

На правах рукописи

ТАГАЕВ АЛИАКБАР ПУЛОТОВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ
БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД СМЕСЬЮ МИНЕРАЛЬНЫХ
КИСЛОТ И СПЕКАНИЕМ**

1.4.4 - Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Душанбе – 2023

Работа выполнена в лаборатории «Комплексная переработка минерального сырья и промышленных отходов» ГНУ «Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана»

Научный руководитель: кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории «Комплексная переработка минерального сырья и промышленных отходов» ГНУ «Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана»
Курбонов Амиршо Сохибназарович

Официальные оппоненты: **Гайбуллаева Зумрат Хабибовна** - доктор технических наук, доцент кафедры «Технология химического производства» Таджикского технического университета имени академика М.С. Осими

Мирзоев Бодур - кандидат химических наук, старший научный сотрудник отдела науки, инноваций, международных связей и издательской деятельности Филиала московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в г. Душанбе

Ведущая организация: Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни, кафедра «Общая и неорганическая химия»

Защита состоится «02» октября 2023 года в 9⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 73.1.002.03 на базе государственного научного учреждения «Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана» по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2.

E-mail: dissovet@ikai.tj

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ГНУ «Институт химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана» www.chemistry.tj

Автореферат разослан «_____» _____ 2023 г.

**Учёный секретарь
диссертационного совета,
д.т.н., доцент**

Норова М.Т.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 боросодержащие 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 боросодержащих 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, 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 кислотами. 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 10 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 124 страницах компьютерного набора, включает 46 рисунков и 21 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе рассматриваются имеющиеся в литературе данные об отраслях применения борных продуктов, путях и способах переработки боросодержащего сырья с получением других полезных компонентов. На основании этого намечены направления собственных исследований.

Во второй главе приведены методики физико-химических анализов, определены химические и минералогические составы боросиликатных руд, и выявлены с помощью дериватографического метода исследования изменения процессов в составе руды. Приведены результаты термодинамических оценок разложения боросиликатных руд «царской водкой», выполнены стехиометрические расчёты разложения исходного сырья «царской водкой» и смесью минеральных кислот ($\text{HCl}+\text{HNO}_3$) и реагентами, рассчитаны материальные балансы разложения боросиликатного сырья с указанными кислотами.

В третьей главе изучены кислотные и спекательные способы разложения боросиликатной руды, разработаны базовые технологические схемы разложения боросиликатных руд «царской водкой» и смесью азотной и соляной кислот, а также приведена сравнительная оценка разложения боросиликатных руд с вышеуказанными реагентами и другими кислотами.

1. ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ, МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА, ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

1.1. Характеристика боросиликатной руды месторождения Ак-Архар Республики Таджикистан и особенности химического анализа руды

Для работы использовали образцы боросиликатной руды, химический состав которых приводится в таблице 1.

Таблица 1. 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

Химическими и физико-химическими методами анализа определено содержание минералов и оксидов в составе боросиликатных руд (таблица 2). На рисунке 1 представлена рентгенограмма исходной боросиликатной руды. В образцах обнаружались следующие минералы: данбурит, датолит, геденбергит, кальцит, кварц и др.

На рисунке 2 представлена дериватограмма боросиликатной руды с указанием массы образца и скорости нагрева до 1000°C . Как видно из рисунка 2, на дериватограмме обнаружено четыре эндоэффекта. Эндоэффект при 570°C соответствует превращению α -модификация кварца в β -форму. Последующие эндоэффекты соответствуют превращению датолита и данбурита.

Таблица 2. 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

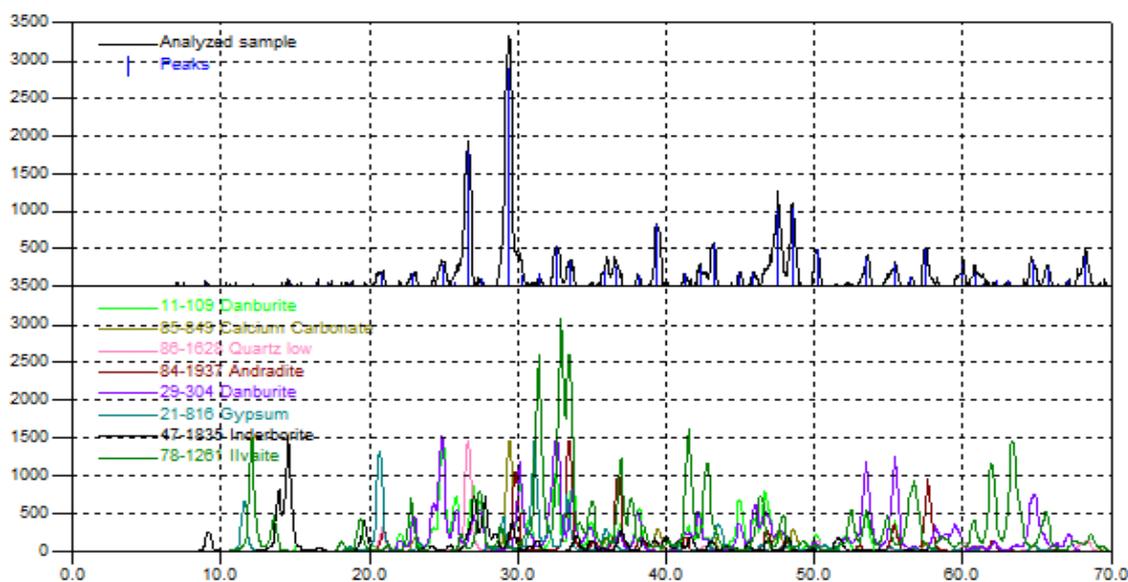


Рисунок 1. Рентгенограмма исходной боросиликатной руды Ак-Архара.

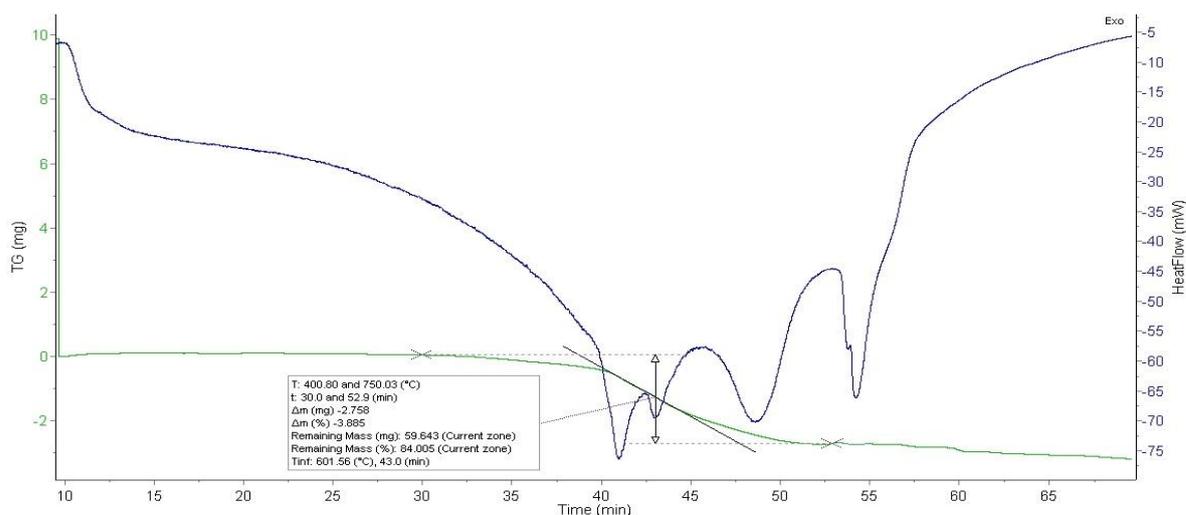


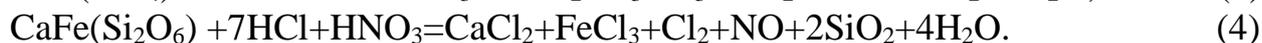
Рисунок 2. Дериватограмма исходной боросиликатной руды с указанием изменений массы (нагрев до 1000°C , при скорости $15^\circ\text{C}/\text{мин}$ в течение 60 минут, масса навески 71 мг).

