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

На правах рукописи

Ato MoseaM

МАМАТОВ Эргаш Джумаевич

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ БОРО- И АЛЮМОСИЛИКАТНОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ТАДЖИКИСТАНА

1.4.4 – Физическая химия

Диссертация на соискние ученой степени доктора химических наук

Научный консультант:

докор химических наук,

профессор,

академик НАН Таджикистана

Мирсаидов Ульмас

Душанбе – 2024

### оглавление

		Стр.
Список	сокращений и условных обозначений	5
введе	НИЕ	8
ГЛАВА	1. СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОС-	
HOBH	ОГО НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ БОРО – И	
АЛЮМ	ОСИЛИКАТНЫХ РУД (Литературный обзор)	
1.1.	Общие сведения о боро- и алюмосиликатных рудах	21
1.2.	Физико-химические свойства боро- и алюмосикатных руд и	
	их соединений	23
1.3.	Методы переработки боро- и алюмосодержащих	
	руд	46
1.4.	Переработка боро- и алюминийсодержащего сырья кислотны-	
	ми способами	53
1.5.	Щелочные и термические способы переработки боро- и	
	алюмосиликатных руд	69
1.6.	Хлорные способы переработки боро- и алюминийсодержащих	
	руд	74
1.7.	Экстрагирование и применение соединений бо-	
	pa	87
1.8.	Определение основных направлений иссследова-	
	ний	90
ГЛАВА	<b>2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ</b>	
ИССЛЕ	ЕДОВАНИЙ	
2.1.	Характеристика исходного сырья	95
2.2.	Отбор проб и подготовка исходного сырья	96
2.3.	Определение химического и элементного состава боро- и	
	алюмосиликатных руд	97
2.4.	Определение фазового состава боро- и алюмосиликатного	
	сырья	98
2.5.	Термохимические исследования боро- и алюмосиликатного	
	сырья	101
2.6.	ИК-спетроскопия боро- и алюмосиликатного сырья	102
2.7.	Методика хлорирования боро- и алюмосиликатных руд	104
2.8.	Методика низкотемпературного хлорирования боро- и алюмо-	
	силикатных руд	105
2.9.	Определение содержания бора в боросиликатных рудах	108
2.10.	Методика анализа алюмосиликатных руд	110
2.11.	Термодинамические характеристики процессов кислотного,	
	хлорного и щелочного разложения боро- и алюмосиликатной	
	руды	111
2.12.	Математическая обработка результатов процесса разложения	
	боро и алюмосиликатных руд	114

### ГЛАВА 3. ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ БОРОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ КИСЛОТНЫМИ СПОСОБАМИ

3.1.	Физико-химические свойства боро- и алюмосиликатных руд месторождений Таджикистана	115
3.2.	Разложение боросиликатной руды месторождения Ак-Архар	132
3.2.1.	Разложение обожжённой боросиликатной руды соляной кисло-	132
3.2.2.	Кинетика разложения обожжённой борной руды Ак-Архара со- пяной киспотой	130
3.2.3.	Разложение концентрата боросиликатной руды соляной кисло-	152
3.2.4.	Разложение предварительно обожжённого концентрата боро- силикатной руды соляной кислотой.	152
3.2.5.	Кинетика солянокислотного разложения обожжённого концен-	159
3.3.	Разложение боросиликатной руды серной кислотой	163
3.3.1.	Разложение обожжённой боросиликатной руды серной кисло-	168
3.3.2.	Кинетика сернокислотного разложения обожжённой боросили- катной руды	171
3.3.3.	Разложение концентрата боросиликатной руды серной кисло-	176
3.3.4.	Разложение предварительно обожжённого концентрата бороси- ликатной руды серной кислотой	178
3.3.5.	Кинетика сернокислотного разложения обожжённого концен- трата боросиликатной руды	184
3.3.6.	Получение борной кислоты из боросиликатной руды месторож- дения Ак-Архар и ее концентрата кислотными способа-	190
3.4.	Термодинамические функции и расчёт кинетических парамет- ров азотнокислотного разложения боросиликатной руды и её	170
3.5.	концентрата Математическое моделирование процесса извлечения оксида бора из боросиликатной руды месторождения Ак-Архар кис-	196
ГЛАВА	лотными способами 4. ХЛОРИРОВАНИЕ БОРО- И АЛЮМОСИЛИКАТНОГО	209
СЫРЬЯ	ТАДЖИКИСТАНА	<b>~</b> ~ -
4.1. 4.2.	Низкотемпературное хлорирование боросиликатных руд Хлорирование боросиликатной руды месторождения Ак-	225
4.2.1.	Архар Хлорирование предварительно обожженной боросиликатной	228
4.2.2.	руды в присутствии восстановителя	231
	ликатной руды месторождения Ак-Архар	235

4.2.3.	Хлорирование концентрата боросиликатной руды и его кинети- ка	243
4.2.4.	Получение хлорида бора путём переработки боросиликатной	
	руды и ее концентрата хлорированием	253
4.3.	Хлорное разложение каолинов, сиаллитов и аргиллитов Зидды	
	и Чашма-Санг	256
4.3.1.	Хлорирование каолиновых глин месторождения Зидды	256
4.3.2.	Хлорирование сиаллитов месторождения Зидды	261
4.3.3.	Избирательное хлорирование сиаллита Зидды	264
4.3.4.	Кинетика хлорирования сиаллита Зидды	267
4.3.5.	Получения обогащённого каолина, глинозема, солей железа и	
	алюминия из сиаллитов хлорным способом	282
4.3.6.	Изучение коагулирующей способности продуктов хлорирова-	
	ния сиаллитов Зид-	290
	ды	
4.4.	Физико-химические свойства аргиллитов Таджикистана	293
4.4.1.	Хлорирование аргиллитов месторождения Зидды	296
4.4.2.	Хлорирование аргиллитов месторождения Чашма-Санг	299
4.4.3.	Кинетика хлорирования аргиллитов Зидды и Чашма-Санг	301
ГЛАВА	А 5. ПЕРЕРАБОТКА БОРОСИЛИКАТНОЙ РУДЫ	
ТАДЖ	ИКИСТАНА ЩЕЛОЧНЫМ СПОСОБОМ	
5.1.	Выщелачивание боросиликатной руды едким натрием	313
5.2.	Щелочное разложение обожжённой боросиликатной руды	317
5.3.	Кинетика выщелачивания исходной обожжённой боросиликат-	
	ной руды гидроксидом натрия	319
5.4.	Выщелачивание концентрата боросиликатной руды	324
5.5.	Выщелачивание обожжённого концентрата боросиликатной ру-	
	ды	327
5.6.	Кинетика выщелачивания обожжённого концентрата боросили-	
	катной руды	329
5.7.	Получение тетрабората натрия комплексной переработкой бо-	
	росиликатной руды щелочным способом	334
ЗАКЛН	ОЧЕНИЕ К ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЕ	338
OCHO	ВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	354
СПИС	ОК ЛИТЕРАТУРЫ	356
ПРИЛ	ОЖЕНИЯ	405

### СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

НПК – научно-практическая конференция;

БГУ – Бохтарский государственный университет имени Н. Хусрава;

ГУП ТАЛКО – Государственное унитарное предприятие «Таджикская алюминиевая компания»;

ООО – Общество с ограниченной ответственностью;

СНГ – Содружество независимых государств;

ГУ НИИМ – Государственное учреждение Научно-исследовательский институт металлургии;

НИИУФ – Научно-исследовательский институт удобрений и инсектофунгицидов;

УНИХИМ – Уральский научно-исследовательский институт химии;

ТЭЦ – Тепловая электростанция (Теплоэлектроцентраль);

ЩЗМ – щёлочноземельные металлы;

AB – синтетическая сильноосновная анионообменная смола (на основе полиаминов, эпихлоргидрина и пиридина);

АН – синтетическая слабоосновная анионообменная смола (на основе стирола, дивинилбензола и фенола);

ЭДЭ – синтетическая слабоосновная анионообменная смола (на основе полиаминов и эпихлоргидрина);

ПАА – Полиакриламид;

ВАЗ – Волховский алюминиевый завод;

ИХ СОАН СССР – Институт химии Сибирского отделения Академии наук СССР;

АН ТаджССР – Академия наук Таджикской ССР;

ИОНХ АН УССР – Институт общей и неорганической химии Академии наук Украинской ССР;

СССР – Союз Советских Социалистических Республик;

ГКЗ СССР – Государственный комитет по запасам СССР;

ГБАО – Горно-Бадахшанская автономная область;

РФА – рентгенофазовый анализ;

ДТА – дифференциально-термический анализ;

ИКС – инфракрасная спектроскопия;

ПФМ – пламенная фотометрия;

ЛАТР – лабораторный автотрансформатор;

КСП – Координатный самопишущий потенциометр;

ПДК – Предельно допустимая концентрация;

ОНТИ – Отдел научно-технической информации;

БСЭ – Большая Советская Энциклопедия;

НТИ СНХ АрмССР – Научно-техническое информационное совещание неорганической химии Армянской ССР;

ГХИ – Государственное химическое издательство;

ЖНХ – Журнал неорганической химии;

МГУ – Московский государственный университет;

ВНИИГ – Всесоюзный научно-исследовательский институт галургии;

НИИТЭХИМ – Научно-исследовательский институт техникоэкономических исследований в химической промышленности;

АН Б – Анионит Б (слабоосновной синтетический органический ионит);

ЖПХ – Журнал прикладной химии;

GENIM – General Engeneering Institute of Metallurgy;

СИФ Таджик НИИНТИ – Следовательский информационный фонд Таджикского научно-исследовательского института научно-технической информации;

ВИНИТИ – Всесоюзный институт научно-исследовательский технической информации;

ВАМИ – Всесоюзный алюмо-магниевый институт;

РЖМет – Реферативный журнал металлургии;

МКИ – Международная классификация изобретений;

ЛГУ – Латвийский государственный университет им. П. Стучки;

ЛатНИИНТИ – Латвийский научно-исследовательской институт научнотехнической информации; ИМГРЭ – Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов;

ГИПХ – Государственный институт прикладной химии;

П.п.п. – Потери при прокаливании исходных продуктов.

ppm - parts per million – миллионная доля.

#### введение

работы. Актуальность Приоритетным направлением проводимых исследовательских работ явилось их включение в ряд государственных программ: это "Программа внедрения научно-технических достижений в промышленное производство Республики Таджикистан на 2010-2015 годы" и "Стратегия Республики Таджикистан в области науки и техники на 2005-2015 годы". Постановка и решение данных проблем направлены на экономическое развитие страны, расширение материально-сырьевой базы страны, комплексную пепеработку минерального сырья и разработку эффективной технологии утилизации промышленных отходов.

Как известно, бораты или борные соединения широко и разнообразно применяются во многих сферах промышленности и сельскохозяйственном секторе производства. Среди разнообразия применения боратов важнейшими являются следующие: производство различных стекловидных материалов (эмали, глазури и др.), стёкол и стекловолокон, отбеливающие и моющие средства, кроме того, бораты нашли широкое применение в придании огнестойких свойств строительным материалах, различным тканям, бумаге, в целом любым материалам на целлюлозной основе. Бура (тетраборат натрия) и борат аммония являются составными частями различных огнезащитных составов, используемых при производствах изделий из древесины, древесностружечных плит, пенопласта, для пропитки текстиля и дерева и других горючих материалов. Применение буры в огнетушащих материалах при тушении пожаров и как флюс высокотемпературной пайки драгоценных и цветных металлов также широко используется в различных производствах.

Проведённые исследования по комплексной переработке боросиликатных руд восточного Памира дают возможность описать перспективы, целесообразность развития производства отдельных борных продуктов и увеличивают экспортный потенциал Таджикистана. Поскольку такие виды переработки требуют создания новых и восстановления недействующих предприятий минеральных кислот, для решения этих проблем в комплексе.

Высокие темпы развития народного хозяйства Таджикистана неразрывно связаны с ростом потребности в материальных ресурсах, в том числе и глинозёмсодержащего сырья, для производства алюминия. Последний широко применяется в авиационной, космической, машиностроительной и других отраслях промышленности.

Основным сырьём, на котором базируется мировая алюминиевая промышленность, являются высококачественные бокситы, из них глинозём получают наиболее экономичным и простым способом Байера. Промышленные запасы качественных бокситов ограничены, поэтому дальнейший рост алюминиевой промышленности следует ориентировать на широкое привлечение в сферу алюминиевого производства наиболее распространённого в природе алюминиевого сырья – низкокачественных бокситов, нефелинов, алунитов, каолинов, зол и др., запасы которых огромны.

Производство глинозёма и солей алюминия из низкокачественных алюминиевых руд с большим содержанием кремнезёма способом Байера осуществить невозможно, так как для них требуются принципиально новые эффективные технологические способы переработки. Вопросами разработки рациональной технологии переработки низкокачественного алюминиевого сырья занимаются многие исследователи из стран ближнего и дальнего зарубежья. Одним из важных этапов технологического процесса переработки является максимальное извлечение полезных его составляющих в раствор и отделение остатков разложившегося сырья.

Проведённые исследования физико-химических основ комплексной технологии кислотных, хлорных, щелочных и термических способов позволили преодолеть многие из этих трудностей. Выполненные исследования по хлорному и кислотному разложению боро— и алюмосиликатных руд с газообразным хлором, серной, соляной и азотной кислотами позволили найти оптимальные условия разложения сырья с получением высоких показателей извлечения полезных компонентов.

На предприятиях ПО "ТАлКо Кемикал" производится большое количество серной кислоты и на предприятии "Таджикхимпром" производится соляная кис-

лота и газообразный хлор. Использование этих кислот и хлор-газа для технологии получения соединений бора, алюминия, железа и др. из боро- и алюмосиликатных руд позволяет получить не только значительный экономический эффект, но и решить экологические задачи.

Комплексное использование, разработка и применение высокоэффективных методов переработки (хлорные, щелочные, кислотные методы) боро– и алюмосиликатных руд Таджикистана позволяет значительно расширить сырьевую базу, устранить существующий дефицит востребованных в Таджикистане ценных продуктов - глинозёма, буры, борной кислоты, удобрений на основе бора, коагулянтов для очистки различных типов вод.

Данное исследование было осуществлено В рамках наууноисследовательских работ (НИР) в Институте химии им. В. И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана "Экологическая проблема комплексной переработки минерального сырья, промышленных отходов и разработка материалов для очистки промышленных газов" (Регистрационный номер №00877) 2000-2005 ΓГ.; "Научные основы безотходной технологии переработки минерального сырья и промышленных отходов" (ГР № 0106ТД415) 2006-2010 гг.; "Физико-химические и технологические основы переработки минерального сырья и промышленных отходов" (ГР № 0102ТД927) 2011-2015 гг. и "Изучение селективных способов разложения высококремнистых боро- и алюминийсодержащих руд Таджикистана" (ГР № 0116ЕО00547) 2016-2020 гг.

Учитывая острую нехватку глинозёма для ГУП "ТАЛКО", в настоящей работе приводятся результаты исследования по выделению глинозёма из местных высокожелезистых сиаллитов. Фарфоровый завод Таджикистана – ООО "Вежа" также работает полностью на привозном сырье. Дальность и трудность перевозки сырья для фарфоровых и керамических изделий требует изыскания местных видов сырья (каолиновой, огнеупорной и бентонитовой глины, полевошпатовых материалов и др.), изучения их физико-химических свойств и разработки эффективной технологии получения кондиционных сырьевых материалов для производства керамических изделий.

Степень разработанности темы. Значительным вкладом в данную тематику – исследование боро– и алюмосиликатных руд являются фундаментальные научные труды таких известных учёных, как А. Ф. Горбов, Г. Б. Бокий, В. Б. Кравченко, Г. К. Годе, М. Г. Валяшко, С. Ю. Геллер, И. И. Звиедра, М. А. Симонов, Ч. Л. Крайст, Гей-Люссак, Тенар, К. В. Ткачёв, Ю. С. Плышевский, А. М. Поляк, А. Б. Здановский, Н. С. Торочешников, Е. Е. Фроловский, Н. М. Некрасов, К. И. Байер, Ю. А. Лайнер, Л. П. Ни, Г. М. Бунич, Е. И. Хазанов, А. К. Запольский, Р. Молденке, И. П. Чеппель, С. А. Хакимов, А. А. Исматов, В. С. Пахолков, В. В. Рылов, О. Самуэльсон, С. И. Кузнецов, В. А. Деревякин, М. Н. Смирнов, В. Д. Пономарев, В. С. Сажин, М. Г. Манвелян, Г. А. Бехтле, И. А. Глухов, У. М. Мирсаидов, X. С. Сафиев и ряд других исследователей – химиков и технологов. Однако до сих пор не решены окончательно проблемы получения борной кислоты, буры, оксида алюминия, сульфата алюминия и др. соединений бора и алюминия.

В мире известны единичные работы по созданию комплексной и безотходной технологии переработки минерального сырья. Учитывая, что боро– и алюмосиликаты – это низкокачественное сырьё переменного состава, их целенаправленное применение для получения глинозёма, солей алюминия, борной кислоты и буры сдерживается отсутствием единого методологического подхода к выбору и получению конечных продуктов, применяемых в промышленности и др. отраслях народного хозяйства страны. Совокупность перечисленных проблем и определяет *актуальность* настоящей работы.

Цель и задачи исследования. Основной целью работы является исследование физико-химических основ комплексной переработки боро– и алюмосиликатных руд Таджикистана щёлочью (гидроксидом натрия), минеральными (соляной, серной и азотной) кислотами и хлорированием. Изучение термодинамических, кинетических характеристик разложений и нахождение оптимальных параметров обработки боро– и алюмосиликатных руд при их безотходных и комплексных технологиях переработки.

Для достижения поставленной цели были определены следующие основные *задачи*:

1. Исследование химического, минералогического и элементного состава боро– и алюминийсодержащих руд – боросиликатной руды Ак-Архара и её концентрата, каолиновых глин, сиаллитов, аргиллитов Зидды и Чашма-Санг.

2. Исследование основных закономерностей процессов кислотного разложения, хлорирования и щелочной обработки боро— и алюмосиликатного сырья Таджикистана и определение оптимальных условий процессов.

3. Изучение реакционной способности макро– и микрокомпонентов боро– и алюмосиликатного сырья и полученных продуктов при обработке растворами с разными рН и поведения боро– и алюмосиликатного сырья при предварительном обжиге с температурами 500-950°С.

4. Изучение химических и физических характеристик исходного сырья и продуктов, полученных кислотным и щелочным разложением, хлорированием с применением таких методов анализа, как рентгенофазовый, дифференциальнотермический, ИК-спектроскопический и другие.

5. Изучение термодинамики и кинетики выщелачивания основных породообразующих элементов боро— и алюмосиликатного сырья растворами серной, соляной кислот, газообразным хлором и едким натрием.

6. Математическое моделирование процесса извлечения оксида бора из боросиликатного минерального сырья.

7. Нахождение оптимальных условий технологических приёмов, направленных на обработку боро– и алюмосиликатного сырья и разработка соответствующих комплексных технологических схем кислотного, хлорного и щелочного разложения.

Научная новизна проведенных исследований заключается в разработке основных теоретических принципов и технологических аспектов с целью получения востребованных конечных продуктов, имеющих оптимальные физикохимические свойства и параметры из различных видов боро— и алюмосиликатного сырья Республики Таджикистана кислотным, хлорным и щелочным разложением в динамическом режиме, и выражается в следующем:

1. Различными методами химико-физического анализа (включая силикатный, элементный, химический, ИК-спектроскопический, дифференциальнотермический, рентгенофазовый) проведено выявление морфологических особенностей, элементного, химического и фазового составов для исходных боро– и алюмосиликатных руд, а также для продуктов их разложения кислотами (азотной, соляной, серной), газообразным хлором и едким натрием.

2. Установлено, что каолиновые глины, аргиллиты и сиаллиты широко развитые в Таджикистане, являются ценнейшим исходным сырьём для получения глинозёма, кварца, коагулянтов и керамической промышленности.

3. Показан эффект повышения степени извлечения в раствор макро- и микрокомпонентов боро– и алюмосиликатных руд с избирательным хлорированием оксидов.

4. Доказано, что без предварительного обжига боросиликатной руды и её концентрата извлечение оксида бора незначительное. Предварительный обжиг следует проводить при температуре 950-980°С.

5. Найдены оптимальные условия разложения боро- и алюмосиликатных руд и изучены продукты кислотного, хлорного и щелочного разложения рентгенофазовым, дифференциально-термическим и силикатным методами анализа.

6. На основании кинетических процессов для последовательных реакций под влиянием различных температур и изменением времени разложения, вычислены соответствующие величины констант протекающих химических реакций, протекающих при кислотном разложении руды (K<sub>1</sub>), её хлорировании (К<sub>2</sub>) и выщелачивании (К<sub>3</sub>). Правильность и корректность этого подхода была высокой согласованностью подтверждена достаточно полученных экспериментальных данных с результатами расчёта кинетических параметров последовательных реакций, полученных графическим теоретическим И методами.

7. Установлена корреляционная зависимость между логарифмом констант скорости разложения боро- и алюмосиликатного сырья (logk) и последовательными реакциями оксидов алюминия (logk<sub>1</sub>) и бора (logk<sub>2</sub>) из обратной величины

абсолютной температуры, что способствовало оценке кажущейся энергии активации ( $E(k_1)$ ,  $E(k_2)$  и  $E(k_3)$ ) соответствующих химических реакций указанных выше процессов.

8. Найдены оптимальные условия взаимодействия исходных, предварительно обожжённых боро— и алюминийсодержащих руд с серной, соляной и азотной кислотами, газообразным хлором, едким натрием и разработаны соответствующие принципиальные технологические схемы комплексной их переработки кислотным, хлорным и щелочным способами.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в разработке новых научно обоснованных ресурсо- и энергосберегающих технологий для переработки минерального боро– и алюминийсодержащего сырья, что позволит значительно снизить энергозатраты производства, сократить время процессов с одновременным получением хлорида алюминия и железа, оксида алюминия, сульфата алюминия, борной кислоты, буры и др. продуктов, с оптимальными параметрами химических и физико-химических характеристик и приемлемыми эксплуатационными показателями.

1. Осуществлена разработка и запатентованы:

– новый метод с целью извлечения солей алюминия и железа из высокожелезистых сиаллитов путём хлорирования, где оксиды железа и алюминия разлагаются избирательно. В первой стадии процесс проводится без восстановителя – угля (выход хлорида железа 96.74%), а во второй обезжелезненная руда перемешивается с определённым количеством угля, гранулируется и хлорируется (выход хлорида алюминия 96.74%), с получением хлоридов алюминия и железа особой чистоты (Малый патент Республики Таджикистан ТЈ 996);

– новый метод получения борной кислоты, стадиями которого являются сульфатизация боросиликатных руд Ак-Архара, измельчение спёка, последующее выщелачивание спёка сульфатированной боросиликатной руды, исключающее процесс обжига при высоких температурах, длительную обработку, данный метод принципиально увеличивает выход борной кислоты и существенно улучшает её качественные характеристики (Малый патент Республики Таджикистан ТЈ 1031);

– метод извлечения из жидких отходов алюминиевого производства декагидрата карбоната натрия – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O (стиральная сода) (Малый патент Республики Таджикистан TJ 1341).

2. Установлены закономерности разложения основных рудообразующих элементов (Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na и др.) и определены микрокомпоненты (Sc, Cr, Mn, Co, Zn, As, Se, Rb, Sr, Cd, Sb, Cs, Ba, Ce, Nb, W, V, Ni, Pb, P, Zr и др.), на основе которых предложены новые способы кислотной, хлорной и щелочной обработки боро– и алюмосиликатного сырья Таджикистана.

3. Определены физико-химические свойства боро- и алюмосиликатной руды с целью избирательного извлечения их составляющих и конечных продуктов кислотной, хлорной и щелочной обработки на основании рентгенофазового, дифференциально-термического и ИК-спектроскопического методов анализа.

4. Разработанные технологии по получению кварца и обезжелезненного каолина из боро– и алюмосиликатного сырья апробированы на предприятии ЗАО «Лазурит» г. Турсунзаде и рекомендованы к внедрению.

5. Разработаны и испытаны в лабораторных условиях несколько способов получения коагулянта из алюмосиликатных руд, а также получение буры и борной кислоты из боросиликатного сырья Ак-Архара и его концентрата.

Полученные в исследовании теоретические и практические результаты используются в учебных процессах на факультете химии и биологии Бохтарского государственного университета имени Носира Хусрава в г. Бохтар при подготовке бакалавров и магистров по направлениям 02 - 04.06.01 – Химия и биология и 1 -31.05.01.01 – Прикладная химия, а также в процессах осуществления НИР на кафедре общей и неорганической химии Таджикского национального университета (THУ).

Методология и методы исследования. В качестве объектов исследования были выбраны: боросиликатные руды месторождения Ак-Архар и их концентраты, алюмосиликатные руды – каолиновая глина, аргиллиты и сиаллиты Зидды и Чашма-Санг.

В процессе исследований применялись методы элементного, силикатного,

рентгенофазового, дифференциально-термического (термоскан), комплексонометрического анализа и другие методы - метод математического моделирования, корреляционный, системный.

Теоретическими и методологическими основами в данном исследовании явились научные труды современных таджикских и зарубежных учёных-химиков и технологов по вопросам переработки различных типов минеральных ресурсов и и отходов промышленных производств.

#### Основные положения, выносимые на защиту.

 Результаты изучения химико-минералогического и элементного состава боро

 и алюмосиликатных руд - каолиновых глин, сиаллитов, аргиллитов Зидды и Чашма-Санг, боросиликатного сырья Ак-Архара и его концентрата.

2. Результаты основных закономерностей процессов кислотного разложения, хлорирования и щелочной обработки боро— и алюмосиликатного сырья Таджикистана и определение оптимальных условий процессов.

3. Результаты реакционной способности макрокомпонентов и определения содержания микрокомпонентов в боро– и алюмосиликатном сырье и полученных продуктах при обработке растворами с разными pH.

4. Результаты физико-химических свойств сырья и продуктов кислотного, щелочного и хлорного разложения боро— и алюмосиликатных руд, подтверждённых рентгенофазовым, дифференциально-термическим, ИК-спектроскопическим и другими методами анализов.

5. Результаты изучения кинетических характеристик в процессах кислотного, хлорного и щелочного разложения боро– и алюмосиликатного сырья в динамическом режиме изменения температурных и временных диапазонов, вычисление кинетических параметров с целью выявления скоростей химических реакций и, соответственно, их энергий активации, выявление сущности и механизмов исследуемых процессов.

6. Результаты исследования термодинамических функций кислотного, хлорного разложения и выщелачивания, основных породообразующих элементов и микрокомпонентов боро– и алюмосиликатного сырья растворами серной, соля-

ной, азотной кислоты, щелочи и газообразным хлором.

7. Прогнозирование характеристик и параметров для процесса получения борной кислоты через математическое моделирование на основании разработанного программного комплекса "DANBURITE.exe".

8. Результаты исследования оптимальных условий технологических приёмов, направленных на комплексную переработку и составление принципиальной технологической схемы процессов кислотного разложения, выщелачивания и хлорирования боро— и алюмосиликатных руд Таджикистана.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 40 статей в ведущих рецензируемых научных журналах и периодических изданиях, включённых в перечень ВАК РФ, более 120 статей в материалах национальных, региональных и международных конференций, симпозиумов и семинаров, опубликованы 3 монографии и получены 3 патента.

Степень достоверности и апробации работы. Достоверность результатов подтверждается достаточной воспроизводимостью и повторямостью экспериментальных результатов, которые были получены на сертифицированном оборудовании с привлечением широко апробированных современных физико-химических исследовательских методов, методов математического моделирования и системного анализа.

Основные положения диссертационного исследования представлены и обсуждались на республиканских, международных научных конференциях и семинарах: Научно-практической конференции (НПК) профессорскона преподавательского состава и студентов (Душанбе, 1999); Научно-теоретической конференции "Роль молодых учёных в развитии науки" (Душанбе, 1999); Конференции молодых учёных (Душанбе, 2000); Научно-теоретической конференции "Химия в начале XXI века" (Душанбе, 2000); Международной конференции "Водные ресурсы Центральной Азии и их региональное использование" (Душанбе, 2001); НПК "Современное состояние водных ресурсов Таджикистана: проблемы и перспективы рационального использования" (Душанбе, 2003); Международной НПК "Авиценна и мировая цивилизация" (Курган-Тюбе, 2006); Республиканской

НПК "Инновация – эффективный фактор связи науки с производством" (Душанбе, 2007); Международной конференции "Наука и современное образование: проблемы и перспективы", посвящён. 60-летию Таджикского государственного национального университета (Душанбе, 2008); Республиканской НПК "Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии" (Душанбе, 2009); Нумановских чтениях (Душанбе, 2009, 2014-2018); IV Международной НПК "Перспективы развития науки и образования" (Душанбе, 2010); Республиканской НПК, посвящён. 100-летию академика АН РТ С. М. Юсуповой "Горные, геологические, экологические аспекты и развития горнорудной промышленности в XXI веке" (Душанбе, 2010); Республиканской НПК "Роль образования и науки в учении и воспитании молодого поколения" (Курган-Тюбе, 2010); VII Международной научной конференции "Устойчивое развитие горных территорий в условиях глобальных изменений" (Владикавказ, 2010); Республиканской конференции "Новые теоретические и прикладные исследования химии в высших учебных заведениях Республики Таджикистан", посвящён. 80-летию образования Таджикского государственного педагогического университета имени С. Айни (Душанбе, 2010); Семинаре "2011 год - Международный год химии" и "Радиационная безопасность Таджикистана" (Душанбе, 2011); Республиканской НПК "Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений", посвящён. 70летию д.х.н., проф. О. А. Азизкуловой (Душанбе, 2011); V Международной НПК " Перспективы и применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ" Часть I и II (Душанбе, 2011); VII Miedzynarodowej naukow i praktycznej konferencji "Perspektywi czneopracowania sa nauka i technikami-2011" (Przemysl, Poland, 2011); VII Международна научна практична конференция "Бъдещето въпроси от света на науката - 2011" (София, Болгария, 2011); Международной научной конференции "Инновационные технологии комплексной переработки природных богатств Туркменистана" с участием (Ашхабад, 2012); Международном семинаре "Урановое наследие Советского Союза в Центральной Азии: проблемы и решения" (Душанбе, 2012); Республиканской НПК, посвящён. Году развития энергетики (Кур-

ган-Тюбе, 2012); Республиканской НПК "Вклад биологии и химии в обеспечение продовольственной безопасности и развитие инновационных технологий в Таджикистане", посвящён. 80-летию Худжандского государственного университета имени академика Б. Гафурова (Худжанд, 2012); Международной НПК "Комплексный подход к использованию и переработке угля" (Душанбе, 2013); Республиканской конференции "Проблемы аналитического контроля объектов окружающей среды и технических материалов" (Душанбе, 2013); Республиканской НПК "Комплексная переработка местного сырья и промышленных отходов" (Душанбе, ГУ НИИМ ГУП " ТАЛКО", 2013); Международной НПК по химии и химическому образованию "Менделеевские чтения-2014" (Брест, Беларусь, 2014); Международной НПК "От кризиса к модернизации: мировой опыт и Российская практика фундаментальных и прикладных научных разработок" (Санкт-Петербург, 2014); Международной конференции, посвящён. Дню молодёжи "Молодёжь и современная наука" (Душанбе, 2014); Республиканской НПК "Роль молодёжи в решении важнейших проблем в процессе глобализации" (Душанбе, 2014); Международной НПК, посвящён. 1150-летию Абу Мухаммад ибн Закария Рази (Душанбе, 2015); Республиканской НПК "Роль молодёжи в развитии отечественной науки" (Душанбе, 2015); Международной НПК "Роль молодых учёных в развитии науки, инноваций и технологий" (Душанбе, 2016); XIV Международной конференции "Развитие науки в XXI веке" (Харьков, Украина, 2016); Республиканской НПК "Проблемы материаловедения в машиностроении Республики Таджикистан", посвящён. "Дню химика" (Душанбе, 2016); Республиканской НПК "Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана" (Душанбе, 2017); ХХХ Международной НПК "Тенденции развития науки и образования" (Самара, 2017); VI-th International Scientific Conference "Scientific archievments of the third millenium" (Chicago, USA, 2017); Международной НПК "Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан" (Душанбе, 2018), International Conference "Scientific research of the SCO countries: Synergy and integration" (Beijing, China, 2019); IV Международной научной конференции "Вопросы физической и координационной

химии" (Душанбе, 2019), VII Международной НПК "Наука и образование в современном мире: вызовы XXI века" (Нур-Султан, Казахстан, 2020), VII Международной НПК "Проблемы и перспективы химии товаров и народной медицины" (Андижан, Узбекистан, 2020); Международной НПК "Современные проблемы химии координационных соединений" (Бухара, Узбекистан, 2022); Республиканской НПК "Современное состояние и перспективы физико-химического анализа", посвящён. памяти Заслуженного деятеля науки и техники Таджикистана, доктора химических наук, профессора, Л. Солиева (Душанбе, 2023); Международной НПК "Индустриализация и цифровизация экономики: направления развития" (Душанбе, 2023).

**Личный вклад автора.** Автор самостоятельно выбирал методологию и выбор научного направления. Основные результаты диссертационно исследования были получены лично автором, либо под его руководством или при его непосредственном участии в планировании и проведении экспериментых исследований, интерпретации полученных результатов и формулировании основных выводов и заключений. Имена соавторов указаны в соответствующих публикациях автора.

Структура и объем работы. Диссертация представляет собой рукопись объёмом 422 страниц, состоит из введения и пяти глав, которые посвящены обзору литературы, экспериментальной части, результатам исследований и их обсуждению, также выводов и приложения, включающего патенты, акты внедрения результатов диссертационной работы в производство и в учебный процесс и акты лабораторных испытаний полученных продуктов из боро– и алюмосиликатных руд. Иллюстрирована 125 рисунками, 106 таблицами. Список цитируемой литературы включает 526 наименований.

# ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНОГО НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ БОРО- И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД (Литературный обзор)

#### 1.1. Общие сведения о боро- и алюмосиликатных рудах

На поверхности земной коры миграция и концентрация бора, как в чистом виде, так и в составе химических соединений происходит в основном в остаточных рассолах водных источников, морях и озёрах, при этом в водных средах с различными водородными показателями (pH) происходит формирование боратных месторождений. Во всех месторождениях бор представлен в различных формах, среди которых наиболее часто на данный момент встречающимися являются: иньоит  $Ca_2B_6O_{11}$ ·13H<sub>2</sub>O, гидроборацит MgCaB<sub>6</sub>O<sub>11</sub>·6H<sub>2</sub>O, бура Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O, калиборит KMg<sub>2</sub>B<sub>11</sub>O<sub>19</sub>·9H<sub>2</sub>O, улексит NaCaB<sub>3</sub>O<sub>9</sub>·8H<sub>2</sub>O и кернит Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·4H<sub>2</sub>O. Бораты в составе галогенных пород в основном представлены скоплениями белых или бесцветных кристаллов различных форм, имеющих моноклинную, триклинную или ромбическую сингонию. Твёрдость боратов находится в диапазоне 1-5, плотность в диапазоне 1.6-2.7 в зависимости от их вида и структуры. Одни из самых крупных и богатых месторождений боратных и боросиликатных руд находятся в США, ФРГ, России, Турции, Казахстане и Таджикистане [1-5].

Краткая характеристика борных минералов: буры, борной кислоты, улексита, кернита, гидроборацита, датолита и данбурита приведены в работах [6-10].

