, З.Т. Якубов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2015. - № 2 (158). – С. 76-78.

72. Якубов, З.Т. Уксуснокислотное разложение боросиликатного сырья / З.Т. Якубов, А.С. Курбонов, У.М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2015. - № 2 (158).

73. Якубов, З.Т. Физико-химические основы уксуснокислотного разложения боросиликатных руд: автореф. дис. ... канд. хим. наук / З.Т. Якубов. - Душанбе, 2017. – 24 с.

74. Тураев, С.С. Физико-химическое изучение алюмофтористого спекса / С.С. Тураев, Б.Мирзоев, Дж.Р. Рузиев // Международная конференция «Наука и современное образование: проблемы и перспективы», посвящённая 60-летию ТГНУ. – Душанбе, 2008. – С. 123.

75. Сафиев, Х.С. Исследование процесса получения технического глинозёма и побочных продуктов способом спекания из минерала ставролита / Х.С. Сафиев, Б. Мирзоев, С.С. Тураев // Вестник ТГНУ. – Душанбе. – 2009. - № 1 (49). – С. 165-172.

76. Рузиев, Дж.Р. Утилизация алюминий- и фторсодержащих отходов производства алюминия / Дж.Р. Рузиев, Ф.И. Шаймурадов, А.Х. Сафиев // Республиканская научно-практическая конференция «Вода – зеркало жизни». – Шахринав,

Государственный комитет охраны окружающей среды и лесного хозяйства Республики Таджикистан, 2005. - С. 34-35.

77. Рузиев, Дж.Р. Спекательный способ получения криолит-глинозёмного концентрата из местного алюмофторсодержащего сырья и отходов производства / Дж.Р. Рузиев, Ф.И. Шаймурадов // Республиканская научно-практическая конференция «Роль экологического мониторинга в деятельности природоохранных органов и их взаимодействие с другими государственными и неправительственными организациями в процессе реализации Документа стратегического снижения бедности». – Душанбе, 2005. – С. 93-95.

78. Рузиев, Дж.Р. Спекательный способ получения криолит-глинозёмного концентрата из местных минералов и отходов алюминиевого производства / Дж.Р. Рузиев, Ф.И. Шаймурадов // Республиканская конференция МП РТ. - Душанбе, 2005. – С. 37-39.

79. Шерматов, Н.О математическом моделировании технологического процесса получения криолит-глинозёмного концентрата / Н. Шерматов, Дж.Р. Рузиев, Ф.И. Шаймурадов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2005. - Т. 48. - № 2. – С. 58-64.

80. Кинетика процесса получения криолит-глинозёмного концентрата из местного минерального сырья и отходов алюминиевого производства, спекательным способом / Дж.Р. Рузиев, Ф.И. Шаймурадов, И.Б. Шаймурадов, У.М. Мирсатидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2005. - Т. 48. - № 2. – С. 65-68.

81. Шаймурадов, И. Б. Термодинамические расчёты спекательного способа получения криолит-глиноземного концентрата из местного алюмофторсодержащего сырья и отходов алюминиевого производства / И. Б. Шаймурадов, Дж.Р. Рузиев, Ф.И. Шаймурадов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2005. - Т. 48. - № 8. – С. 76-81.

82. Шаймурадов, И.Б. Термодинамические расчёты спекательного способа получения криолит-глинозёмного концентрата / И.Б. Шаймурадов, Дж.Р. Рузиев, Ф.И. Шаймурадов // Республиканская научно-практическая конференция ТТИ. – Душанбе, 2006. – С. 15.

83. Шаймурадов, Ф.И. Физико-химические основы получения криолит-глинозёмного концентрат из местного алюмофторсодержащего сырья и отходов алюминиевого производства: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Ф.И. Шаймурадов. – Душанбе, 2006. – 22 с.

84. Комплексная переработка даптолитового минерального сырья гидрофторидом аммония / Г.Ф. Крысенко, Д.Г. Эпов, Е.Б. Меркулов, М.А. Медков // Комплексное использование минерального сырья. – 2017. - № 4. – С. 26-33.

85. Берлин, Л. Е. Производство борной кислоты, буры и борных удобрений / Л.Е. Берлин. – М.: Госхимиздат, 1950. – С. 3.

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

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

88. Горбов, А.Ф. Геохимия бора / А.Ф. Горбов. – Л.: Недра, 1976. - 207 с.

89. Вант-Гофф, Я. Г. Исследование условий образования океанических соляных отложений, в особенности стассфуртских соляных залежей / Я.Г. вант-Гофф. – Л.: ОНТИ Химтеорет., 1936. – 344 с.

90. Teeple, J.E. The Industrial Development of Searies Lake Brines / J.E. Teeple. - 1929.

91. Булах, А. Г. Минералогия с основами кристаллографии / А.Г. Булах. – М.: Недра, 1989.

92. Бетехтин, А. Г. Минералогия / А. Г. Бетехтин. – М., 1950.

93. Хлопин, В. Г. Бор и его соединения / В. Г. Хлопин. – Л.: ОНТИ, 1919. – 86 с.

94. Николаев, А.В. Физико-химическое изучение природных боратов / А.В. Николаев. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1947. – 240 с.

95. Энциклопедический словарь. – Москва: Изд-во БСЭ, 1954. – Т. 1.