1.2. Термодинамические характеристики разложения боросиликатной руды «царской водкой»

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

Устойчивость процессов разложения, возможности протекания процессов разложения каждого минерала руды зависят 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.

При разложении боросиликатной руды «царской водкой» протекают следующие предполагаемые реакции:



Результаты расчёта изменения энергии Гиббса в температурном интервале от 298 до 358 К отражены на рисунке 3.

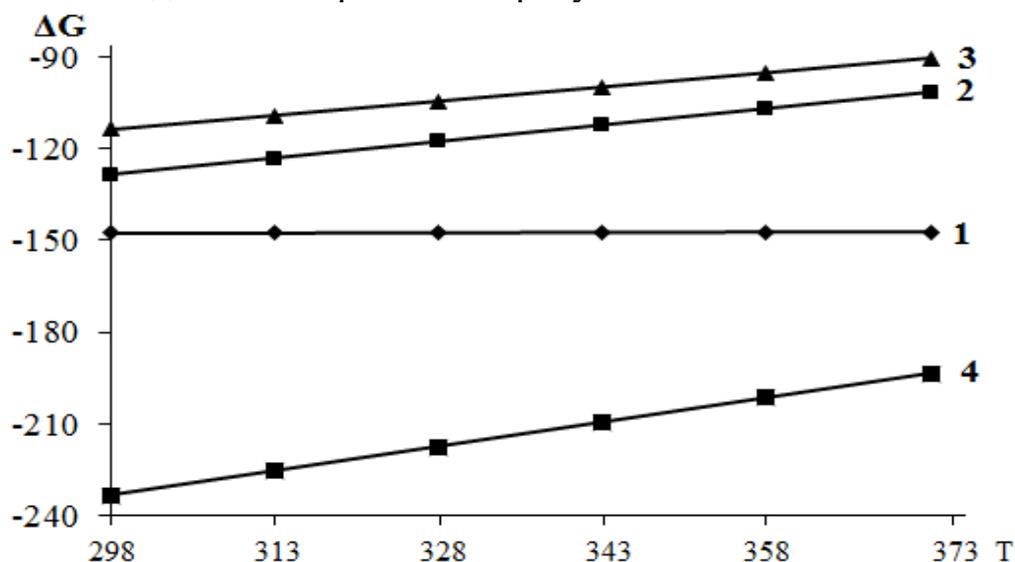


Рисунок 3. Влияние изменения температуры на изменение значений ΔG от температуры (1 - кальцит, 2 – данбурит, 3 – датолит и 4 – гидрослюда).

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 (1) при $t=298$ К значение ΔG равно (-147.44) кДж/моль, но при $t=373$ К это значение несколько увеличивается, составляя (-146.79) 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 (-191.65) 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 (1)-(4), что подтверждается термодинамическими факторами.

2. КИСЛОТНЫЕ И СПЕКАТЕЛЬНЫЕ СПОСОБЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ИСХОДНЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД

2.1. Разложение исходного боросиликатного сырья «царской водкой»

В работе приведены результаты исследования процесса разложения исходного боросиликатного сырья «царской водкой» с целью повышения вскрываемости руды без предварительного обжига.

Результаты исследований влияния различных физико-химических факторов на разложение боросиликатной руды «царской водкой» приведены на рисунке 4.

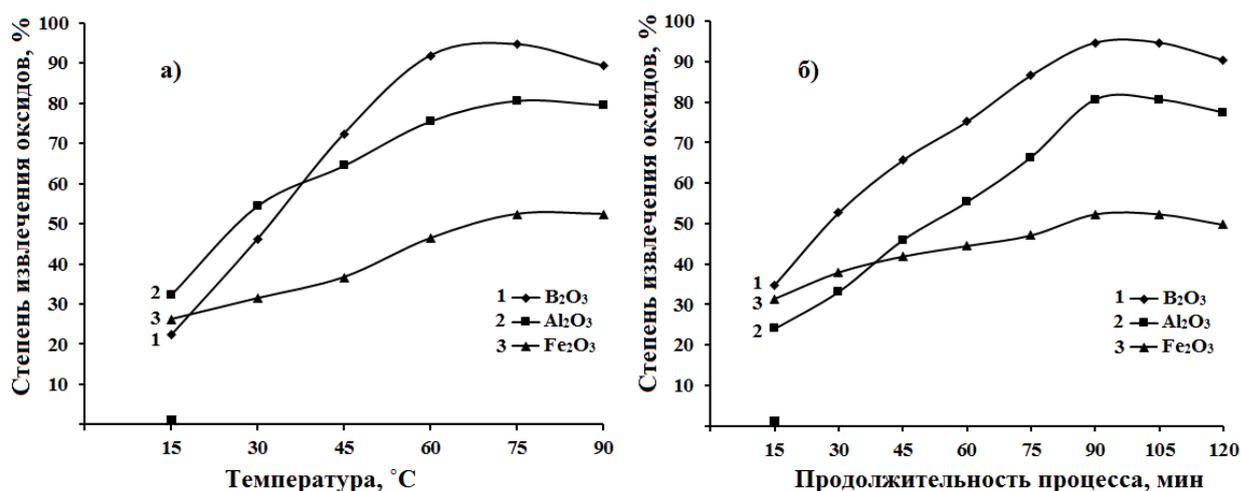


Рисунок 4. Изменение степеней выделения оксидов B_2O_3 (1), Al_2O_3 (2) и Fe_2O_3 (3) из боросиликатной руды (исходной) от: а) температуры; б) времени разложения.

Как видно из рисунка 4а, в интервале температур от 15 до 75°C степени извлечения оксидов (B_2O_3 , Al_2O_3 и Fe_2O_3) были следующими: B_2O_3 - 22.28-94.71%; Al_2O_3 - 32.19-80.63% и Fe_2O_3 - 26.18-52.35%. С увеличением температуры выше 90°C степень извлечения оксидов снижалась на 1-1.5%, что связано с усложнением процесса перемешивания за счёт испарения кислотного реагента и сгущения пульпы.

Зависимости степени извлечения оксидов B_2O_3 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 из исходного боросиликатного сырья от продолжительности процесса разложения изучали в интервале времени от 15 до 120 мин. Как видно из рисунка 4б, с увеличением

длительности процесса переработки от 15 до 90 мин при оптимальной температуре (75°C) степень извлечения оксидов составляла: B_2O_3 – 34.82-94.71%; Al_2O_3 – 24.03-80.63% и Fe_2O_3 – 31.41-52.35%.

Таким образом, при проведении 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.

2.2. Кинетика разложения исходной боросиликатной руды «царской водкой»

Полученные при проведении экспериментов зависимости извлечения B_2O_3 из исходной боросиликатной руды с применением «царской водки» в интервале температур 15-75°C и продолжительности процесса от 15 до 90 мин представлены на рисунке 5а.