Наряду с крупными месторождениями бора, в Таджикистане имеются алюмосиликатные месторождения, с содержанием алюминия 17-35% - Турпи, Зидды, Чашма-Санг, Курговад и другие.

В последние десятилетия происходит расширение материально-сырьевых баз борных и алюминиевых производств, что вызвано новыми разведанными видами и типами боро— и алюминийсодержащего сырья, являющегося источником получения крупных количеств бора и глинозёма и тем самым обеспечивающего их устойчивое развитие. Разведаны и добываются такие виды и типы сырья, как боросиликатные руды – они представлены данбуритами, нефелиновыми сиенита-

ми, глинами, каолинами, сиаллитами, ставролит-мусковитовыми сланцами, низкокачественными бокситами, которые представлены в довольно больших количествах и месторождения их по Таджикистану повсеместно распространены.

Большое внимание исследователей, занимающихся проблемой минерального сырья, направлено на изыскание технологических основ для комплексной переработки низкокачественных боро– и алюминийсодержащих руд, которые представлены глинами, каолинами, алунитами, кернитами, сасолинами, датолитами, сюда же нужно отнести минеральные составляющие углей (шлак и зола) и других, из состава которых извлекают буру, глинозём, борную кислоту, соли алюминия, соду, поташ, сернокислый калий, редкие металлы, а также сиштоф – шлам, использующийся далее в цементной промышленности [1-7, 10-13, 95,96].

Оксид алюминия, как основной компонент в составе этих минеральных пород, находится в составе разнообразных минералов. Сейчас известно более 250 минералов, в составе которых представлен алюминий, причём большая часть этих минералов является алюмосиликатными минералами. Наибольшее распространение в природе получили такие алюмосиликатные породы, как полевые шпаты, в основном встречающиеся в виде минералов микроклина и альбита, имеющих следующий химический состав – Na[AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>], а также ортоклаза с формулой - K[AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>], эти представители алюмосиликатных пород находятся преимущественно в магматических и вулканических породах. Кроме того, такие алюмосиликаты, как лейциты, нефелины, кианиты имеют большое индустриальное значение.

Впоследствии разрушения алюмосиликатных минералов материнского (первичного) происхождения, в частности, разрушения полевых шпатов, происходит образование многочисленных дочерних пород (вторичных) – каолинов, алунитов, бокситов, в которых содержания алюминия и его оксидов достаточно высокое. Обзорная геохимическая характеристика алюминийсодержащих руд подробно изложена в [11-19].

### 1.2. Физико-химические свойства соединений бора и борсодержащего сырья

Элементарный бор можно получить с чистотой 99.5-99.9%, его получают с использованием метода восстановления галогенидов бора чистым водородом [20, 21], или термической диссоциацией галогенидов бора на накалённых нитях [22], либо крекингом различных бороводородов [23, 24]. Значительный интерес в настоящее время также представляют электрохимические методы и их известные вариации [25].

Получение гидрида бора. В течение 1920-1930 гг. было принято считать гидриды чисто экзотическими соединениями. Сейчас налажены промышленные производства, на которых получают широкий спектр бинарных гидридов и борогидридов различных металлов. Также осуществлён синтез отдельных комплексных соединений элементов с боро-водородными лигандами. Осуществляется получение из химических элементов некоторых комплексных гидридов (борогидридов и алюмогидридов) методом прямого синтеза [26-35].

Водоросодержашие лиганды бора получают по следующей реакции:

 $MgB_2 + HCl \rightarrow MgCl_2 + B_2H_6 (B_4H_{10}, B_5H_9, B_6H_{10}, B_5H_{11}, B_{10}H_{14}) [36-38, 361-365].$ 

В таблицах 1.1-1.3 приведены свойства, строение и химические связи в боранах. Строение боранов выглядит следующим образом (рисунок 1.1).

Существуют также нидобораны  $B_nH_{4+n}$  (нидо - "гнездышко") и арахнобораны  $B_nH_{6+n}$  (арахно - "паутинка"), строение которых приведено в таблице 1.2.

Согласно строения боранов не трудно определить в их структуре химические связи (таблица 1.3).

Состав	Название	Т <sub>пл.</sub> , °С	Т <sub>кип.</sub> , °С	$\Delta { m H_{f}}^{ m o}$ , кДж/моль
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Диборан	-165.6	-92.6	36
B <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Тетраборан	-120	18	-
B <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	Пентаборан-9	-46.8	60	54
B <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	Пентаборан-11	-122	65	-
B <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	Гексаборан-10	-62.3	-	71
$B_{6}H_{12}$	Гексаьоран-12	-82.3	80	-
<b>B</b> <sub>8</sub> <b>H</b> <sub>12</sub>	Октаборан-12	-20	-	-
B 8H18	Октаборан-18	-	-	-
$B_9H_{15}$	Эннеаборан-15	2.6	-	-
$B_{10}H_{14}$	Декаборан-14	99.5	213	32

Таблица 1.1 – Свойства боранов

H H H







B₂H₀













 $B_{10}H_{14}$ 

Рисунок 1.1-Строение некоторых боранов.



Таблица 1.2- Строение нидо- и арахноборанов

Состав	Число ат.	Число ва-	Число трех-	BHB	BBB	BBB
	орбиталей	лентных	центровых		(3)	(от)
		электронов	связей			
B <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	8+6=14	6+6=12	2	2	-	-
$B_4H_{10}$	16+10=26	12+10=22	4	4	-	-
B <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	20+9=29	15+9=24	5	4	1	-
B <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	20+1 1=31	15+1 1=26	5	3	2	-
B <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	24+10=34	18+10=28	6	4	2	-
B <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	24+12=36	18+12=30	6	4	2	-
B <sub>8</sub> H <sub>12</sub>	32+12=44	24+12=36	8	4	4	-
$B_{10}H_{14}$	40+14=54	30+14=44	10	4	4	2
$B_{10}H_{16}$	40+16=56	30+16=46	10	8	2	-

Таблица 1.3 – Химическая связь в боранах

Установлено, что составе боранов при нагревании происходит превращение низших боранов в высшие бораны (рисунок 1.2).



Рисунок 1.2 – Термическое взаимопревращение боранов.

Образование боранов можно представить следующими реакциями [39-43]:  $2NaBH_4 + I_2 \rightarrow B_2H_6 + 2NaI + H_2$  (в растворе диглима, выход 99%),  $2NaBH_4 + H_3PO_4 \rightarrow B_2H_6 + 2NaH_2PO_4 + 2H_2$  (при 70°С),  $3NaBH_4 + 4Et_2O \cdot BF_3 \rightarrow 2B_2H_6 + 2NaBF_4 + 4Et_2O$  (в растворе диглима),  $2BF_3 + 6NaBH_4 \rightarrow B_2H_6 + 6NaF$  (при 180°С).

Из боранов также можно получить оксиды и хлориды бора, различные галогениды боранов:

 $B_2H_6 + 3O_2 \rightarrow B_2O_3 + 3H_2O$ ,  $\Delta H_o = -2165 \text{ кДж/моль}$ ,

 $B_2H_6 + HCl \rightarrow B_2H_5Cl + H_2$  (в газовой фазе, при нагревании),

 $B_2H_6 + 3Cl_2 \rightarrow 2BCl_3 + 6HCl.$ 

Кислородные соединения бора. Одними из важных борных соединений являются его соединения с кислородом, именно эти соединения – основной источник природных борсодержащих соединений, и основные исходные соединения для производства широкого спектра борных соединений бора. В этой связи особого внимания заслуживают такие представители, как бораты, борная кислота, бура, борный ангидрид, хотя в литературе этим классам соединений посвящено большое число научных работ [36-38], однако работы в этом направлении представляют собой значительный интерес.

Исследования показали, что бор различной степени окисленности с кислородом образует многочисленные соединения, однако наиболее распространёнными из них являются производные борного ангидрида  $B_2O_3$  и соответствующих ему кислот. Установлено, что среди многих описанных в литературе субоксидов бора, в том числе таких, как  $B_7O$ ,  $B_4O_2$ ,  $B_2O$ ,  $B_4O_3$ ,  $B_2O_2$ , BO,  $B_4O_5$  существование некоторых из них до сих пор остаётся недоказанным ( $B_7O$ ,  $B_4O_2$ ), а другие (BO,  $B_2O_2$ ) синтезированы только в особенных условиях, в частности, при высокотемпературном нагревании оксида бора или борного ангидрида, а также в процессе гидролиза низших галогенидных борных соединений или представителей некоторых боридов. Соответственно, характеристики борной кислоты или соответствующих субоксидов бора исследованы недостаточно полно или же не изучены совсем.

Среди кислородных соединений бора известными являются *B*<sub>2</sub>*O*<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> и др. [36-38, 39-43] (рисунки 1.3-1.5).



**Рисунок 1.3** – Строение, свойства и получение  $B_2O_3$ .



Рисунок 1.4 - Строение соединения В(ОН)<sub>3</sub>.



**Рисунок 1.5** - Т-х диаграмма B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O.

Существуют также кристаллические модификации НВО<sub>2</sub> (таблица 1.4).

Модификация	Структурный мотив	Т <sub>пл</sub> , °С	Координационное число В	d, г/см <sup>2</sup>
Ромбическая	слои В <sub>2</sub> О <sub>3</sub> -(ОН) <sub>3</sub>	176	3	1,874
Моноклинная	цепи В <sub>3</sub> О <sub>4</sub> (ОН) <sub>2</sub>	201	3,4	2,045
Кубическая	каркас В <sub>3</sub> О <sub>4</sub> -	236	4	2,487

Таблица 1.4 – Кристаллические модификации НВО2

Распад соединиения  $B(OH)_3$  в растворах приводит к образованию боратов:  $B(OH)_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + [B(OH)]^-$ .

Характеристики и строение борат-ионов приведены в таблице 1.5 и на рисунке 1.6.

Соотношение О:В	Структурный тип	Число мостиковых О
3	ортобораты ВО <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	0
2,5	пиробораты B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>4-</sup>	1
2	метабораты, циклы	2
1,5	В2О3-цепи	3

Таблица 1.5 – Характеристики борат-ионов [39-43]

Простейшим путём получения борного ангидрида считается дегидратация борной кислоты. Происходящие при этом процессы подробно изложены ниже. Существует известные в науке две модификации борного ангидрида – кристаллическая и стеклообразная. Первая требует специальных условий приготовления. Вторая приобретается в процессе дегидратационного обжига  $H_3BO_3$  без особого труда. В лабораториях для получения особо чистого борного ангидрида применяют перекристаллизованную борную кислоту, и дегидратацию осуществляют в платиновых чашках. В заводских условиях для получения технического ангидрида бора применяют железные или стальные посуды. Термическую обработку борной кислоты проводят в течение длительного времени температуре 600°С.



Рисунок 1.6 – Строение борат-ионов.

Взаимодействие тетрагидроборатов РЗМ с этилендиамином изучено в [44]. Выявлено, что взаимодействие твёрдых тетрагидрофуранатов тетрагидроборатов редкоземельных металлов (РЗМ) и их этилендиаминовых растворов вызывает образование соединений следующего общего состава -  $Ln(BH_4)_3 \cdot 4En$  ( Ln – La, Gd, Lu; En – раствор этилендиамина).

В процессах десольватации и термического распада тетрагидрофуранатов тетрагидроборатов неодима и лантана в равновесных условиях изучено [45], что процесс десольватации протекает ступенчато и начинается при 300 К. С увеличением скорости нагрева образцов температурный режим исходного положения отдельных ступеней десольватации смещается в сферу более вповышенных температур.

Проводились изыскания синтеза солей щелочных металлов непосредственно из ацидокомплексов борной и миндальной борной, синтез проводился из растворов, которые были получены после разложения боросиликатных руд миндальной кислотой [46]. В этом случае авторы использовали боросиликатные руды следующих минералогических составов: двухводный гипс 56.48 мас%; гидроборацит – 7.40 мас%; ашарит – 4.83 мас%.

Известно в литературе также выделение оксидов бора из состава высокоминерализированных сточных вод при помощи селективных сорбентов [47], а технологический процесс обезвоживания борной кислоты, разработанный с целью увеличения её выхода изучен в [48].

В работе [49] показана зависимость образования в продуктивных растворах пузырьков поверхностно активных веществ и времени их прилипания к боратным силикатам. Определено, что данный процесс обусловлен гидратацией полярных и неполярных групп соединений с стабилизирующими и механическим свойствами слоёв адсорбции, а также результирующей способностью процессов снижать поверхностное натяжение на границе фаз "газ - жидкость".

Показано, что в трансформировании газовых поверхностей и их влиянии на примитивные процессы прилипания боросиликатов значительную роль играют реагенты [50]. С ростом температуры процесса в минералах аксинита происходит увеличение времени индукции при сокращении времени налипания пузырьков в процессе флотации. С ростом температуры неупорядоченное движение реагентов на поверхности пузырька усиливается, подобающим образом меняется и период индукции.

Исследовано воздействие борной кислоты и кремнефтористого натрия на электрокинетический потенциал датолита, данбурита и граната. Доказано, что с изменением концентрации борной кислоты почти не меняется электрокинетический потенциал датолита [51]. Одновременно с этим показано, что ион  $BO_3^{-3}$  не относится к группе потенциал-определяющих ионов, хотя в кристаллической решётке датолита бор играет существенное значение.

Измерения электрокинетических потенциалов боросиликатных минералов данбурита и граната и данбурита показали незначительное влияние на их поверхностный дзета-потенциал при варьировании концентраций кремнефторида натрия. Проведены исследования содержания кальция в жидкой фазе суспензии и показано, что в составе суспензии данбурита и датолита при введении в процесс

флотореагента - кремнефторида натрия содержание кальция изменяется незначительно, а в жидкой фазе минеральной суспензии граната при аналогичных условиях происходит значительное снижение кальция. Эти преобразования содержания кальция существенно не влияют на электрокинетические потенциалы минералов, поскольку связаны с изменением накопления ионов в диффузионной части двойного слоя.

Кристаллический борный ангидрид представлен ромбоэдрической структурой и после снятия его специфичной дифрактограммы показано, что его структура является гексагональной структурой с параметрами кристаллической решётки: a = 4.325 Å, c = 8.317 Å [52].

Галогениды бора. Синтез трёхфтористого бора осуществлён через совместное сплавление борной кислоты с плавиковым шпатом ещё в 1808 г. со стороны британского химика, одного из основателей электрохимии Гемфри Дэви. Практически в то же время такой же метод получения фторида бора *BF*<sub>3</sub> был разработан Гей-Люссаком и Тенаром. В данное время трёхфтористый бор считается одним из основных соединений бора и его широко использовали как катализатор в органических синтезах.

Известно в литературе много способов синтеза трёхфтористого бора [53-56], тем не менее, по оценке авторов работы [54], наиболее перспективным в аппаратурном оформлении и благоприятным считается приведённый ниже кислотный способ:

$$3CaF_2 + B_2O_3 + 6H_2SO_4 \rightarrow 2BF_3 + 3Ca(HSO_4)_2 + 3H_2O$$
.

Автором реакции образования трифторида бора считается Гемфри Дэви и этот метод является самым распространённым и классическим лабораторным методом получения BF<sub>3</sub>. Согласно методике, приведённой в монографии [54], рекомендовано осуществлять процесс следующим образом: из измельчённых порошков  $B_2O_3$  и  $CaF_2$  готовится смесь по весовому соотношению 1:2, далее помещается в колбу Вюрца, в которую также добавляют пятикратное количество серной кислоты (концентрированной, с удельным весом 1.84). Содержимое колбы при постоянном перемешивании нагревают, плавно повышая температуру до

200-250°С. При выполнении указанных условий процесса выход трифторида бора достигает 70% от теоретических расчётов.

При увеличении температуры процесса до 180°С данная реакция протекает более благоприятно, при этом рекомендовано использовать серную кислоту самой высокой концентрации и создавать в процессе реакции её избыток, соответственно, оптимальным вариантом является использование олеума [56].

Максимальный выход трифторида бора получен при следующих условиях химической реакции:

 $6KBF_4 + B_2O_3 + 6H_2SO_4 = 8BF_3 + 6KHSO_4 + 3H_2O$ .

Также оптимальный выход трёхфтористого бора  $BF_3$  при проведении вышеуказанной реакции достигается с введением в реакцию избыточного количество олеума  $H_2SO_4 \cdot SO_3$  и оптимальной температуре процесса, равной 180°C [56].

Хлориды бора. Самым известным и широко используемым в практике является  $BCl_3$ , ещё два типа хлоридов бора -  $B_2Cl_4$  и  $B_4Cl_4$  синтезируются на основе первого соединения воздействием электроразрядов. В частности, трёххлористый бор ( $BCl_3$ ) представляет собой сильно бурлящую жидкость,  $B_2Cl_4$  - является самовоспламеняющейся на воздухе термически малоустойчивой жидкостью. Четырёххлористый бор ( $B_4Cl_4$ ) до сих пор остаётся малоизученным, это летучее кристаллическое вещество, легко воспламеняющееся в кислороде воздуха [52].

*Трёххлористый бор ( BCl*<sub>3</sub>). Синтез трёххлористого бора (*BCl*<sub>3</sub>) осуществляют из элементарного бора и хлора, впервые эта реакция была реализована в 1809 году и по настоящее время является одним из основных и распространённых методов получения трёххлористого бора [52, 57]. Элементарный бор возгорается в атмосфере хлора при температуре 400°C, с образованием трёххлористого бора (*BCl*<sub>3</sub>). Этот метод считается простейшим среди синтезов получения *BCl*<sub>3</sub> [58, 59] и охватывает возможность пропускания сухого газообразного хлора через слой более чистого «аморфного» бора, нагретого до 400-450°C, помещённого в трубчатой печи. Целевой продукт собирают в специальном остуживаемом приёмнике.

Чистота получаемого трёххлористого бора (*BCl*<sub>3</sub>) зависит от чистоты использованного исходного бора.

Как правило, при синтезе трёххлористый бор ( $BCl_3$ ) из боросиликатных руд происходит его загрязнение в основном хлоридами железа и алюминия, а также значительными количествами хлорида кремния ( $SiCl_4$ ). Для очистки трёххлористого бора от хлоридов железа и алюминия его перемешивают с ртутью или пропускают над медными стружками, от других примесей трёххлористый бор ( $BCl_3$ ) очищают многократной дистилляцией без доступа воздуха.

Основное применение трёххлористого бора охватывает синтез гидридов бора по способу, разработанному и предложенному Д. Т. Хердом [60]. По мере возрастания значения гидридов бора и их производных в современной технике потребление трёххлористого бора ( $BCl_3$ ) для этой новой отрасли химической промышленности постоянно увеличивается. Возникли бесчисленные доказательства по использованию трёххлористого бора ( $BCl_3$ ) для каталитических синтезов, скажем для синтеза метилхлорсилана [85] для сополимеризации индена и пиперилена [60], а также для многих прочих полимеризационных процессов. В этом контексте также нужно отметить синтез большого числа борорганических соединений, в котором также принимают участие хлориды бора [61]. Свойства многих галогенидов бора подробно исследованы и описаны авторами в [56, 63].

Бориды металлов. В основном известны способы получения боридов щелочных и щёлочноземельных металлов через восстановление борных соединений состава  $MeB_6$  [56]. При анализе литературных источников стало известно, что в чистом виде не получены до настоящего времени бориды щелочных металлов. Известен синтез боридов бериллия ( $Be_2B$ ,  $BeB_6$ ,  $BeB_4$ ) с участием химических элементов II группы периодической системы [64]. Также с применением вышеуказанных методов синтеза получены бориды магния  $MgB_6$ ,  $MgB_{12}$  [65].

Гелеобориды *MeB*<sub>6</sub> щёлочноземельных металлов синтезированы путём взаимодействия карбида бора с оксидами щёлочноземельных металлов по реакции [66]:

 $MeO + B_4C + 2B = MeB_6 + CO$ .

Бориды редкоземельных металлов получены в [32, 67, 68].

В монографиях [52, 53, 56, 62] подробно анализируются важные диаграммы состояния соединений элементарного бора с металлами, и вопросы, связанные с применением борсодержащих сплавов в химической и металлургической промышленности, машиностроении, электронике, радиотехнике, производстве жароустойчивых сплавов.

Строение борат ионов в твёрдой фазе. В течение последнего десятилетия появилось много работ, посвящённых изучению структуры природных и синтетических соединений бора, в которых определены закономерности строения и структуры борат-ионов и внесены корректировки, которые можно реализовать в действительности для известных структур и строения боратов [67-69].

Тотальные закономерности строения кристаллических боратов были подробно исследованы зарубежными авторами [67-70] и российскими учёными, как А. Ф. Горбов [71], Г. Б. Бокий и В. Б. Кравченко [72], Г. К. Годе [73], М. Г. Валяшко [74].

В настоящее время имеется значительное количество природных и синтетических боратов, их насчитывается около 300, но при этом только для примерно 100 этих соединений определены их кристаллические структуры. Если у исследователей возникает интерес к проблемам строения боратов, необходимо обращаться к трудам таких учёных, как Г. Геллер [68] (широко известные его исследования боратов аммония, взаимодействие бора со щелочными и щёлочноземельными металлами), И. И. Звиедре [75] (исследования, посвящённые моноборатам щелочных металлов), М. А. Симонов [76] (изучение магниевых и кальциевых боратов).

В процессе исследований, посвящённым кристаллическим структурам борат-ионов, была принята их потенциальная классическая научная группировка, основанная на двух основных характеристиках:

1) строение и структура борокислородного полииона, который изолирован от других ионов;

#### 2) уровни полимеризации борат-ионов и способы их совместимости.

Наиболее подробной классификацией борных соединений является классификация, которую представили Г. Б. Бокий и В. Б. Кравченко [72]. В неё включено подавляющее большинство синтетических боратов, а также природных борных минералов. Все существующие бораты авторы разделили на четыре группы: слоистые, структурные, островковые и цепочечные. В каждой группе авторы выделили несколько подгрупп, опираясь на количество колец в изолированном полиионе (например, подгруппы двухкольцевых, однокольцевых, безкольцевых боратов и др.). Внутри каждой подгруппы также дана более углублённая классификация полиионов, основанная на строении и основности борат-ионов. Например, иньоит, относящийся к боросодержащим минералам, так как имеет  $[B_3O_3(OH)_5]^{2^-}$ группу, согласно разработанной классификации относится к триборатам кальция и имеет гидроксильные однокольцевые островные изолированные полиионы. Важным достоинством такой классификации является возможность её детализации по мере увеличения экспериментального материала.

К другим попыткам классификации боратных соединений относятся работы Г. Геллера [68], А. Ф. Горбова [71], И. И. Звиедре [75] и Крайста [77].

Знания структуры борат-ионов в твёрдой фазе позволили определить строение и структуру их кристаллических решёток в растворах.

Строение борат-ионов в водных растворах. Сейчас накоплен значительный банк данных о борат-ионах. Так, известно, что в растворах с концентрацией более 0.1-0.2 моль/литр борная кислота представлена не только в виде ионовполимеров, но и в виде зёрен мономера. Данный факт получен на основании изучения растворимости борной кислоты, изучении её кислотности в водных растворах различных концентраций, сорбции с использованием ионообменных смол, криогенноскопических исследований борат-ионов и т.д. Исследователи сходятся во мнениях о присутствии полиборат-ионов в растворе, тем не менее, в литературе невозможно отыскать однозначного отклика разновидностях, структуре и составе полиборат-ионов.
Ранее попытки синтеза чистых полиборатных кислот не увенчались успехом, причины этой неудачи были обнаружены несколько позднее, когда в 1940-х гг. исследователи смогли контролировать в растворах стабильность борат-ионов, а также контролировать равновесие в боратной системе и определять скорости этого равновесия. Используя способы изотопного обмена и определение водородного показателя (pH) в растворах для измерения кислорода в составе полиборатных кислот было продемонстрировано, что между различными конфигурациями борат-ионов равновесие достигается за очень короткое время (менее одной минуты). Затем полученные уточнялись различными методами, в честности, с использованием метода резких изменений давления и температуры. Так, для определения константы скорости равновесия полиборатных кислот использовали следующую реакцию:

$$2B(OH)_3 + B_3O_3(OH)_4^- = B_5O_6(OH)_4^- + 3H_2O$$

согласно которой константа скорости равновесия триборат-иона и пентаборатиона составила величину 2.0·10<sup>2</sup> моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>, а для химической реакции:

 $B(OH)_3 + OH^- = B(OH)_4^-$ 

аналогичный показатель составил 1.3·10<sup>10</sup> моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> [73].

В настоящее время единственный тип борат-иона, существование и строение которого в растворах определено с высокой точностью – это моноборат-ион. Так, для растворов монобората натрия были сняты спектры комбинационного рассеяния (КР-спектры) и методом сравнения их со спектрами минерала типлеита (*NaBO*<sub>2</sub> · *NaCl* · 2*H*<sub>2</sub>*O*), в котором бор представлен тетраэдрической структурой определено, что в растворе монобората натрия присутствует  $B(OH)_4^-$ -ион, имеющий тетраэдрическую структуру. При проведении криоскопических исследований раствора монобората натрия показано, что в области pH>11  $B(OH)_4^-$ -ион является единственным борат-ионом.

Также исследован процесс, когда полиионы генерируются в растворе и постоянно присутствуют в смеси. Но при помощи известных исследовательских методов (электрохимических, ЯМР-спектрометрии, спектрального анализа) можно

определить лишь общие признаки модификации координационных изменений бора. Исходя из того, что обнаружить известными методами присутствие некоторых полиионов невозможно, становится значительным косвенное обоснование их наличия в растворе. Общее число вероятных полиборат-ионов ограничено, хотя и крайне высоко. Далеко не все из потенциальных структур полиионов равноценны в смысле вероятности реального существования в растворе. Наиболее возможными структурами боратных полиионов являются [79] (рисунок 1.7):



Рисунок 1.7 – Структуры боратных полиионов.

Существование полиионов 1, 4, 6 и 8 выявлено в кристаллических структурах водных боратов. Исключая полиион 8, существование которого установлено точно, можно сделать заключение, что в водных растворах присутствуют полиионы 1, 2, 4 и 6, структура которых представлена на рисунке 1.7.

Одним из важных способов косвенного обоснования, подтверждающего наличие в растворе тех или иных полиборат-ионов, можно назвать определение в растворах борной кислоты значений электрической проводимости, а также потен-

циометрическое титрование растворов. Так, К.Е. Месмер [80] в 1972 году исследовал равновесия борат-ионов в широком интервале изменения концентраций борной кислоты и температурном интервале. Обработку результатов К.Е Месмер проводил, используя набора 15 разновидностей возможных полиборат-ионов, из которых с помощью компьютерного моделирования были отобраны четыре борат-иона, которые показали оптимальную согласованность в эксперименте в пределах точности экспериментальных данных. После проведения указанных экспериментов, автором было сделано заключение о том, что при получении экспериментальных данных даже в широком диапазоне температур нет необходимости использовать большое количество разновидностей полиборат-ионов, достаточно всего трёх, среди которых обязательно должен быть включён моноборатион ( $B(OH)_4^-$ ), но для обширного температурного промежутка нужно большее число опытов. Для последнего случая оптимальным набором полиборат-ионов является следующий:

- a)  $B(OH)_4^-$ ,  $B_2O(OH)_5^-$ ,  $B_3O_3(OH)_4^-$  if  $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ ;
- б)  $B(OH)_{4}^{-}$ ,  $B_2O(OH)_{5}^{-}$ ,  $B_3O_3(OH)_{4}^{-}$  и  $B_5O_6(OH)_{5}^{2-}$ .

Другие авторы [81] при отображении боратных равновесий в растворе, наряду с вышеприведёнными ионами свидетельствуют о существовании ионов  $B_3O_3(OH)_5^{2-}$ ,  $B_5O_6(OH)_6^{3-}$  и др.

Другими приемлемыми методами получения информации о боратном равновесии являются исследования растворимости боратов или их ионного обмена. Растворимость боратов исследовалась в работе [82], где на основе изучения равновесий в тройной системе  $CaO - B_2O_3 - H_2O$  определено, что на основании предположения о существовании в растворе  $B(OH)_4^-$ -иона,  $B_3O_3(OH)_4^-$ -иона и  $B_4O_5(OH)_4^-$ -иона можно получить адекватные экспериментальные результаты [76] и вычислить для соответствующих полиборатных кислот их константы ионизации. В дальнейшем данный метод был усовершенствован с использованием компьютерных технологий [83].

Как видно из анализа имеющихся литературных источников по данной тематике, что недостаточно исследован вопрос, касающийся водного равновесия в полиборатных системах и его характерных особенностей. В литературе нет однозначного ответа составе, структуре и количестве полиборат-ионов в полиборатных системах. Возможно, что число полиборат-ионов в водном растворе не ограничено, но скорее всего, не все из них оказывают влияние на равновесность полиборатной системы.

Связь борат-ионов, находящихся в равновесии в жидкой и твёрдой фазах. Синтезируя различные борные соединения, анализируя природные процессы образования боратов, исследователям необходимо обратить внимание на взаимосвязи между составами борат-ионов жидкой и твёрдой фаз, находящихся в равновесных состояниях.

Изучая растворы равновесных систем, автор [74] доказал, что с уменьшением pH раствора постепенно уменьшается доля тетракоординированного бора; такая же закономерность показана и для твёрдой фазы, но её состав в отличие от раствора меняется дискретно.

Взаимосвязь между составом борат-ионов в жидкой и твёрдой фазах в процессе синтезирования боратов кальция изучалась методом ИК-спектроскопии [84]. В растворе в области высоких значений рН отмечено присутствие иона  $B(OH)_4^-$ . Этот ион также находился в равновесии с раствором бората кальция, имеющим строение ( $CaB_2O_4 \cdot 6H_2O$ ). В растворах, имеющих низкий рН параллельно с моноборат-ионами было обнаружено присутствие полианионов бора. Авторы указывают, что кристаллические бораты кальция плохо синтезируются из указанных растворов, а дальнейшее повышение в жидкой фазе кислотности показывает образование буры и кристаллических октаборатов, которые кристаллизуются из указанных растворов. Содержание в растворе буры и кристаллических октаборатов подтверждается результатами ИК-спектрального анализа.

В работе [76] исследована тройная система  $CaO - B_2O_3 - H_2O$  и показано, что в этой системе при 80°С между строением полиборат-ионов соответственно в жидкой и твёрдой фазах имеется взаимосвязь. Так, в растворе тройной боратной

системы  $CaO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$  присутствуют два типа ионов – это  $B_3O_3(OH)_4^-$ -ионы и моноборат-ионы  $B(OH)_4^-$ . По мере увеличения содержания в растворе  $B_3O_3(OH)_4^-$ ионов достигается равновесная растворимость с образованием соединения гексабората дикальция ( $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 9H_2O$ ). Пентаборат-ионы строения  $B_5O_6(OH)_4^-$  образуются в области образования гексабората дикальция. При увеличении в растворе содержания бора достигается равновесная равновесная растворимость этой соли - гексабората дикальция. При переходе системы в область образования этой соли отмечается, что при этом происходит увеличение в растворе доли  $B_5O_6(OH)_4^-$ -иона, снижение содержания  $B_3O_3(OH)_4^-$ -иона и полностью из раствора исчезают ионы монобората.

Однако до настоящего времени нет данных о чётком соответствии между ионами в жидкой и твёрдой фазах, но обнаружены некоторые закономерности этого соответствия, на основании которых возможно прогнозировать дальнейшие исследования в этом направлении.

В [53-5] исследовался процесс дегидратации борной кислоты и с привлечением физико-химических методов анализа показано, что в структуре молекулы борной кислоты молекулы воды представлены различными типами – это кристаллизационная и химически связанная вода. Удаление из молекулы борной кислоты молекул воды различных типов сопровождается различными величинами энергий активации, что объясняет последовательное и ступенчатое течение процесса, в котором имеются промежуточные фазы.

*Метаборат натрия*. Безводный метаборат натрия при кристаллизации имеет несколько циклических триборатных групп:



В работах [85-87] достаточно подробно исследованы химические характеристики метаборатов натрия, имеющие различные степени гидратации.

Реакция метабората натрия в водном растворе является щелочной, так как метаборат натрия - это продут взаимодействия сильного основания и слабой кислоты. В растворе метабората натрия при взаимодействии с оксидом углерода происходит образование карбоната натрия и буры. Метаборат натрия в безводной форме проявляет при высоких температурах значительную летучесть.

Декагидрат тетрабората натрия или тетраборат натрия - бура или  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  данное соединение бора в природе встречается в составе минерала тинкал. Кристаллизация буры из водных растворов тройной системы  $Na_2O - B_2O_3 - H_2O$  осуществляется при температурах <60°C, бура при этом представлена кристаллами, имеющими моноклинную сингонию. В соответствии с изысканиями автора [88], бура имеет структурную формулу  $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$ , а тетраборат-ион имеет следующее пространственное строение:



Пентагидрат тетрабората натрия  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$  - имеет также название "октаэдрическая бура", это минерал тинкалконит. Согласно данным авторов [89], его кристаллизация из водных растворов буры происходит при температурах >60°С, это метастабильная форма тройной системы  $Na_2O - B_2O_3 - H_2O$ , которая является устойчивой при температурах не более 136°С. Структура буры и пентагидрата тетрабората натрия характеризуется наличием одинакового аниона, что подтверждается результатами ЯМР-спектрометрии обоих соединений. Имея сходный анион в своём составе, пентагидраты и декагидраты натрия в водных растворах легко переходят в различные состояния, согласно уравнению:  $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O \Leftrightarrow Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 3H_2O + 5H_2O$ .

Тетрагидрат тетрабората натрия состава  $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$  - имеет широкое распространение в природе в качестве минерала кернита. При температуре 58°C происходит его кристаллизация из водных растворов с высокими концентрациями буры, но в отличие от кристаллизации пентагидрата тетрабората натрия, который устойчив при указанных условиях, для кристаллизации тетрагидрата тетрабората натрия необходим катализатор реакции, а конечный продукт является стабильным соединением. В стандартных условиях при длительном воздействии влаги происходит превращение минерала кернита строения ( $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ ) или тетрагидрата тетрабората натрия в буру. Волокнистая структура кернита обусловлена двумя совершенными спайностями, благоприятствующая цепочечной структуре аниона. Наличие цепочечной структуры в минерале керните выявлена после проведения ЯМР-спектроскопии.

*Безводную буру* -  $Na_2B_4O_7$  получают обезвоживанием гидратов тетрабората натрия [90]. При нагревании до 320°С образуется рыхлый порошок, до плавления смеси – так называемая плавленная бура (стеклоподобная бура). Чтобы получить безводную кристаллическую буру, расплав охлаждают ниже точки его плавления на несколько градусов Цельсия, и особым образом вызывают процесс кристаллизации, например, с использованием встряхивателя. Безводная кристаллическая бура имеет три формы кристаллических решёток – моноклинную (одинарную), триклинную и орторомбическую. Одинарная форма безводной буры – моноклинная ( $\alpha$ -форма). Температура её плавления – 742.5°С, плотность составляет 2280 кг/м<sup>3</sup>, то есть её плотность несколько ниже плотности стеклоподобной буры (2360 кг/м<sup>3</sup>). Безводную буру получают прокаливанием при температуре >600°С стеклоподобной буры. Если температура процесса <600°С, то происходит образование кристаллической буры, плотность которой 2750 кг/м<sup>3</sup>, а температура плавления 664°С.

Таким образом, стеклоподобная бура и безводная бура, являющиеся тетраборатами натрия, имеют высокую растворимость в воде и органических растворителях - этиленгликоле, глицерине, этаноле. Физико-химические свойства большинства водно-солевых систем, в том числе и тетрабората натрия, в полном объёме представлены в справочной литературе.