96. Гиллербанд, В.Ф. Синтезы боратов. - Ч. 1. / В.Ф. Гиллербанд, Г.Э. Лендель. – Рига, 1971. – 58 с.
97. Практическое руководство по неорганическому анализу / В.Ф. Гиллербанд, Г.Э. Лендель, Г.А. Брайт, Д.И. Гофман. – М.: Госхимиздат, 1966. – 1112 с.
98. Geoffrey, M. Industrial and Manufacturing Chemistry. –Part 1. Organic / M. Geoffrey. – London: Crosby Lockwood, 1917. – 330 p.
99. Немодрук, А.А. Аналитическая химия бора / А.А. Немодрук, З.К. Каралова. – М.: Наука, 1964. – 286 с.
100. Каражанов, Н.А. -В кн.: Конденсированные фосфаты, соли и алюмосиликаты из минерального сырья Казахстана Н.А. Каражанов, С.К. Сарсенов. - Алма-Ата, 1978. - С. 58-64.
101. Каражанов, Н.А. -В кн. Удобрения, соли и неорганические материалы из минерального сырья Казахстана / Н.А. Каражанов, С.К. Сарсенов. - Алма-Ата, 1978. - С. 58-64.
102. Ткачев, К.В. Технология неорганических соединений бора / К.В. Ткачев, Ю.С. Плышевский. – Л.: Химия, 1983. – 208 с.
103. Глушко, В. П. Термические константы веществ / В.П. Глушко. – М1978 (все выпуски).
104. Павленко, Ю. В. Прогнозные ресурсы и состояние работ на цеолитсодержащие породы в Читинской области / Ю.В. Павленко // Республиканская конференция «Теоретические и прикладные проблемы внедрения природных цеолитов в народном хозяйстве РСФСР»: Тезисы докладов. – Кемерово: Изд-во КеменНИИСХ, 1988. – С. 24-26.
105. Павленко, Ю. В. Промышленная цеолитоносность Забайкалья / Ю. В. Павленко // Месторождения Забайкалья. - Т. 1. - Кн. 2. РАН. – Чита–Москва: Изд-во ЧитГУ, 1995. – С. 211-213.
106. Назаров, Ш. Б. Селективные методы разложения высококремнистых алюминиевых руд минеральными кислотами / Ш. Б. Назаров, Х.С. Сафиев, У.М. Мирсаидов. – Душанбе, 2008. – 237 с.

107. Мирсаидов, У.М. Комплексная переработка низкокачественного алюминийсодержащего сырья / У.М. Мирсаидов, Х. Сафиев. – Душанбе: Дониш, 1999. – 238 с.

108. Мирсаидов, У.М. Комплексная переработка аргиллитов и каолиновых глин Таджикистана / У.М. Мирсаидов, Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев. - Душанбе: Дониш, 2016. – 92 с.

109. Хлорирование нефелиновых сиенитов Турпи Таджикской ССР / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А.К. Запольский, У.М. Мирсаидов // Комплексное использование минерального сырья. – Алма-Ата. – 1986. - № 8. – С. 40-42.

110. Кинетика хлорирования нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикской ССР / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, А. К. Запольский, У.М. Мирсаидов // Доклады АН ТаджССР. - 1989. - Т. 32. - № 8. - С. 536-540.

ПРИЛОЖЕНИЕ

РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин Тагаев А.

Является автором изобретения Способ получения энергоёмких веществ из
боросиликатных руд.

На изобретение выдан малый патент №TJ 1359

Патентообладатель Агентство по химической, биологической, радиационной и
ядерной безопасности национальная Академия наук
Таджикистан

Страна Республика Таджикистан

Соавторы Мирсаидзода И., Азизов О.А., Исозода Д.Т.,
Назаров Ф.А., Бадалов А., Курбанов А.С.

Приоритет изобретения 17.05.2022

Дата подачи заявления 17.05.2022

Заявление № 2201679

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Республики Таджикистан

30 марта 2023

Малый действителен с 17 мая 2023 г. по 17 мая 2033 г.
Патент

Настоящее удостоверение предъявляется при реализации прав и льгот,
установленных действующим законодательством





Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) 1359
(51) **МПК** C01B 6/21

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

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

1

- (21) 2201679
(22) 17.05.2022
(46) Бюл. 194, 2023
(71)(73) Агентство по химической, биологической, радиационной и ядерной безопасности Национальной Академии наук Таджикистана (TJ)
(72) Мирсаидзода И. (TJ); Азизов О.А. (TJ); Исозода Д.Т. (TJ); Назаров Ф.А. (TJ); Бадалов А. (TJ); Курбанов А.С. (TJ); Тагаев А. (TJ)
(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭНЕРГОЁМКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД**
(56) 1. Жигач, А.Ф. Химия гидридов / А.Ф. Жигач, Д.С. Стасиневич. – Л.: Химия, 1969. – 525 с.
2. Schlesinger, H., Brown, H.C., Finholt, A. // J. Am. Chem. Soc. – 1953. – V.75. – P.205.
3. Schlesinger, H. Brown // J. Am. Chem. Soc. – 1940. – V.62. – P.3429.
(57) Изобретение относится к способам получения энергоёмких веществ на основе щелочного металла,

2

бора и водорода, используемых в качестве эффективных источников водорода, активных восстановителей и компонента твёрдого ракетного топлива.

Борогидриды весьма реакционноспособны и являются эффективными водородоносителями (борогидрид лития, например, содержит 18% гидридного водорода). Они используются как источники водорода, активные восстановители и катализаторы в процессах полимеризации, превращения функциональных групп органических соединений, получения полупроводников и плёночных покрытий. Значительная энергоёмкость обуславливает возможность применения борогидридов лёгких металлов в качестве компонентов твёрдого ракетного топлива. Будучи носителями BH_4 -группы, борогидриды применяются для получения бороводородов, карборанов, соединений, содержащих полигидридоборатные и полиэдрические гидридные анионы, а также для легирования бором металлических поверхностей.