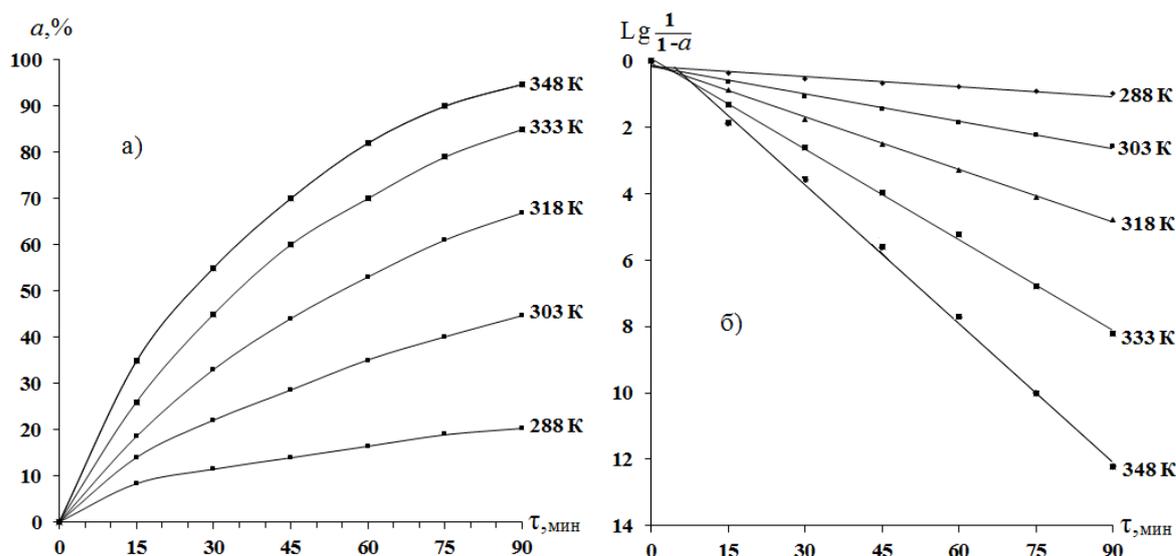


Рисунок 5. Изменение степеней выделения оксида бора от времени (а) и $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени (б) при разложении исходной боросиликатной руды активным реагентом - “царской водкой”.

Как видно из рисунка 5а, с увеличением длительности процесса до 90 мин в изученном интервале температур извлечение B_2O_3 в раствор возрастает с 20,39 до 94,71%.

При построении графика зависимости $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени (рисунок 5б) экспериментальные точки при различных температурах удовлетворительно укладываются на прямую линию и имеют отрицательный наклон.

Исходя из зависимости логарифма константы скорости выделения B_2O_3 из состава исходной боросиликатной руды от величины обратной абсолютной температуры для определения энергии активации построен график зависимости LgK от $1/T$ (рисунок 6).

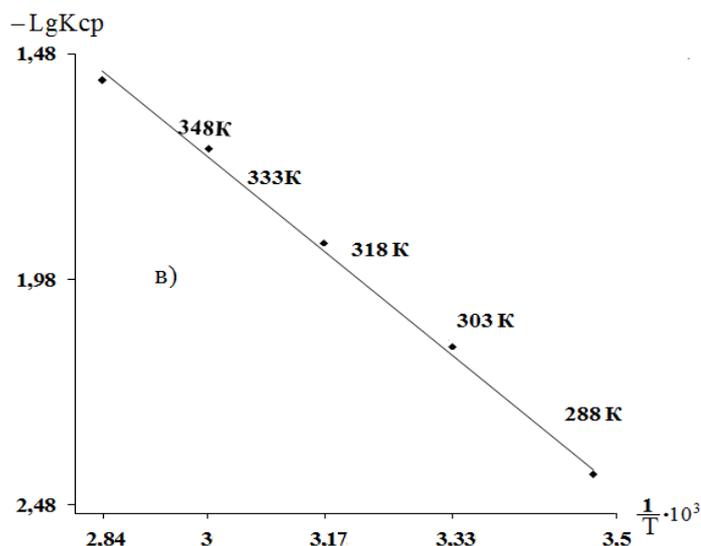


Рисунок 6. Изменение величин LgK от обратной абсолютной температуры при разложении боросиликатной руды Ак-Архара (исходной) с участием активного реагента - “царской водки”.

На рисунке 6 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.

2.3. Базовая технологическая схема переработки боросиликатной руды «царской водкой»

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 7.

Из раствора методом перекристаллизации выкристаллизовывали борную кислоту и фильтрованием отделяли из раствора. После высушивания получается сухая борная кислота. Предлагается также отделение солей алюминия, железа и кальция. Твёрдый остаток состоит из оксидов кремния и неразложившейся части боросиликатного сырья, которых можно использовать, как сырьё в промышленности строительных материалов.

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

В таблице 3 представлены результаты разложения исходной боросиликатной руды азотно-соляными реагентами различного состава. Концентрация HNO_3 было постоянной и составила 25%, а концентрацию HCl варьировали от 5 до 30%.

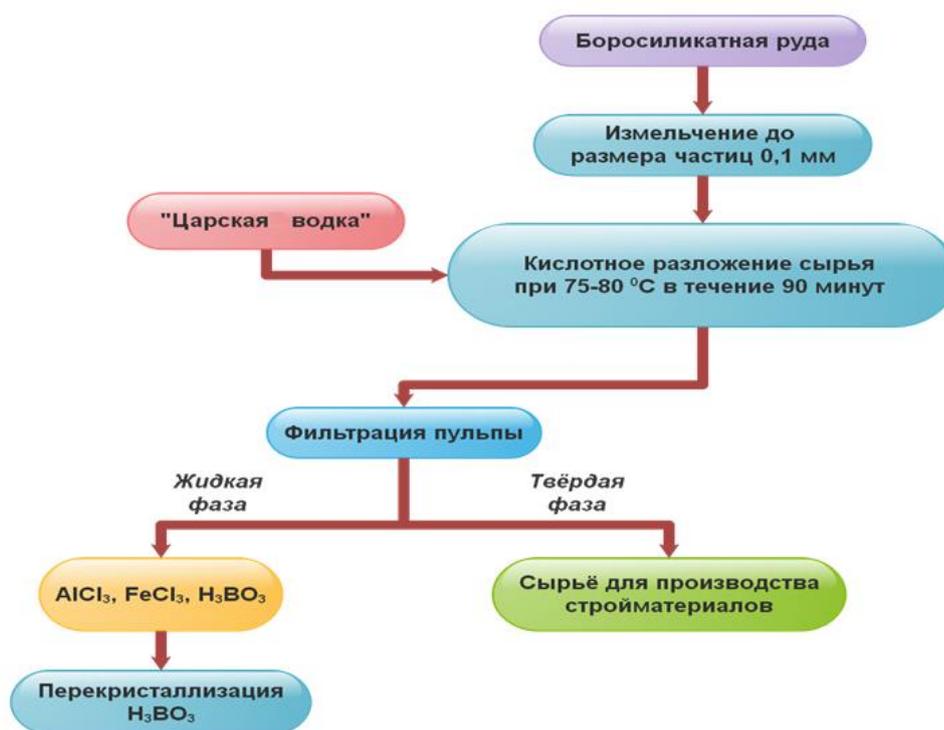


Рисунок 7. Базовая технологическая схема переработки боросиликатных руд «царской водкой».

Таблица 3. Разложение исходной боросиликатной руды смешанным кислотным реагентом

Условия опытов	Извлечение, %		
	B_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3
$C_{(HCl)}, \%$			
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

Согласно полученным результатам, с изменением концентрации HCl в смешанном кислотном реагенте до 20% степень извлечения всех компонентов заметно возрастает от 28.7 до 47.2%. При дальнейшем изменении концентрации HCl в смешанном кислотном реагенте извлечение компонентов незначительно уменьшается. Это объясняется тем, что увеличение концентрации кислоты приводит к уменьшению объема кислотной смеси и, соответственно, в соотношении $V_{ж}: T$, в результате чего образуется плохо перемешиваемая густая пульпа.