В растворах бура выполняет функции буфера, это свойство буры нашло широкое практическое применение. Сильные кислоты в водных растворах полностью разлагают тетраборат натрия с образованием соответствующей натриевой соли и борной кислоты. Водные растворы буры значительно адсорбируют диоксид углерода  $CO_2$ , образуя полиборатный раствор и гидрокарбонат натрия, нагревая этот раствор до кипения, углекислый газ удаляется из системы. Растворение безводной буры происходит медленнее по сравнению с её гидратированными формами. Разложение безводной расплавленной буры происходит более интенсивно при высоких температурах, при этом по сравнению с расплавом более щелочной является газовая фаза. При наличии паров воды над расплавом происходит образование борного ангидрида, обладающего значительной летучестью.

Одной из важнейших характеристик расплавленной буры является её способность растворять оксиды металлов, это свойство широко используется при химическом анализе минералов, в металлургии, керамическом и стекольном производстве.

В работе [91] подробно изучена термическая дегидратация буры до образования безводного тетрабората натрия и для этого процесса вычислены значения энергии активации.

Диборат кальция и гексагидрат дибората кальция ( $CaO \cdot B_2O_3 \cdot 6H_2O$ ) исследованы в [92]. В частности показано, что кристаллизация гексагидрата дибората кальция в тройной системе  $CaO - B_2O_3 - H_2O$  происходит при pH>11 конечный продукт представляет собой твёрдую устойчивую фазу до 40°C. В воде гексагидрат дибората кальция растворяется до состояния  $CaO \cdot B_2O_3 \cdot 6H_2O$ , составляя 0.12% оксида бора. Гексагидрат дибората кальция кристаллизуется в призматической, таблитчатой или столбчатой форме, в зависимости от условий кристаллизации [93].

*Тетрагидрат дибората кальция СаО*· $B_2O_3$ · $4H_2O$  в диапазоне температур от 45 до 80°С устойчив в тройной системе *CaO*- $B_2O_3$ - $H_2O$ . Тетрагидрат дибората кальция строения *CaO*· $B_2O_3$ · $4H_2O$ , как и гексагидрат, можно получить кристаллизацией из раствора, содержащего гироксид натрия, при добавлении извести, гипса или хлорида кальция и буры. Тетрагидрат дибората кальция строения *CaO*· $B_2O_3$ · $4H_2O$  представлен двумя кристаллическими конфигурациями, в которых его структурная формула представлена в виде *Ca*[*B*(*OH*)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>.

Дигидрат дибората кальция имеет структурную формулу  $CaO \cdot B_2O_3 \cdot 2H_2O$ и кристаллическую и аморфную формы. Аморфную форму дигидрата дибората кальция получают высушиванием при 105°C гексагидрата дибората кальция, кристаллическую - при аналогичных условиях и длительной выдержке во влажной воздушной атмосфере.

Полугидрат дибората кальция строения  $CaO \cdot B_2O_3 \cdot 0.5H_2O$  синтезирован гидротермальным методом в диапазоне температур от 200 до 300°С [94].

Безводный диборат кальция строения  $CaO \cdot B_2O_3$  - твёрдая фаза двойной системы  $CaO - B_2O_3$  с температурой плавления 1154°С. Может быть получен обезвоживанием гидратов дибората кальция при температуре 700°С. Структура дибората кальция  $CaO \cdot B_2O_3$  является орторомбической, с цепочечными  $(BO_2)_n^{n-}$  полианионами.

Безводный диборат кальция ( $CaO \cdot B_2O_3$ ) аналогично другим боратам кальция, быстро расщепляется сильными кислотам, при иэтом происходит образование соответствующих солей кальция и борной кислоты. В реакциях безводного дибората кальция ( $CaO \cdot B_2O_3$ ) с содовыми растворами одновременно с образованием карбоната кальция происходит образование (в зависимости от pH) метабората натрия или буры. Диборат кальция в водных растворах слабых кислот разлагается плохо, образуя слабоконцентрированные растворы борной кислоты.

### 1.3. Методы переработки боро- и алюминийсодержащих руд Переработка боросодержащих руд

Переработка борного сырья, рассмотрение физико-химических свойств, области применения и сырьевая база важнейших соединений бора рассмотрены в ряде монографий и обзорах [1-7, 95,96]. В этих работах приведены способы и технологические схемы производства борных соединений из различного сырья. Описаны технологические основы процессов получения борных продуктов.

В монографии К. В. Ткачёва, Ю. С. Плышевского подробно рассмотрена технология получения кислородных соединений бора [97]. В материалах всесоюзных конференций по бору, которые в течение ряда лет проводились в г. Риге под председательством профессора Г. К. Годе [98] были освещены вопросы химии и технологии борных соединений.

Специфические соединения бора – борогидриды металлов систематизированы в монографиях [99, 100]. В этих монографиях рассмотрены основные типы химических реакций, присущих борогидридам металлов, структурные принципы, лежащие в основе их молекулярных и кристаллических структур.

Во всех странах боросодержащее сырье в первую очередь перерабатывают в борную кислоту или буру, далее их перерабатывают в другие виды продукции, из которых затем получают целый спектр востребованных продуктов – это элементарный бор, его сплавы, борорганические производные и др. В связи с этим возникает вопрос о поиске способов получения указанных выше полупродуктов или продуктов, получаемых непосредственно из боросодержащего сырья [101].

Важно указать ещё один вид борного сырья – это боросодержащие воды. Содержащиеся в них значительные количества бора способны обеспечить доступность этого вида сырья на основании его значительной распространённости. Внимание исследователей невольно привлекают простота добычи и транспортирования этого вида борного сырья. Например, авторы в [101] получили борные комплексы методом кислотного разложения боросодержащих вод с использованием миндальной кислоты.

Из рассола (рапы) озера Сирлз (США), успешно добывают значительные количества буры, так воды это озера содержат при сумме солей 28-29% примерно 1.4% оксида бора [3]. Кроме буры, дополнительно из рассола озера добывается широкий спектр продуктов – бром, фосфорная кислота, хлориды кальция, сульфаты натрия и калия, карбонаты лития, соду и др. Такая комплексная переработка исходных продуктов с получением широкого спектра важных конечных продуктов является выгодной и перспективной как с технологической точки зрения, так и с экономической. Аналогичная комплексная переработка рассолов разработана в [102], где авторы получили большое количество востребованных конечных продуктов.

Значительный интерес представляет разработка селективных методов извлечения бора и его соединений из природных вод. Авторы разрабатывают эту проблему тремя путями:

 воду вначале подкисляли, затем из неё экстрагировали борную кислоту с использованием органических растворителей [103];

- из водных растворов методами адсорбции и соосаждения борат-ионов получали боросодержащие концентраты [97, 98];

- борную кислоту из водных растворов получали на анионообменных смолах [97, 98].

Проведены исследования по получению бора и борных соединений с использованием сорбентов на основе сточных высокоминерализированных вод [104].

В [105-107] авторы разработали и опробовали технологические схемы получения из природных рассолов бора и боросодержащих продуктов с использованием различных сорбентов.

Авторы [108] разработали и исследовали технологию извлечения бора из природных вод сорбцией ионитами. При сорбции бора из боросодержащих вод анионитами использовали природные воды с содержанием оксида бора не менее 0.85 грамм/литр.

Как показали практические разработки, представленные в [97, 98], при применении кислотных методов переработки боросодержащего сырья в основном используются определённые кислоты – это соляная, серная и азотная кислоты. Данные кислотные методы позволяют сравнительно легко, без привлечения сложного аппаратурного обеспечения, селективно извлекать кремнезём и оксид бора серно-, соляно и азотнокислотной переработкой, являющейся по сути химическим обогащением исходного сырья [97, 98].

В [101] авторы описывают сернокислотное разложение датолитовых руд. Показано, что в основном в состав датолитовой руды входит минерал датолит, имеющий структуру *HCaBSiO*<sub>3</sub>. Примесями в составе датолитовой руды могут являться минералы кальцита (*CaCO*<sub>3</sub>), граната (*3CaO* · *Fe*<sub>2</sub>*O*<sub>3</sub> · *3SiO*<sub>2</sub>) и геденберита (*CaO* · *FeO* · 2*SiO*<sub>2</sub>). Первой стадией процесса является дробление до тонкости помола не более 50 мкм, далее сернокислотное разложение (на каждую часть сырья берётся 0.55 весовой части моногидрата), разложение проводят при 95°C в течение 1 часа.

Возможность комплексного использования индерских боратов посредством разложения их смесью азотной и серной кислот показана в работе К. В. Ткачёва, Ю. С. Плышевского, А. М. Поляка и др. [109]. Получены важнейшие данные, необходимые для технико-экономической оценки разработанного метода. Выход товарной борной кислоты при серно- и солянокислотной обработке индерских боратов составил 87.7%.

В работе [110] авторы изучили тройную боратную систему  $M_g(NO_3)_2 - H_3BO_3 - H_2O$  в температурном диапазоне 10-60°С, аргументировали перспективность использования кислотных методов для переработки боросодержащего сырья. Авторы [111, 112] разработали метод получения из боросодержащего сырья борной кислоты и, как побочного продукта - калийной селитры. В [113] авторы приводят серьёзные обоснования получения борной кислоты через магниевые бораты, а также методами физико-химического метода подтверждают перспективность этого разработанного метода.

Стоит отметить, что экстракция – популярный метод разложения, применяемый для различных видов боросодержащего сырья и промежуточных продуктов с целью извлечения из них борной кислоты. В качестве экстрагентов использовались органические растворители, в частности, диэтиловый эфир и амиловый спирт. Авторы [112] в практических условиях вычислили коэффициент распределения борной кислоты между растворителем (амиловый спирт) и водной фазой. Также авторами показано, что борная кислота в жидкостях, хорошо смешивающихся с водой, хорошо растворяется, в качестве примера рассмотрено растворение борной кислоты в этаноле.

В работе [114]авторы приводят результаты изучения разложения боросодержащего сырья с использованием кислых солей фосфорнокислого натрия. На основании физико-химического анализа гетерогенных боратных систем с фосфором определены оптимальные условия разложения.

В [95] боросодержащее сырьё (колеманит) добывалось подземным способом, что оказалось более экономически выгодным. Измельченную руду прокаливали для обезвоживания колеманита. При термообработке колеманит превращался в порошок, что значительно упрощало процесс его переработки, от породы его отделяли, просеивая исходное сырьё. Далее с использованием метода Блуменберга, боросодержащее сырьё сухого помола обрабатывали сначала диоксидом серы, затем горячей водой. Полученный продуктивный раствор упаривали и кристаллизацией получали конечный продукт - борную кислоту [115].

Авторы [116] для получения из колеманита борной кислоты использовали кислотный метод с угольной кислотой, для получения буры использовали щелочные методы разложения.

Промышленное применение нашли методы, предусматривающие использование для разложения колеманита доступных и недорогих реагентов, таких как серная кислота и карбонат натрия [114, 117]. Технологическое преимущество этих методов состоит в том, что с серной кислотой кальций образует практически нерастворимое соединение - гипс, поэтому карбонаты не препятствуют последующему выделению бора из раствора, кристаллизации буры и борной кислоты.

Известно [118], что ашарит - один из важнейших минералов боросодержащих руд, его практически невозможно разлагать растворами карбоната натрия, которые являются дешёвыми и доступными щелочными реагентами и, соответственно, не поддается переработке этим методом при непосредственном производстве буры как коммерческого продукта. Этот фактор явился определяющим при выборе метода переработки и для ашаритовых руд был предложен сернокислотный метод, при котором основным боросодержащим продуктом является борная кислота. Физико-химические основы этого метода разработаны в Научноисследовательском институте по удобрениям и инсектофунгицидам имени Я. В. Самойлова (НИИУФ им. Я. В. Самойлова).

При разложении серной кислоты из боросодержащих руд хорошо растворимый сульфат магния переходит в раствор одновременно с борной кислотой [119]. Поэтому получение борной кислоты из раствора кристаллизацией возможно только до взаимного насыщения борной кислоты сульфатом магния.

Основным усовершенствованием сернокислотного метода переработки боросодержащего сырья с целью извлечения из него борной кислоты является флотация - метод, разработанный в Уральском научно-исследовательском химическом институте (УНИХИМ) [120]. В его основе лежит способность борной кислоты к флотированию без использования флотационных реагентов, то есть превращаться в пенящийся продукт при прохождении через суспензию воздушных струй. Метод флотации позволил проведению совместной кристаллизации борной кислоты и сульфата магния из раствора, затем эти два компонента разделяли методом флотации и получали важные товарные продукты - гептагидрат сульфата магния и борную кислоту.

Исследования также проводились с использованием боросодержащего минерала – датолита и показано, в что в обычных условиях при использовании сильных минеральных кислот (азотной, соляной, серной) разложение датолита происходит успешно, для датолита не показано щелочное разложение, а также он практически не разлагается диоксидом углерода и слабыми кислотами.

#### Переработка алюминийсодержащих руд

Переработка алюминийсодержащих руд различными способами проанализирована в [11-15, 116, 126-137].

Ю. А. Лайнером [11] обобщены исследования по теории и технологии возможных кислотных переработок алюминийсодержащих руд. Значительное внимание уделено кинетике и механизму разложения минералов и алюмосиликатных пород кислотами. Изучены физико-химические свойства сульфатных и нитратных растворов и теоретически аргументированы пути очистки кислых растворов от железа и кремния. Исследовано выделение соединений алюминия из кислых растворов и взаимодействие сульфатов алюминия, натрия и калия при получении алюмината натрия. Проведён анализ новых способов переработки низкокачественных алюмосиликатов и минеральной части углей, которые могут быть применены в химической промышленности и цветной металлургии.

В [12-14] систематизированы химические основы хлорного и кислотного методов переработки низкокачественных алюмосодержащих руд. Приводится описание хлорных методов разложения нефелинового сиенита и минералов, входящих в его состав, кислотное разложение алюмосиликатных минералов и руд, физико-химические свойства пульпы при кислотном разложении такого сырья, как сиаллиты, каолиновые глины, нефелиновые сиениты, высокожелезистые бокситы.

Подробно освещены работы по разработке новых кислотных способов комплексной переработки высококремнистого алюминиевого сырья.

В монографии [121] приведены результаты спекательно-кислотных способов переработки алюмосиликатных руд: нефелиновых сиенитов Турпи и алунитов Токмак растворами серной, соляной, азотной кислот с использованием методов избирательного извлечения компонентов из состава алюмосиликатного сырья, лежащих в основе превращения солей алюминия и железа в гидроксиды с их обработкой гидроксидом кальция.

Необходимо отметить, что фундаментальные исследования Л. П. Ни имеют весомое значение в области технологии производства глинозёма [122-125]. Вы-

двинутой им теорией благополучно объясняется гидрощелочная переработка алюмосиликатного сырья, метастабильное состояние алюминатнокремнезёмистых растворов, строение гидроалюминатов натрия и прогнозируется их поведение в процессах производства глинозёма. На основе этой теории разработаны многочисленные технологии и получила научное обоснование безотходная технология использования некондиционного сырья для производства алюминия. Приводятся итоги исследований по фазовым и структурным превращениям в многокомпонентных алюмосиликатных системах и взаимодействий компонентов в сложных щелочно-алюминатных растворах.

Рассматриваются вопросы гидрохимического щелочного способа переработки алюмосиликатного сырья, проблемы химического обогащения и использования индустриальных отходов (зол ТЭЦ, шлаков, шламов и др.), а также внедрения и испытания разработанных новых технологий в производстве [125].

Процесс хлорирования алюминийсодержащих руд детально изучен в [15, 138, 139]. Кинетические характеристики процесса хлорирования алюминийсодержащей руды - нефелинового сиенита Турпи Таджикистана изучены в работах [140-146]. Установлено, что результаты процесса хлорирования, полученные в интервале температур 550-850°С, удовлетворительно описываются обобщённым кинетическим уравнением Ерофеева-Колмогорова и подчиняются закону Аррениуса.

Наряду с кислотными и хлорными способами изучены также щелочные или термические способы переработки алюмосиликатных руд. Для осуществления процесса щелочного способа обработки руду сначала предварительно измельчают, смешивают с известняком и содой (поташом), далее подвергают высокотемпературному спеканию при 1100-1300°С. В процессе спекания содержащийся в руде оксид алюминия, содержащийся в руде, превращается в алюминаты калия (или натрия), которые имеют высокую растворимость в щелочных или водных растворах, а также происходит превращение кремнезёма в нерастворимый силикат кальция [12, 13, 121].

# 1.4. Методы переработки боро- и алюминийсодержащего сырья кислотными способами

#### Кислотные способы переработки боросодержащего сырья

Как известно, при переработке боросодержащего сырья рекомендовано использование кислотных способов, которые являются достаточно простыми в исполнении и способствуют селективному разделению борной кислоты и боратных продуктов из растворов [97, 98].

В [142] установлено, что минерал гидроборацит по сравнению с минералом ашаритом быстрее и полнее разлагается серной кислотой. Разложение гидроборацита при комнатной температуре (20-25°С) сильно зависит от тонкости помола сырья, но уже при увеличении температуры процесса до 58-60°С происходит практически полное разложение (до 90%) достаточно крупных частиц сырья (1.0-1.5 мм), увеличение температуры процесса до 90-95°С и времени разложения до 15 минут вызывает практически полное разложение гидроборацита. Для трудноразлагаемых боросодержащих полиминеральных руд условия их разложения принимаются подобными, как в работе [147].

Кинетические процессы, протекающие при разложении различного боросодержащего сырья минеральными кислотами, исследованы в работе А. Б. Здановского [148]. Автором показано, что для кальциевых минералов (колеманит, улексит, иньоит, гидроборацит) их кривые линии скоростей растворения в серной кислоте максимальные, и характер этих кривых линий аналогичен кривым линиям растворимости сульфата кальция при сернокислотной обработке.

Важными также нужно назвать процессы фильтруемости суспензий, которые получены в процессе разложения. Было определено, что следующие факторы (в порядке важности) оказывают существенное влияние на скорость фильтруемости:

- 1) температурный режим сушки руды;
- 2) количество MgO и  $B_2O_3$  в фильтрате;
- 3) тип и строение исходной руды [148].

Выявлено, что с увеличением температуры сушки от 60 до 400°С скорость фильтрования снижается в более 10 раз. Это доказывает, что нецелесообразно сушить руду после обработки особенно серной кислотой. Объясняется это тем, что содержащийся оксид кальция в боросиликатных породах преобразуется в гипс, который, соответственно, после высушивания преобразуется в растворимый ангидрид β-формы - β-ангидрид. При обработке раствора, особенно при его фильтрации, при снижении При обрабатывании раствора, особенно в ходе фильтрования, в вакуумной среде происходит испарение раствора и снижение его температуры, происходит процесс гидратации и поры фильтрующих тканей цементируются.

Влияние содержаний  $B_2O_3$  и MgO в продуктивных растворах не требует комментариев, оно зависит от вязкости растворов, этот параметр определяет скорость фильтрования. Что касается типов сырья, то важным и определяющим при этом является наличие различных концентраций минеральных и глинистых примесей, которые при сернокислотной обработке дают труднофильтрующиеся суспензии [149]. Кроме того, другой встречающейся при фильтровании проблемой является переход кремниевой кислоты в раствор, что значительно снижает фильтруемость кристаллов борной кислоты при их отделении от маточныхо растворов.

Технология получения борной кислоты из боросодержащего сырья длительное время играла центральную роль в повышении уровня использования сырья. Было предложено множество технологических решений [150]. В промышленной практике применяют, например, переработку исходных растворов борной кислоты в бор-магниевые удобрения путём высушивания в условиях распылительных сушилок. Этот вариант не обеспечивает увеличения выхода борного ангидрида из сырья в целевой продукт - борную кислоту. Кроме ого, этот вариант является энергозатратным, так как после выпаривания 3-х тонн исходных растворов выход конечного продукта - боро-магниевого удобрения составляет всего примерно 300 килограмм.

В рамках создания высокопроизводительных автоклавных аппаратов и распространением их в промышленном масштабе начато исследование высокотемпературного разложения ашаритовых руд (при 140-180°С). Сущностью этого метода является слабая растворимость сульфата магния при указанных температурах, исходя из чего бурную кислоту получают без вывода из технологического цикла исходных маточных растворов. Таким образом, использование этого метода позволяет достигать высокого по сравнению с другими методами извлечения оксида бора – около 85% при практически полном разложении ашаритовой руды.

Соответственно, из концентратов исходного боросодержащего сырья, полученных флотационными методами, наблюдаются более высокие извлечения  $B_2O_3$ , достигающие 90,5% и выше. Сернокислотное разложение указанного сырья методом математического планирования эксперимента было исследовано в [151], где на основе создания математической модели были предложены для проведения процесса следующие оптимальные условия: температура 95°C; длительность автоклавного перемешивания 40 минут; дозирование серной кислоты составляет 100% от стехиометрического расчёта. Степень извлечения оксида бора из руды при данных условиях составляет 99,8%.

В УНИХИМ разработан кислотный метод переработки боросиликатного сырья, включающий процесс карбонизации, этот метод позволил избежать определённых недостатков и широко использовать существующее местное сырье, получить новый продукт - борат кальция, качество которого не уступает борной кислоте. Также применение данного метода позволяет существенно снизить расход серной кислоты или полностью заменить ее угольной кислотой. Согласно разработанному методу, при термообработке датолитовых руд происходит разрушение слагающих их минералов, образование новых фаз, в которых бор содержится в форме, которая способна разлагаться слабыми кислотами. В процессе разложения датолита и последующей карбонизации водного раствора происходит образование борной кислоты, твёрдая фаза представлена кремнезёмом и различными примесями. Но при использовании указанного метода продуктивные растворы имеют низкую концентрацию, борную кислоту из них можно выделить

только кристаллизацией после выпаривания раствора с предварительным подкислением сильными кислотами, например серной кислотой. В связи с этим из растворов, полученных обработкой их известковым молоком, считается целесообразным осаждать малорастворимый гидроборат кальция CaO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O [152].

#### Кислотные способы переработки алюминийсодержащего сырья

Для разложения руд используют главнейшие минеральные кислоты: азотную, соляную, серную, сернистую или их ангидриды. Предложены многочисленные кислотные способы, общими для которых являются пять основных переделов: первичная обработка исходной руды, перевод алюминия в раствор, выделение и очистка промежуточного соединения с получением чистого оксида алюминия, регенерация растворов, примененных на предыдущих стадиях [15, 153].

Общеизвестно, что разложение алунитов, каолинов и глин, а также их вскрываемость серной кислотой является одной из важнейших операций. В связи с этим изучена вскрываемость алунитов, каолинов и глин многих месторождений.

При этом большое количество работ посвящается изучению фазовых превращений, происходящих при термообработке и сульфатизации алунитов и каолинов. Основная составная часть каолинов – каолинит трудно разлагается кислотой в обычных условиях. Для перевода Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> каолинита в раствор с целью получения солей алюминия применяется разложение кислотой предварительно дегидратированного материала, а также разложение каолина кислотой или солями при повышенных температурах и давлении.

В обычных условиях каолиновые глины трудно вскрываются кислотами. Для облегчения их вскрытия проводят дегидратирующий обжиг при 500-600°С. Установлено, что в качестве оптимального предлагается интервал температуры в пределах 450-900°С [154-159].

Длительность процесса дегидратирующего обжига определяется температурой в широких пределах времени от нескольких минут до нескольких часов. Гипотетически чем ниже температура обжига, тем больше длительность процесса. Если в каолиновых глинах содержится диаспор и гидраргиллит, то температура

обжига должна превышать 500°С [160].

Гидрохимический щелочной способ переработки алюмосиликатов методом спекания и их переработка на глинозём по схеме химическое обогащение – спекание изложены в [161-164].

Сернокислотное разложение высококремнистых алюминиевых руд может быть осуществлено методом варки предварительно обожжённой руды или методом спекания руды серной кислотой и её солями.

Разложение предварительно обожжённого каолина осуществляют растворами серной кислоты различной концентрации (Г. М. Бунич, Е. И. Хазанов), оптимальным является концентрация – 70% [165].

Применяя сернокислые соли железа при температурах 200-300°С осуществляют обработку алюмосиликатных минералов в автоклавных условиях [166, 167]. Имеются разработки, в которых исследователи для разложения высококремнистго алюминиевого сырья предлагают процесс спекания с использованием солей серной кислоты, например, сульфат аммония или бисульфат аммония [168, 169]. Выщелачивание спёков осуществляют горячей водой при температурах 70-100°С, также в воду добавляют небольшое количество сульфата аммония, а иногда при спекании добавляют избыток сульфата аммония (50-100 мас%).

Спекание рекомендуют проводить в пределах 360-450°С при длительности спекания от 1 до 4 часов. Трудно вскрываемые алюмосодержащие руды рекомендуется спекать с использованием солей серной кислоты, при этом в случае применения сульфата аммония исключать дегидратирующий обжиг. Недостатками способа являются: большие потери аммиака и трудности осуществления процесса спекания в трубчатых печах. В отношении последовательности химических превращений или диструкции (изменении) структуры каолинов при обжиге до настоящего времени нет единого мнения, хотя изучению этого вопроса посвящено очень много работ.

Высказывается также мнение о получении метакаолинита в предварительном обжиге в области температур 500-600°С, который при 900°С распадается с образованием γ-глинозёма и кремнезёма [170, 171]. Доказано, что дальнейшее

нагревание каолинита выше 900°С постепенно приводит к образованию силлиманита или муллита.

Результатами рентгенофазового и ИК-спектроскопического анализов установлено, что каолинит при нагревании в интервале 450-900°С претерпевает следующие химические превращения:

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \xrightarrow{450-500^\circ C} Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O, \qquad (1.1)$$

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \xrightarrow{830-850^\circ C} \gamma - Al_2O_3 + 2SiO_2, \qquad (1.2)$$

$$3(\gamma - Al_2O_3) + 2SiO_2 \xrightarrow{900^{\circ}C} 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2.$$

$$(1.3)$$

В процессе предварительного обжига при температуре 450°С молекула каолинита практически не подлежит химическим превращениям, где степень извлечения оксида алюминия при разложении кислотами не превышает 2-3%. Согласно реакции (1.1), при 500-600°С из состава каолинита удаляются молекулы химически связанной или кристаллизационной воды.

Согласно реакции (1.2), извлечение оксида алюминия резко повышается, достигая 89.6%, что вызвано превращением минерала каолинита в метакаолинит при 800°С и более. Выше 900°С наблюдается образование муллита, трудно растворимого в кислотах искусственного минерала [172] по реакции (1.3).

В работе [174] химизм совместного спекания каолина с серной кислотой сводится к образованию некоторого количества сернокислого алюминия, который при различных температурах, постепенно взаимодействуя с серной кислотой, образует ряд кислых солей сернокислого алюминия по следующей схеме:

$$Al_{2}(SO_{4})_{3} \cdot 5H_{2}SO_{4} \xrightarrow{120^{\circ}C} Al_{2}(SO_{4})_{3} \cdot 4H_{2}SO_{4} \xrightarrow{165^{\circ}C} Al_{2}(SO_{4})_{3} \cdot 3H_{2}SO_{4} \xrightarrow{200^{\circ}C} Al_{2}(SO_{4})_{3} \cdot 2H_{2}SO_{4} \xrightarrow{225^{\circ}C} Al_{2}(SO_{4})_{3} \cdot H_{2}SO_{4} \xrightarrow{265^{\circ}C} Al_{2}(SO_{4})_{3}.$$

$$(1.4)$$

Химизм этих превращений доказан методами рентгенофазового и термографического исследования.

Химизм взаимодействия каолинита с растворами серной кислоты можно представить следующей упрощенной схемой:

$$Al_{2}Si_{2}O_{5}(OH)_{4} + 3H_{2}SO_{4} + \alpha\gamma \xrightarrow{100^{\circ}C} Al_{2}(SO_{4})_{3} \cdot nH_{2}O + 2SiO_{2} \xrightarrow{300^{\circ}C} Al_{2}(SO_{4})_{3} + 2SiO_{2} + \cdot nH_{2}O .$$

$$(1.5)$$

На основе результатов исследований рекомендуются следующие условия совместного спекания каолина с серной кислотой: температура спекания 300°С, длительность спекания 1 час. Температура выщелачивания – 100°С, длительность выщелачивания – 30 мин.

Предлагается в [174, 175] проводить сульфатизацию каолина в двух стадиях. Рекомендуется в первой стадии – провести спекание части каолина с серной кислотой и во второй стадии – разложение дегидратированного каолина серной кислотой, то есть обработка саморассыпающихся спёков растворами серной кислоты. Высокое извлечение оксида алюминия обнаружено в интервале температур 600-700°C, при этом количество диоксида кремния, переходящего в раствор, во всех опытах не превышает 0.1-0.5 г/дм<sup>3</sup>.

Оптимальными для двухстадийной сульфатизации каолинов можно назвать следующие условия: температура спекания – 550-600°С, продолжительность спекания – 1 час, дозировка кислоты на спекание – 20%, температура кислотного разложения – 101-103°С, размер частиц – 1-2 мм, дозировка кислоты на разложение – 100% от расчета стехиометрии. При контакте спёка с водой происходит связывание некоторого её количества, в результате происходит набухание каолинита [174, 175]. Установлено, что взаимосвязь частиц каолинита и воды осуществляет-ся посредством водородной связи [176]. Вода, проникающая по микротрещинам частиц глины, оказывает расклинивающее действие [177, 178]. Оболочки адсорбционной воды раздвигают частицы каолина и заполняют поры, что вызывает значительное увеличение объёма глиняной массы и является причиной набухания. В свою очередь процесс набухания каолина представляет начальный этап размокания, то есть диспергирования частиц каолина. С увеличением гидрофильности частиц растёт интенсивность размокания глин.

При нагревании каолина до 500°С и выше происходит удаление гидроксильных ионов и нарушается связь между пакетами в структуре каолина. В ре-

зультате осуществляется сближение частичек, сопровождающееся термической усадкой [179, 180]. При этом площадь, возникающая при спекании прочных фазовых контактов, возрастает, что повышает устойчивость каолинита к адсорбционному снижению прочности при увлажнении.

Основываясь на хорошей растворимости оксида алюминия и нерастворимости кремнезёма, А. К. Запольский и др. [181] пришли к выводу о большой подвижности молекул оксида алюминия в кристаллической решётке алюмосиликатных руд. Установили, что кремнезём сохраняет свою связанность даже после растворения и удаления оксида алюминия. Псевдоморфоза кремнезёма SiO<sub>2</sub> образуется по отношению метакаолинита. Метакаолинит, в свою очередь, является псевдоморфозой по каолиниту. Следует иметь в виду, что в результате дегидратирующего обжига за счёт удаления гидратированной влаги общая пористость каолина повышается, которая обеспечивает более лёгкое продвижение выщелачивающей жидкости и в меньшей мере проявляется расклинивающее действие воды при набухании и влагоёмкость шлама понижается.

Сульфатизацию высококремнистого алюминиевого сырья можно осуществлять, как уже отмечалось выше, с помощью сульфата и бисульфата аммония.

В работе [160] приведены результаты исследования по сульфатизации пенсильванских глин, в которых основными породообразующими алюминиевыми минералами были каолинит, диаспор и бемит. Предварительно была изучена сульфатизация чистых алюминиевых минералов: диаспора, каолинита и бемита. Извлечение глинозёма при спекании алюминиевых минералов при 450°C в течение 2 часов увеличивается прямо пропорционально уменьшению размера частиц. Гораздо более высокая степень извлечения алюминия в раствор при одних и тех же условиях (порядка 90%) достигается для каолинита. Извлечение сульфата алюминия в раствор с увеличением размера частиц спекшейся шихты уменьшается.

Процесс взаимодействия каолинита и сульфата аммония описывается следующим уравнением:

 $Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 4(NH_4)_2SO_4 \rightarrow$ 

$$\rightarrow Al_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2 SO_4 + 2SiO_2 + 6NH_3 + 5H_2O_.$$
(1.6)

Взаимодействие между диаспором и бемитом с сульфатом аммония происходит по следующей реакции:

$$Al_2O_3 \cdot H_2O + 4(NH_4)_2SO_4 \rightarrow$$
  

$$\rightarrow Al_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 + 6NH_3 + 4H_2O.$$
(1.7)

Обе реакции эндотермичны и протекают с большим поглощением тепла. Так, теплота реакции (1.6) составляет 320 ккал/моль для глинозёма при температуре 25°С.

Максимальное извлечение глинозёма из трёх минералов достигается при продолжительности спекания около 3 часов. Потери сернокислого аммония резко увеличиваются с увеличением длительности процесса. Для достижения высокой степени извлечения гидроксида алюминия требуется повышенное дозирование сульфата аммония. Для снижения потерь сульфата аммония при максимальном извлечении глинозёма было предложено проводить спекание с регулируемой скоростью нагревания. С уменьшением скорости нагревания извлечение глинозёма повышается, тогда как сульфат аммония остаётся практически неизменным.

Таким образом, на основании выполненных исследований было рекомендовано проводить спекание алюмосодержащего материала во вращающейся печи с применением регулирования скорости нагрева (град./мин). Температура должна изменяться от 250°C в холодном конце печи до 450°C в горячем, при общей продолжительности процесса 4 часа, включая получасовую выдержку при максимальной температуре.

Процесс получения оксида алюминия из глин сернокислотным способом подробно изложен в работе [182]. Выделение оксида алюминия из сернокислого раствора в твёрдую фазу осуществляется кристаллизацией сернокислого алюминия, этот процесс применяется при получении чистого Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> - сульфата алюминия, без примесей в виде оксида железа. Глина измельчается в шаровой мельнице, затем подвергается двухстадийному разложению в автоклаве. На первой стадии глину разлагают серной кислотой с большим избытком, во второй –

нейтрализуют свободную серную кислоту. Кремнезёмистый шлам отделяют сгущением. Из пересыщенного раствора кристаллизуют сернокислый алюминий высаливанием серной кислотой. Крупные кристаллы выводят из процесса в виде готового продукта или перерабатывают на металлургический глинозём. Маточный раствор, содержащий мелкие кристаллы  $Fe_2(SO_4)_3$  и свободную  $H_2SO_4$ , подогревают и подают на первую стадию разложения.

Измельчённую и обожжённую глину разлагают 30-60% растворами серной кислоты в течении 12-20 часов в 55-70% количестве от стехиометрии [183]. Пульпу разбавляют водой и при кипячении 12-18 часов удаляют примеси железа. При температуре 660-900°C в присутствии окислителя персульфата или перманганата получают сернокислый алюминий, содержащий менее 0.25-0.003% оксида железа.

Интересными представляются направления совершенствования технологии переработки глин и каолинов с заменой технической серной кислоты отходами производства. Предлагается использовать разработанные травильные растворы [184], которые после окисления  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$  продувкой воздухом направляют на автоклавное разложение при температуре 100-300°C и давлении 7-350 атм. В результате реакции обмена получают в растворе сернокислый алюминий и в осадке –  $Fe(OH)_3$  и SiO<sub>2</sub>. После фильтрации раствор сернокислого алюминия, содержащий примесь  $FeSO_4$ , обрабатывают каменным углём или пропускают сернистый ангидрид в присутствии 40-47%  $H_2SO_4$ , осаждая из раствора  $FeSO_4$ ·7 $H_2O$ . При охлаждении раствора кристаллизуют  $Al_2(SO_4)_3$ ·18 $H_2O$  высокой чистоты.