Также была поставлена серии опытов по разложению боросиликатной руды смешанным кислотным реагентом с постоянной концентрацией HCl (20%) и изменением концентрации HNO_3 от 10 до 30% (таблица 4).

Таблица 4. Изменение выделения оксидов из боросиликатной руды (исходной) от варьирования в активном азотно-соляном реагенте концентрации HNO_3

Условия опытов	Извлечение, %		
	B_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3
$\text{C}_{\text{HNO}_3}, \%$			
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 $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ оптимальной концентрацией в смеси является 25% HNO_3 .

Следующая серия опытов было проведена для определения влияния температуры кислотной обработки и продолжительности процесса разложения на степень вскрытия руды, результаты которой приведены в таблицах 5 и 6.

Таблица 5. Влияние температуры на степени выделения компонентов при разложении боросиликатной руды смешанным кислотным реагентом

Условия опытов	Извлечение, %		
	B_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3
Температура, °C			
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

Соответственно, после проведения 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 .

Таблица 6. Влияние продолжительности процесса 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

2.5. Кинетика процесса 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 20-80°C и времени разложения в диапазоне 15-105 минут. Полученные кривые линии, характеризующие данный процесс, приводятся на рисунке 8а. Как видно из рисунка 8а, 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%.

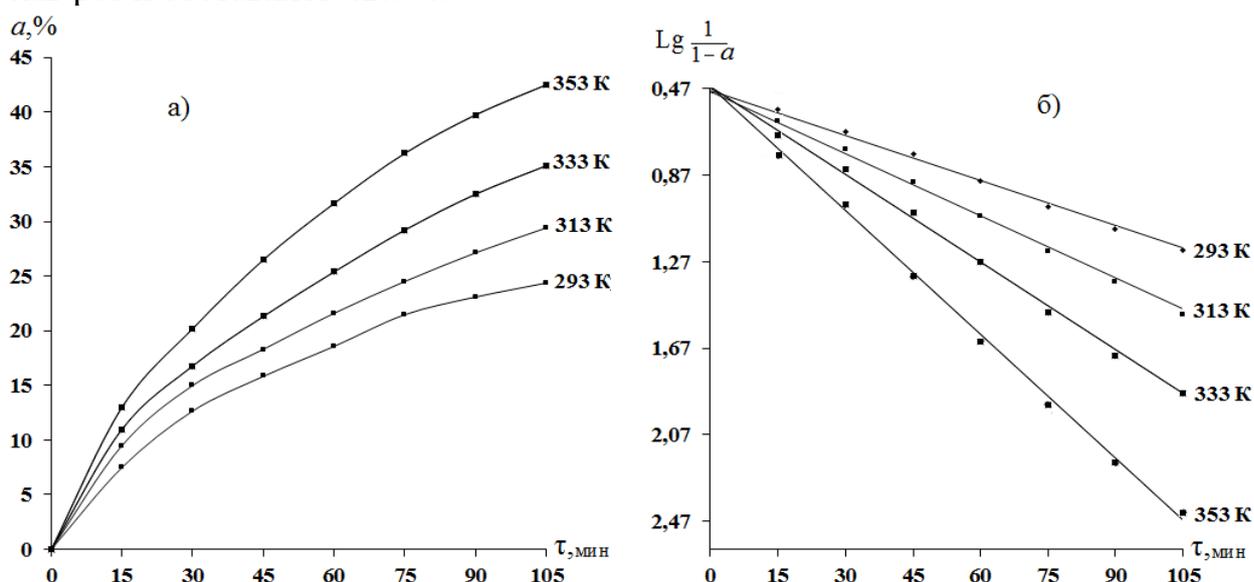


Рисунок 8. Влияние степеней выделения (α) оксида бора от времени (а) и $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени (б) при разложении боросиликатной руды смешанным реагентом (HNO_3+HCl).

На рисунке 8б 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.

На рисунке 9 приведена зависимость логарифма константы скорости при разложении исходной боросиликатной руды смесью азотной и соляной кислот от величины обратной абсолютной температуры. Для определения энергии активации строили график зависимости $\lg K$ от $(1/T \cdot 10^3)$, при этом получается прямая линия.

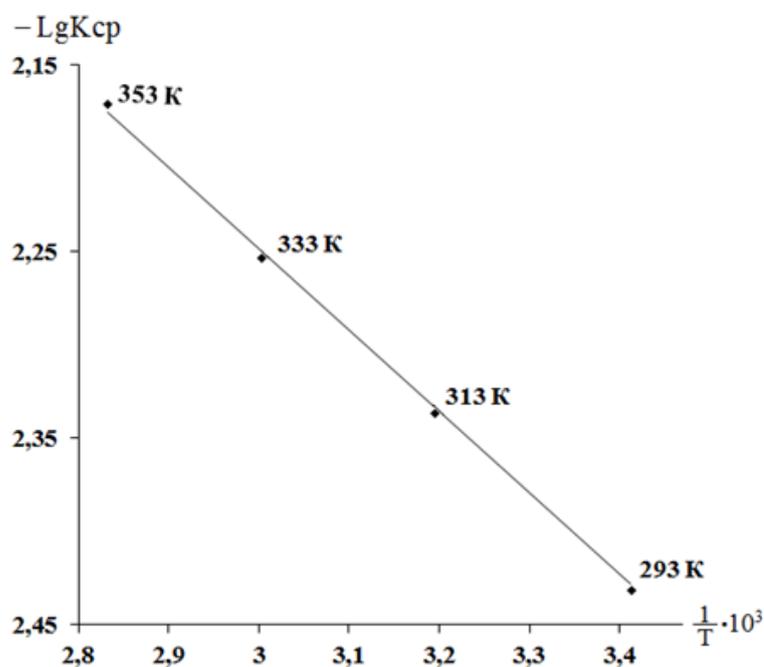


Рисунок 9. Изменение величин LgK от обратной абсолютной температуры при разложении боросиликатной руды активным регентом – смесью кислот HNO_3+HCl .

Как видно из рисунка 9, 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.

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

В данном разделе изучен процесс разложения предварительно термообработанной исходной боросиликатной руды смесью азотной и соляной

кислот. Результаты исследования влияния различных технологических параметров на степени вскрытия руды приведены на рисунке 10.