В работе [185] обожжённую глину разлагают 40% серной кислотой. Высококремнистый остаток отфильтровывают. Железо отделяют от раствора сернокислого алюминия обработкой сульфатом марганца и озоном или электролизом. Раствор сернокислого алюминия Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> выпаривают досуха, обезвоживают и прокаливают до глинозёма, который затем промывают слабой серной кислотой и сушат. Оксиды серы перерабатывают на серную кислоту для повторного использования.

Выделение оксида алюминия из сернокислых растворов в виде сернокислого алюминия или квасцов применял Молденке [186]. Алунит в закрытом кислото-

стойком сосуде обрабатывали концентрированной серной кислотой при нагревании до получения сернокислых солей. Далее проводили обжиг сернокислых солей в потоках кислорода и атмосферного воздуха.

Предложено много кислотных способов, в которых выделение глинозёма из сернокислого раствора осуществляется кристаллизацией основных сернокислых солей алюминия. Эти способы имеют ряд преимуществ по сравнению с другими, так как в результате реакции гидролиза образуются кристаллические основные соли, трудно растворимые в воде. Они легко отделяются от маточного раствора и промываются водой. Серная кислота H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, образующаяся в результате кристаллизации основных солей, направляется в оборот [187-190].

Выделение глинозёма из сернокислых растворов в виде основных солей при переработке высококремнистых алюминиевых руд используется и в других патентных предложениях и работах [188, 191]. Разработанные способы сулфатизации алюмосиликатных руд отличаются друг от друга оптимальными условиями и выходом целевого продукта.

Как уже отмечалось, при переработке алюминиевых руд кислотными способами трудно получить глинозём, чистый по железу, ряд авторов предлагает кристаллизовать из этих растворов соли алюминия, обжигать их до глинозёма и перерабатывать его щелочным методом Байера.

И. П. Чеппель [192] обрабатывал измельчённый алунит серной кислотой. Раствор очищал от железа железосинеродистой солью. Глинозём осаждал аммиаком.

Обезжелезование глины проводили слабым раствором серной кислоты, обезжелезненную руду обжигали и разлагали серной кислотой [193]. Из полученного раствора сернокислых солей с применением щелочи выделяли гидроксиды алюминия и железа и карбонизацией выделяли чистый гидроксид алюминия, который прокаливали до глинозёма.

Изучен способ сульфатизации каолинов, рассмотрены и проанализированы существующие способы сульфатизации [194]. Определены оптимальные условия сульфатизации каолинов, состоящие из 80-90% минерала каолинита: температура

обжига (сульфатизации) – 600°С, продолжительность обжига 30-60 мин, температура кислотного выщелачивания (20% серной кислотой) – 104°С. Степень извлечения оксида алюминия составляет 90-92%, и раствор содержит 0.1-0.2 г/дм<sup>3</sup> кремниевой кислоты (SiO<sub>2</sub>). Показано, что применение более концентрированной серной кислоты 25% и выше, практически ведёт к получению не фильтруемых суспензий.

С. А. Хакимовым [195] исследован процесс совместной переработки алунитов и каолиновых глин сернокислотным способом. Термогравиметрическим анализом показано выделение адсорбированной воды на поверхности алунитов. Получен и рассчитан химико-минералогический состав концентрата, состоящий из: 73-75% алунита, 15-18% кварца, 6% каолинита и пирофиллита и небольшого количества других минералов. Определено влияние сопутствующих примесей, как каолиновая глина, гетит и кремниевая кислота, на процесс термообработки алунитов. Установлено, что примеси интенсифицируют процесс удаления воды и смещают температуру эндотермических эффектов в сторону низких температур.

Кинетика кислотного выщелачивания оксида алюминия из каолина после предварительного обжига изучена в [196]. Исследована скорость выделения оксида алюминия из тонко измельчённого метакаолинита при различных концентрациях серной кислоты. На основании результатов экспериментов разработана истинная модель и рассчитаны кинетические параметры процесса выщелачивания каолина серной кислотой. Величина кажущейся энергии активации равна 64.4 кДж/моль, что соответствует результатам, полученным в других исследовательских работах. Показано, что с точки зрения промышленного производства противоточное кислотное выщелачивание ослабленной модели метакаолинита является альтернативой однопоточному выщелачиванию тонко измельчённого каолина. В результате была исследована зависимость процесса гранулирования (диаметр гранул 2-9.5 мм) от кислотного разложения при оптимальной температуре и концентрации, в условиях, применявшихся в исследованиях с пылевидным метакаолинитом. Обнаружено, что скорость выщелачивания метакаолинита прямо пропорциональна диаметру гранул и является контролируемой химической реакцией,

лимитирующейся не только диффузией через пористый слой продукта. На основе изучений разработана модель процесса кислотного выщелачивания гранулированного каолина.

Изучен процесс извлечения оксида алюминия из глин месторождения Sierrade Cartagena кислотным способом [197]. Для разложения глины использованы соляная, серная и азотная кислоты. Извлечение оксида алюминия из обожжённых при 750°С глин определяли методами химического анализа. Также было исследовано разложение глин без обжига с концентрированной серной кислотой  $H_2SO_4$ при 340-400°С в течение от 0.5 до 3 часов. Выявлено, что при оптимальных режимах извлечение оксида алюминия составляет более 90%.

Применяя физико-химические и технологические исследования по переработке алюмосодержащего сырья соляно-, серно- и азотнокислотными способами получен глинозём, коагулянты, соли щелочных и редких металлов [198]. Рассмотрены вопросы расширения сырьевой базы и усовершенствования кислотных способов комплексной переработки алюмосиликатных руд.

Проведена комплексная переработка аргиллитовых глин кислотным способом [199]. Вследствие этой работы была разработана принципиальная технологическая схема, включающая предварительный обжиг руды, выщелачивание обожжённой глины соляной кислотой, очистку солянокислого раствора от соединений железа химическими сорбентами, выделение оксида алюминия путём термического разложения хлористого алюминия.

Установлено, что значимой операцией для кислотных способов переработки глинистых материалов является процесс обезвоживания, то есть их дегидратация с образованием слабо кристаллизованного минерала метакаолинита, структура которого с повышением температуры до 800°С упорядочивается и выше 900°С постепенно начинает переходить к образованию муллита [200]. Установлено, что из прокалённой аргиллитовой глины при температуре выше 800°С извлечение оксида алюминия резко падает. Использование маточных растворов не отражается на увеличении или уменьшении извлечения оксида алюминия.

Проведены изыскания по кислотному выщелачиванию каолиновых глин

растворами соляной кислоты для извлечения оксида алюминия [201]. В образце каолиновой глины присутствовали примеси минералов – кварца, полевого шпата и монтмориллонита. Исследования показали, что каолиновая глина, содержащая в составе более 12% кристаллизационной воды, без предварительного обжига не поддаётся разложению растворами соляной кислоты.

Исследованы структура и строение, состав и кислотные способы обработки каолинов Ангренского месторождения А. А. Исматовым и др. [202]. Были отобраны бороздовые пробы каолинов, состоящие из первичных каолинов серого цвета и вторичных - пёстроцветных. Образцы проб подвергались петрографическому, рентгенофазовому, термическому, ситовому и химическому анализам.

Проведено усовершенствование процесса кислотного разложения алюмосиликатного сырья – каолинов и глин с получением оксида алюминия (глинозёма) [203]. С технологической точки зрения этот улучшенный процесс положительно проявил себя, как по надежности выбранного метода, так и по устойчивости выбранных кислотостойких материалов. Показано, что полученный продукт – оксид алюминия по чистоте и техническому требованию пригоден как исходный материал для электролиза алюминия, а образующиеся побочные продукты тоже являются ценными для различных производств.

Способ кислотного разложения крупнозернистых сырьевых материалов на примере выщелачивания глины соляной кислотой приводится в [204]. Обожжённую глину при 750-800°С, содержащую (в мас%):  $Al_2O_3 - 37.24$ ;  $SiO_2 - 52.7$ ;  $Fe_2O_3 - 3.1$ ;  $TiO_2 - 2.59$ , в виде крупнозернистого материала (5-10 мм), подвергали солянокислотному перколяционному разложению (HCl не ниже 20%) в прямоточном реакторе при температуре 105°С. При периодическом кислотном выщелачивании глины извлечение оксида алюминия  $Al_2O_3$  составляло – 80%, а при двухступенчатом разложении – 82.5%. Соляную кислоту (HCl), заливаемую в реактор, нагревали до 70-80°С в теплообменниках полученным раствором  $AlCl_3$ . Показано, что при одинаковом извлечении оксида алюминия  $Al_2O_3$  (по сравнению с одноступенчатым выщелачиванием) продуктивность при непрерывном выщелачивании составляла в 5.2-7 раз выше. При росте концентрации соляной кислоты HCl до 23%

извлечение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из глины повышалось на 3.5%.

Исследовано влияние физико-химических факторов на процесс сернокислотного разложения нефелиновых сиенитов и на процесс солянокислотного разложения твёрдого остатка от кислотной обработки [205-210]. Методом двухстадийного кислотного разложения получены сульфаты натрия, калия, кальция и хлориды алюминия, железа и др. Изучена кинетика процессов двухстадийного кислотного разложения нефелиновых сиенитов.

Новые безотходные и экологически безвредные кислотные способы переработки нефелиновых сиенитов Турпи с получением эффективного коагулянта и сырья для фарфорового производства высокого качества разработаны в [211-213]. Найдены оптимальные условия спекания и выщелачивания спёков нефелиновых сиенитов разложением серной кислотой. Предложена принципиальная технологическая схема комплексной переработки нефелиновых сиенитов месторождения Турпи кислотно-спекательными способами.

Способы отбеливания или обезжелезования каолиновых глин разнообразными реагентами в присутствии минеральных кислот детально изложены в [214-217].

В. С. Пахолков и В. В. Рылов [218] установили, что из растворов соляной, серной, фтористоводородной кислот и их смесей HCl + HF и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HF извлекаются аниониты AB-17, ЭДЭ-10П, AH-2Ф, причём наибольшей сорбционной способностью обладает AB-17. Однако поведение алюминия в аналогичных условиях этими авторами не изучалось.

Эксперименты Самуэльсона не дали основательных результатов при отделении железа от алюминия на амберлитах [219]. Проведено успешное удаление примеси железа (30 мг/л) из 2М раствора хлорида алюминия в 3н растворе соляной кислоты. Из числа проверенных ионов лучший результат при очистке растворов хлористого алюминия от железа получены на ЭДЭ-10П, при применении которого существует вероятность уменьшить содержание железа в растворах хлористого алюминия (250 г/л) с 16 до 0.01 г/л FeCl<sub>3</sub> [200].

Институтом химии АН Республики Узбекистан и Институтом металлургии

им. А. А. Байкова разработаны перспективные способы переработки каолинов и глин на глинозём азотнокислотным способом, которые обеспечивают высокую степень извлечения оксида алюминия (около 80% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) одновременно с получением аммиачной селитры и сиштофа [220, 221].

Тем не менее, предложенный способ не лишен недостатков. В частности, одной из наиболее сложных и трудоёмких операций является процесс осветления и фильтрации кислых пульп, получаемых при разложении обожжённых глин азотной кислотой. При осаждении автоклавных пульп наблюдаются значительные трудности, связанные с разделением твёрдых и жидких фаз. После разбавления водой в автоклавную пульпу добавляют небольшое количество пищевых продуктов, таких как – ржаная мука, крахмал, К-4, К-6, и полиакриламид (ПАА), расход которых составляет 0.4-1.5 кг на 1 тонну шлама.

Изучена кинетика кислотного разложения аргиллитов месторождения Зидды [222, 223]. Определены величины энергий активации кислотного разложения зиддинских аргиллитов, составивших 39.55 кДж/моль для извлечения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 45.65 кДж/моль для извлечения Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Рассчитанное значение энергии активации подтверждает прохождение процесса кислотного разложения на разделе кинетической и диффузионной областей (смешанной). Для комплексной сернокислотной переработки аргиллитов (ашма-Санг и Зидды) каолиновых глин Чашма-Санг в [224] осуществлена разработка общих технологических схем, в которых выделяются следующие стадии переработки: дробление и измельчение; отсеивание частиц сырья размерами 0.1-0.5 мм; высокотемпературная обработка (при 500-600°С; сернокислотное разложение; разделение фаз; получение товарного востребованного продукта.

Изучены солянокислотное и азотнокислотное разложения каолиновых глин и аргиллитов Зидды и Чашма-Санг и рекомендованы оптимальные условия проведения процессов [225-229].

## 1.5. Щелочные и термические способы переработки боро– и алюмосиликатных руд Щелочные и термические способы переработки боратных и боросиликатных руд

Борсодержащую руду можно переработать щелочными способами с целью получения борных соединений – буры и бората натрия. Хотя этот способ представляется простым и целесообразным, из литературных источников известно, что некоторые боросиликаты растворами щелочи разлагаются с трудом, а некоторые не разлагаются вообще.

Для производства буры существенное значение имеют данные о растворимости солей системы  $Na_2O-B_2O_3-H_2O$ , достаточно подробно исследованные в широких температурных диапазонах [230]. В указанной системе исследование твёрдых фаз было осуществлено методами дилатометрического, дифференциальнотермического и рентгеноструктурного анализа. Изучена природа образующихся фаз этой системы, их растворимость, выявлены температурные интервалы, в которых соединения - гидраты тетрабората натрия являются стабильными.

Для насыщенных растворов проведено определение их составов в зависимости от температурных режимов процесса [231-233]. Показано, что этих данных недостаточно для осуществления реального технологического процесса с целью получения конечного продукта - буры. Также показано, что в качестве исходного реагента в промышленные растворы добавляется сода, стимулирующая процесс. Авторы указывают, что высокие содержания в растворе соды стимулируют образование двойной соли Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·NaHCO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O.

При взаимодействии природного боросодержащего сырья с кальцинированной содой и боратом кальция происходит образование буры, а также одновременно метабората натрия [234]. Авторами на базе УНИХИМ исследованы трёхкомпонентная система  $Na_3BO_3-Na_2CO_3\cdot H_2O$  в двух температурных режимах - 25 и 90°С, и равновесие в ней, а также четырёхкомпонентные системы при 25°С. Показано, что в трёх- и четырёхкомпонентной системах в двух режимах температуры (25 и 90°С) не происходит образование двойных солей в равновесных условиях.

Кроме того, растворимость карбоната и метабората натрия при 25°С значительно выше по сравнению с растворимостью буры. Присутствие в растворах буры незначительно снижает растворимости указанных солей.

Информация о растворимости в водно-солевых системах, включая буру и важные примеси в реальном процессе, чрезвычайно важна при определении оптимальных условий процесса, таких как температура разложения, кристаллизации продукта, концентрации в растворах наиболее важных примесей и веществ [235-237].

Для определения оптимальной продолжительности процесса разложения и выбора технологической аппаратуры необходимо знание основных характеристик процесса и его кинетических параметров.

Данные о кинетических характеристиках при взаимодействии боратного и боросиликатного сырья с растворами щелочей в литературе оказались крайне ограниченными. Кинетические процессы, протекающие при разложения борных минералов щелочными растворами изучались в УНИХИМе [238-240]. В Институте химических наук им. А. Б. Бектурова АН Республики Казахстан [241-247] в растворах электролитов в условиях естественной и вынужденной конвекции исследованы механизмы разбавления боратов и различных солей.

При переработке боратных и боросиликатных руд отдельных месторождений, имеющих сложные минералогические составы, перспективным назван гидротермический метод получения борной кислоты, этот был разработан Н. С. Торочешниковым и др. [248] на базе Московского химико-технологического института Д. И. Менделеева. Этот способ включает такие важнейшие этапы, как сернокислотная обработка боратного сырья, экстракция из продукта разложения борной кислоты с использованием водяного горячего пара [248, 249]. При кислотной переработке боратного сырья внимание исследователей направлено на увеличение степеней извлечения конечных продуктов, а также на получение материалов, имеющих определённые физико-химические характеристики (склонность к слипанию, влажность, пористость и др.), что позволяет успешно проводить процесс получения борной кислоты обработкой водяным горячим паром. Для реализации

процесса предлагается проведение сернокислотного разложения в суперфосфатной камере, в которой достигаются высокие степени разложения сырья, свыше 96%, а материал, из которого изготовлена камера, обладает необходимыми требуемыми свойствами. Гидротермическую обработку материала в камере водяным горячим паром проводят в "кипящем слое" при 380°С.

С помощью метода меченых атомов была обнаружена возможность использования гидротермической обработки мелких частиц сырья диаметром менее 5.0 мм [250]. Использование этого метода основано на том, что при обработке происходит переход борной кислоты в фазу пара, далее эту фазу конденсируют и получают раствор, из которого в последующем выделяют товарную борную кислоту. С использованием этого метода можно добиться извлечения оксида бора из боратного сырья не ниже 90%.

#### Щелочные и термические способы переработки алюмосиликатных руд

Применяемые в промышленности щелочные способы производства глинозема из бокситов, нефелинов и алунитов подразделяются на:

- 1. гидрохимический (способ Байера);
- 2. способ спекания;
- 3. комбинированный способ сочетание способа Байера со способом спекания в параллельном или последовательном варианте.

Для каолиновых руд применяется только способ спекания с известняком и содой. Способ Байера – самый дешёвый и самый распространённый, однако для его осуществления требуются высококачественные бокситы. Технология способа широко освещена в литературе [251-253], а физико-химические основы способа изложены в фундаментальной работе С. И. Кузнецова и В. А. Деревякина [254].

Дальнейшие совершенствования технологии переработки бокситов по Байеру предусматриваются за счёт повышения температуры выщелачивания до 280-300°С.

Использование высоких температур выщелачивания потребовало качественно нового аппаратурного оформления этого передела. Созданы конструкции трубчатых автоклавных батарей. Разработкой технологии и аппаратуры высокотемпературного выщелачивания занимаются исследователи многих стран [255-258].

Из щелочных способов переработки алюминийсодержащего сырья наряду с методом Байера широко используют способ спекания. Данный способ наиболее дорогой, но более универсальный и может применяться для переработки любого высококремнистого сырья. Различают способ спекания сухой бокситосодовой шихты и способ спекания мокрой шихты. Последний получил наиболее широкое распространение, как в отечественной, так и в зарубежной практике [251, 252].

Комплексная переработка нефелинов на глинозём, соду, поташ и портландцемент была впервые осуществлена на Волховском алюминиевом заводе (ВАЗе) в 1951 г. Ближе всего к решению основных вопросов технологии песочного глинозёма стоит сейчас Пикалевский глинозёмный комбинат (в настоящее время ЗАО «БАЗЭЛ Цемент – Пикалево») [16, 259]. Теоретическому исследованию по разработке принципиальных технологических схем переработки нефелинов по способу спекания посвящена работа [260].

Проведённые Институтом химии СО АН СССР (г. Иркутск) и АН Таджикской ССР исследования по переработке нефелиновых сиенитов Турпи непосредственным спеканием с известняком и содой не дали положительных результатов из-за высокого содержания оксида железа в породе [261, 262].

Одним из новых путей переработки нефелиновых сиенитов является видоизменённый способ спекания, разработанный М. Н. Смирновым [263, 264]. Преимуществом данного способа является сокращение в два раза расхода известняка.

Гидрохимический щелочной способ переработки нефелинов, каолинов и других алюмосиликатных руд, разработанный В. Д. Пономаревым, В. С. Сажиным и М. Г. Манвеляном, включает в себя автоклавную обработку сырья едкой щёлочью, но с той разницей, что процесс ведётся в присутствии соединений кальция, в результате чего глинозём переходит в раствор, а кремнезём – в осадок. Способ обеспечивает комплексную переработку некондиционного алюмосиликатного сырья с получением глинозёма, поташа, соды и цемента [12, 251].

Известно, что впервые в мире индустриально освоен метод комплексной
переработки высококремнистых алюминиевых руд на глинозём, поташ, соду и цемент способом спекания. Суть способа заключается в том, что оксид алюминия превращается в алюминаты натрия или кальция (в случае бесщелочных руд), а диоксид кремния – в двухкальциевый силикат при высокотемпературном спекании (при 1200-1350°C) с содой и известняком.

Из полученного алюминатного раствора, после выщелачивания горячей водой и карбонизации раствором кальцинированной соды или слабым щёлочноалюминатным раствором, не содержащим кремнезём, выделяют известными методами гидроксид алюминия. После кальцинации высокими температурами получают металлургический глинозём [265].

Разработан способ высокотемпературного спекания алюмосиликатных руд – глин, каолинов, зол и др. с использованием известняка. В этом методе после получения спёка происходит его измельчение и дальнейшее выщелачивание содовыми растворами для получения алюмината натрия, затем карбонизацией алюминатного раствора получают гидроксид алюминия, перерабатывают путём кальцинации на товарный глинозём. Установлено, что в качестве попутной продукции на 1 тонну глинозёма получают около 9 тонн двухкальциевого силиката, применяемого для производства портландцемента. Анализ литературных источников показал, что способ спекания наряду с его преимуществами обладает недостатками: повышенные материальные потоки, огромные капитальные затраты и энергозатраты. Для снижения указанных недостатков предлагается проведение химического обогащения [266, 267].

Из раствора выделяют силикат натрия и получают разнообразные силикатные продукты.

Разработан гидрохимический способ переработки алюмосиликатных минералов альбита, микролина и др. В.С. Сажиным и сотр. [268]. Суть гидрохимического способа включает автоклавную обработку алюмосодержащих высококремнистых руд при 260°С и выше с добавлением CaO и концентрированного щелочного раствора (содержание Na<sub>2</sub>O более 350 г/дм<sup>3</sup>) при высоком молярном соотношении Na<sub>2</sub>O : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\alpha_{\rm K}$  выше 9). Дальнейшая обработка кремнезёма происходит

через образование силиката натрия-кальция - Na<sub>2</sub>O·2CaO·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O и аналогично проводится селективное разделение глинозёма от кремнезёма.

Исследование фазового состава продуктов спекания смеси каолинитнефелин-сода-известняк показано в [269]. Спекание смеси каолиновых глин проводилось в интервале температур 400-1200°С. Спекание смеси каолинит-содауглекислый кальций, рассчитанное на получение в спёке двухкальциевого силиката и алюмината натрия, при низких температурах приводит к образованию нефелина в качестве промежуточного соединения, которое затем вступает в реакцию с СаО, образуя двухкальциевый силикат и фазу Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>.

При дальнейшем подъёме температуры, в результате взаимодействия  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$  с CaO образуются конечные продукты реакции –  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$  и  $2CaO \cdot SiO_2$ .

М. К. Мошкина изучила совместную переработку нефелинов и каолинов в спекательной ветви комбинированного способа [270].

Нефелиново-каолиновая шихта содержит до 105% свободной щёлочи. Поэтому каолин предварительно обрабатывают в течение 3-4 часов при температуре 90°С раствором, содержащим 150-160 г/л Na<sub>2</sub>O и 15 г/л Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что приводит к связыванию до 70% "свободной" щёлочи, что уже не затруднит прохождение шихты через вращающуюся печь. При спекании насыщенной шихты, состоящей из нефелина, каолина, известняка и соды, при 1200-1250°С получают спёки, из которых извлекается 80-84% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 79-81% Na<sub>2</sub>O при совместной переработке нефелинов и каолинов комбинированным способом, разработанном в ИОНХ АН УССР. Замена соды щёлочью позволяет снизить температуру спекания до 1150°С и повысить извлечение глинозёма и щелочей на 5-6%.

# 1.6. Хлорные способы переработки боро– и алюминийсодержащих руд *Хлорные способы переработки минерального сырья*

Заслуживает внимание хлорирование сульфидных руд хлором в жидкой хлористой сере, вследствие низкой температуры процесса 130-150°С (низкотемпературное хлорирование), высокой скорости и отсутствия взаимодействия с пустой породой. Процесс исследован применительно к извлечению меди, свинца и цинка из бедных и богатых руд [271-281].

Основной реакцией низкотемпературного хлорирования является реакция хлорирования минеральных и оксидных форм цветных, рассеянных и редких металлов с использованием паров хлористой серы (хлорид серы) и газовой смеси паров хлора. Оксидные формы металлов в присутствии паров хлористой серы по реакции обмена превращаются в соединения хлора. Протекание процесса включает основную стадию – хлор, присутствующий в парах хлоридов серы заменяет кислород в оксидах элементов. Эта реакция обмена протекает при достаточно низких температурах, не выше 200-400°С, поэтому характеризуется низкими значения энергии активации. В этой реакции доступным и удобным реагентом являются хлориды, но для проведения данной реакции обмена можно использовать и ряд других хлоридных реагентов. Существует широкий выбор различный хлоридных реагентов, с которыми оксидные соединения легко вступают в реакции обмена [272, 281].

Г. А. Бехтле в 1950-х гг. на базе Института химии имени В. И. Никитина АН ТаджССР разработал метод низкотемпературного хлорирования [272, 281], который далее был усовершенствован И. А. Глуховым [273-277, 282-287].

И. А. Глухов и его коллеги подробно проанализировали возможность использования метода низкотемпературного хлорирования для извлечения редких металлов. Метод низкотемпературного хлорирования также широко изучен применительно к разложению рудного сырья с получением из него титана, ванадия, молибдена, вольфрама [282–287].

Авторы доказали, что хлорирование искусственных и природных оксидных соединений рассеянных и редких металлов эффективно при проведении процесса в атмосфере смеси хлоридов серы и газообразного хлора при низких температурах (100-140°C), максимальный эффект этого метода достигается при температурах 350-360°C [272, 282-287].

Авторы [271, 288] успешно доказали, что этим низкотемпературным методом (при 350°С) из сырья можно не только выделять максимальные количества

рассеянных и редких металлов, но и другие химические элементы – это торий, редкоземельные элементы, железо, титан и другие.

Благодаря математическому методу планирования экспериментов значительно сокращено время проведения экспериментов, обработан значительный массив экспериментальных данных, подобраны оптимальные условия хлорирования [274].

Кинетические исследования показали, что реакция не требует высоких температур и, соответственно, энергии активации процесса низкотемпературного хлорирования достаточно низкие [276, 277].

Установлено, что на хлорирование оксидных соединений оказывает большое воздействие не только температура, время, размер частиц и количество подаваемых реагентов, но и строение кристаллической решётки исследуемых соединений. Показана возможность применения метода низкотемпературного хлорирования для извлечения из руд тантала, ниобия, титана, РЗЭ и других элементов [276, 277].

Низкотемпературное хлорирование алюминийсодержащих руд – нефелиновых сиенитов с различными восстановителями, изучение их кинетических и термодинамических характеристик, физико-химических характеристик продуктов, образующихся в результате хлорирования изучены в [278, 279]. Авторами работы [280] показано, что исследование метода низкотемпературного хлорирования можно применять для разложения алюминийсодержащих руд. Они с использованием хлористой серы выделили из каолиновых глин такие хлорные соединения, как AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>.

### Получение хлорных соединений бора

Хлорид бора (*BCl*<sub>3</sub>) условиях производства наиболее практично получать из смеси буры или борного ангидрида при их хлорировании с добавлением углерода в качестве восстановителя [289]. Для полупромышленных или лабораторных исследований хлористый бор (*BCl*<sub>3</sub>) не требует больших количеств. поэтому для этих целей его получают другими методами:

1) через хлорирование боридов металлов [291] или хлорирование аморфного бора [290];

2) согласно реакции пятихлористого фосфора и борного ангидрида, проводимой в запаянной трубке [292].

В [293] разработан метод получения хлорида бора ( $BCl_3$ ), через реакцию взаимодействия хлорида алюминия и фторида бора, который широко применяется в лабораторной практике, удобный и практичный. Соответственно, для получения бромида бора используют бромид алюминия. Сравнительно с другими известными методами получения хлорида бора ( $BCl_3$ ) данный метод является более надёжным и простым в аппаратурном оформлении. Кроме того, часто имеется возможность заменить фтористый бор на борофторид калия [294, 295].

Технология синтеза хлорида бора ( $BCl_3$ ) включает обработку карбида бора хлорированием с использованием реагента – углеродистого восстановителя, об работку проводят в потоке газообразного хлора в кипящем слое, эта технология защищена патентом [296]. Хлорирование проводят с уменьшением индекса псевдоожижения по высоте псевдоожиженного слоя от 1,5-1,0 - на верхнем пределе, до 2,8-2,0 - на нижнем пределе псевдоожиженного слоя. Карбид бора вводится сверху реактора против потока газообразного хлора. При этом получают чистый и высококачественный хлорид бора ( $BCl_3$ ), а данный процесс характеризуется большими выгодами, среди которых высокий выход конечного продукта, низкая себестоимость, возможность исполнения в промышленных условиях, простота и эффективность технологии.

Возможно, получение хлорида бора (*BCl*<sub>3</sub>) хлорированием сплавов бора, например, сплава бора с танталом при 800°С, ферробората (при 500°С), а также хлорированием борида кальция или сульфата бора [297, 298].

Хлорид бора (*BCl*<sub>3</sub>) можно получить хлорированием сплавов бора, например, хлорированием борида кальция, хлорированием сульфата бора, сплавов бора и ферробората (при 500°С, сплава бора и тантала (при 800°С) [297, 298].

Действием хлористого водорода на борид титана выше 500°С получают смесь хлоридов бора и титана. Выделение *BCl*<sub>3</sub> из этой смеси не представляет трудности.

Также известен метод получения хлорида бора ( $BCl_3$ ) взаимодействием хлоридов металлов или химических элементов с элементарным бором. В частности, при 700°C взаимодействием  $GeCl_4$  - хлорида германия (IV) с бором происходит образование хлорида бора ( $BCl_3$ ) и  $GeCl_2$  - хлорида германия (II), а в интервале температур 750-1100°C – образуются соединения GeCl и  $BCl_3$ .

В основном методы получения хлорида бора (*BCl*<sub>3</sub>) основываются на хлорировании боросиликатных или боратных руд, борного ангидрида или безводной буры с включением в процесс различных восстановителей. Кроме того, известен метод получения хлорида бора через пентахлорид фосфора и кислородсодержащие соединения бора при 150°С,через тионилхлорид при 300°С, через хлорид алюминия при 350°С и через тетрахлорид кремния (четырёххлористый кремний) при 700°С.

Литературные источники описывают реакции обмена, согласно которым получают хлорид бора ( $BCl_3$ ), в частности, между  $BF_3$  и  $AlCl_3$ ,  $KBF_4$  и  $AlCl_3$ ,  $BBr_3$  и  $AsCl_3$  и другими соединениями [299, 300].

Общие рекомендации по препаративному приготовлению трихлорида бора ( $BCl_3$ ) рекомендуют обменную реакцию между фторидом бора и хлоридом алюминия. Безводный хлорид алюминия ( $AlCl_3$ ) помещают в круглодонную колбу, нагреваемую в пламени горелки, и пропускают через неё газообразный фторид бора ( $BF_3$ ) в четырёхкратном избытке. Для дальнейшей сублимации продуктов реакции они пропускаются через расширительный бак, который предназначен для сублимации отходящих газов хлорида алюминия ( $AlCl_3$ ). Получаемый в процессе хлорид алюминия ( $AlCl_3$ ) конденсируется в U-образной трубке, в которой находится смесь ацетона и сухого льда, и ацетона. По этому методу достигается высокий выход конечного продукта хлорида алюминия ( $AlCl_3$ ) - 80% [297].

Известен метод хлорирования аморфного бора при температуре до 450°С с получением трихлорида бора ( $BCl_3$ ) [299, 300]. С использованием этого метода получены низкие выходы целевого продукта - трихлорида бора ( $BCl_3$ ), всего около 13%. Конденсат в первую очередь собирает растворённый хлор, который выделяется при встряхивании его с ртутью или пропускании через медные опилки. На практике считается предпочтительным получение трихлорида бора ( $BCl_3$ ) из борного ангидрида.

Согласно данному методу, из  $B_2O_3$  и угля готовится мелкоизмельчённая смесь с массовым соотношением 2:1, помещается в кварцевую трубку и хлорируется при температуре 800-900°С в токе газообразного хлора. Чтобы создать лучший контакт между реагентами и избежать уноса угля в потоке газообразного хлора, смесь вначале брикетируется или гранулируется в специальных формах под давлением. В качестве связующего вещества при формировании брикетов или гранул в процесс вводят глюкозу или каменноугольный пек (не менее 10% от массы шихты). Предварительно перед процессом хлорирования брикеты (гранулы) обжигают высокотемпературным обжигом при 600-700°С, выход конечного продукта трихлорида бора (*BCl*<sub>3</sub>) по этому методу значительный, составляет 90%) [300].

Авторы [300] также предлагают заменить газообразный хлор хлоридами титана (*TiCl*<sub>4</sub>) или хлоридами кремния (*SiCl*<sub>4</sub>), инициировав их реакцию с ангидридом борной кислоты ( $B_2O_3$ ). Процесс происходит следующим образом: два реагента помещаются в кварцевую вертикальную трубку, запаянную на нижнем конце. Трубку нагревают снизу до 800°С, в верхней части помещают дефлегматор для возвращения в процесс количеств хлоридов титана (*TiCl*<sub>4</sub>) или хлоридов кремния (*SiCl*<sub>4</sub>), которые не успели прореагировать. Для завершения реакции необходим примерно двукратный избыток ангидрида борной кислоты ( $B_2O_3$ ).

Особого внимания заслуживают методы селективной экстракции трихлорида бора ( $BCl_3$ ) из парогазовой смеси ( $BCl_3 + CO + CO_2 + CoCl_2 + HCl$ ) с использованием органических растворителей – дифенила, трихлорбензола и алифатических уг-

леводородов. Из органических растворителей, содержащих трихлорид бора (*BCl*<sub>3</sub>) до 15% по массе, при низком давлении чистый трихлорид бора отгоняется легче и удобнее.

В практических условиях реализован метод выделения чистого трихлорида бора ( $BCl_3$ ) улавливанием его из парогазовой смеси с введением в процесс расплавов хлоридов металлов, которые образуют комплексные соединения с трихлоридом бора ( $BCl_3$ ). Далее из синтезированные комплексные соединения подвергают термической обработке, при которой происходит их разложение и выделяется трихлорид бора ( $BCl_3$ ) [294, 297].

Соединение дибортетрахлорид  $(B_2Cl_4)$  впервые было синтезировано в 1925 году путём пропускания паров  $BCl_3$  между алюминиевым катодом и цинковым анодом, синтез проводился в электрической дуге.

В дальнейшем разработанные методы синтеза дибортетрахлорида ( $B_2Cl_4$ ), проводимые в электрической дуге, претерпели значительные изменения. В настоящее время используется метод, сущностью которого является пропускание паров *BCl*<sub>3</sub> через электрический разряд постоянного или переменного тока при низких давлениях над ртутным электродом. Образовавшиеся пары дибортетрахлорида ( $B_2Cl_4$ ) собираются в специальных улавливателях при низких температурах (-112°C) вместе с не прореагировавшими хлоридом бора *BCl*<sub>3</sub> и хлором *Cl*<sub>2</sub>. При таких низких температурах хлор из системы без затруднений отгоняется, а чистый дибортетрахлорид ( $B_2Cl_4$ ) выделяют при (-78.5°C) фракционной разгонкой.

Показано, что хотя этот метод и является уникальным, выход конечного продукта - дибортетрахлорида ( $B_2Cl_4$ ) здесь очень низкий, и в электрической дуге в одной ячейке происходит образование около 0.08 грамма в течение одного часа. После доработки этого метода удалось незначительно увеличить выход конечно-го продукта до 0.1 грамма в один час.