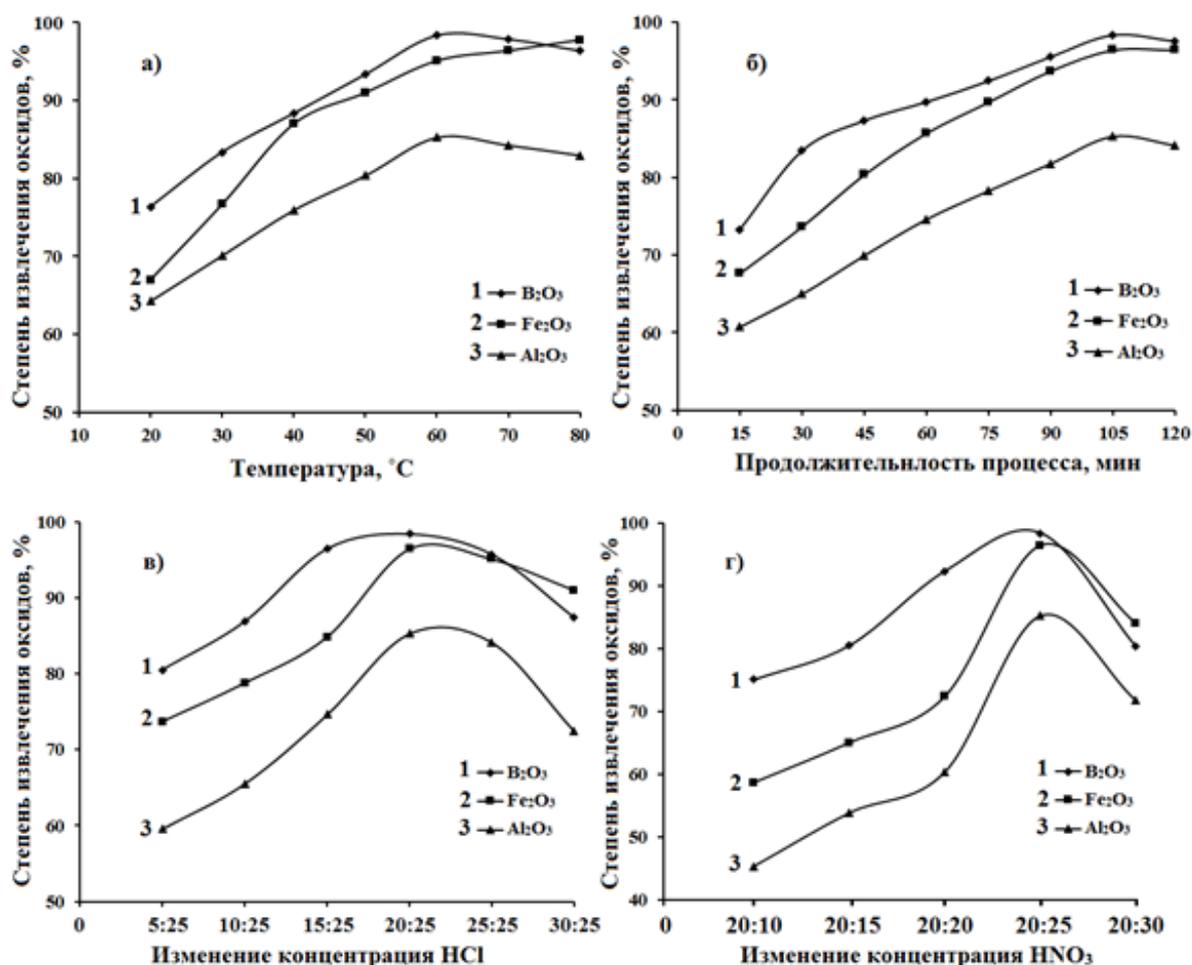


Рисунок 10. Изменение степеней выделения оксидов из исходной боросиликатной руды после её предварительной термической обработки при введении в процесс реагента - смеси кислот (HNO₃+HCl) от: а) температуры процесса; б) времени процесса; в) при варьировании концентрации HCl и г) при варьировании концентрации HNO₃; (1 – B₂O₃; 2 – Fe₂O₃; 3 – Al₂O₃).

Изучено влияние температуры на процесс разложения в пределах от 20 до 80°C. Руду обрабатывали смесью HNO₃+HCl в течение 105 мин. Исходная концентрация кислот в кислотном реагенте составила 25% HNO₃ и 20% HCl, соотношение реагирующих веществ V_ж: T= 2,5:1. С ростом температуры степень извлечения компонентов постепенно возрастает, и в интервале 20-80°C составляет (в %): B₂O₃ – 76.34-96.38; Fe₂O₃ – 66.98-97.79 и Al₂O₃ – 64.28-83 (рисунок 10а).

Влияние продолжительности процесса на ход реакции изучали в течение 15-120 мин. Результаты проведённых опытов показали, что при увеличении времени кислотной обработки до 105 мин извлечение всех компонентов увеличивается и достигает максимальных значений (в %): B₂O₃ – 98.39; Fe₂O₃ – 96.45 и Al₂O₃ – 85.3 (рисунок 10б).

На рисунке 10в 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 10в, введение 20% HCl в кислотную смесь обеспечивают максимальное извлечение компонентов из предварительно 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 .

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 10в. 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: B_2O_3 – 75.1%, Fe_2O_3 – 58.7%, Al_2O_3 – 45.4%, а при увеличении концентрации HNO_3 в кислотном реагенте до 25% получены следующие результаты по извлечению: B_2O_3 – 98,4%; Fe_2O_3 – 96.5%; Al_2O_3 – 85.3%.

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 HNO_3+HCl : время обработки руды смешанным реагентом 105 минут; температура разложения 80°C ; концентрация кислот в смешанном кислотном реагенте 25% - HNO_3 и 20% - HCl .

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

Из кинетических кривых (рисунок 11а) разложения предварительно термообработанной исходной боросодержащей руды видно, что разложение происходит достаточно быстро, и в течение 105 мин при температуре 60°C извлечению оксида бора составляет 98,2-98,3%. При снижении температуры процесса извлечения до 30°C в течение часа извлечение снижается и составляет 83,3%.

Из рисунка 11б, представляющего собой график зависимости $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени, видно, что процесс протекает прямолинейно. Данная зависимость $\lg K_{\text{cp}}$ от $1/T \cdot 10^3$, представленная на рисунке 11в, показывает, что константа скорости разложения боросодержащей руды смесью азотной и соляной кислот в зависимости от температуры подчиняется закону Аррениуса. Энергию активации разложения исходного борного сырья рассчитали по уравнению Аррениуса и по тангенсу угла наклона кривой по оси $1/T$. Оба значения

совпадают и равны 14,2 кДж/моль, то есть лимитирующей стадией реакции разложения является диффузный процесс.