Синтез дибортетрахлорида  $(B_2Cl_4)$  также проводился взаимодействием монооксида бора с хлоридом бора  $(BCl_3)$ , данный процесс интенсивнее идёт при температуре 250°С:

 $4BCl_2 + 3B_2O_2 \rightarrow 3B_2Cl_4 + 2B_2O_2.$ 

В последнее время в промышленном масштабе разработаны различные методы получения хлоридом бора ( $BCl_3$ ), наиболее распространён метод, при котором синтез хлорида бора ( $BCl_3$ ) проводят нагреванием при 400-700°С безводной буры, в качестве восстановителя используют уголь, а процесс проводят в потоке газообразного хлора [294, 297, 298].

Проведение хлорирования борного ангидрида с введением в процесс твёрдого восстановителя – угля в некоторой степени определяется достижением равновесия в реакции Будуара. При хлорировании процесс ведётся в основном при 700-800°С, а соотношение компонентов *CO*<sub>2</sub> и *CO* реакционных газов равно 1:4. В реакции синтеза тепловой эффект имеет отрицательное значение и равен для хлорида бора (*BCl*<sub>3</sub>) примерно 041.9 кДж/моль. Процессы хлорирования с введением газообразных восстановителей, например, оксида углерода, сопровождается значительным тепловыделением, составившим для хлорида бора (*BCl*<sub>3</sub>) величину +92.2 кДж/моль [297, 298].

Для хлорирования смеси борного ангидрида с восстановителем углеродом начальная температура должна составлять не ниже 350-400°С. Если в качестве восстановителя используют только монооксид углерода (*CO*), то процесс взаимодействия хлора и  $B_2O_3$  необходимо проводить при более высоких температурах, не ниже 850°С [299, 300].

Исследования тройной смеси (CaCl<sub>2</sub> - 49.3%, BaCl<sub>2</sub> - 28.9% и *NaCl* - 21.8%) показали влияние концентрации до 5% борного ангидрида ( $B_2O_3$ ) в расплаве на выход хлорида бора (*BCl*<sub>3</sub>), а увеличение его до 10% значительно увеличивает вязкость суспензий.

При проведении процесса хлорирования в расплавленной среде тип восстановителя не имеет решающего значения, поскольку при сравнении таких восста-

новителей, как графит, кокс или древесный уголь при одинаковой степени их помола), между ними не обнаружено преимуществ.

Процесс хлорирования боросодержащего сырья значительно отличается от хлорирования борного ангидрида ( $B_2O_3$ ), так как в этом случае также происходит хлорирование всех оксидных примесей, которые содержатся в сырье [297, 299, 300].

## Синтез из алюмосиликатных руд хлорида алюминия

Получению безводных хлоридов металлов посвящено значительное количество трудов и монографий, в частности, эти проблемы решаются в трудах А. А. Фурмана, А. Ф. Жигач и Д. С. Стасиневича [300, 301].

В [297] разработан метод хлорирования алюминия, который проводится в кипящем слое, создаваемом инертным газом, в работе приведена технологическая схема получения хлористого алюминия (*AlCl*<sub>3</sub>).

Показано, что скорости хлорирования оксида алюминия  $Al_2O_3$  и оксида кремния SiO<sub>2</sub> из состава алюмосиликатных руд выше, чем скорости хлорирования этих оксидов в индивидуальном состоянии [300]. Метод хлорирования кремнезёма и глинозёма, осуществлённый при 550-800°С, разработан в [302, 303].

В [304-312] представлено хлорирование различных алюмосодержащего сырья. В [304, 305] рассматривается процесс хлорирования бокситов, проводимый в кипящем слое. Показано, что в кипящем слое хлорируются все оксиды, входящие в состав бокситов.

В [306] авторами проведено селективное хлорирование оксида алюминия в кипящем слое при 900°С. В работе [307] показана возможность селективного хлорирования бокситов в фильтрующем слое смесью тетрахлорида кремния и газообразного хлора.

В [308-310] показано получение хлористого алюминия (*AlCl*<sub>3</sub>) из экибастузских углистых пород.

В [312] из каолиновых глин получен хлорид алюминия и изучены параметры процесса, а в авторском свидетельстве СССР [313] разработан метод очистки

алюмосиликатного сырья от оксида железа путём термообработки при 400-500°С в присутствии газообразного хлора.

Для очистки алюминиевых руд от оксидов железа предложен метод хлорирования и сублимации хлорида железа путём восстановительного сульфуризационного обжига [314].

В работах [315, 316] подробно исследован метод хлорирования алюмосодержащего сырья, предложены оптимальные параметры, при которых происходят химические реакции хлорирования, изучены характеристики исходных соединений, полупродуктов и конечных продуктов хлорирования, а также термодинамические характеристики данного процесса.

Хлорирование оксидов состава нефелиновых сиенитов месторождения Турпи изучено в [317-320], одновременно авторами определены термодинамические характеристики хлорирования всех минералов состава нефелиновых сиенитов.

В [321] для нефелиновых сиенитов проведена разработка метода их хлорирования, который включает проведение хлорирования в две стадии с использованием природного газа. Первая стадия включает обезжелезование, то есть термообработку нефелинового сиенита, вторая стадия - хлорирование обезжелезненной руды и извлечение хлористого алюминия (*AlCl*<sub>3</sub>).

Для нефелинового сиенита изучено их хлорирование с введением в процесс различных хлорирующих реагентов и восстановителей (стебли хлопчатника и природный газ) [322, 323].

Работы [321-323] посвящаются хлорированию нефелинового сиенита Турпи газообразным хлором, в качестве восстановителя предлагается использовать углерод. Определены оптимальные параметры, при которых достигается максимальное извлечение оксида алюминия (98.8%): хлорирование нефелинового сиенита при 800-850°C в течение 2 часов, соотношение угля и нефелина равно 1:1. Показано, что в первую очередь происходит хлорирование оксидов натрия, калия и железа. Показано, что на извлечение оксидов из состава нефелиновых сиенитов оказывают влияние такие параметры хлорирования, как температура, дозировка

восстановителя (угля), тонкость помола нефелина и время хлорирования, определено влияние этих параметров на степени извлечения оксидов из состава нефелиновых сиенитов [317, 322, 323].

В Институте химии имени В. И. Никитина НАН Таджикистана в продолжении этих работ изучено хлорирование алюмосиликатного сырья с введением в процесс смеси хлоридом серы и газообразного хлора, стеблей хлопчатника и природного газа [324-327]. Результаты исследований показали, что в процессе хлорирования наиболее полное извлечение оксидов из нефелинового сиенита происходит при следующих параметрах: восстановитель – природный газ, хлорирование при температуре 850°С в течение 2 ч, расход хлора 120 мл в минуту.

Работы [321, 324] посвящены разработке метода хлорирования нефелинового сиенита природным газом, хлорирование при этом протекает в двух стадиях. Первая стадия включает обработку нефелинового сиенита при 600-850°С природным газом до выделения углерода на поверхности руды от 0.1 до 1.0% от общей реакционной массы, далее отделение оксидов железа при обработке газообразным хлором. Вторая стадия включает повторную обработку природным газом обезжелезненного до выделения углерода на поверхности сырья от 1.5 до 50.0%, затем обработку при 850°С газообразным хлором и получение хлористого алюминия ( $AlCl_3$ ). Полученный по этому методу хлористый алюминий рекомендовано использовать, как электролита для получения алюминия. Данный метод имеет некоторые недостатки – для проведения процесса необходимы высокие температуры (850-950°С), а использование природного газа может привести к неблагоприятным последствиям, так как процесс в этом случае является практически неконтролируемым.

Работы [317, 323, 325] посвящены исследованию хлорирования нефелинового сиенита с использованием стеблей хлопчатника. Авторы изучили различные факторы, оказывающие влияние на разложение нефелиновых сиенитов газообразным хлором в присутствии стеблей хлопчатника и определили оптимальные условия проведения процесса. Разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки нефелиновых сиенитов хлорным способом.

Х. С. Сафиевым в [323, 328, 329] для хлорирования нефелин-сиенитовых минералов (канкринит, микроклин, альбит, амфибол и биотит) определены оптимальные условия проведения процесса в зависимости от температуры. Показано, что уже при 700-850°C хлорируются альбит и микроклин, входящие в состав полевошпатовых минералов. При увеличении температуры хлорирования до 950°C отмечаются максимальные извлечения из нефелин-сиенитовых минералов оксидов, которые составляют:  $Al_2O_3 - 78-80\%$ ,  $K_2O - 60-63\%$ ,  $Na_2O - 80-83\%$ . Авторы указывают, что полевошпатовые минералы вследствие большей прочности кристаллических структур, в отличие от других нефелин-сиенитовых минералов, вскрываются труднее, для них нужны более жёсткие условия – повышенная температура, увеличение времени разложения и др.

В [328, 329] показано, что при хлорирования нефелин-сиенитовых минералов вскрытие минералов различно, так, вскрытие нефелина, биотита и амфибола протекает легче, чем минералов альбита и микроклина, но при повышении температуры хлорирования до 950°С показано, что происходит хлорирование всех минералов состава нефелинового сиенита с высокими выходами конечных продуктов.

Исследован процесс получения хлорида алюминия из различных алюмосиликатных руд за рубежом, предусматривающий последующее электролитическое выделение алюминия из хлоридных расплавов [330]. За счёт высокой реакционной способности хлора, а также лёгкости взаимодействия хлоридов с другими соединениями достаточно полно извлечены из перерабатываемого сырья все ценные составляющие, в том числе хлорид алюминия из различного алюмосодержащего сырья [331]. Проблема получения хлорида алюминия из различного алюмосодержащего сырья рассматривается и решается авторами в [332].

Минимальный выход хлористого алюминия (*AlCl*<sub>3</sub>) в [333, 334] объясняется тем фактом, что хлорирование проводится в шахтной печи непрерывного противоточного действия, при температурах выше 1000°С, и создаются благоприятные условия для вторичной реакции, то есть протекает обратный процесс:

 $2Al_2O_3 + 3SiCl_4 \leftrightarrow 3SiO_2 + 4AlCl_3$ .

Хлорирование каолина в шахтной печи, основанное на взаимодействии глинозёма и хлорида кремния (SiCl<sub>4</sub>) протекает значительно быстрее и с большими выходами конечных продуктов при увеличении температуры процесса до 1000°C и более [335]. При температурах 1000-1200°C действительно наблюдается снижение образования SiCl<sub>4</sub>, не за счёт снижения скорости хлорирования кремнезёма, а вследствие протекания вторичной реакции.

В работе [336] приведены результаты исследования хлорирования различного гранулированного алюмосодержащего сырья. Показано, что на последних стадиях производят очистку технического хлористого алюминия от примеси оксидов железа и очистку отходящих газов.

В лабораторном масштабе разработана технология карбохлорирования каолиновых глин месторождения штата Джорджия (США) [337]. Получен безводный хлорид алюминия из этих глин и определены оптимальные условия осуществления процесса хлорирования.

Предложен способ очистки высококремнистых глинозёмсодержащих руд от железа предварительным обжигом при 400-500°С в течение 30-60 мин [338-340]. Выявлено, что степень очистки нефелина от железа повышается при хлорировании газообразным хлором в присутствии природного газа. Разработан способ низкотемпературного хлорирования природных и искусственных соединений ниобия и тантала [341].

Исследовано извлечение компонентов при низкотемпературном хлорировании алюмосиликатных руд – нефелинов в интервале 50-550°С [342], а хлорирование в присутствии серы и угля при различном их соотношении приведены в [343]. Показано, что для вскрытия нефелиновых сиенитов месторождения Турпи необходимы более высокие температуры, не менее 800°С, а применение низкотемпературного хлорирования для них не эффективно.

Разработан способ низкотемпературного селективного восстановления до металла смеси хлоридов алюминия и железа [344]. Процесс восстановления ведётся в потоке инертного газа, содержащего смесь AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub> и метана. Показа-

но, что проведение восстановления хлоридов в контакте с поверхностью железа значительно снижает температуру и повышает селективность восстановления: FeCl<sub>3</sub> - при 350°C, AlCl<sub>3</sub> - при 450°C. Авторами предложено вместо железа использовать марганец или кремний. Однако восстановление AlCl<sub>3</sub> на поверхности марганца и кремния идёт при температурах 800-950°C, соответственно.

Лабораторные испытания способа карбохлорирования для извлечения алюминия из итальянских лейцитов показали результаты [345]. Установлено, что при переработке лейцитсодержащих пород способом карбохлорирования с последующим электролизом расплава, содержащего AlCl<sub>3</sub>, теоретически потребует меньше материалов и энергии, в отличие от переработки бокситов по способу Байера с последующим электролизом оксида алюминия (глинозёма). Основными технологическими трудностями, процесса являются: недостаточная селективность хлорирования Al, Si и других оксидов, возможная низкая степень использования хлора и его высокое содержание в отходящих газах, а также трудность подбора коррозионностойких материалов в условиях карбохлорирования.

# 1.7. Экстрагирование и применение соединений бора Экстрагирование соединений бора

Общеизвестно, что процесс экстракции является процессом, в котором с использованием селективных растворителей – экстрагентов происходит разделение смесей на твёрдые и жидкие вещества. Также экстракция нашла широкое применение для изучения растворов бора, как солевых, так и водных.

А. А. Смирнов с коллегами разработал метод извлечения бора из гидроминерального сырья с вовлечение в процесс технических спиртов состава  $C_7$ - $C_9$  [346-348]. Как показали эти исследования, эти технические спирты эффективно применять в качестве экстрагентов при переработке природных высококонцентрированных хлормагниевых рассолов с целью извлечения из их состава борной кислоты. Таким образом, при температуре 20°C получены растворы борной кислоты, близкие к насыщению ( $H_3BO_3$ =4.9%), процесс осуществлялся реэкстракцией бора из органической фазы в противотоке воды [348]. При увеличении темпе-

ратуры получены растворы борной кислоты с более высокой концентрацией ( $H_3BO_3=16.0\%$ ). Разработано эффективное оборудование для извлечения бора из природных рассолов - центробежные экстракторы и экстракторы колоночного типа с вибрационными насадками [346].

В [349-353] исследована глубокая очистка солевых растворов и предложены для её осуществления новые экстрагенты, которые хорошо экстрагируют борную кислоту – это хлориды магния, отделяющие бор от посторонних примесей при его микро- и макроанализе. Новые экстрагенты эффективны при извлечении бора из концентрированных и разбавленных кислот, солевых и водных растворов.

Эффективным является метод переработки природных боратов водными растворами щавелевой кислоты [354]. Вследствие разложения боратов серной кислотой в продуктивные растворы переходят сульфаты различных металлов и борная кислота, что не позволяет достаточно полно выделить из боратов борную кислоту, некоторая её часть остаётся в маточных растворах.

Используя неорганический сорбент на основе циркония, А. А.Поспелов предложил извлекать бор из природных вод и сточных вод химического производства [355].

Экстракцией спиртами состава C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> авторы [356] из хлормагниевых рассолов получили некоторые соли бора.

Технология получения соединений бора из гидроминерального сырья разработана Е. Е. Фроловским [357]. Практический интерес представляет также извлечение бора из водных систем экстракцией метилолпроизводными фенола [358].

## Применение соединений бора

Области применения и использования борных соединений (боратов) очень разнообразные и многочисленные. Это разнообразие обуславливается их способностью образовывать устойчивые перекисные соединения, поведением боратионов в водных средах, характерными особенностями бор-кислородной группы, а также широким спектром других различных свойств соединений бора [359].

Н. М. Некрасов изучил электрические свойства некоторых боратов [360]. Согласно полученным результатам, борное стекло представляет собой ценный материал, его рекомендовано использовать при создании электронного оборудования. После расплавления боратов их можно растянуть в длинные стеклянные нити, используемые в оптоэлектронике и волоконной оптике.

Изучено использование соединений бора для производства керамики [361-363]. Установлено, что качественные глазури с температурой обжига ниже 1000°С можно получить из борного сырья, содержащего не менее 20% В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>. Эффективным является способ получения малорастворимых октаборатов кальция и калия на основе технического дибората кальция, являющегося основным компонентом легкоплавких эмалей.

В Рижским политехническом институте разработаны методы получения стекла и глазури на основе системы  $CuO-B_2O_3$  с небольшим содержанием  $P_2O_5$  [364, 365].

Установлено, что при выбранных температурно-временных условиях синтеза исходных составов в системе образуется узкая область стёкол, склонных к кристаллизации при термической обработке, характерной особенностью системы является обогащение  $Al_2O_3$  в процессе синтеза и наличие иона меди в степени окисления 1 и 2 [365].

Показано, что в зависимости от взаимных соотношений компонентов, в качестве главных кристаллических фаз в системе CuO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выделяются CuO, Cu<sub>2</sub>O, мета- и тетраборат меди, которые сохраняются и при введении P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> до 10 мол.%, а в качестве P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> содержащей фазы выделяется AlPO<sub>4</sub> (обусловленной приплавом Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Установлено, что на основе стёкол системы CuO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(O-2O)-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, особенно в области с соотношением CuO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>≥1 могут быть получены атмосферо- и термостойкие глазури, используемые, как термостойкий лак для керамических покрытий и керамических эмалей [364, 365].

#### 1.8. Определение основных направлений исследований

Обзор литературных источников по выбранной тематике позволят сформулировать следующие заключения о определить основные задачи настоящего исследования:

1. Соединения бора применяются в различных областях, среди которых важнейшими являются: производство стёкол, стёкловолокон, стекловидных материалов (глазури, эмали и др.), отбеливающих и моющих средств, нашли широкое применение в придании огнестойкости бумаге, пожароустойчивости тканей и строительным материалам, особенно материалам с целлюлозой. Бораты аммония и буру используют как составные части огнезащитных составов, применяемых в производстве древесностружечных плит (ДСП), пенопласта, для пропитки деревянных и других горючих материалов. Бура также применяется, как компонент огнетушащих веществ при пожаротушении.

Также бор и его соединения являются компонентами многих удобрений, является микродобавкой для растений.

Следует особо отметить, что в решении проблемы комплексной переработки минерального сырья и защиты окружающей среды существенная роль принадлежит используемой технологии. Исследование путей комплексной переработки боросиликатного минерального сырья - данбурита является основной задачей нашей работы.

2.Алуниты, глины, каолины и нефелины рекомендовано перерабатывать кислотными методами для извлечения из них глинозёма, что позволит уже на первых стадиях переработки удалить из процесса SiO<sub>2</sub> чисто механическим путём, без использования реагентов и тем самым обеспечить принципиально более эффективное по сравнению со щелочными методами решение проблемы извлечения глинозёма из высококремнистых руд. Кислотные методы переработки не требуют предварительного обогащения глин и каолинов. Но при этом исходное сырьё необходимо предварительно обжигать с целью разрушения структуры молекул каолинита и повышения реакционной способности оксида алюминия по отношению к кислотам. Но при кислотной обработке возникают существенные трудно-

сти – отделение и промывка кремнезёмистого шлама, очистка растворов от железа и глинозёма определённых составов, пригодных для дальнейшего использования, регенерация кислот, использование кислотостойкого оборудования и аппаратуры.

3. Литературные источники показывают, что обработка концентратов боросодержащего сырья с использованием минеральных кислот является наиболее упрощённым методом извлечения из него боросодержащей продукции, потому что на первой стадии переработки большинство ценных компонентов переходит в продуктивный раствор, а твёрдый остаток переработки представляет собой кремнезём. Кислотные методы селективны в зависимости от условий переработки боросиликатного сырья. Сущность переработки боросодержащих концентратов заключается в том, что из них в первую очередь извлекают борную кислоту или буру, и только потом другие промежуточное компоненты, из которых далее получают сплавы бора, элементарный бор или ряд борорганических производных.

Экспериментально доказано, что в обычных условиях датолит плохо расщепляется щелочами, но достаточно эффективно сильными минеральными кислотами (азотной, соляной, серной). Показана перспективность использования при разложении датолита серной кислоты, так как она превращает кальций, содержащийся в датолите, в нерастворимый сульфат кальция. Таким образом, при разложении датолитового концентрата образуется борная кислота, сульфаты кальция и железа и гидратированная кремниевая кислота, то есть гель кремниевой кислоты. Сульфат кальция ввиду его малой растворимости выпадает в осадок, а сульфат железа, борная и кремниевая кислоты переходят в раствор. Наличие в исходном сырье больших количеств кремниевой кислоты и переход её в раствор обуславливает образование геля, поглощающего много воды. В результате этого раствор борной кислоты становится интермицеллярной жидкостью, отделение которой от твёрдого остатка затруднено.

Поэтому разработка и внедрение новых методов получения продуктов или полупродуктов непосредственно из боросиликатной руды месторождения Ак-Архар и её концентрата является важной экспериментальной задачей, а макси-

мальное извлечение борной кислоты из борной руды и её концентрата является приоритетом данного направления.

4. В литературном обзоре подробно изложено получение безводных хлоридов металлов, их химические свойства, области использования, а также препаративные и промышленные методы получения хлоридов из боросиликатного сырья. Рассмотрены особенности синтеза некоторых хлоридов, теория и практика хлорирования природных соединений, оксидов и металлов. Отдельно рассмотрены технологические и аппаратурные вопросы получения хлоридов в промышленных производствах, вопросы создания и усовершенствования новых технологических методов получения хлоридов, глубокая очистка хлоридов, что важно для получения чистых хлоридных соединений.

Показано, что хлорирование оксидного сырья (оксида алюминия или природных алюмосодержащих руд) ведётся только в присутствии восстановителя. В качестве восстановителя наряду с углём используют из твёрдых – кокс, каменноугольный пек и стебель хлопчатника, а из газообразных – оксид углерода, генераторный газ, фосген, природный газ. Оптимальной температурой хлорирования в присутствии этих восстановителей является 1000-1100°С. О распределении хлора при более высоких температурах в литературе имеются противоречивые данные. Здесь же приводятся технологические схемы промышленного производства хлорида алюминия, разработанные американскими, немецкими и советскими специалистами.

Приоритетным в данном направлении, во-первых, считаем снижение температуры хлорирования алюмосиликатных руд, а во-вторых, доскональное исследование хлорного разложения боросиликатных руд месторождения Ак-Архар и их концентратов с использованием газообразного хлора с целью получения оксида бора. Показано, что из минеральных руд можно достаточно полно извлекать полезные компоненты и, в первую очередь, из алюминийсодержащих - хлориды алюминия и железа. С учётом образования избыточного хлора в химических предприятиях нашей страны, для переработки трудно вскрываемого и низкокачественного боро – и алюмосиликатного сырья более перспективным является, по

нашему мнению, хлорная технология.

Показано, что скорость хлорирования SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в смеси всегда выше скорости хлорирования индивидуальных оксидов, то есть наблюдается явление взаимного катализа, в интервале температур 550-800°C оксид алюминия и кремнезём хлорируются в том соотношении, в каком они находятся в исходном сырье. В этом направлении считаем приоритетным селективное разложение оксидов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>.

5. В литературных источниках показано, что лёгкость взаимодействия хлоридов с другими соединениями даёт возможность значительного извлечения из перерабатываемых сырьевых оксидных материалов всех ценных составляющих. Показана важность хлоридовозгоночного процесса (хлоридной сублимации), основанного на разнице температур кипения, конденсации, сублимации и асублимации хлоридов различных химических элементов.

В качестве хлорирующих агентов наряду с хлором некоторые исследователи применяют хлористый водород, хлористую серу, четырёххлористый углерод и др. С хлористым водородом оксид алюминия реагирует при более высокой температуре, чем с хлором, причём эта реакция обратима. Добавление небольших количеств угля смещает её равновесие в сторону образования хлорида алюминия. Смесь хлорида серы с хлором обладает как хлорирующими, так и восстановительными свойствами. Поэтому реакция протекает при более низкой температуре. Четырёххлористый углерод полностью взаимодействует с оксидом алюминия при 390°C, образуя хлорид алюминия.

Процесс хлоридной сублимации в основном применяется для извлечения редких и рассеянных элементов (Ru, Sc, Hf и др.), цветных металлов (Zr, Ti, Ag, Au и др.), которые трудно получить с использованием традиционных окислительно-восстановительных методов. Также этот процесс применяют при переработке отходов и промежуточных продуктов металлургических и химических производств, переработке отработанных катализаторов, рафинировании цветных металлов (в частности, олова ил алюминия). Как видно из приведённых литературных источников, наиболее широкое применение хлоридовозгоночный процесс

находит в металлургии титана.

Таким образом, существующие литературные источники свидетельствуют о большом разнообразии условий переработки оксидного сырья. Это объясняется разнообразием составов исследуемых руд, а также многообразием аппаратурного оформления и других условий. Поэтому в каждом конкретном случае необходим специальный подход к той или иной руде и определение оптимального сочетания различных факторов технологического процесса.

Для рационального использования минерального сырья и сокращения отходов производства надо вести переработку комплексно. В частности, в настоящее время алюминиевая компания республики (ГУП «ТАЛКо») работает полностью на привозном сырье. Дальность и большой расход за перевозки глинозёма для алюминиевого производства требуют изыскания технологии получения глинозёма из местных видов сырья, изучения их физико-химических свойств, разработки рациональных технологий и их применения в практике. С другой стороны в республике весьма востребованы борсодержащие соединения, в частности борная кислота и бура для стекольной и др. промышленности.

Поэтому исследования по разработке безотходной технологии получения кондиционных местных сырьевых материалов для алюминиевого, стекольного, керамического и фарфорового производства является основной задачей данных исследований.

Исходя из вышеизложенного, считаем целесообразным проведение исследований кислотных, хлорных и щелочных способов переработки боро– и алюмосиликатного минерального сырья Таджикистана с целью создания рациональной и эффективной технологии освоения этих руд для получения важных и ценных продуктов для нужд нашей страны.

## ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

#### 2.1. Характеристика исходного сырья

Борную кислоту и буру в настоящем диссертационном исследовании получали из боросиликатного сырья – руды месторождения Ак-Архар и её концентрата, в качестве побочных, но также важных продуктов был получен ряд соединений. Каолиновые глины, аргиллиты и сиаллиты месторождений Зидды и Чашма-Санг использованы для получения из них оксида алюминия, сульфатов алюминия, хлоридов железа и алюминия.

Минеральный состав боросиликатной руды следующий, в %: данбурит - 21; датолит - 10; гранат - 24; кальцит - 8; кварц - 16; пироксен - 13; аксинит - 2. Основными боросодержащими минералами считаются данбурит и датолит. Химический состав минерала данбурита в руде колеблется, (в мас%): SiO – 2.2-74.86;  $Al_2O_3 - 0.8-18.57$ ; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.05-17.34; FeO – 0.22-15.12; CaO – 2.45-35.02; MgO – 0.04-10.67; MnO – 0.02-2.84; CO<sub>2</sub> – 0.01-21.2. Среднее содержание B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в этих минералах составляет от 6.7 до 8.4% (по общей массе руды).

Борные месторождения Республики Таджикистан относятся к боросиликатам кальция и руды в них встречаются главным образом в виде данбурита и датолита, где содержание бора соответственно равняется 28.7 и 21.8% (по массе). По прогнозным запасам, содержание B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в месторождении Ак-Архар составляет 25 млн. тонн.

Каолиновые глины – принадлежат к важнейшим неметаллическим полезным ископаемым. Несмотря на возможности широкого использования каолиновых глин в различных отраслях народного хозяйства (получение глинозёма, производство керамических, фарфорово-фаянсовых изделий и др.), природные их объекты в Таджикистане изучены пока совершенно неудовлетворительно.

*Аргиллиты* – относятся к алюмосодержащим высококремнистым породам, широко используются в народном хозяйстве – это сорбенты, огнеупорные глины, первичное сырьё для получения солей Al и Fe и т.д. В работе использованы аргиллиты двух месторождений.

 В химический состав аргиллитов месторождения Чашма-Санг входят (мас%): Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 21.6; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 8.74; SiO<sub>2</sub> – 58.86; Na<sub>2</sub>O – 0.1; K<sub>2</sub>O – 2.95; CaO – 1.0; MgO – 1.0; п.п.п. – 10.5.

2. В химический состав аргиллитов месторождения Зидды входят (мас%): Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 19.75; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 4.99; SiO<sub>2</sub> – 59.95; Na<sub>2</sub>O – 0.1; K<sub>2</sub>O – 1.2; CaO – 1.0; MgO – 1.0; п.п.п. – 10.21. Минералогическими составляющими аргиллитовых руд являются: кварц, каолинит, анастаз, тридимит, мусковит, иллит.

Сиаллиты представлены плотными оскольчатыми образованиями тёмнокоричневого и коричневого цветов с яшмовидной (афанитовой) текстурой и гелевой, бобово-гелевой структурами. Минеральный состав их представлен каолинитом кремнистым с микросгустками, чешуйками гематита, лимонита, гиббсита и бемита и по значению кремниевого модуля (0.31-0.88) породы классифицируются как маложелезистые и железистые сиаллиты и аллиты. Химический состав исследуемой нами породы характеризуется следующим (в мас%): Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 30.05; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 14.1; SiO<sub>2</sub> – 40.0; TiO<sub>2</sub> – 0.95; CaO – 0.56; K<sub>2</sub>O – 0.4; Na<sub>2</sub>O – 0.1; H<sub>2</sub>O – 1.0; п.п. – 12.0. Прогнозные ресурсы по объекту составляют 12.63 миллионов тонн.

Следует особо отметить, что эти сырьевые материалы, несмотря на сниженное содержание бора и глинозёма, содержат в своём составе кроме оксида бора и алюминия вторичные полезные элементы. Поэтому индустриальная обработка этих руд на борную кислоту, буру, глинозём, коагулянты или другие соли алюминия является совершенно рациональной, если переработку вести комплексным методом.

### 2.2. Отбор проб и подготовка исходного сырья

Отбор проб. Отбор проб измельчённых до порошка боро- и алюмосиликатных руд, учитывая их способности к текучести, проводился согласно ГОСТу 23148-98 «Порошки, применяемые в порошковой металлургии. Отбор проб» [366]. Для исключения неоднородности отобранных партий руд пробы отбирались из каждой партии. При отборе локальных проб ориентировались на пункт 5 указанного ГОСТа, то есть проводили с использованием металлического пробо-

отборника для сыпучих материалов, методом конвертирования, с высотой шага = 15-20 см, согласно пункту 5.2.3.1 указанного ГОСТа. Смешение для получения репрезентативной пробы осуществляли путём десятикратного пересыпания объединенной пробы, которая была получена в результате смешивания всех отобранных локальных проб. Разделение проб до объёма примерно 5-10 см<sup>3</sup> проводили согласно с пунктом 5.3 ГОСТа методом квартования.

**Предварительный обжиг боро- и алюмосиликатных руд.** Предварительный обжиг боросиликатной руды месторождения Ак-Архар и её концентрата осуществляли при 950-1100°C в муфельной печи "ВТП-12/15" (производство Российской Федерации), в диапазоне от 25 до 1015°C линейный подъём температуры составлял 10°C в минуту, образцы выдерживались в течение 1 часа при 950°C, затем муфельную печь выключали. Обожжённые таким образом образцы охлаждались в закрытой выключенной печи. После остывания обожжённую руду измельчали и разлагали кислотами, хлором и щёлочью.

Перед разложением составляли химическую реакцию оксидов с соответствующими реагентами и проводили стехиометрический расчёт для определения количества расходуемого реагента для каждого из процессов.

# 2.3. Определение химического и элементного состава боро– и алюмосиликатных руд

Макрокомпонентный состав (Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ti) боро– и алюмосиликатных руд, включая продукты их превращений нами были определены согласно ГОСТу 5382-91 «Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа» [367]. Для каждого из макрокомпонентов в зависимости от их содержания в рудах были вычислены стандартные ошибки повторяемости (S<sub>n</sub>), которые составили: SiO<sub>2</sub> ±(0.35-0.60); Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ±(0.30-0.40), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ±(0.15-0.30) и ±(0.04-0.10) для оксидов Ca, Mg, Na, K, Ti.

Микроэлементный состав боро- и алюминийсодержащего сырья (Sc, Cr, Mn, Co, Zn, As, Se, Rb, Sr, Cd, Sb, Cs, Ba, Ce, Nb, W, V, Ni, Pb, P, Zr,) определяли мето-

дом атомной адсорбции и нейтронно-активационного анализа (НАА) на ИН 24-41.89-96 и рентген-флуоресцентном анализаторе BRUKER S8 Tiger.

Содержание металлов в растворе определялось с помощью атомноабсорбционного анализа на атомно-абсорбционном спектрофотометре AAS ZA 3000 (Hitachi, Япония) в Экологическом центре НАНТ (г. Душанбе) совместно с научным сотрудником центра С. А. Мамадшоевой.

#### 2.4. Определение фазового состава боро- и алюмосиликатного сырья

Определение фазового состава боро- и алюмосиликатных руд проводили в двух типах аппаратов:

- Рентгеновском приборе "Дрон-3" (М) и дифрактометре D2 Phaer;

- Рентген-флуоресцентном анализаторе BRUKER S8 Tiger.

Рентгенофазовый анализ занимает особое место среди различных методов исследования различных видов материалов, включая глинистые материалы. Этот метод изучает строение вещества, его индивидуальные характеристики и весь спектр его физико-химических свойств. В нашем случае строение вещества – это геометрическое и пространственное расположение молекул и атомов в них, хи-мические связи между ними.

Известный факт, что молекулы, ионы, атомы (материальные частицы) в кристаллическом веществе упорядочены, образуют его атомную (или кристаллическую структуру. В каждой кристаллической структуре молекулы, ионы и атомы, или же их группы могут периодически чередоваться в 3-х измерениях, но во всех участках кристаллической структуры их расположение является одинаковым.

Следовательно, каждой произвольно выбранной точке в составе структуры соответствует большое число тождественных ей точек, расположенных определённым образом согласно данной структуре.

Рентгенограммы получены на приборах "Дрон-3" в камерах РКД-57 и РКД-86 (фильтр никелевый, анод медный) и на дифрактометре "D2 Phazer c CuK-

излучением, скорость сканирования составляла 1 градус Цельсия в минуту, а также на оборудовании "X'Pert PRO MPD" (PANalytical, Нидерланды).

Структура и количественный фазовый состав борного и алюмосиликатного сырья и их продуктов переработки определялись методом порошкового рентгенофазового анализа с использованием метода уточнения профиля ядерных и магнитных структур Х. М. Ритвельда [368], фазовые концентрации и структурные параметры оптимизированы методом полнопрофильного уточнения путём минимизации разницы производных [369] в Физико-техническом институте имени С. У. Умарова НАН Таджикистана старшим научным сотрудником лаборатории "Кристаллохимия" Д. К. Кучакшоевым.

Спектры рентгеновской дифракции образцов записывали на дифрактометре "D2 Phazer" (CuK-излучение), скорость сканирования составляла 1 градус Цельсия в минуту, и на дифрактометре "X'Pert PRO MPD" (PANalytical, Нидерланды) с полупроводниковым детектором и графитовым вторичным монохроматором для излучения CuK с использованием программного обеспечения DIFFRAC EVA V3.2 с применением базовых данных Cristallography open database (REV 173445 2016. 01.04) в Центральной лаборатории Рогунской ГЭС сотрудником лаборатории М. Авезовым. В данном методе [370] кривые линии разности экспериментального и расчётного профиля дифракционной картины принимаются за аппроксимацию фоновой линии, которая считается постепенно меняющейся функцией дифракционного угла.

Дифратометр D2 Phaser оснащён двумя типами детекторов:

- стандартная геометрия Брэгга-Брентано с фиксированными модулями первичной и вторичной щели и динамическим счётчиком, оборудованным фотоумножителем и сцинтилляционным кристаллом NaJ, активированным NaJ(Tl);

 - стандартная геометрия Брэгга-Брентано с фиксированными модулями первичной щели и линейным позиционно-чувствительным счётчиком LYNXEYE для выполнения быстрых измерений.