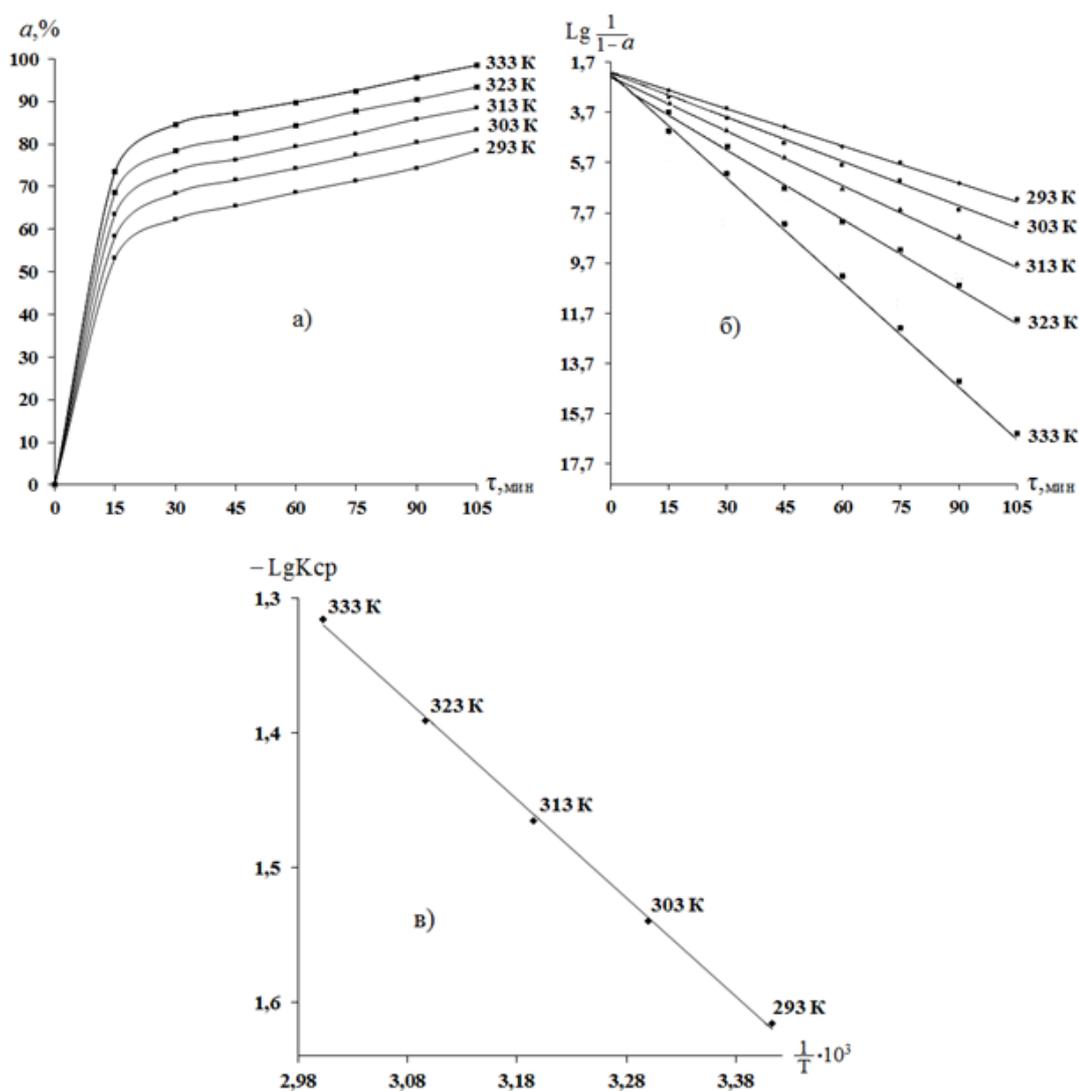


Рисунок 11. Изменение степеней выделения B_2O_3 от: времени разложения (а), зависимости $lg1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени (б) и зависимость lgK_{cp} от $1/T \cdot 10^3$ (в) при разложении исходной предварительно термически обработанной боросиликатной руды активным реагентом - смесью соляной и азотной кислот.

2.8. Переработка исходной боросиликатной руды методом спекания с фторидом натрия

Нами в данной серии экспериментов активатором был выбран фторид натрия (NaF). При спекании боросиликатных руд в присутствии NaF происходит разрушение внутренних конструкций упорных минералов. Термическую обработку смеси боросиликатной руды с NaF осуществляли в диапазоне $t=800-850^\circ C$. После предварительной термообработки был получен спёк, который затем обработали 20% соляной кислотой. Результаты исследования приведены на рисунке 12.

Изучено влияние температуры на ход реакции до $90^\circ C$. Как видно из рисунка 12а, в интервале температур от 15 до $75^\circ C$ извлечения оксидов при

солянокислотной обработке спёка исходной боросиликатной руды с NaF составили: B_2O_3 – 60,4-94,2%; Fe_2O_3 – 67,3-97,4%.

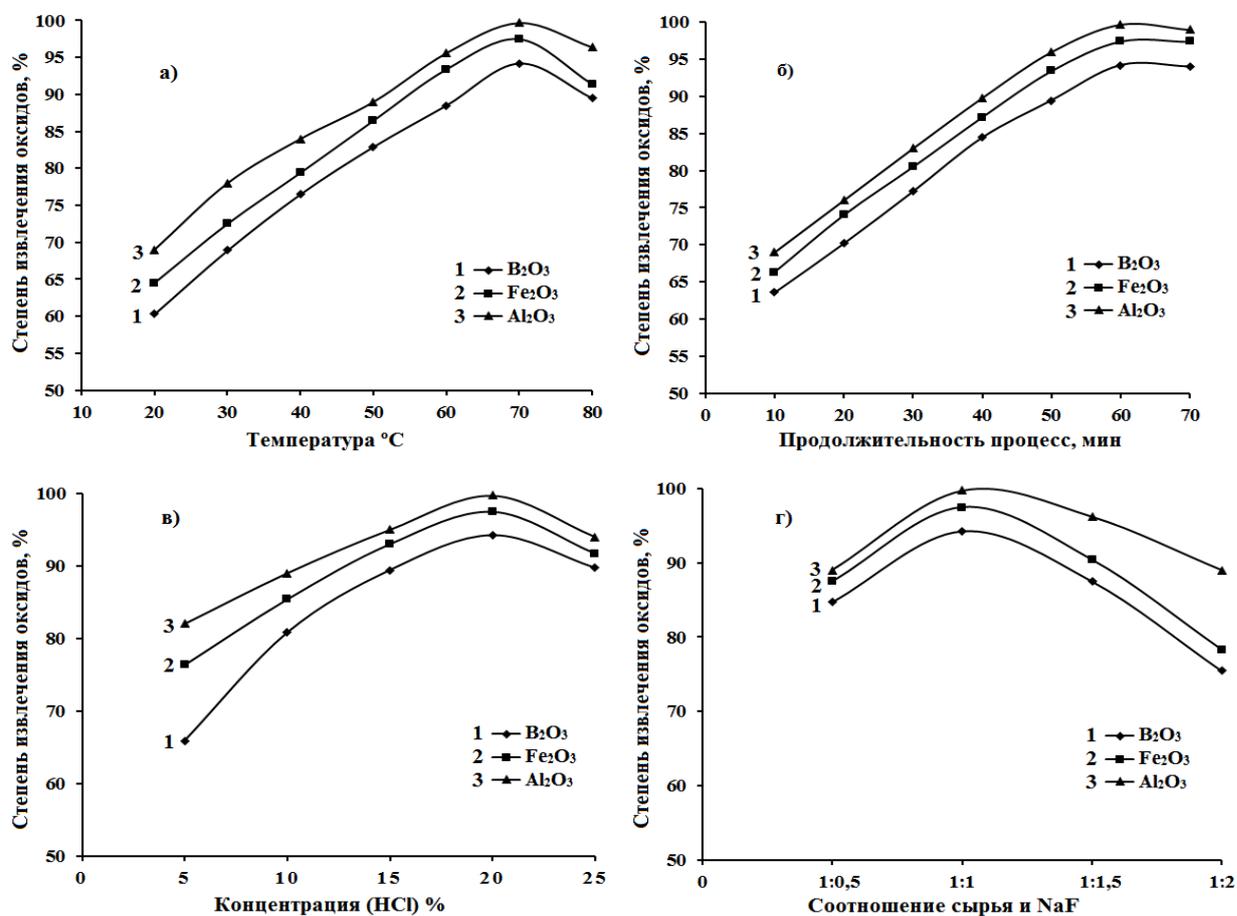


Рисунок 12. Изменение выделения оксидов при солянокислотном разложении спёка боросиликатной руды с фторидом натрия от: а) температуры; б) времени процесса; в) концентрации HCl; г) массового соотношения сырья и фторида натрия (1 – B_2O_3 ; 2 – Fe_2O_3 ; 3 – Al_2O_3).

Зависимость извлечения компонентов из полученного спёка от продолжительности процесса солянокислотного разложения изучали в интервале времени от 20 до 70 минут. Как видно из рисунка 12б, с увеличением продолжительности процесса переработки от 20 до 60 мин при оптимальной температуре ($75^{\circ}C$) извлечения оксидов постепенно возрастают и достигают максимальных значений: B_2O_3 – 94,6%; Fe_2O_3 – 97,2%.

В следующей серии опытов была изучена зависимость извлечения оксидов от концентрации HCl. Концентрацию HCl изменяли от 5 до 25%, результаты исследований приведены на рисунке 12в. Установлено, что оптимальной концентрацией кислоты, вводимой в реакцию массу, является 20%.

На разложение борной руды при спекании с NaF оказывает сильное влияние массовое соотношение NaF к сырью (рисунок 12г), из рисунка 12г видно, что при температуре $800^{\circ}C$ и массовом соотношении сырья к NaF, равном 1:1, степень извлечения компонентов достигает выше 94%.

2.9. 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 обработки фторидом натрия, измельчали и подвергали солянокислотной обработке с концентрацией соляной кислоты 20%. Полученные кривые линии, характеризующие данный процесс, приводятся на рисунке 13.

На основе полученных результатов построили кинетические кривые, которые показаны на рисунке 13а. С увеличением температуры и продолжительности процесса разложения степень извлечения оксида бора из состава исходной боросиликатной руды значительно возрастает. Максимальное извлечение B_2O_3 наблюдается при продолжительности спекания 60 мин. Кинетические кривые хорошо описываются уравнением первого порядка.

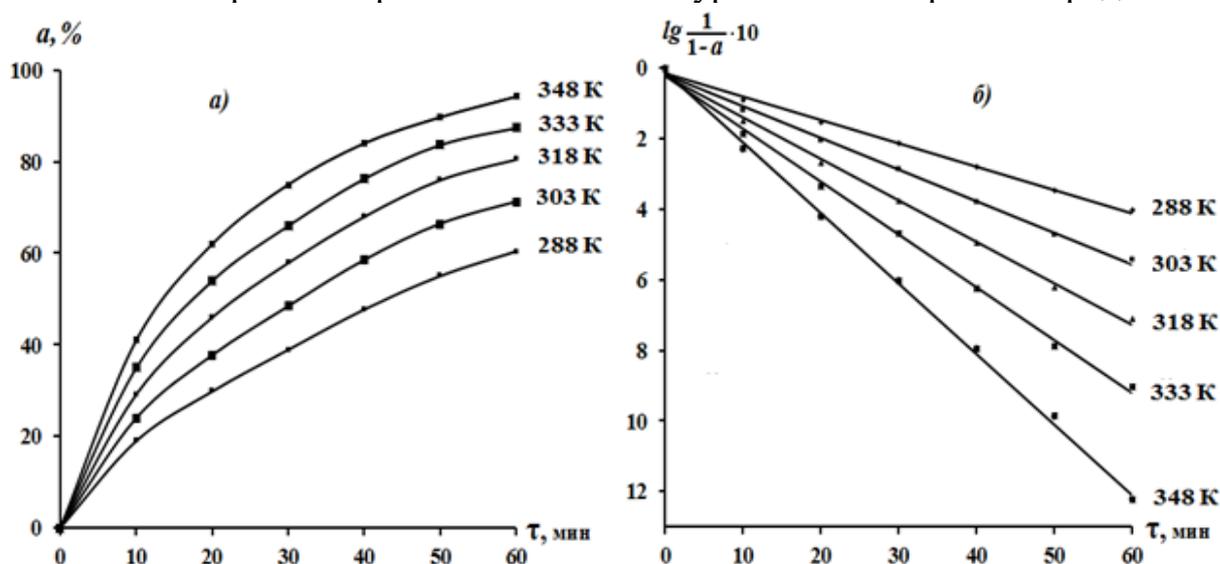


Рисунок 13. Изменение степеней выделения оксида бора от времени (а) и $\lg 1/1-a$ от времени (б) при солянокислотном разложении спёка боросиликатной руды (исходной).

Для нахождения энергии активации и более точного определения области протекания процесса разложения, построили график зависимости логарифма средних значений констант скоростей реакции от обратной абсолютной температуры, он даёт прямую линию. По тангенсу угла наклона рассчитывали значение энергии активации, равную 14,2 кДж/моль (рисунок 14).

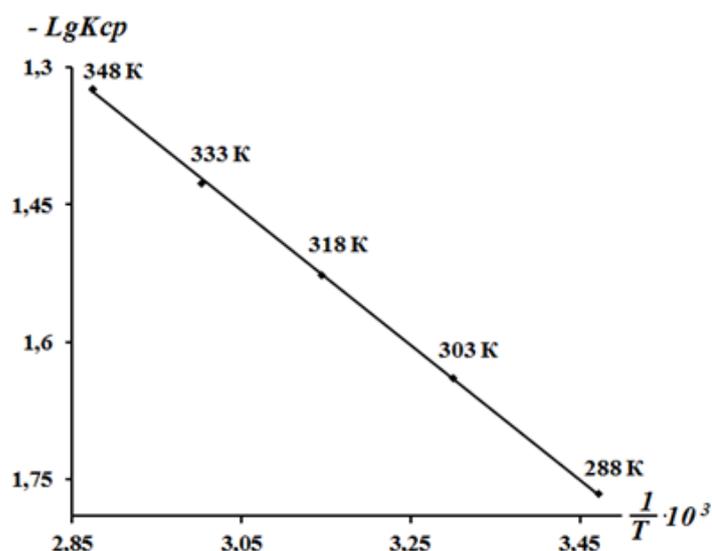


Рисунок 14. Изменение значений LgK от обратной абсолютной температуры при солянокислотном разложении спека боросиликатной руды с фторидом натрия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе приведены результаты цикла исследований по переработке боросиликатных руд Таджикистана «царской водкой» и смесью соляной и азотной кислот. Разложение боросиликатных руд изучалось в широком диапазоне изменения таких параметров, как температура разложения, концентрация кислот, время разложения, а также тонкость помола руды и массовое соотношение руды и реагентов.

Проведение серий опытов по спекательному разложению боратных руд с фторидом натрия, а также термически обработанных руд дали возможность определить наиболее рациональные условия проведения процессов, протекающих при спекании, правильно подобрать реагенты или кислоты, способствующие максимальному выходу полезных конечных соединений при спекании или разложении.

Для всех изученных процессов разложения/спекания руд определены кинетические параметры, необходимые для вычисления энергии активации указанных процессов, по наклонам прямых линий Аррениуса графически найдены значения энергий активации указанных процессов и показано, что они согласуются с экспериментально вычисленными значениями энергий активации. Также определены области протекания разложения/спекания, показано, под каким контролем проходят процессы – под диффузным, кинетическим или смешанным контролем.

Полученные данные по разложению боросиликатных руд минеральными кислотами («царской водкой», смесью $HCl+HNO_3$) и NaF обобщены в таблице 7, из которой можно заключить, что наиболее подходящим реагентом является смесь кислот ($HCl+HNO_3$), потому что в случае её применения для разложения боратных руд извлечение оксида бора составляет более 98% (при оптимальных параметрах: $t=60^\circ C$ в течение 105 мин).

Таблица 7. Разложение боросиликатных руд различными активными 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°C, τ=90 мин	94.71	52.35	80.63	-	-	-
Смесь (HCl+HNO₃) , оптимальные параметры разложения: t=80°C _{исх} и 60°C _{обож} τ=105 мин, C _{HCl} =20% и C _{HNO₃} =25%	42.5	47.2	39.7	98.39	95.11	85.32
NaF , оптимальные параметры разложения: t=75°C, τ=60 мин, C _{HCl} =20%	94.2	97.45	99.3	-	-	-

Таким образом, после изучения разложения боросиликатных руд можно констатировать, что для переработки с высоким извлечением полезных компонентов более перспективной является предварительно термообработанная руда, с максимальным выходом ценных соединений.

Для сравнения процессов спекания боросиликатного сырья с различными реагентами построили гистограмму (рисунок 15).