# Спектрометр "BRUKER S8 TIGER"

S8 TIGER является волнодисперсионным рентгенофлуоресцентным последовательным спектрометром. Он предназначен для облучения образцов рентгеновской трубкой с максимумом энергии до 60 кэВ. Измерения образцов осуществляется в вакууме, исходя из чего для элементов, особенно лёгких, пределы обнаружения значительно снижены. Жидкие образцы или несвязанные порошки измеряются в атмосфере гелия или азота (рисунок 2.1)

В зависимости от расстояний кристаллической решетки, в соответствии с законом Брэгга, рентгеновский пучок дифрагирует под различными углами. По умолчанию, для кристаллованализаторов PET, XS-55, и LiF 200 используется три положения.



Рисунок 2.1 – Рентгено-флуоресцентный спектрометр "BRUKER S8 Tiger".

Спектрометр S8 TIGER оснащён программным обеспечением SPECTRA plus версии 2.0 и выше. Для определения неизвестных образцов используется программное обеспечение QUANT EXPRESS, основанное на математических методах расчёта, предназначенное для бесстандартного метода анализа.

### 2.5. Термохимические исследования боро- и алюмосиликатного сырья

Термохимические превращения сырья исследованы разными приборами:

- на приборе STA 449C Jupiter с блоком QMS PulseTA (NETZSCH-GERATEBAU GMBH, Германия);

- на дериватографе Q-1000, оснащённом системой Паулик-Эрдей.

Сущность ДТА (дифференциально-термического анализа) состоит в исследовании тепловых эффектов, происходящих при физико-химических превращениях веществ и соединений при разных температурах, при их теплопоглощении или тепловыделении.

Температура этих превращений в определённых условиях проведения анализа может рассматриваться в качестве констант этих веществ или соединений.

Термические изменения, происходящие при непрерывном, плановом нагревании и охлаждении вещества, регистрируются, как кривые линии нагревания или охлаждения. Минералогические объекты в большинстве случаев исследуются при помощи метода кривых линий нагревания. Также использован метод кривые линий изменения массы, его в основном используют для количественной характеристики воды, диоксида углерода, оксида серы (IV) и других летучих соединений, которые присутствуют в минералах.

Основными задачами дифференциального термического анализа являются: определение природы и особенностей процессов модификации различных веществ и соединений при их нагревании, определение минералогического состава веществ и соединений. Были исследованы сначала процессы, которые происходят при нагреве каждого индивидуального минерала (например, разрушение этого минерала, образование минералов из аморфных продуктов, разрушение кристаллических решёток минералов, окисление минералов, выделение различных типов воды) и уточнён характер проявления этих процессов на кривых линиях обезвоживания и нагрева.

Основываясь далее на литературных справочных данных по термическим характеристикам для индивидуальных минералов и соединений, определяли для исследуемых веществ их минералогические составы. Для этого экспериментально

полученные кривые линии сравнивают со стандартными (эталонными) кривыми линиями нагрева чистых минералов и их смесей в различных соотношениях и остатках после переработки различными методами (кислотными, щелочными и др.). Сущностью метода является плавный, равномерный и непрерывный нагрев испытуемых образцов в диапазоне температур от комнатной температуры (25°C) до 1000-1200°C, в некоторых случаях повышая до более высокой. Изменение температуры нагрева образца фиксируется термопарой с регистрацией на фотобумаге зеркальным самопишущим гальванометром.

Термолиз исходных и предварительно термоообработанных боросиликатных руд – данбуритов Ак-Архара и их концентратов осуществлялся в температурном диапазоне 100-1100°С на дериватографе марки "Q-1000" системы Паулик-Эрдей при скорости подъёма температуры 10 градусов Цельсия в минуту в лаборатории геохимии и аналитической химии Института химии имени В. И. Никитина НАН Таджикистана старшим научным сотрудником Э. Н. Шаймардановым.

Термохимические превращения боро– и алюмосиликатных руд осуществлены методом синхронного термического анализа (СТА) на приборе STA 449C Jupiter с блоком QMS PulseTA (NETZSCH-GERATEBAU GMBH, Германия) в Институте химии Исламской Республики Иран при участии сотрудника этого института А. Шакири.

Дифференциальный термический анализ (ДТА), как известно, это последовательный нагрев и охлаждение образцова при определённой регистрируемой скорости, когда временная зависимость разности температур эталонного образца сравнения и образца, установленная в рассматриваемом температурном интервале, не изменяется [371, 372].

### 2.6. ИК-спетроскопия боро- и алюминийсодержащего сырья

ИК-спектроскопия является быстрым, простым и неразрушающим вещество методом, что весьма ценно для исследований глинистых минералов.

Инфракрасная (ИК) спектроскопия изучает вибрационные свойства молекул, то есть колебания атомов относительно положения равновесия. При воздействии на образец полихроматического света фотоны абсорбируются, если энергия света совпадает с энергией колебания составных частей молекулы. Для того чтобы колебания проявляли инфракрасную активность, дипольный момент молекулы должен изменяться в процессе вибрации. ИК-область спектра электромагнитного излучения подразделяется на три части: ближнюю, среднюю и дальнюю, названные по отношению к видимой области спектра. Получение ИК-спектра основано на пропускании излучения через образец и определении поглощённой части излучения определённой энергии (или частоты). Частота колебания зависит от массы атомов, силы связи между ними и окружения вибрационной группы. Колебания включают в себя как изменение длины связи (растягивание), так и угла связи (изгиб). По инфракрасным спектрам можно провести идентификацию минерального состава, получить данные о структуре минерала: степени упорядоченности структуры, характере изоморфных замещений, а также определить наличие кристаллических и некристаллических примесей. Особенно в последнее время использование ИК-спектроскопии значительно возросло с появлением инфракрасных Фурьеспектрометров. Высокая чувствительность спектрометров, большая скорость сбора данных, увеличение точности и воспроизводимости спектров позволяют более рационально использовать как обычные методы на пропускание (таблетки с KBr, порошки, плёнки), так и на отражение – такие как метод диффузного отражения (DRIFT) и нарушенного полного внутреннего отражения (ATR).

ИК-спектроскопия играет важную роль в идентификации и характеристике глинистых минералов. На ИК-спектрах глинистых минералов в средней области излучения чётко определяются полосы поглощения, соответствующие колебаниям растяжения (ν) и изгиба (δ) их структурных единиц, например, таких как OH- и Si-O-групп. Полосы поглощения колебаний OH-групп находятся в интервалах 3700-3500 и 950-650 см<sup>-1</sup>. Полосы поглощения колебаний растяжения Si-O-групп - в интервале 105-1000 см<sup>-1</sup>, а колебаний изгиба – 550-400 см<sup>-1</sup>. Полосы поглощения ИК-спектров глинистых минералов в ближней области излучения вызваны колебаниями растяжения или сочетанием колебаний растяжения и изгиба OH-групп. Первая полоса поглощения OH-групп располагается около 1060 см<sup>-1</sup>, а сочетание

колебаний растяжения и изгиба ОН-групп – 4600-4300 см<sup>-1</sup>. По ИК-Фурье спектрам хорошо прослеживаются структурные изменения при модификации глинистых минералов, например, растворение в неорганических кислотах или насыщение органическими молекулами. После обработки глинистых минералов кислотами их слоистая структура постепенно преобразуется в трёхмерную конструкцию, что отражается в изменении полос поглощения ОН- и SiO-групп.

Содержание активных компонентов в составе боро- и алюмосиликатных руд определяли методом инфракрасной спектроскопии (ИКС) с использованием ИК-Фурье спектроскопии. Спектры сухих образцов получены на швейцарском оборудовании "Spectrum 65 FT-IR" (Perkin Elmer) совместно с сотрудником Института химии имени В. И. Никитина НАНТ, к.х.н., ведущим научным сотрудником А. С. Джонмуродовым.

ИК-Фурье спектрометр оснащён насадкой ослабленного полного внутреннего отражения (НПВО) - "Attenuated total reflection-ATR, MIRACLE" с цинкселеновым кристаллом. Все записанные спектры включали от 16 до 20 сканирований в диапазоне 4000-600 см<sup>-1</sup> при разрешении оборудования 4.00 см<sup>-1</sup>. Были измерены предварительно высушенные образцы после записи их фоновых спектров, которые записывались перед каждым анализом. Полученные спектры анализировали с использованием программного обеспечения Perkin Elmer Spectrum (PES), версия 10.03.07. Повторные измерения каждого из спектров показали незначительные отклонения от предыдущих менее чем на 2%.

### 2.7. Методика хлорирования боро- и алюмосиликатных руд

Хлорирование боро– и алюмосиликатных руд проводили на установке проточного типа, состоящей из кварцевого реактора, конденсатора со сборником хлоридов, поглотителя с раствором иодида калия для улавливания остаточного хлора и системы контрольно-измерительных приборов (милливольтметр с термопарой и газорасходомер). Хлор-газ подавался из баллона, средний расход которого составлял 12-20 мл/мин (рисунок 2.2).



Рисунок 2.2 – Установка для исследования хлорирования боро– и алюмосиликатного сырья: 1 – ёмкость с хлором; 2 – склянка Тищенко; 3 – реометр; 4 – реактор; 5 – конденсатор; 6, 7 – поглотители; 8 – термопара с потенциометром КСП-4.

После процесса хлорирования продукты возгона собирали в мерную колбу, растворяли в подкисленной воде. В растворе определяли содержание алюминия, железа, кальция, магния, калия и натрия по методике, приведённой ниже. Оставшуюся шихту помещали в термостатированный реактор с мешалкой и выщелачивали подкисленной водой при температуре 60-70°C в течение 0.5 часов. Нерастворимый остаток отделяли от маточного раствора фильтрованием, сушили при температуре 110°C в течение 2 часов. Остаток после хлорирования (твёрдый остаток) и полученные растворы (аликвотная часть) хлоридов подвергались химическому анализу.

# 2.8. Методика низкотемпературного хлорирования боро– и алюмосиликатных руд

Процесс низкотемпературного хлорирования боро- и алюмосодержащих руд проводили по ниже приведённой методике.

Навеску исследуемых проб крупностью 0.1 мм готовили в виде гранул, средний размер которых (d<sub>cp.</sub>) составлял не более 2-3 мм, длина гранул (l<sub>cp.</sub>) составляла 5-10 мм. Предварительно гранулы высушивали при комнатной температуре в течение 1 суток, затем прокаливали до 500°C в течение 2 часов и помещали в трёхсекционный реактор для хлорирования (рисунок 2.3).



Рисунок 2.3 – Установки для исследования разложения боро– и алюмосиликатного сырья низкотемпературным хлорированием (1 – ёмкость с хлором; 2 – склянка Тищенко для поглотителей жидкостей; 3 – склянка Тищенко для поглотителей твёрдых; 4 – реометр; 5 – электрическая баня; 6 – барботёр с дихлоридом серы; 7, 8, 9 – реакторы; 10 – двухсекционная печь; 11 – холодильник; 12 – поглотитель с 10% раствором NaOH).

Хлорирующую смесь готовили по методике [373]. В первую секцию реактора вводили хлорирующую смесь, где она реагировала с пробой боро– и алюмосиликатного сырья. В процессе реакции происходило образование летучих оксохлоридов и хлоридов, которые удаляли из реакционной зоны и разделяли фракционной конденсацией. Во второй секции происходило осаждение хлоридов полуторных оксидов, а в третьей – остаточные хлориды полуторных оксидов.

Легколетучие продукты реакции – хлорид бора, температура испарения которого составляет 15°С, улавливались в диэтиловом эфире, другие легколетучие компоненты реакции вместе с избытком хлора улавливались в щелочном поглотителе. Во второй и третьей секциях реактора устанавливали хлорную насадку (состоящую из поваренной соли), которая очень хорошо улавливает оксиды алюминия и железа.

После окончания эксперимента реактор продувался атмосферным воздухом, пробу промывали водой, прокаливали, взвешивали. Содержимое секций 2 и 3 реактора промывали разбавленной соляной кислотой (1:1) и анализировали на содержание оксидов алюминия, железа и кальция. Ловушку - хлор-натриевую насадку - растворяли в воде и определяли в ней содержание алюминия и кальция. Степень хлорирования (экстракции) оксидов рассчитывали как отношение количества компонента, обнаруженного при анализе содержимого соответствующей секции, к количеству этого компонента в исходной пробе.

Газообразный хлор подавался из баллона (1) через осушительные склянки с концентрированной серной кислотой (2) и оксидом фосфора (V) (3). Регулировка подачи хлора осуществлялась реометром (4), предварительно отградуированным по сухому хлору. Затем хлор (газ) проходил через барботёр (5) с насыщенными хлоридами серы. Хлориды серы готовили путём насыщения порошкообразной серы газообразным хлором. Полученная жидкая смесь хлоридов серы красного цвета заливалась в барботёр, который затем помещали в термостат и дополнительно насыщали хлором. Через каждый час производилось взвешивание барботёра с хлористой серой. По мере насыщения хлором вес барботёра с хлором увеличивался. Эта операция продолжалась до тех пор, пока не достигалось равновесия. Далее барботёр с хлористой серой помещали в электрическую баню (6) и вплотную присоединяли к входной части стеклянного реактора (7), длина которого составляла около 60 см.

Навеска боро- и алюмосиликатной руды загружалась в реактор между двумя асбестовыми прокладками. Реактор (7) помещался в электрическую печь сопротивления (8). Температура в печи и зоне реакции измерялась термометром (9) и нагрузка электричества регулировалась с помощью автотрансформатора (ЛАТР).

Газообразная смесь хлоридов серы поступала в нижнюю часть реактора (7), проходила через навеску исследуемых проб и вступала в реакцию с оксидами, входящими в состав боро– и алюмосодержащих руд. Продукты возгона конденсировались в холодной части реактора на выходе. Отходящие газы после реакции улавливались в поглотителях (12) с 10% раствором щелочи. Количество хлора в поглотителях определялось объёмным йодометрическим методом.

После каждого опыта хлорирования проводили выщелачивание продукта возгона и кека при температуре 35°С в течение 2-3 часов.

Степень хлорирования составляющих компонентов боро- и алюмосиликатных руд во всех опытах устанавливали на основании химического анализа возгона и остатка, а также убыли массы исходной шихты.

По стехиометрическому уравнению реакции, в газовой фазе между серой и хлором должно установиться атомарное соотношение 1:4. Это соотношение легко регулируется при постоянной подаче хлора, а также при нагреве барботёра с хлоридами серы с помощью водяной бани. Оптимальная температура нагрева барботёра с хлористой серой находилась в пределах 36-40°C. Расход хлористой серы определялся по уменьшению веса барботёра до и после опыта.

### 2.9. Определение содержания бора в боросиликатных рудах

Определение оксида бора. Важным свойством борной кислоты является вероятность её взаимодействия с сорбитом, дульцитом, глицерином, инвертным сахаром, шестиатомным спиртом - маннитом, многоатомными спиртами. В результате этого взаимодействия происходит образование более сильных комплексных кислот, чем исходная борная кислота. В частности, маннитоборная и глицериноборная кислоты имеют близкие величины констант диссоциации: сответственно,  $6\cdot 10^{-6}$  и  $3\cdot 10^{-7}$ .

В практической аналитической химии в широких пределах используется способность борной кислоты вступать в реакции с многоатомными спиртами с образованием комплексных более сильных кислот, что подтверждается потенциометрическим титрованием растворами NaOH или KOH в присутствии индикаторов (бромфеноловый синий, флуоресциен, фенолфталеин) [374-378].

Борная кислота имеет ряд оригинальных индивидуальных свойств, в частности, в присутствии небольших количеств различных органических веществ, вступающих в реакцию при кристаллизации борной кислоты, резко проявляются её флуоресцентные и фосфоресцентные свойства. Эти свойства, являясь специфическими, наиболее сильно проявляются при введении гетероциклических и ароматических соединений в растворы борной кислоты. Известно большое коли-
чество этих соединений - фенантрен, уранин, ангидрид нафтойной кислоты, фталевый ангидрид, терефталевая кислота и др.

Многолетние наши исследования показали, что при анализе бор в водных растворах иногда проявляет такие свойства, которые являются непредсказуемыми, поскольку с изменением pH раствора характер бора меняется мгновенно.

Нами предложены две новые методики анализа бора при различных рН. В первой методике использовали маннит и во второй - этиленгликоль.

Маннитол (маннит или d-маннит) - это шестиатомный углеводородный спирт из, группы сахаров, который является стереоизомером сорбитола с эмпирической формулой – C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub>.

Методы синтеза маннита (маннитола) приведены в схеме:



После разложения боросиликатной руды и её концентрата оксид бора переходит в раствор в виде борной кислоты и при анализе в присутствии маннита протекает реакция комплексообразования.

Например, боросиликатная руда и её концентрат, реагируя с HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> из-за сильной их кислотности образуют борную кислоту. Установили, что при добавлении в аликвоту раствора маннита борная кислота и маннит  $(C_6H_8(OH)_6)$  образуют стабильный одновалентный анионный комплекс с pKa  $\approx 4.5$  в кислой среде, что позволяет легче обнаруживать её при ходе анализа, который протекает по следующей реакции:



После чего раствор титруется, и определяется общее содержание извлечённого оксида бора из состава боросиликатной руды и её концентрата.

Другая методика заключается в следующем:

- определение массы HCl и H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> в выданной для анализа пробе, используя метод титрования;

- определение массы HCl и H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (в, г) при анализе аликвоты после кислотного разложения, используя метод потенциометрического титрования.

При титровании раствора сильной кислоты HCl и слабой H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> стандартным раствором щелочи сначала будет оттитровываться HCl по реакции:

 $HCl + NaOH = NaCl + H_2O$ ,

а затем – слабая борная кислота H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.

Следовательно, борная кислота должна титроваться без скачка, что делает невозможным ее определение. Однако H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> может образовывать более сильные комплексные кислоты с рядом многоатомных спиртов, таких как этиленгликоль и др. Поэтому после получения скачка, соответствующего оттитровыванию HCl, в раствор вводили многоатомный спирт – этиленгликоль и продолжили титрование до получения второго скачка. При этом в растворе протекает реакция:

$$\begin{array}{c} CH_2 - OH \\ | \\ CH_2 - OH \end{array} + HO \\ CH_2 - OH \end{array} + HO \\ OH \\ HO - CH_2 \\ HO - CH_2 \\ \hline \\ CH_2 - O \end{array} + B \\ CH_2 - O \\ H^+ + 3H_2O \\ O - CH_2 \\ H^+ + 3H_2O \\ \hline \\ \\ H^+ + 3H_2O \\ \hline \\ H^+ + 3$$

Опыты показали, что обе методики являются дееспособными и их можно использовать при анализе оксида бора (и борной кислоты) в различных формах и растворах.

#### 2.10. Методика анализа алюмосиликатных руд

Для анализа алюмосиликатной руды в работе были применены такие методы химанализа, как объёмный анализ, гравиметрическая ионометрия, пламенная фотометрия, комплексонометрия в соответствии с рекомендациями [379, 380]. А также силикатный и элементный анализ.

Проведён комплексонометрический анализ для определения ЩЗМ и фторидных соединений. Сущностью данного метода является способность металла образовывать прочные комплексные соединения с производными этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА).

Алюминий в карбонатах, бикарбонатах и сульфатах натрия определяли объёмным методом.

Для определения щелочных металлов использовали пламенную фотометрию. Предварительно для раствора известной концентрации строили калибровочную кривую по координатам: интенсивность излучения – содержание щелочных металлов в стандартном образце. Кальций и кремний определяли в образцах гравиметрическим методом.

### 2.11. Термодинамическая оценка процессов кислотного, хлорного и щелочного разложения боро– и алюмосиликатной руды

Для определения рациональных параметров разложения боро- и алюмосиликатной руды кислотными, хлорными и щелочными способами необходимо нахождение термодинамических характеристик и функций процессов.

В этом направлении разработка новых химико-технологических процессов, изучение и их практическая реализация невозможны без предварительного термодинамического анализа, который предполагает необходимость приобретения знаний о методах расчета термодинамических характеристик и сведений о термодинамических свойствах веществ, участвующих в исследуемом процессе.

С другой стороны, термодинамические расчеты позволяют решать, не прибегая к опыту, многие важнейшие задачи, встречающиеся в научноисследовательских процессах, включая:

 – расчёт тепловых эффектов химических реакций, теплот изменения агрегатных состояний, теплоёмкости регентов и продуктов реакции;

 определение условий, при которых химическая реакция становится возможной (температур, давлений, концентраций);

 вычисление пределов устойчивости изучаемого вещества в тех или иных условиях;

 – расчёт максимальной, теоретически достижимой степени превращения исходного вещества и выхода продуктов химической реакции и т.д.

Любая химическая реакция сопровождается изменением функций состояния системы – внутренней энергии ( $\Delta U$ ) и энтропии ( $\Delta S$ ), энтальпии ( $\Delta H$ ), энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) и т.п., определяющихся переменными состояниями системы, такими как число молей химических компонентов (*Nk*), объём (*V*), давление (*P*), температура (*T*).

Известно, что термодинамические характеристики  $\Delta H_{298}^0$  - энтальпия,  $\Delta G_{298}^0$  - энергия Гиббса,  $C_P = f(T)$  - удельная теплоёмкость,  $S_{298}^0$  - энтропия, расчёт энергии кристаллической решётки, а также расчётные величины термодинамических характеристик позволяют оценить протекание процесса – его возможности и устойчивость.

Оценить процесс разложения боро- и алюмосиликатного сырья представляется возможным по изменению термодинамических характеристик для каждой в отдельности реакций, протекающих в данном процессе.

Принципиальная возможность или невозможность протекания процесса оценивалась согласно изменениям указанных выше величин. В частности, изменение  $\Delta G_{298}^0$  - энергии Гиббса является свидетельством максимальной возможности процесса и равно разности между соответствующим тепловым эффектом и связанной энергией системы (*T* $\Delta S$ ):

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S, \tag{2.1}$$

где:  $\Delta S$  – изменение энтропии при протекании химической реакции.

Принципиальная возможность протекания процесса характеризуется неравенством  $\Delta G < 0$ . Согласно уравнению (2.1), влияние температуры на значение  $\Delta G$  определено знаком  $\Delta S$  и её значением. Если величина  $\Delta G$  переходит в область положительных величин, то есть неравенство приобретает вид  $\Delta G > 0$ , то проте-

кание процесса в принципе невозможно, а при  $\Delta G = 0.$ система становится равновесной.

С целью определить соотношение реагируюших веществ, к каждому исследуемому процессу были проведены стехиометрические расчёты. Опыты были проведены строго по стехиометрическому расчёту образования продукта реакции.

Стехиометрическое уравнение реакции в общем виде записывается следующим образом:

$$v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots + v_i A_i = v_1 A_1' + v_2 A_2' + \dots v_i A_i',$$
(2.2)

где  $A_i$  – химический символ участников реакции;  $v_i$  – соответствующий стехиометрический коэффициент.

В сокращённом виде оно выглядит так:

$$\sum_{i=1}^{i} \nu_i A_i = \sum_{i=1}^{i} \nu'_i A'_i$$
(2.3)

Изменения какой-либо термодинамической характеристики реакции рассчитали с помощью обобщённого уравнения:

$$\Delta Y = \sum_{i=1}^{l} \nu'_{i} Y'_{i} - \sum_{i=1}^{l} \nu_{i} Y_{i}$$
(2.4)

где:  $\Delta Y$  – это термодинамические функции  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  и  $\Delta G$ ,  $Y_i \mu Y'_i$  - мольные значения термодинамической функции веществ, относящиеся к продуктам реакции и исходным реагентам.

Далее тепловой эффект реакций рассчитали по уравнению:

$$\Delta H_{298}^{0} = \Delta H_{KOH} - \Delta H_{\mu CX}, \qquad (2.5)$$

или суммарно выглядит следующим образом:

$$\Delta H_{298}^{o} = \sum_{i=1}^{i} \nu'_{i} \left( \Delta H_{f,298}^{o} \right)'_{i} - \sum_{i=1}^{i} \nu_{i} \left( \Delta H_{f,298}^{o} \right)_{i}.$$
(2.6)

Мольные теплоёмкости веществ рассчитали по формулам:

$$\Delta a = \Delta a_{\rm KOH} - \Delta a_{\rm MCX},\tag{2.7}$$

$$\Delta b = \Delta b_{\rm KOH} - \Delta b_{\mu \rm CX},\tag{2.8}$$

$$\Delta c = \Delta c_{\text{KOH}} - \Delta c_{\text{MCX}}.$$
(2.9)

Температурную зависимость теплового эффекта реакции рассчитали по уравнению Кирхгофа:

$$\Delta H_{\rm T}^{0} = \Delta H_{298}^{0} + \Delta a (T_2 - 298) + \Delta b / 2(T_2^2 - 298^2) - \Delta c (\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}), \qquad (2.10)$$

или суммарно выражается в следующем виде:

$$\Delta H^{o}_{T} = \Delta H^{o}_{298} = \int_{298}^{T} \Delta C_{p} dT.$$
(2.11)

Отсюда известно, что константа скорости реакции связана термодинамическими функциями, в частности энтальпией реакции  $\Delta H_T^o$  и энтропией реакции  $\Delta S_T^o$ :

$$-RTlnK_p = \Delta H^o_{\ T} - T\Delta S^o_{\ T} = \Delta G^o_{\ T}.$$
(2.12)

Стандартные термодинамические величины каждого процесса, рассчитанные по вышеуказанным формулам, приведены в соответствующем подразделе исследований.

## 2.12. Математическая обработка результатов процесса разложения боро- и алюмосиликатных руд

Расчет коэффициентов математических моделей процессов кислотного разложения, хлорирования, и щелочной обработки боро- и алюмосиликатного минерального сырья осуществлялся через програмное обеспечение Microsoft Office for Windows, Excel 2010.

Достоверность различия экспериментальных результатов оценивали по сравнению с контрольным анализом с использованием критерия малой величины. Односторонний дисперсионный анализ использовался для оценки результатов экспериментальных исследований с несколькими выборками согласно рекомендациям, приведённым в [381]. Уровень значимости принимали достоверным и значимым при р < 0,05.

## ГЛАВА 3. ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ БОРОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ КИСЛОТНЫМИ СПОСОБАМИ

# 3.1. Физико-химические свойства боро- и алюмосиликатных руд месторождений Таджикистана

#### Физико-химические свойства бора и его соединений

В химических соединениях бор максимально трёхвалентен и образует сравнительно ограниченное число соединений. Он имеет отчётливо выраженный металлоидный характер, хотя его аналоги A1, Ga, In, T1 - типичные металлы.

В отличие от них бор образует гомеополярные соединения. Бор – единственный элемент третьей группы периодической системы, который проявляет кислотные свойства. Это обусловлено сочетанием двух факторов: относительно высокой валентностью  $(3^+)$  и малым радиусом иона B<sup>+</sup>, равным примерно 0.20 Å [382] или 0.23 Å [383]. При образовании борной кислоты В(ОН)<sub>3</sub> бор в результате небольшого размера своего катиона и близости отрицательно заряженного кислорода к положительно заряженному ядру настолько сильно притягивает к себе кислород гидроксил-ион, что отрывает его от водорода, образуя при этом анионы ВО3<sup>3-</sup> и 3Н<sup>+</sup>, что и обусловливает кислотную диссоциацию. В химических реакциях H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, теряя молекулу воды, образует метаборную кислоту (HBO<sub>2</sub>) и сложные диортоборную (H<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) и тетраборную (H<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) кислоты, а также ещё более сложные изополикислоты. По своей природе борные кислоты являются слабыми: константы их диссоциаций: К =  $5.8 \cdot 10^{-10}$  (для H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), К =  $7.5 \cdot 10^{-10}$  (для HBO<sub>2</sub>) и К  $=10^{-4}$  (для H<sub>2</sub> B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>). Бор весьма инертен и напоминает в этом отношении кремний. Как все элементы второго периода, бор проявляет склонность к образованию ковалентных связей.

Радикал борной кислоты способен также, соединяясь с кремниевой кислотой, образовывать ряд комплексных силикатов. Наиболее распространёнными из них являются:

- датолит –  $Ca_2(OH)_2[B_2Si_2O_8]$ ,

- аксинит –  $Ca_2(Mn, Fe^{2+})Al_2 \cdot (BO_3)(OH)[Si_4O_{12}]$  и

- турмалин – Na(Mg,Fe,Al)<sub>3</sub>Al<sub>6</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OH,F)<sub>4</sub>[Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>],

и менее распространённым можно считать данбурит – Ca[B<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]. Борные месторождения Республики Таджикистан относятся к боросиликатам – данбуритам (и датолитам) и являются самыми крупными в регионе. Для определения химического, минералогического состава и физико-химических исследований были отобраны несколько бороздовых проб, технологическая проба и образец концентрата боросиликатной руды.



Результаты исследований приведены на рисунках 3.1 и 3.2.

**Рисунок 3.1** – Снимок дифрактограммы для боросиликатной руды Ак-Архар.

Согласно снятым рентгенограммам, технологическая проба боросиликатной руды Ак-Архара и её концентрата установлено наличие в них кварца, данбурита, пироксена, датолита, кальцита, аксинита и др. минералов, которые для боросиликатной руды являются рудообразующими.



**Рисунок 3.2** – Снимок дифрактограммы для концентрата боросиликатной руды.

При сопоставлении дифрактограмм боросиликатной руды (рисунок 3.1) и концентрата боросиликатной руды (рисунок 3.2), невооружённым взглядом можно заметить разницу между ними.

Установлено, что бор может координировать от 3 до 4 атомов кислорода, поэтому вероятно образование двух- и трёхмерной структур – соответственно, плоских бороксольных колец из групп [BO<sub>3</sub>], цепочек разной длины и сеток из тетраэдров [BO<sub>4</sub>]. Существуют промежуточные структуры, образованные при сочленении данных полиэдров. В тригональной структуре атом бора находится немного выше плоскости, образуемой тремя атомами кислорода, то есть фактически полиэдр [BO<sub>3</sub>] является не двух-, а трёхмерной фигурой в виде сильно искажённого тетраэдра. Бор, тетраэдрически координированный по кислороду, способен встраиваться в силикатную сетку минералов данбурита и датолита, а трёхкоординированный бор образует собственную структуру, представляемую ликвацией. На рисунке 3.3 приведён ИК-Фурье спектр (ИКФС) боросиликатной руды.



Рисунок 3.3 – ИК-Фурье спектр исходной боросиликатной руды.

В ИК-Фурье спектре боросиликатной руды, снятом в области 4000-400 см<sup>-1</sup>, чётко видны полосы связи в 418, 650 и 1118-1119 см<sup>-1</sup>. Полоса ИКФС при 418 см<sup>-1</sup> относится к деформационным колебаниям связи В-О в борокислородном мостике В-О-В. Видно, что содержание вещества очень низкое, поэтому точно можно предположить, что эта связь относится к оксиду бора. Полоса средней интенсивности при 650 см<sup>-1</sup> обусловлена деформационными колебаниями атомов в связи В-О. Слабые полосы при 1118-1119 см<sup>-1</sup> указывают на структурообразующие группы [ВО<sub>4</sub>], возможно это связано со структурами минералов данбурита и датолита боросиликатной руды. Тонкая структура ИКФС установлена благодаря большой чувствительности ИК-Фурье спектрометра.

Для определения молекулярной структуры и колебательных моментов молекул (или вращательных и других низкочастотных моментов систем) использовали Рамановскую спектроскопию. Она представляет собой молекулярную спектроскопию для наблюдения за неэластично рассеянным светом и позволяет идентифицировать вибрационные состояния молекул. Поэтому рамановская спектроскопия позволяет измерять молекулярные структуры связей, такие как изменение, состояния веществ. На рисунке 3.4 приведён рамановский спектр боросиликатной руды.



Рисунок 3.4 – Рамановский спектр исходной боросиликатной руды.

Рамановский спектр получен в области 100-1400 см<sup>-1</sup> на спектрометре STRam. Из рамановского спектра рассеяния света можно заметить, как электромагнитное излучение создаёт изменяемое электромагнитное поле, взаимодействующее с молекулами минералов боросиликатной руды через эффект поляризации, линии которых указаны различными цветами в 10, 20, 30, 40 ссw и деполяризуемая часть спектра выделена чёрным цветом. Известно, что поляризуемость определяет способность электронного облака взаимодействовать с электрическим полем.

Боросиликатная руда – данбурит мало разлагается в исходном виде.

При термической обработке в интервале 950-980°С растворимость обожжённой руды (также её концентрата) увеличивается почти в два раза. Для разложения боросиликатной руды использовали соляную, серную, азотную кислоту, щёлочь (гидроксид натрия) и газообразный хлор.

Известно, что бор образует только кислородные и реже - фтористые соединения. Из-за отсутствия у него сидерофильной и халькофильной способности, он не образует сульфидов, сульфатов и нитратов. В этом направлении одним из его важнейших свойств является способность к комплексообразованию. Это объясняется тем, что катион бора обладает небольшим размером и сравнительно высокой валентностью. При образовании как изополикислот, так и гетерополикислот бор обладает координационным числом 3-4 и играет роль центрального атома, а сили-

каты и другие анионы играют – роль адендов, как следует из состава, сирлезита – NaB(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O.

В связи с чем, считаем вероятным образование промежуточных комплексных соединений бора во взаимодействии оксида бора с кислотами, как соляная, серная и азотная.

Образование борной кислоты и извлечение бора можно представить в виде следующих реакций.

На наш взгляд, реакция между оксидом бора и соляной кислотой при разложении борной руды протекает в три стадии, сначала образуется гидроксодихлорид бора из-за сильной кислотности раствора:

$$2B_2O_3 + 8HCl = 4B(OH)Cl_2 + 2H_2O, (3.1)$$

который затем, взаимодействуя с водой, образует дигидроксохлорид бора по уравнению:

$$B(OH)Cl_2 + H_2O = B(OH)_2Cl + HCl,$$
 (3.2)

дигидроксохлорид бора в свою очередь взаимодействуя с водой, образует борную кислоту в кислой среде:

$$B(OH)_2Cl + H_2O = B(OH)_3 + HCl.$$
 (3.3)

Реакция сернокислотного разложения обожжённой борной руды аналогична, как при солянокислотном разложении и предполагается, что сначала образуется гидроксосульфат бора:

$$B_2O_3 + 2H_2SO_4 = 2B(OH)SO_4 + H_2O,$$
(3.4)

который затем, взаимодействуя с водой, образует дигидроксосульфат бора по уравнению:

$$B(OH)SO_4 + H_2O = (B(OH)_2)_2SO_4 + H_2SO_4,$$
(3.5)

дигидроксосульфат бора, взаимодействуя с водой, образует борную кислоту по уравнению:

$$(B(OH)_2)_2SO_4 + 2H_2O = 2B(OH)_3 + H_2SO_4.$$
(3.6)

Для данного процесса реакция между оксидом бора и азотной кислотой протекает аналогично, как при солянокислотном и сернокислотном разложении, в три стадии, с образованием гидроксодинитрата бора:

$$2B_2O_3 + 8HNO_3 = 4BOH(NO_3)_2 + 2H_2O, \qquad (3.7)$$

который затем, взаимодействуя с водой, образует дигидроксонитрат бора по уравнению:

$$BOH(NO_3)_2 + H_2O = B(OH)_2NO_3 + HNO_3,$$
 (3.8)

дигидроксонитрат бора, взаимодействуя с водой, образует борную кислоту в кислой среде:

$$B(OH)_2NO_3 + H_2O = B(OH)_3 + HNO_3.$$
 (3.9)

По сути, оксид бора хотя не образует хлоридов, сульфатов и нитратов по такой схеме обработки, но не исключается образования сверх изложенных соединений за счёт комплексообразования бора и в промежутке сильной кислотности раствора при кислотной обработке боросиликатных руд Ак-Архар и их концентратов. По снижению кислотности (pH) среды они начинают разлагаться, образуя борную кислоту в слабокислой среде. Видимо сначала кислоты взаимодействуют с более активными соединениями, такими как кальцит, оксиды железа и алюминия, а пассивные, как оксид бора, остаются незатронутым или же частично прореагированными.