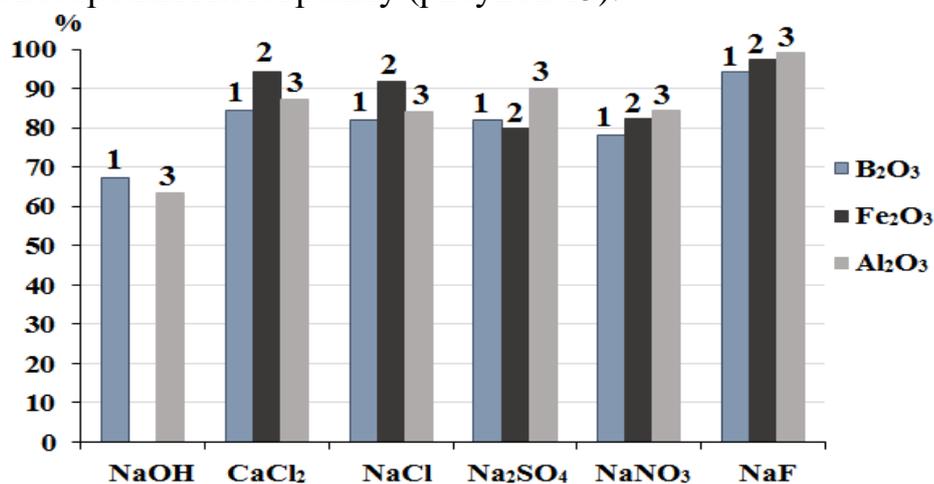


Рисунок 15. Сравнительный анализ выделения полезных компонентов из боросиликатных руд при спекании с различными реагентами.

Согласно рисунку 15, можно 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 V_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 спека 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 спека $70-80^{\circ}\text{C}$, с извлечением при указанных параметрах 94.2% V_2O_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°C, солянокислотная обработка полученного спека при $t=70^\circ\text{C}$, фильтрация полученной пульпы, кристаллизация полученных продуктов, их разделение и сушка.

Основные результаты диссертации отражены в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации:

1. Курбонов, А.С. Термодинамические характеристики протекающих реакций при разложении боросиликатных руд ортофосфорной кислотой / А.С. Курбонов, Дж.Х.Джураев, **А.П. Тагаев**, М.М. Тагоев, У.М. Мирсаидов // Известия НАН Таджикистана. - 2021. – № 2 (183). – С. 90-95.

2. Курбонов, А.С. Сравнительная оценка термодинамических характеристик разложения боросиликатных руд минеральными кислотами и уксусной кислотой / А.С. Курбонов, М.М. Тагоев, Р. Акрамзода, **А.П. Тагаев**, У.М. Мирсаидов // Доклады НАН Таджикистана. - 2021. – Т. 64. - № 5-6. – С. 314-317.

3. Курбонов, А.С. Сравнительная оценка и особенности процесса спекания бор- и алюмосиликатных руд с хлоридами натрия и кальция / А.С. Курбонов, М.М. Тагоев, Ш.Д. Отаев, **А.П. Тагаев**, А.М. Каюмов, У.М. Мирсаидов // Известия НАН Таджикистана. - 2021. - № 4 (185). – С. 39-44.

4. Давлатов, Д.О. Термодинамический анализ реакций, протекающих при совместном спекании бор- и алюмосиликатных руд Таджикистана с сульфатом натрия / Д.О. Давлатов, Р.Дж. Акрамзода, М.М. Тагоев, Ш.Б. Назаров, **А.П. Тагаев** // Доклады НАН Таджикистана. - 2022. – Т. 65. - № 7-8. – С. 518-521.

5. **Тагаев, А.П.** Разложение боросиликатного сырья месторождения Ак-Архар Таджикистана «царской водкой» / А.П. Тагаев // Известия НАН Таджикистана. - 2022. - № 3 (188). – С. 108-112.

6. Курбонов, А.С. Кинетика разложения боросиликатных руд Таджикистана минеральными кислотами / А.С. Курбонов, **А.П. Тагаев**, Р.Дж. Акрамзода, А.С. Давлатов, М.М. Тагоев // Доклады НАН Таджикистана. - 2022. – Т. 66. - № 9-10. – С. 647-652.

Изобретения по теме диссертации:

7. Малый патент Республики Таджикистан №ТJ 1359. Способ получения энергоёмких веществ из боросиликатных руд / И. Мирсаидзода, О.А. Азизов, Д.Т. Исозода, Ф.А. Назаров, А. Бадалов, **А.П. Тагаев**. - 17.05.2023.

Статьи, опубликованные в материалах международных и республиканских конференций, симпозиумах, форумах и семинарах:

8. **Тагаев, А.П.** Термодинамические характеристики процесса разложения боросиликатных руд «царской водкой» / А.П. Тагаев, А.С. Курбонов, М.М. Тагоев, А. Давлатов, Ё. Кудратуллоев // Республ. научно-практ. конф. «Материалы VI Нумановских чтений». – Душанбе, 2022. – С. 17-19.

9. **Тагаев, А.П.** Разложение исходной боросиликатной руды смесью азотной соляной и кислот / А.П. Тагаев, Ё. Кудратуллоев, А.С. Курбонов, С.М. Досаев, Р.С. Ёрматов // Там же. – С. 19-22.

10. **Тагаев, А.П.** Разложение обожжённой исходной боросиликатной руды смесью азотной соляной и кислот / А.П. Тагаев, А.С. Курбонов, М.М. Тагоев, С.М. Досаев, Р.С. Ёрматов // Там же. – С. 22-24.

11. Азизов, О.А. Поиск и оценка возможности получения энергоёмких веществ из боросиликатных руд / О.А. Азизов, Д.Т. Исозода, Ф.А. Назаров, А.С. Курбонов, **А.П. Тагаев** // Там же. – С. 30-32.

12. Мирсаидов, У.М. Синтез боросиликатного стекла для радиационной защиты / У.М. Мирсаидов, А.С. Курбонов, **А.П. Тагаев** // II Междунар. конф. «Редкие металлы и материалы, их основные технологические свойства и применение (Редмет-22)». – М., 2022. – С. 274-275.

13. Давлатов А.С. Получение борной кислоты медицинского назначения из местных сырьевых материалов Таджикистана / А.С. Давлатов, **А.П. Тагаев**, Х.Э. Пулатов // Республ. научно-практ. конф. «Актуальные вопросы современной медицины: проблемы и их решение». - Дангара, Таджикистан, 2022. – С. 396.

14. **Тагаев, А.П.** Получение борной кислоты и боросиликатных руд Таджикистана для фармацевтической промышленности / А.П. Тагаев, А.С. Курбонов, М.М. Тагоев // Там же. - С. 457-458.

15. Исозода, Д.Т. Синтез борогидрида натрия из борного стекла / Д.Т. Исозода, Ф.А. Назаров, О.А. Азизов, Дж. Солиев, **А.П. Тагаев** // Республ. научно-практ. конф. «Современное состояние и перспективы физико-химического анализа», посвящ. провозглашению четвертой стратегической цели – индустриализации страны, 2022-2026 годов «Годами развития промышленности», 65-летию основания кафедры «Общая и неорганическая химия» и памяти заслуженного деятеля науки и техники Таджикистана, д.х.н., проф. Л. Солиева. - Душанбе, 2023. – С. 97-100.

16. **Тагаев, А.П.** Спекательно-кислотный способ переработки боросиликатного сырья Таджикистана / **А.П. Тагаев**, М.К. Кувватова, Ш.У. Олимова, Д.О. Давлатов, А.С. Курбонов // Там же. – С. 120-124.

17. Курбонов, А.С. Получение борной кислоты экстракцией этанолом / А.С. Курбонов, А.С. Давлатов, **А.П. Тагаев**, Ф. Назаров, У.М. Мирсаидов // Там же. – С. 163-166.

18. Азизов, О.А. Получение энергоёмких веществ из боросиликатных руд / О.А. Азизов, Д.Т. Исозода, Ф.А. Назаров, А.С. Курбонов, **А.П. Тагаев**, И. Мирсаидзода // Междунар. научно-практ. конф. «XIII Ломоносовские чтения», посвящ. 115-летию академика Бободжона Гафурова. – Ч. III. Естественные науки. – Душанбе, 2023. - С. 132-134.