Поэтому степень извлечения бора в некоторых случаях остаётся низкой и дозировка кислоты тоже выше почти на половину от стехиометрического расчёта (140%).

Из практики известно, что оксид бора, взаимодействуя с кислотами, образует борную кислоту, а из него получают буру или остальные борные соединения.

В поверхностных условиях наиболее распространены соли борной кислоты с элементами первой и второй групп. Установлено, что при осаждении боратов из раствора одними из важнейших факторов являются pH среды и химические свойства катионов, образующих эти соединения [384]. Плоские треугольники группы ВО<sub>3</sub> могут соединяться между собой через общие вершины, образуя бесконечные цепи, аналогичные пироксенам с формулой BO<sub>2</sub>. Примером могут служить метабораты натрия и калия – Na<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>6</sub> и K<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>.

Тетраборат натрия, или бура, содержит ионы с общей формулой  $B_4O_7^{2-}$ , вероятно, которые состоят из двойных цепей, аналогично амфиболам. Следует осо-

бо отметить, что только бораты щелочных металлов растворимы в воде, все остальные и особенно боросиликаты являются труднорастворимыми.

Установлено, что одним из важных факторов совместного осаждения борной кислоты является pH среды. С увеличением кислотности растворов наблюдается уменьшение совместного осаждения. Это связано, по всей вероятности, с изменением состояния бора в водных растворах. Выявлено, что в щелочной среде (pH=9) совместное осаждение бора уменьшается. Это объясняется конкурирующим влиянием гидроксильных ионов в растворе [385]. Установлено, что при концентрациях бора в растворе, составляющих  $5 \cdot 10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-3}$  и  $5 \cdot 10^{-2}$  %, совместное осаждение бора изменяется незначительно.

Для выяснения механизма и форм нахождения бора в растворах необходимо рассмотреть термодинамику системы бор-вода. Расчёт термодинамических величин бора и его гидролизных форм проводился по аналогии с элементами III группы [386]. Для элементов III группы изучены процессы моноядерного гидролиза [387, 388]. Для бора моноядерный гидролиз должен протекать по схеме:

 $B^{3+} \rightarrow B(OH)^{2+} \rightarrow B(OH)_{2}^{+} \rightarrow B(OH)_{3}^{\circ} \rightarrow B(OH)_{4}^{-} \rightarrow B(OH)_{5}^{2-} \rightarrow B(OH)_{6}^{3-}.$ 

Для каждой гидролизной формы ионов бора были выведены уравнения состояния по методике [389] (таблица 3.1 и рисунок 3.5).

Реакция	Уравнение состояния	K <sub>p</sub>
$B^{3+}+H_20 = B(OH)^{2+}+H^+$	$lg[{B(OH)^{2+}}:{B^{3+}}]=-6.82+pH$	-6.82
$B(OH)^{2+}+H_2O=B(OH)_2^{+}+H^{+}$	$lg[{B(OH)_2^+}:{B(OH)^{2^+}}] = -7.12 + pH$	-7.12
$B(OH)_{2}^{+}+H_{2}O=B(OH)_{3}^{0}+H^{+}$	$lg[{B(OH)_3}^o]:{B(OH)_2}^+] = -7.62+pH$	-7.62
$B(OH)_{3}^{0}+H_{2}O=B(OH)_{4}^{-}+H^{+}$	$lg[{B(OH)_4}]:{B(OH)_3}^o] = -9.20+pH$	-9.20
$B(OH)_4 + H_2O = B(OH)_5^2 + H^+$	$lg[\{B(OH)_5^2^-\}:\{B(OH)_4^-\}] = -12.10 + pH$	-12.10
$B(OH)_5^{2-}+H_2O=B(OH)_6^{3-}+H^+$	$lg[\{B(OH)_6^{3-}\}:\{B(OH)_5^{2-}\}] = -13.40 + pH$	-13.40

Таблица 3.1 – Уравнения состояния гидролизных форм бора в разных рН

Данные показывают, что процесс гидролиза бора зависит главным образом от pH среды. Исходя из этого, интересно рассмотреть указанный процесс в координатах pH - концентрация ионов бора.



Рисунок 3.5 – Распределение гидролизных форм бора в зависимости от pH среды

Из рисунка 3.5 видно, что с увеличением pH среды раствора усложняются формы ионов бора от  $B^{3+}$  до  $B(OH)_6^{3-}$ :

 в нейтральной и слабокислой среде преобладают положительно заряженные ионы бора;

– при р<br/>H < 5основной формой нахождения бора в водных растворах является <br/>  ${\rm B}^{3+}{\rm aq};$ 

– в интервале pH=5-7 заметную роль играют ионы  $B(OH)^{2+}$  и  $B(OH)_{2+}^{+}$ ;

 – с увеличением pH среды выше 7.5 главной формой бора, находящейся в водных растворах, являются борная кислота и отрицательно заряженные её гидроксокомплексы;

– в интервале pH=9.5-12 главной водорастворимой формой бора является B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>;

в области низких концентраций бора (низких его активностей) возможно
 взаимодействие отрицательно и положительно заряженных ионов бора с ос вобождением В<sup>3+</sup> и здесь возможны реакции типа:

$$B(OH)_3^{\circ} + B(OH)^{2+} \rightarrow B^{3+} + B(OH)_4^{-},$$
 (3.10)

 $\Delta G_{\text{реакции}} = (+2.4)$  ккал/моль;

$$B(OH)_{3}^{o} + B(OH)_{2}^{+} \rightarrow B^{3+} + B(OH)_{5}^{2-},$$
 (3.11)

 $\Delta G_{\text{реакции}} = (+10.3)$  ккал/моль,

такой механизм освобождения бора вероятен в слабощелочной среде;

– результаты термодинамического расчёта процесса моноядерного гидролиза бора согласуются с немногочисленными литературными данными [390] о существовании бора в морской воде (при интервале pH=8-10) в виде  $B(OH)_3^{\circ}$  и  $B(OH)_4^{-}$ .

В некоторых работах допускается, что наряду с моноядерным гидролизом бора с изменением pH среды возможна полимеризация перечисленных форм бора с образованием ди-, три - и т.д., как положительно, так и отрицательно заряженных мерных гидроксикомплексов общего вида  $B_n(OH)^p_m$  [391]. Таким образом, для бора, кроме продуктов моноядерного гидролиза, характерны продукты их полимеризации и комплексообразования. В этих комплексах роль центрального атома играет бор –  $B^{3+}$ , а лиганды – гидроксил-ион OH.

В разбавленных водных растворах допускается присутствие отрицательно заряженных полимерных ионов типа  $B_3O_3(OH)_4^-$ ,  $B_4O_5(OH)_3^-$  и т.д. [392].

Термодинамические расчёты полиядерного гидролиза [393] дают основание допустить существование изовалентного ряда гидроксикомплексов элементов III группы, в том числе это относится к бору с отношением  $\Delta(nR^{3+}):\Delta[m(OH)] = 1:3$ , дающие гидроксикомплексы вида  $R_n(OH)^{m\pm}_{m+3n}$ . Кроме того, при постоянной концентрации адденда, возможно, образуются изомерные гетеровалентные полимеры вида  $R_n(OH)^{3-m}_{m}$ , где n = const, то есть постоянная. Наряду с гидроксикомплексами могут существовать также аквагидроксикомплексы вида:

 $R_nO_m(OH)^{p\pm}_{1+3n-2m}\cdot H_2O.$ 

Таким образом, термодинамический анализ системы бор-вода показывает, что с увеличением pH среды возможно формирование сложных гидроксикомплексов бора и образование его отрицательно заряженных форм.

#### Физико-химические свойства алюминия и его соединений

Одно из наиболее распространённых соединений алюминия - этооксид алюминия; в свободной форме он не встречается; он присутствует в составах руд или составах минералов. Оксид алюминия является типичным амфотерным оксидом. Взаимодействует с кислотами и щелочами.

При взаимодействии с основными оксидами оксид алюминия образует соли - алюминаты:

 $Na_2O + Al_2O_3 \rightarrow 2NaAlO_2$ .

Оксид алюминия взаимодействует с растворимыми основаниями (щелочами). При этом в расплаве образуются соли – алюминаты, а в растворе – комплексные соли. При этом оксид алюминия проявляет кислотные свойства.

Например, оксид алюминия взаимодействует с гидроксидом натрия в расплаве с образованием алюмината натрия и воды:

 $2NaOH + Al_2O_3 \rightarrow 2NaAlO_2 + H_2O_2$ 

Оксид алюминия растворяется в избытке щелочи с образованием тетрагидроксоалюмината:

 $Al_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O \rightarrow 2Na[Al(OH)_4].$ 

Данное направление в последние десятилетия широко развивается [394] и получен ряд важных и значимых научных результатов, сущность которых заключается в следующем. Определены общие зависимости между реакционной способности алюминия и его соединений к кислотам, хлору и щелочам от их строения и структуры, которые во многом определяются способом их производства.

Известным фактом является то, что взаимодействие металлического алюминия более сильно протекает сначала с соляной кислотой, слабее с серной кислотой и ещё слабее со щелочами и осуществляется согласно механизму мономолекулярного взаимодействия [395]. Так, для гидроксида алюминия его реакционная способность снижается в ряду: рентгеноаморфной алюмогель - байерит - бемит - гиббсит - диаспор и увеличивается в ряду: щёлочь - серная кислота - соляная кислота.

Авторами [396] приводятся данные о получении высокореакционного аморфного гидроксида алюминия, который получен методом низкотемпературной карбонизации в промышленных условиях, и показано, что данный продукт в течение длительного периода времени не утрачивает первоначальных свойств, в связи с чем его эффективно использовать для синтеза гидроксохлорида алюминия, который проявляет очень эффективные коагулирующие свойства. При разложении хлором обезжелезненных сиаллитов нами был получен гидроксохлорид алюминия указанного состава и свойств.

На основании уравнения сжимаемого объёма проведено определение кинетических закономерностей, по которым происходит взаимодействие оксидов и гидроксидов алюминия с различными кислотами и щелочами. Разработана модель растворения, которая опирается на кислотно-основные ионообменные равновесия и электрохимическую теорию структуры двойного электрического слоя (согласно теории Грэма-Парсонса).

Как показали исследования [397], для гидроксида алюминия лимитирующая стадия представляет собой переход в раствор гидроксокомплексов алюминия Al(OH)<sup>-4</sup>. Также определены зависимости существенного увеличения скорости выщелачивания от увеличения температуры и концентрации щелочи.

При этом выявлена ещё одна общая закономерность, что взаимодействие минералов алюминийсодержащих руд во многом определяется их структурой и строением [398].

В [399] авторы указывают, если алюминий в минерале находится в форме катиона с координационным числом, равным 6, то он переходит в раствор легко, что характерно для минералов биотита, анортита, калиофиллита и нефелин, если же алюминий находится в составе анионной группы  $(AlO_4)^{5-}$ , и при этом его координационное число равно 4, то эти минералы практические не реагируют с щёлочью и кислотами, что характерно для минералов пирофиллита, микроклина, альбита и др.

Новые результаты получены в области изучения физико-химических свойств алюминатных растворов [394]. Авторы изучили термодинамическое рав-

новесие в алюминатных растворах и выявили, что между водородным показателем (pH) и гидроксокомплексами алюминия β-формы существуют определённые закономерности, а также выявили новые формы гидроксокомплексов алюминия и показали их аналогичность формам борной кислоты (рисунок 3.6).



Рисунок 3.6 – Влияние pH раствора на относительную долю гидроксокомплексов алюминия β-формы.

На основании диаграммы можно заключить, что минимумы растворимости указанных комплексов находятся в диапазоне pH=5-8, то есть чтобы добиться максимального осаждения гидроксокомплексов алюминия β-формы, необходимо различными способами снизить водородный показатель pH раствора.

Алюминийсодержащие руды Таджикистана представлены нефелинами Турпи, алунитами Токмакского месторождения, кианитами, сиаллитами, аргиллитами глинами Зидды и Чашма-Санг, И каолиновыми мусковитставролитовыми сланцами Курговад И дp., В которых сосредоточены значительные количества указанных руд. Не смотря на это, они плохо изучены.

При исследовании физико-химическими методами анализа каолиновых глин, сиаллитов и аргиллитов выявлено, что при их высокотемпературной обработке происходят фазовые превращения в структуре минералов руды. На ри-

сунках 3.7, 3.8 и 3.9 приведены рентгенограммы исходного каолина, сиаллита и аргиллита, соответственно.



Рисунок 3.7 – Рентгенограмма исходного каолина Зидды.



Рисунок 3.8 – Рентгенограмма исходного сиаллита Зидды.



Рисунок 3.9 – Рентгенограмма исходного аргиллита Зидды.

Исследования каолиновых глин, аргиллитов и сиаллитов месторождений Зидды показали, что во всех пробах наблюдается аморфизация структуры алюминийсодержащих минералов каолинита и иллита, входящих в состав каолиновых глин, сиаллитов и аргиллитов, с сохранением характерных рефлексов кварца и тридимита.

На рисунках 3.10, 3.11 и 3.12 приведены результаты исследования каолиновых глин, сиаллиов и аргиллитов методом ДТА.

Термографические исследованиями каолинов месторождения Зидды и их шламов после хлорирования показали, что в пробах отмечен неглубокий эндотермический эффект при 92.5°C с изменением массы, сопровождающийся удалением адсорбированной воды до -2.00% (0.1866 mW/mg). В пробе каолина эндотермический эффект в интервале температур 200-350°C с максимумом при 292.3°C сопровождается потерей массы до -15.72% (1.844 mW/mg) летучих компонентов, а в интервале 350-550°C с максимумом при 500°C - потерей химически связанной воды (гидроксильной воды) с изменением массы -6.40% (0.7107 mW/mg) (рисунок 3.10).



Рисунок 3.10 – Термограмма каолина Зидды.

В других термограммах также отмечен незначительный экзотермический эффект с максимумом при 944°С, относящийся к взаимодействию каолинита и кварца с образованием муллита – 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>, труднорастворимого в кислотах искусственного минерала.

В пробе аргиллита неглубокий эндотермический эффект отмечен при 95.59°С с изменением массы, сопровождающийся удалением адсорбированной воды до -8.41% (рисунок 3.11). В интервале температур 200-350°С с максимумом при 281.4°С эндотермический эффект сопровождается потерей массы до -84.64% летучих компонентов, в интервале 350-550°С с максимумом при 500°С - потерей гидроксильной воды и изменением массы -6.33%.

В отличие от каолина и аргиллита, в пробе сиаллита (рисунок 3.12) отмечен более глубокий эндотермический эффект в интервале 350-719°C с максимумом при 351.3°C и изменением веса до -31.78%. Экзотермический эффект при 719.5°C с изменением веса исследуемого образца 1.76% и при температуре 959.7°C также более чёткие и связаны с образованием силлиманита или муллита. На кривых повторного нагревания не отмечено фазовых переходов до 1000°C.



Рисунок 3.11 – Термограмма аргиллита Зидды.



Рисунок 3.12 – Термограмма сиаллита Зидды.

На ИК-спектре исходного сиаллита присутствуют интенсивные полосы поглощения при 1040 (дублет) см<sup>-1</sup>, 900, 540 и 470 см<sup>-1</sup>. Проявление этих полос при 440 и 420 см<sup>-1</sup>, по-видимому, связано с наличием примесей оксидов металлов в составе сиаллита (рисунок 3.13).



Рисунок 3.13 – ИК-спектр исходного сиаллита Зидды.

Проявление физико-химических и структурных изменений при различных обработках можно судить по изменению и трансформации характерных полос поглощения.

Из ИК-спектров образцов, подвергнутых процессу хлорирования в течение 120 мин при температуре 800°С видно, что полоса поглощения при 1040 см<sup>-1</sup> приобретает параболический характер, а полосы при 910 и 540 см<sup>-1</sup> вообще не проявляются. Это, прежде всего, связано с тем, что при хлорировании наблюдается уменьшение содержания соединений алюминия в составе образцах и раскрытии связи = Si = O.

На основании полученных результатов можно предположить, что процесс двухстадийного хлорирования сиаллитов приводит к полному извлечению оксидов железа и алюминия из состава сиаллитов.

## 3.2. Разложение боросиликатной руды месторождения Ак-Архар соляной кислотой

Исследования показали, что кислотные способы переработки борных руд являются селективным и простым способом получения борных продуктов [400, 401].

Нами изучено взаимодействие боросиликатной руды Ак-Архара и её концентрата с HCl [402-405] с извлечением из их составов востребованных материалов и установлением оптимальных условий извлечения.

В таблице 3.2 обобщены результаты исследования химического состава боросиликатной руды Ак-Архара и её концентрата.

Таблица 3.2 – Химический состав боросиликатной руды Ак-Архара и её концентрата

Боросили-	Содержание компонентов, мас%												
катная руда	$B_2O_3$	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	FeO	CaO	MgO	$TiO_2$	MnO	$K_2O$	$Na_2O$	$P_2O_5$	П.П.П.
Исходная	6,7	59.8	1.27	2.2	1.39	19.6	0.75	0.15	0.29	0.1	0.03	0.11	4.75
Концентрат	17.41	46.8	2.45	2.67	1.68	23.6	0.82	0.19	0.34	-	-	-	3.56

Для определения микро- и макрокомпонентного состава были проведены элементный и силикатный анализ боросиликатной руды и её концентрата. Результаты элементного и силикатного анализа боросиликатной руды приведены в таблицах 3.3, 3.4 и 3.5.

**Таблица 3.3** – Результаты элементного анализа боросиликатной руды (анализ проведён на рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре "BRUKER S8 TIGER" Quant Express\ Elements)

Содержание элементов, %							Содержание элементов, (РРМ)									
Mg	Ca	Si	Fe	Al	Sn	Mn	M	Ti	CI	Sr	S	Zr	Ge	Se	Ι	Ba
0.406	24.4	17.9	6.30	5.50	0.345	0.305	0.152	0.149	292	281	163	54	49	38	26	23

**Таблица 3.4** – Результаты оксидного анализа боросиликатной руды (анализ проведён на рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре "BRUKER S8 TIGER" Quant Express\ Oxides)

Содержание оксидов, %								Содержание оксидов, (РРМ)						
MgO	CaO	$SiO_2$	$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	$Al_2O_3$	$SnO_2$	MnO	$WO_3$	TiO <sub>2</sub>	$K_2O$	SrO	CoO	$ZrO_2$	$GeO_2$	BaO
0.911	27.9	37.3	6.75	5.20	0.145	0.294	0.128	0.227	266	248	61	54	28	14.2

**Таблица 3.5** – Результаты силикатного анализа боросиликатной руды (анализ проведён на рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре "BRUKER S8 TIGER" Geomaj-Quant)

Содержание оксидов, %												
MgO CaO SiO <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> WO <sub>3</sub> K <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> O								П.п.п.				
0.81	31.52	51.41	7.87	5.59	0.01	0.41	0.128	0.24	0.03	0.08	0.04	1.997

Для определения теоретического соотношения боросиликатной руды и соляной кислоты составили химическую реакцию каждого оксида с кислотой и из расчётов определили её стехиометрическое количество. Данные стехиометрического расчёта далее использовали при проведении экспериментов кислотного разложения боросиликатной руды и её концентрата.

Основные химические реакции, которые протекают при солянокислотном разложении боросиликатной руды, учитывая образование хлоридов, например, CaCl<sub>2</sub>, приводятся ниже. Также были рассчитаны термодинамические функции соответствующих реакций, результаты которых приведены в таблице 3.5

$$CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O, (3.12)$$

$$Al_2O_3 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2O, (3.13)$$

$$Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O, (3.14)$$

$$MgO + 2HCl = MgCl_2 + H_2O, (3.15)$$

$$MnO + 2HCl = MnCl_2 + H_2O, \qquad (3.16)$$

$$K_2 O + 2HCl = 2KCl + H_2 O, (3.17)$$

$$Na_2O + 2HCl = 2NaCl + H_2O$$
, (3.18)

$$FeO + 2HCl = FeCl_2 + H_2O. aga{3.19}$$

# **Таблица 3.6** - Термодинамические функции разложения соляной кислотой боросиликатной руды Ак-Архар

Порядковый	$\Delta H_{298}^{0},$	$\Delta S_{298}^{0},$	$\Delta G_{368}^0,$	$\Delta G_{303}^{0},$
№ реакции	кДж/моль	Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	кДж/моль	кДж/моль
(3.12)	-193,04	90,98	-226,52	-220,6
(3.13)	-238,8	-436,27	-78,26	-106,62
(3.14)	-125,69	-488,75	54,17	22,4
(3.15)	-2,14	22,02	-10,24	-8,81
(3.16)	-46,89	16,29	-52,88	-51,82
(3.17)	-427,83	178,35	-493,46	-481,87
(3.18)	-354,85	28,49	-365,33	-363,48
(3.19)	-107,13	-119,25	-63,25	-70,99

В процессе разложения количество соляной кислоты дозировалось из расчёта образования хлоридов кальция, алюминия, железа, бора и др. Пробу боросиликатной руды сначала измельчали и кислотное разложение проводили в термостатированном реакторе – сосуде с рубашкой ёмкостью 0.20 л с обратным холодильником с мешалкой. После окончания опытов пульпу фильтровали и промывали водой. В растворе определяли содержание железа, алюминия, бора и кальция по вышеописанным методикам. В экспериментах масса навески исходной боросиликатной руды составляла 5 граммов.

Для определения степени извлечения оксидов бора, алюминия, железа и кальция исследована их зависимость от температуры, продолжительности процесса и концентрации соляной кислоты, результаты которых приведены на рисунке 3.14.



Рисунок 3.14 – Зависимость степени извлечения оксидов из состава боросиликатной руды от: температуры (а); продолжительности процесса (б); концентрации соляной кислоты (в) (параметры: размер частиц <0.1 мм; время равновесия 60 мин; С<sub>HCl</sub> 20 мас%; температура 95°С; соотношение фаз 1:1).

Исследование влияния температуры на разложение руды проводили, изменяя диапазон температур от 30 до 100°С. Эксперименты показали, что вскрытие боросиликатной руды начинается уже при 40-45°С. В данной серии опытов образцы руды в течение 1 часа обрабатывались соляной кислотой (20%). На рисунке 3.14а показано, что в температурном диапазоне 30-95°С извлечения оксидов следующее: оксид алюминия - 14.05-21.08%, оксид бора – 5.3-9.28%, оксид кальция – 4.9-8.9%, оксид железа – 20.1-32.4%. Наиболее эффективный температурный диапазон экстракции оксидов находится в пределах 80-95°С, при этих температурах достигается максимальное содержание оксидов.

Извлечение из руды оксидов алюминия, бора, железа и кальция и влияние длительности процесса солянокислотного разложения изучено, варьируя время от 15 до 90 минут. Выявлено, что с увеличением длительности процесса разложения от 15 до 60 мин при температуре 95°C степень извлечения оксидов увеличивается (в%): оксид алюминия - 14.25-21.08, оксид бора – 5.5-9.42, оксид кальция – 5.1-9.2, оксид железа – 20.4-34.2, что подтверждается кривыми рисунка 3.14б.

В следующих экспериментах изучалось влияние концентрации соляной кислоты на извлечение оксидов из образцов руды. Эксперименты проводились с варьированием концентрации HCl в пределах 5-25% (рисунок 3.14в). Как видно из рисунка, максимально оксиды из образцов руды извлекались в концентрационном диапазоне HCl, равном 5-20%, в котором при температуре 95°C в течение 60 минут степень извлечения оксидов составляет (в %): оксид алюминия - 14,05-21,08, оксид бора - 5,3-9,28, оксид кальция - 4,9-9,12, оксид железа - 20,1-32,4.

Извлечение указанных оксидов из образцов руды от длительности процесса солянокислотного разложения изучено, варьируя время разложения от 15 до 90 минут. Выявлено, что с увеличением длительности процесса разложения от 15 до 60 мин при температуре 95°C степень извлечения оксидов увеличивается (в%): оксид алюминия - 14.25-21.08, оксид бора – 5.5-9.42, оксид кальция – 5.1-9.2, оксид железа – 20.4-34.2, что подтверждается кривыми рисунка 3.14б.

В следующих экспериментах изучалось извлечение оксидов из образцов руды в зависимости от концентрации HCl. Эксперименты проводились при варьировании концентрации HCl в диапазоне 5-25% (рисунок 3.14в). Как видно из кривых линий зависимости, наиболее эффективным оказался диапазон концентраций кислоты от 5 до 20%, в котором при температуре 95°C в течение 60 минут извлечения оксидов составляет (в %): оксид алюминия - 14,05-21,08, оксид бора - 5,3-9,28, оксид кальция - 4,9-9,12, оксид железа - 20,1-32,4.

Выявлено, что в изученном интервале температуры, продолжительности процесса, концентрации и дозировании кислоты не получены положительные результаты. Соответственно, согласно результатам экспериментов по разложению боросиликатной руды солянокислотным методом пришли к такому выводу, что разложение надо исследовать после термической обработки, так как исходная руда вскрывается слабо.

## 3.2.1. Разложение обожжённой боросиликатной руды соляной кислотой

Боросиликатную руду предварительно обжигали при температуре 950-980°С в течение 60 мин. После термической обработки измельчали и разлагали соляной кислотой. Полученную пульпу промывали дистиллированной водой и фильтрованием отделяли твёрдую часть от фильтрата (аликвотной), в растворе определяли содержание железа, алюминия, бора и кальция. Исходя из результатов анализа и по убыли массы пробы судили о степени извлечения оксидов из состава обожжённой борной руды [406-408].

Исследования показали, что после обработки при высоких температурах борная руда и её концентрат проявляют хорошую реакционную способность с соляной кислотой, которую можно проводить путём прокаливания боросиликатной руды без расплавления в интервале температур 850-950°С. В этом случае наблюдается разложение минералов боросиликатной руды – данбурита, датолита и кальцита:

$$CaO \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2 \rightarrow CaO \cdot B_2O_3 + 2SiO_2, \qquad (3.20)$$

$$2\text{CaBSiO}_4(\text{OH}) \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaSiO}_3 + \text{H}_2\text{O}\uparrow, \qquad (3.21)$$
$$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2\uparrow. \qquad (3.22)$$

При солянокислотном разложении образцов предварительно термообработанной руды соляную кислоту дозировали с учётом содержания в образцах оксидов, также учитывали их возможные превращения в соответствующие хлориды – хлориды алюминия, железа, бора, кальция и др. Экспериментально показано, что дозирование HCl в пределах 130-140%, температура 95°C и тонкость помола руды <0,1 мм позволяет в течение времени 50-60 минут извлечь из руды не менее 53% продуктов бора – оксидов бора и борной кислоты [409, 410].

Результаты данного эксперимента по солянокислотному разложению предварительно термообработанной боросиликатной руды обобщены в виде рисунка 3.15.

Влияние температуры. Влияние данного параметра на изменение извлечения оксидов из образцов руды изучали в температурном диапазоне 30-100°С (рисунок 3.15а). Эксперименты показали, что вскрытие предварительно термообработанной боросиликатной руды начинается уже при 30°С. В данной серии опытов образцы термообработанной руды в течение 1 часа обрабатывались соляной кислотой (20%). Как видно из кривых линий, приведённых на рисунке 3.15а, повышение температуры от 30 до 100°С способствует также увеличению степени извлечения в раствор оксидов, и при 95°С эти показатели составляют:  $Al_2O_3 - 42.2\%$ ;  $Fe_2O_3 - 64.7\%$ ;  $B_2O_3 - 53.2\%$ , CaO - 24.5%.

Дальнейшее повышение температуры до 100°С не привело к изменению степени извлечения оксидов, а степени извлечения таких оксидов, как  $Fe_2O_3$  и  $B_2O_3$ , напротив, стали снижаться.

Влияние продолжительности процесса. Извлечение из образцов обожжённой руды оксидов и влияние длительности процесса солянокислотного разложения изучено в диапазоне времени 15-90 минут. Разложение проводили соляной кислотой (20%). Эксперименты показали, что при температуре 95°C через 15 минут после начала эксперимента начинается извлечение оксидов, составившее:  $Al_2O_3$ - 16.6%;  $Fe_2O_3$ - 38.3%;  $B_2O_3$  – 19.3% и CaO – 9.9% (рисунок 3.15б). Следует отметить, что увеличение времени продолжительности кислотной обработки образцов руды показывает положительные результаты и через 90 минут достигается максимальное извлечение оксидов, которое достигает:  $Al_2O_3$ - 41.4%;  $Fe_2O_3$  – 64.7%;  $B_2O_3$  – 53.2% и CaO – 24.5%. Дальнейшее увеличение длительности разложения образцов не показало увеличения извлечения оксидов из состава рассматриваемой обожжённой руды.



Рисунок 3.15 – Зависимость степени извлечения оксидов из предварительно обожжённой боросиликатной руды от: температуры (а); продолжительности процесса (б); концентрации соляной кислоты (в) (фазовое соотношение равно 1 к 1.4; время равновесия – 60 мин; температура – 95°С;  $C_{HCl}$  - 20 мас%; размер частиц <0.1 мм).

Влияние концентрации HCl. В следующих экспериментах изучалось извлечение оксидов из образцов руды в зависимости от концентрации HCl. Эксперименты проводились при варьировании концентрации HCl в диапазоне 5-25%. Как видно из кривых линий зависимости, наиболее эффективным оказался диапазон концентраций кислоты от 5 до 20%, в этом диапазоне извлечение оксидов максимальное и достигает следующих величин:  $Al_2O_3$ - 42.2%;  $Fe_2O_3$ - 64.7%;  $B_2O_3$ – 53.2% и CaO - 24.5% (рисунок 3.15в).

Обнаружено, что дальнейшее увеличение концентрации соляной кислоты не приводит к существенному изменению степени извлечения оксидов.

Исходя из результатов исследований, можно отметить, что после предварительного обжига боросиликатная руда раскрывается лучше, и степени извлечения оксида бора и других оксидов гораздо выше, чем из исходной руды.

### 3.2.2. Кинетика разложения обожжённой борной руды Ак-Архара соляной кислотой

Приведённые в предыдущих подразделах экспериментальные результаты показывают, что основными параметрами, оказывающими воздействие на кислотное разложение предварительно обожжённой руды и на извлечение оксидов боросиликатной руды (данбурита), являются температура разложения и время разложения [411, 412]. Однако для получения более детальной информации о протекании процесса необходимо более детально исследовать влияние этих параметров, с целью получения определённых сведений о механизме протекающих обменных реакциях процесса и дальнейшего изучения кинетики реакций, происходящих при кислотном разложении предварительно термообработанной боросиликатной руды. Целью изучения кинетики является вскрытие механизма изучаемого процесса и выявления влияния различных факторов на его скорость. Это достигается путём изучения скорости во времени или сравнения скорости процесса, проведённого при варьировании различных параметров. Проблематика исследования кинетических процессов, характеризующих гетерогенные реакции с образованием твёрдых и жидких фаз, является одним из основных проблем химической кинетики.

Эти реакции имеют характерные особенности - это перенос вещества из зоны реакции на границу раздела фаз.

Большое внимание в литературных источниках уделяется исследованию общих вопросов кинетики гетерогенных реакций, включая вопросы, которые непосредственно касаются разложения отдельных минералов и извлечения из них оксидов [413-417].

В данном разделе нами кинетика солянокислотного разложения боросиликатных руд Ак-Архар исследовалась после их предварительного высокотемпературного обжига в диапазоне температур 950-980°С.

Реакция обмена между соляной кислотой и соединениями минералов, в частности, оксидом бора, раскрывает кинетические механизмы, протекающие в гетерогенных процессах. Этим процессам также характерно изменение скорости во времени, которая изменяется по достаточно сложным химическим и физическим законам, и также на эту скорость оказывают влияние различные факторы; иногда очень трудно учесть влияние этих факторов на скорость реакции. Соответственно, изучение гетерогенных реакций с точки зрения их кинетического анализа представляется сложнейшей задачей химической кинетики.

Нами при изучении реакций солянокислотного разложения соединений бора с кинетической точки зрения была поставлена задача получения комплексных и достоверных кинетических данных, которые могут стать предметом отдельного самостоятельного исследования. Нашей задачей являлось определить закономерности, позволяющие получить определённую информацию, раскрывающую сам механизм реакций, протекающих при солянокислотном разложении боросодержащих минералов, установить последовательность стадий данного разложения.

Зачастую кинетические закономерности можно вывести из преимущественных зависимостей скоростей реакций от каких-либо конкретных параметров и характеристик.

Уточнив значения тех параметров, которые влияют на ход реакции во времени, можно получить экспериментальные данные для количественных расчётов, необходимых при проведении реакций в наиболее выгодных технологических условиях. Скорости гетерогенных реакций, протекаемые в реальном времени, определяются, во-первых, истинными кинетическими процессами на поверхностях минералов, во-вторых, конвективной или молекулярной диффузией и скоростью переноса реагентов на эту поверхность. В основном скорости процесса в целом обычно лимитируются скоростью самой медленной стадией.

Если процессы переноса веществ по отношению к скорости химического взаимодействия достаточно быстры, они оказывают влияние на скорости реакций, то скорость всего процесса целиком определяется истинными кинетическими характеристиками реакций, протекающим на поверхности и не зависят от условий диффузионного процесса.

Соответственно, кинетической областью в данном случае будет являться та ограниченная область, в которой можно непосредственно определить истинные кинетические характеристики реакций. Кинетическая область характеризуется высокими скоростями потоков жидкостей или газов и низкими давлениями.

Диффузионная область характеризуется скоростями диффузии, которые в несколько раз ниже скорости химического взаимодействия, а скорость всего процесса определяется скоростью поступления реакционноспособных веществ на поверхность руды. В области диффузии скорость реакции очень мала, так же как и коэффициент диффузии, зависит от температуры и не зависит от особенностей химического механизма реакции, но зависит от скорости потока газа. Граница между диффузионной и кинетической областями называется переходной или смешанной областью.

В экспериментальной практике наиболее интересен вопрос, в какой из этих областей происходит процесс в конкретном случае. Обычно для определения, в какой из областей протекает процесс – в кинетической или диффузионной, находят зависимости скорости реакции от температуры или от скорости потока газа, удовлетворяющим закону Аррениуса.

В нашей работе при изучении кинетических характеристик солянокислотного извлечения оксида бора из состава предварительно термически обработанной боросиликатной руды дополнительно использовался метод термогравиметрического анализа, с помощью которого определяли скорость процесса при заданных температурах, определение проводили через изменение массы пробы руды во времени и степень извлечения оксида бора.

Данная характеристика определялась путём непрерывного взвешивания остатка после каждого опыта солянокислотного разложения предварительно термически обработанной боросиликатной руды Ак-Архар.

Непрерывное измерение, то есть взвешивание остатка, применяли при кислотном разложении предварительно термически обработанной руды - данбурита, имеющего сложный минералогический состав, его разложение сопровождается протеканием других процессов, в частности, это разложение одних соединений и образование летучих и нелетучих соединений, сопутствующих оксидов, других продуктов, вследствие чего масса исследуемого образца изменяется во времени многозначно и неопределённо.

При проведении опытов кислотного разложения и обработки результатов были использованы методы, заимствованные из работ [416, 417], детально изучивших гетерогенную реакцию оксидных материалов. В большинстве работ, опубликованных многими авторами, для описания результатов опытов применены уравнения, не учитывающие преимущественно состояния реакции. Обнаруженные закономерности находятся в соответствии с положением диффузионной кинетики, и являются наиболее общей особенностью реакций кислотного разложения боросиликатной руды.

Для количественной характеристики скорости процесса следует проводить кинетический анализ экспериментальных данных на основании применения того или иного кинетического уравнения. Целью такого анализа является нахождение константы скорости реакции и других величин, входящих в кинетическое уравнение и количественно характеризующих особенности развития реакции.
Установление соответствия того или иного уравнения, выведенного из предположений о механизме реакции, является общепризнанным приёмом для выявления механизма реакции.

Детальный анализ влияния различных участков поверхности на скорость химических реакций дан в работах А. Н. Колмогорова, Б. В. Ерофеева и его школы [418, 419]. Ими выведено обобщённое уравнение кинетики гетерогенных химических реакций, которое рассматривает образование ядер по степенному закону во всем объёме твёрдого тела.

Мы использовали эти методы после их некоторой модификации для изучения кинетических процессов, протекающих при солянокислотном разложении предварительно термически обработанной боросиликатной руды, варьируя температуру в диапазоне 30-95°C и длительность процесса в диапазоне 15-60 мин. Были получены экспериментальные результаты, которые обобщены в таблице 3.7 и в виде графиков на рисунке 3.16 [424, 425].





Далее после построения графиков, характеризующих солянокислотное разложение предварительно термически обработанной боросиликатной руды с извлечением в раствор оксида бора было по кинетическим кривым определено, что процесс протекает прямолинейно, а кривые процесса характеризуются линейностью. Как можно увидеть из рисунка 3.16, при температуре 90°C в течение 60 мин происходит максимальное извлечение оксида бора из обожжённой боросиликатной руды – 57.2%.

Из рисунка 3.16 видно, что извлечение оксида бора из состава обожжённой боросиликатной руды при повышении температуры возрастает. Отмечается, что степень извлечения оксида бора в изученном интервале температур резко увеличивается от 4.7 до 53.2%.

**Таблица 3.7** – Уравнения зависимости степени извлечения ( $\alpha$ ) от времени ( $\tau$ ) и величина R<sup>2</sup> для разложения предварительно термический обработанной боросиликатной руды соляной кислотой

Температура, °С	Уравнение	$\mathbf{R}^2$
		0.00.00
30	$\alpha = 0,48\tau + 1,46$	0,9869
45	$\alpha = 0,602\tau + 1,8$	0,9859
60	$\alpha = 0,702\tau + 2,48$	0,9822
75	$\alpha = 0,7827\tau + 3,12$	0,9804
95	$\alpha = 0,8767\tau + 3,78$	0,9757

Достаточно высокое значение корреляции (R<sup>2</sup>) доказывает применимость использованного нами кинетического уравнения для описания процесса соляокислотного разложения указанной руды.

Также нами для предварительно термически обработанной боросиликатной руды вычислены константы скорости её разложения, для этого мы применили кинетическое уравнение I-го порядка, которое приводится ниже:

$$d\alpha / d\tau = K (1-\alpha), \tag{3.23}$$

из которого: α - степень извлечения компонентов из руды, %;

τ - время разложения, мин;

К – const скорости разложения (V<sub>разложения</sub>), мин.

На рисунке 3.17 и в таблице 3.8 представлены результаты расчёта кинетических параметров и влияние времени разложения на значения lg 1/(1-α) от времени для солянокислотного разложении предварительно термически обработанной боросиликатной руды. Экспериментальные линии, полученные по экспериментальным точкам, полученным в различных температурах, имеют отрицательный наклон и удовлетворительно укладываются на прямой линии.



**Рисунок 3.17** – Зависимость  $\lg \frac{1}{1-\alpha}$  от времени ( $\tau$ ) при солянокислотном разложении предварительно термически обработанной боросиликатной руды.

Между константой скорости реакции (К), температурой (Т) и энергией активации (Е) существует зависимость, которая выражается уравнением:

$$\mathbf{K} = \mathbf{K}_{o} \cdot \mathbf{e}^{-\mathbf{E}/\mathbf{R}\mathbf{T}} = \frac{K_{o}}{e^{E/\mathbf{R}\mathbf{T}}},$$
(3.24)

или:

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E}{RT},$$
(3.25)

где: е - основание натуральных логарифмов.

Уравнения (3.24) и (3.25) преобразуем и получаем следующее кинетическое уравнение:

$$\lg(1-\alpha) = \frac{K_z}{2,303}.$$
 (3.26)

**Таблица 3.8** – Уравнения зависимости извлечения оксида бора (α), вычисленные по уравнению (3.26) от времени (τ) и значения R<sup>2</sup>, характеризующие процесс солянокислотного разложения

Температура, °С	Уравнение	$\mathbb{R}^2$
30	$lg \ 1/(1-\alpha) = 0,0247\tau + 0,0408$	0,9958
45	$lg \ 1/(1-\alpha) = 0,0326\tau + 0,0408$	0,9967
60	lg $1/(1-\alpha) = 0,0397\tau + 0,0522$	0,9972
75	lg $1/(1-\alpha) = 0,0465\tau + 0,0624$	0,9977
95	lg $1/(1-\alpha) = 0,0058\tau + 0,0706$	0,9978

**Влияние температуры.** Данный параметр, оказывающий значительное влияние на процесс солянокислотного разложения предварительно термически обработанной боросиликатной руды, был изучен в динамическом режиме. Обнаружено, что разложение указанной руды сильно зависимо от температуры, и с повышением температуры процесс заметно активируется.

При построении графика lgk от 1/Т получается прямая линия с отрицательным градиентом (рисунок 3.18 и таблица 3.9).

Как видно из рисунка 3.18, точки удовлетворительно укладываются на прямую линию Аррениуса, описывающуюся корреляционным уравнением:

lgk = (-593,97)(1|T) – 0,2402 со степенью корреляции  $R^2 = 0,9894$ , по наклону которой вычислена кажущаяся энергия активации.

Таким образом, изменение энтальпии процесса разложения - ΔH можно получить из градиента lgk от 1/T с помощью уравнении Вант-Гоффа (таблица 3.10):

 $\lg K/(1/T) = -(\Delta H/2.303RT) + C.$  (3.27)

**Таблица 3.9** – Зависимость логарифма константы скорости обожжённой боросиликатной руды от обратного значения абсолютной температуры

Степень извлече-	Температура, К	k <sub><i>cp</i></sub> , мин <sup>-1</sup>	lgk <sub>cp</sub>	1000/T
ния, α %				
57,2	363	0,006149	-1,8696	2,7174
47,8	348	0,011583	-1,9393	2,8736
42,2	333	0,009819	-2,0087	3,003
36,3	318	0,007971	-2,1023	3,1447
28,9	303	0,006149	-2,2146	3,3003



**Рисунок 3.18** – Влияние температуры на солянокислотное разложение предварительно термически обработанной боросиликатной руды Ак-Архар (фазовое соотношение 1:1,4; время равновесия 60 мин; температура 30-95°C).

Затем для протекания процесса нами были определены предэкспоненциальный множитель (K<sub>o</sub>) и, соответственно, его энергия активации (E), определение осуществили графическим методом, используя уравнение Аррениуса, согласно следующей системе уравнений:

$$K = K_{o} \cdot e^{-E/RT}, \qquad (3.28)$$

или:

$$\lg K = -\lg K_{o} - \frac{E}{2,303RT},$$
(3.29)

из которого: Т – температура абсолютная, Кельвин;

R – универсальная газовая константа, выражаемая в кДж/моль град.

**Таблица 3.10** – Термодинамические функции для разложения оксида бора из боросиликатной руды соляной кислотой (образование борной кислоты)

Температура,	Разложение оксида бора из боросиликатной руды			
K	ΔG, кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/моль·K	ΔН, кДж/моль	
298	-968,8	88,74		
318	-1033,82	189,24		
333	-1082,58	34,29	-1094	
353	-1147,6	-151,84		
368	-1196,36	-278,15		

Для реакций, характеризующих разложение исследуемой руды определяли константы скорости разложения из обобщённого топокинетического уравнения Ерофеева-Колмогорова с поправкой Саковича (таблица 3.11).

**Таблица 3.11** – Значения константы скорости реакции k<sub>t</sub> и k<sub>o</sub> при различных температурах солянокислотного разложения предварительно термически обработанной боросиликатной руды

Температура, К	303	318	333	348	363
$k_t 10^{-2}, c^{-1}$	0,61234	0,794283	0,98536	1,15404	1,35092
$k_0 \cdot 10^{-5}, c^{-1}$	0,584143	0,943637	1,426743	2,009145	2,780432

Значения кажущихся энергий активаций (E<sub>a</sub>) для каждой кинетической прямой определяли методом контролирующей полосы:

$$E_a = Rlg(\tau/\tau_o). \tag{3.30}$$

Путём преобразования уравнения (3.30) можно перейти к известной формуле для расчёта энергии активации из температурной зависимости времени протекания процесса:

$$E = \frac{4,58 \lg \frac{\tau_1}{\tau_2}}{\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2}},$$
(3.31)

где  $\tau_1$  и  $\tau_2$  – время достижения одной и той же степени превращения ( $\alpha_{3\kappa cn.}$ ) при температурах  $T_1$  и  $T_2$ .

При применении уравнения Ерофеева-Колмогорова формула для расчёта величины энергии активации примет вид:

$$E_{\kappa} = 4,58 \left( \frac{f - a_1}{n_1} - \frac{f - a_2}{n_2} \right), \qquad (3.32)$$

где:  $f = lg[(-lg(1-\alpha)];$ 

 $a_i = lg(k_i \cdot lge).$ 

Чтобы вычислить E<sub>a</sub> по уравнению Рогинского-Зельдовича, выразим lgt через константы *a* и *в* и получим следующую формулу для расчёта энергии активации:

$$E_{\kappa} = 4,58 \left(\frac{\alpha - b_i}{a_1} - \frac{\alpha - b_2}{a_2}\right).$$
(3.33)

В таблицах 3.9-3.11 приведены результаты кинетического анализа экспериментальных данных разложения обожжённой боросиликатной руды с помощью уравнений Ерофеева-Колмогорова и Рогинского-Зельдовича, далее на основании данных таблиц 3.9-3.11 рассчитана для солянокислотного разложения предварительно термически обработанной боросиликатной руды величина энергии активации, которая оказалась равной 11.7 кДж/моль.

Также была вычислена энергия активации (Е) по известным уравнениям, численное значение которой совпадает со значением, найденным графическим методом. Вычисленное значение энергии активации и зависимость скорости реакции от температуры при солянокислотном разложении исследуемой руды свидетельствует о протекании процесса во внутридиффузионной области.

#### 3.2.3. Разложение концентрата боросиликатной руды соляной кислотой

Выше отмечено, что разложение боросиликатных руд кислотами изучено в [79, 81-83, 92, 420]. В данном разделе приведены экспериментальные результаты по изучению солянокислотного разложения концетрата руды [421]. В обобщённом виде эти результаты в графическом виде на рисунке 3.19.



Рисунок 3.19 – Извлечение оксидов при солянокислотном разложении концентрата боросиликатной руды в зависимости от: температуры (а); концентрации HCl (б); времени разложения (в) (параметры: размер частиц <0.1 мм; время равновесия 60 мин;  $C_{HCl}$  20 мас%; температура 80°С; соотношение фаз 1:1).

Влияние температуры. Результаты опытов показали, что реакция концентрата борной руды с соляной кислотой является слабо экзотермической. Видимо это связано с морфологической особенностью борсодержащих минералов, входящих в состав боросиликатной руды. Концентрат боросиликатной руды постепенно начинает вскрываться при температуре 40°С. Концентрат борной руды обрабатывали 20% раствором соляной кислоты, варьируя температурный диапазон в пределах 20-100°С, разложение проводили в течение 1 часа. На рисунке 3.19а показано, что в рассматриваемом температурном диапазоне от 20 до 100°С извлечение оксидов увеличивается, и наиболее эффективный температурный диапазон экстракции оксидов находится в пределах  $\pm 80°$ С, составляя: оксид алюминия 54.3%, оксид железа 64.3%, оксид бора 44.3%, оксид кальция 54.1%.

Соответственно, из рисунка 3.19а можно заключить, что варьирование температурного диапазона при разложении концентрата исследуемой руды слабо влияет на извлечение оксида кальция, а извлечения Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с повышением температуры от 90 до 100°C падают.

Это связано с испарением кислоты и сгущением реакционной массы, где устанавливается баланс диффузионного переноса ионов водорода к разлагающимся частицам и происходит внешнедиффузионное торможение реакций кислотного разложения.

Влияние концентрации HCl. Результаты экспериментов позволили заключить, что варьирование в процессе разложения концентрации HCl в диапазоне от 5 до 36% существенно меняет ход реакции вскрытия концентрата борной руды. Данные экспериментов показали, что оптимальной концентрацией, вводимой в реакционную массу кислотного разложения, является 20% раствор HCl.

Из графиков рисунка 3.196 можно заключить, что оксиды в процессе разложения извлекаются достаточно хорошо и быстро до концентрации HCl 20-25%, повышая далее концентрацию HCl до 40% извлечение оксидов резко снижается, возможна полная остановка процесса, что видно по изменению направления кривых линий (излом вниз). Данный факт можно объяснить увеличением вязкости пульпы вследствие изменения соотношения твёрдой и жидкой фаз, что, соответ-

ственно, снижает скорость диффузионного переноса водород-ионов в области разложения частиц концентрата борной руды.

Выявлено, что использование концентрированных растворов кислоты затрудняет фильтрование пульпы – являющегося последующим звеном технологического процесса.

**Влияние** длительности процесса. При разложении концентрата борной руды при 80°С раствором HCl с концентрацией 20% после 30 минут от начала эксперимента вскрываемость оксидов составляет:  $B_2O_3 - 26.5\%$ ;  $Fe_2O_3 - 59.7\%$   $Al_2O_3 - 29.6\%$  и CaO – 26.5% (рисунок 3.19в). Показано, что с увеличением продолжительности процесса обработки концентрата борной руды соляной кислотой в диапазоне 30-90 минут достигаются максимальные извлечения оксидов, составляющие:  $B_2O_3 - 46.8\%$ ;  $Al_2O_3 - 71.6\%$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 79.4%, CaO – 13.8%. Увеличение времени процесса свыше 90 минут в экспериментах не показало дальнейший рост извлечения оксидов, поэтом максимальным временем, согласно экспериментам, мы приняли 90-минутную обработку исследуемого концентрата руды.

В заключении можно отметить, что концентрат боросиликатной руды оказался эффективней по сравнению с исходной боросиликатной рудой, где оксид бора извлекается порядка 46-47%. Соответственно, для получения борной кислоты в производственном масштабе рекомендуем использовать концентрат боросиликатной руды.

# 3.2.4. Разложение предварительно обожжённого концентрата боросиликатной руды соляной кислотой

Из результатов работ [402-406, 420, 421] видно, что извлечение оксидов из боросиликатной руды и её концентрата без предварительного обжига составило по  $B_2O_3$  максимально 46.8 мас%.

Поэтому в [422-424, 425] изучено разложение концентрата боросиликатной руды (данбурита) после предварительного обжига.

Результаты исследования солянокислотного разложения концентрата боросиликатной руды при варьировании температурного режима процесса приводятся на рисунке 3.20.



**Рисунок 3.20** – Извлечение оксидов при солянокислотном разложении концентрата боросиликатной руды в зависимости от температуры (параметры: размер частиц <0.1 мм; время равновесия 60 мин; С<sub>нсі</sub> 20 мас%; соотношение фаз 1:1).

Установлено, что одновременно с разложением минералов концентрата боросиликатной руды – данбурита, датолита, кальцита, кварца и др. образуется жидкая фаза - расплав при температурах 1000-1050°С. В данном температурном диапазоне извлечение оксида бора является максимальным и составляет 84.6%, но расплав после остывания превращается в стекловидный материал и сильно прилипает к тиглю, разделить и измельчить его затруднительно. Поэтому рекомендуем обжиг боросиликатной руды и её концентрата проводить без расплавления. Из диаграммы (рисунок 3.20) видно, что наиболее оптимальным условием термической обработки концентрата боросиликатной руды является температура 950-980°С, продолжительность процесса 50-60 мин и концентрация HCl 20 мас%, при этих параметрах извлечение оксида бора равно 89.2%. Результаты исследования зависимости степени извлечения оксидов железа, алюминия, бора и кальция из боросиликатной руды от температуры, продолжительности процесса, влияния концентрации кислоты и размера частиц приведены на рисунке 3.21.



Рисунок 3.21 – Зависимости степени извлечения оксидов из состава обожжённого концентрата боросиликатной руды от: температуры (а); продолжительности процесса (б); концентрации HCl (в) и размера частиц (г) (параметры: размер частиц <0.1 мм; время равновесия 60 мин;  $C_{HCl}$  20 мас%; температура 80°C, соотношение фаз 1:1).

После предварительного обжига при температуре 950-980°С в течение 60 мин концентрат боросиликатной руды измельчали и разлагали растворами соляной кислоты. Пульпу промывали подкисленной водой и фильтровали, в растворе определяли содержание оксидов.

Исследования влияния температуры на разложение концентрата руды проводили, изменяя температурный диапазон в пределах 20-80°С (рисунок 3.21а). Разложение осуществляли раствором 20% HCl, получены следующие результаты извлечения оксидов: оксид бора – 22.16-85.3%; оксид алюминия – 28.2-83.8%; оксид железа – 37.6-96.5%, оксид кальция – 29.7-82.2%. Показано, что наиболее эффективной температурой процесса разложения является интервал температуры 60-80°С, где наблюдается максимальное увеличение извлечения оксидов, с увеличением далее температуры выше 80°С степень извлечения оксидов  $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  и CaO увеличивается незначительно, всего на 2-3%.

Зависимости степени извлечения оксидов  $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  и CaO из состава обожжённого концентрата боросиликатной руды от продолжительности процесса при солянокислотном разложении изучали, варьируя интервал времени от 20 до 180 мин (рисунок 3.21б). Из диаграммы 3.21б видно, что с увеличением продолжительности процесса обработки до 60 мин при температуре 80°C степени извлечения оксидов следующие:  $B_2O_3 - 25.27-83.8\%$ ;  $Al_2O_3 - 30.2-80.9\%$ ;  $Fe_2O_3 - 37.9-96.3\%$ ; CaO – 25.9-81.3%. При повышении времени разложения до 120 минут извлечение оксидов кальция, железа и алюминия увеличивается максимально, составляя 87.2%, 99.5% и 84.4%, соответственно, но для оксида бора несколько снижается, на 7-8%. Видимо, это связано физико-химическими свойствами соединений бора и pH среды, в котором оксид бора проявляет пассивность.

Результаты стехиометрического расчёта боросиликатной руды и её концентрата показали, что следует соблюдать сочетание – соотношение между жидкой и твёрдой фазами.

В следующих экспериментах изучалось влияние концентрации HCl на извлечение оксидов из образцов концентрата руды. Эксперименты проводились с варьированием концентрации HCl в пределах 5-35% (рисунок 3.21в). Как видно из

рисунка, максимально оксиды из образцов извлекались в концентрационном диапазоне HCl, равном 5-20%, в котором извлечение оксидов было максимальным и составляло (в %): для  $B_2O_3 - 86.8$ ;  $Al_2O_3 - 86.4$ ; CaO - 85.2; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, - 96.2%.

Выявлено, что практически максимальное извлечение оксидов происходит при 60 мин и концентрации соляной кислоты 18-20 мас%.

Из диаграммы зависимости степени извлечения оксидов от крупности частиц (рисунок 3.21г) видно, что фактор измельчения прямо пропорционально связан с реакцией разложения оксидов. Как показывают результаты опытов, реакция проходит лучше при меньшем размере зёрен концентрата руды. Это в первую очередь обусловлено тем, что увеличивается поверхность соприкосновения Ж:Т фаз, то есть соляной кислоты и зёрен концентрата боросиликатной руды. Выявлено, что насколько меньше размер зёрен концентрата руды, настолько лучше проходит извлечение оксидов.

В следующей серии опытов исследовано влияние дозирования соляной кислоты на извлечение оксидов CaO,  $Fe_2O_3$ ,  $B_3O_3$  и  $Al_2O_3$ , результаты которых приведены на рисунке 3.22.



**Рисунок 3.22** – Извлечение оксидов при солянокислотном разложении предварительно обожжённого концентрата руды в зависимости от дозирования HCl (параметры: размер частиц <0.1 мм; время равновесия 60 мин; С<sub>HCl</sub> 20 мас%). Как видно из рисунка 3.22, дозирование соляной кислоты проводилось от 50 до 300% от количества стехиометрического расчёта. Результаты опытов показали, что максимальная степень извлечения оксидов наблюдается при 100% от стехиометрии соляной кислоты и извлечения оксидов при этом следующие:  $Fe_2O_3 - 96.4\%$ ,  $B_3O_3 - 87.2\%$ , CaO – 71.7%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 63.2%.

Выявлено, что в процессе солянокислотного разложения предварительно термически обработанного концентрата боросиликатной руды одной из важнейших стадий процесса является обжиг в температурном диапазоне 950-980°С, который положительно влияет на извлечение оксида бора, которое достигает максимума в 90%. Это максимальное извлечение осуществлено при соблюдении параметров процесса – времени разложения 60 минут, фазового соотношения твёрдой и жидкой фаз = 1:1.

### 3.2.5. Кинетика солянокислотного разложения обожжённого концентрата боросиликатной руды

Выбор кинетического уравнения и характеристика гетерогенной реакции подробно описаны в разделе 3.2.2.

Экспериментальные данные зависимости солянокислотного разложения оксида бора из обожжённого концентрата боросиликатной руды изучены в интервале температур от 20 до 80°C и продолжительности процесса от 15 до 60 мин, результаты которых приведены на рисунке 3.23. В таблице 3.12 представлены результаты корреляционных уравнений состояния температурной зависимости степени извлечения ( $\alpha$ ) от времени ( $\tau$ ) при разложении обожжённого концентрата боросиликатной руды соляной кислотой. Из диаграммы видно, что при повышении температуры извлечение оксида бора из обожжённого концентрата борной руды значительно возрастает, составляя при 20°C 24.1% и увеличиваясь до 87.2% при 80°C.

После построения графиков, характеризующих солянокислотное разложение предварительно термически обработанного концентрата боросиликатной руды с извлечением в раствор оксида бора, было по кинетическим кривым опреде-

лено, что процесс протекает прямолинейно, а кривые процесса характеризуются линейностью. Для расчёта кинетических кривых линий мы применили кинетическое уравнение I-го порядка (3.23) (стр.147).



Рисунок 3.23 – Зависимость степени извлечения (α) оксида бора от времени (τ) при солянокислотном разложении обожжённого концентрата боросиликатной руды.

**Таблица 3.12** – Уравнения зависимости извлечения оксида бора ( $\alpha$ ), вычисленные по уравнению (3.26) от времени ( $\tau$ ) и значения R<sup>2</sup>, характеризующие процесс солянокислотного разложения предварительно термически обработанного концентрата руды

Температура, °С	Уравнение	$\mathbb{R}^2$
20	$\alpha = 0,393\tau + 1,67$	0,9782
40	$\alpha = 1,0017\tau + 0,386$	0,9939
60	$\alpha = 1,2239\tau + 2,438$	0,9946
80	$\alpha = 1,4112\tau + 4,066$	0,9908

Как видно из таблицы 3.12, коэффициент корреляции (R<sup>2</sup>) достигает высоких значений, что позволяет применить кинетические уравнения для

понимания солянокислотного разложения предварительно термически обработанного концентрата руды.

Зависимости lg 1/(1-α) от времени, которые получены нами экспериментально для рассматриваемого процесса, обобщены в таблице 3.13 и на рисунке 3.24. Полученные экспериментальные точки при различных температурах удовлетворительно укладываются на прямой и имеют отрицательный наклон.

**Таблица 3.13** – Уравнения зависимости lg  $1/(1-\alpha)$  от  $\tau$  (времени) и величина  $R^2$  солянокислотного разложения предварительно термически обработанного концентрата руды

Температура, °С	Уравнение	$\mathbb{R}^2$
20	lg $1/(1-\alpha) = -0.0198\tau - 0.0624$	0,9873
40	lg $1/(1-\alpha) = -0,067\tau - 0,1833$	0,9731
60	$lg \ 1/(1-\alpha) = -0,0948\tau + 0,2126$	0,984
80	$lg \ 1/(1-\alpha) = -0,1457\tau + 0,3311$	0,9898



**Рисунок 3.24** – Зависимость  $\lg \frac{1}{1-\alpha}$  от времени ( $\tau$ ) при солянокислотном разложении предварительно термически обработанного концентрата руды.

Кажущуюся энергию активации (Е), предэкспоненциальный множитель ( $K_o$ ) определили расчётным и графическим методами с использованием уравнения Аррениуса (3.28) и (3.29), на основании экспериментальных данных также были вычислены константы скорости реакций  $k_t$  и  $k_o$  (таблица 3.14).

**Таблица 3.14** – Значения k<sub>t</sub> и k<sub>o</sub> при различных температурах солянокислотного разложения предварительно термически обработанного концентрата руды

Температура, К	293	313	333	353
$k \cdot 10^{-2}, c^{-1}$	0,352136	0,894823	1,316653	1,781440
$k_0 \cdot 10^{-5}, c^{-1}$	0,564354	1,0928579	3,174082	7,84085

Определена зависимость логарифма константы скорости при солянокислотном разложении рассматриваемого концентрата руды от величины обратной абсолютной температуры (таблица 3.15 и рисунок 3.25). Для определения энергии активации строили график зависимости lgk от (1/T), при этом получается прямая линия.

**Таблица 3.15** – Зависимость логарифма константы скорости солянокислотного разложения предварительно термически обработанного концентрата руды от обратного значения абсолютной температуры

Степень извле-	Температура,	1	lak	1000/T
чения, α, %	K	к <sub>ср</sub> , мин	Ig <sub>k<sub>cp</sub></sub>	1000/1
86,87	353	0,017814403	-1,749229	2,83286
73,86	333	0,013166526	-1,880530	3,00300
61,58	313	0,008948228	-2,048263	3,19489
24,12	293	0,003521363	-2,4532891	3,41297



**Рисунок 3.25** – Влияние температуры на солянокислотное разложение предварительно термически обработанного концентрата боросиликатной руды (фазовое соотношение 1:1, время равновесия 60 мин, температура 20-80°С).

Как видно из рисунка 3.25, точки удовлетворительно укладываются на прямую линию Аррениуса, описивающуюся корреляционным уравнением:

lgk = (-1,0327)(1000/T) + 1,2049,

с коэффициентом корреляции  $R^2 = 0,9787$ , по наклону которой вычислена энергии активации процесса (29.4 кДж/моль). Также по уравнениям (3.30), (3.31), (3.32) и (3.33) вычислили энергию активации  $E_a$ , численное значение которой совпадает со значением, найденным графическим методом. Численные значения энергии активации и зависимость скорости при солянокислотном разложении предварительно термически обработанного концентрата боросиликатной руды свидетельствуют о его протекании в внутридиффузионной области.

#### 3.3. Разложение боросиликатной руды серной кислотой

В работах [432, 426-431] нами изучено сернокислотное разложение боросиликатных руд Ак-Архарского месторождения Таджикистана. Также показана возможность комплексного использования боросиликатных руд [432, 433]. Содержащиеся в составе боросиликатной руды железо, алюминий и другие компоненты делают его перспективным для комплексного использования [434, 435].

Отличительной чертой сернокислотного разложения боросиликатной руды – данбурита является избирательность извлечения компонентов.

Серная кислота не реагирует с диоксидом кремния, что позволяет осуществить селективное разделение кремнезёма, CaSO<sub>4</sub> и других сульфатов в начале технологического процесса. Выявлено, что борная руда хорошо растворяется в серной кислоте, при этом в раствор переходят борная кислота, сульфаты алюминия, железа и кальция, которые нашли широкое применение в различных отраслях сельского хозяйства и химической промышленности.

Для вскрытия боросиликатной руды и её составляющих, руду перед разложением тонко измельчают (0.1 мм). Вопрос о степени измельчения обычно решают на основании технико-экономических расчётов.

При выборе серной кислоты (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) для разложения боросиликатной руды исходили из следующих факторов:

- химическая и физическая природа подлежащего разложению сырья;

- стоимость кислоты;
- транспортировка и доступность;
- коррозионное действие компонентов на аппаратуру;
- селективное действие кислоты.

На селективное действие по отношению к минералу в руде влияют: продолжительность контакта, концентрация кислоты и температура. Поэтому нами изучена зависимость степени извлечения компонентов боросиликатной руды при сернокислотном разложении от вышеуказанных факторов [432].

Процесс сернокислотного разложения боросиликатной руды относится к экзотермической реакции. Для выявления характера изменений в химических реакциях рассчитали термодинамические функции соответствующих оксидов при разложении серной кислотой, результаты которых приведены в таблице 3.16. При разложении боросиликатной руды серной кислотой протекают следующие реакции:

$$CaO + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O,$$
 (3.34)

$$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O, (3.35)$$

$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O, (3.36)$$

$$MgO + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2O, (3.37)$$

$$MnO + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O, (3.38)$$

$$K_2 O + H_2 SO_4 = K_2 SO_4 + H_2 O, (3.39)$$

$$Na_2O + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O, (3.40)$$

$$FeO + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2O, \qquad (3.41)$$

или в виде минералов:

$$CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + CO_2 + H_2O, \qquad (3.42)$$

$$CaB_2Si_2O_8 + H_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 + 2H_3BO_3 + 2SiO_2, \qquad (3.43)$$

$$CaBSiO_4(OH) + 2H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_3BO_3 + SiO_2, \qquad (3.44)$$

$$Ca_3Fe_2(SiO_4)_3 + 6H_2SO_4 \rightarrow 3CaSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 3SiO_2 + 6H_2O.$$
 (3.45)

**Таблица 3.16** – Термодинамические функции для сернокислотного разложения боросиликатной руды

NoNo	$\Delta H_{298}^{0},$	$\Delta S_{298}^{0}$ ,	$\Delta G^0_{368},$	$\Delta G_{303}^{0},$
реакций	кДж·моль	Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	кДж∙моль	кДж∙моль
(3.34)	-273,03	-18,33	-266,28	-267,47
(3.35)	-181,63	-72,57	-154,92	-159,64
(3.36)	-177,36	-65,5	-153,25	-157,51
(3.37)	-157,77	-22,47	-149,50	-150,96
(3.38)	-153,44	-35,95	-140,21	-142,54
(3.39)	-543,83	-7,39	-541,11	-541,59
(3.40)	-441,07	-12,39	-436,51	-437,31
(3.41)	-134,58	-40,17	-119,79	-122,40

Выявлено, что в составе боросиликатной руды присутствует карбонат кальция в составе минералов пироксена и кальцита, что вызывает вспенивание реакционных растворов и вызывает необходимость добавления дополнительных объёмов H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Обработку руды проводили, варьируя время обработки в диапазоне 15-90 минут, температурный диапазон –  $30-100^{\circ}$ С, концентрацию H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> -5-70% (рисунок 3.26).

Влияние температуры. Сернокислотное разложение руды изучалось в температурном диапазоне 30-100°С 50% раствором серной кислоты (рисунок 3.26а). Эксперименты показали, что вскрытие руды серной кислотой начинается при 30°С, при этом извлечение оксидов следующее:  $Al_2O_3 - 8.6\%$ ;  $Fe_2O_3 - 13.6\%$ ;  $B_2O_3 - 4.2\%$  и CaO – 5.7%, то есть достаточно низкое, которое с повышением температуры процесса постепенно увеличивается, составляя при 95°С:  $Al_2O_3$  -до 17.7%,  $Fe_2O_3$  до 23.6%,  $B_2O_3$  –до 8.7% и CaO до 15.6%. Дальнейшее повышение не способствует увеличению содержания оксидов из боросиликатной руды.

**Продолжительность процесса.** Извлечение из образцов руды оксидов и влияние длительности процесса сернокислотного разложения изучено в диапазоне времени 15-90 минут. Разложение проводили серной кислотой (20%). Эксперименты показали, что через 30 минут после начала эксперимента начинается извлечение оксидов, составившее:  $B_2O_3 - 4.6\%$ ,  $Al_2O_3 - 13.6\%$ ,  $Fe_2O_3 - 19.5\%$ , CaO – 4.8%, то есть достаточно низкое. Следует отметить, что увеличение времени продолжительности кислотной обработки образцов руды показывает положительные результаты и через 90 минут достигается максимальное извлечение оксидов, которое достигает:  $Al_2O_3$  до 17.6%,  $Fe_2O_3$  до 23.6%;  $B_2O_3$  до 6.5% и CaO до 14.3% (рисунок 3.26б).

Влияние концентрации  $H_2SO_4$ . В следующих экспериментах изучалось извлечение оксидов из образцов руды в зависимости от концентрации  $H_2SO_4$ . Эксперименты проводились при варьировании концентрации  $H_2SO_4$  в диапазоне 5-70% (рисунок 3.26в).



Рисунок 3.26 – Извлечение оксидов из боросиликатной руды от: температуры (а); продолжительности процесса (б) и концентрации  $H_2SO_4$  (в) (параметры: размер частиц <0.1 мм; время равновесия 90 мин; температура 95°С; соотношение фаз 1:1).

Как видно из рисунка 3.26в, при температуре 95°С в течение 90-минутной сернокислотной обработки растворами кислоты с концентрациями 40-45% реакции разложения боросиликатной руды протекают с незначительными извлечени-

ями оксидов. При этом максимальные извлечения оксидов составили (в %):  $Al_2O_3$  - 17.6;  $Fe_2O_3$  - 23.6;  $B_2O_3$  - 8.7 и CaO – 13.95.

Дальнейшее повышение концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> свыше 70% не привело к увеличению извлечения оксидов, они, напротив, стали снижаться.

Из результатов исследований видно, что степени извлечения оксидов в изученных интервалах температуры, концентрации и времени незначительные, особенно у оксида бора. На наш взгляд, столь низкий процент извлечения оксидов связан фактором температурной зависимости разложения боросиликатной руды и морфологическими свойствами её минералов.

### 3.3.1. Разложение обожжённой боросиликатной руды серной кислотой

Предварительно нами в [442, 436-441] исследовалась сернокислотная переработка предварительно термически обработанной боросиликатной руды.

В экспериментах по сернокислотному разложению предварительно термически обработанной боросиликатной руды мы варьировали основные параметры разложения в широких диапазонах: температурных (30-95°С), времени кислотного разложения (15-90 мин) и концентрации  $H_2SO_4$  (10-70%). Предварительно проводили термическую обработку руды при 980°С (рисунок 3.27).

Влияние температуры. Влияние данного параметра на изменение извлечения оксидов из образцов руды изучали в температурном диапазоне 30-95°С (рисунок 3.27а). Эксперименты показали, что сернокислотное вскрытие предварительно термообработанной боросиликатной руды начинается уже при 30°С. Как видно из кривых линий, приведённых на рисунке 3.27а, повышение температуры от 30 до 95°С способствует также увеличению степени извлечения в раствор оксидов, и при 30°С эти показатели составляют:  $B_2O_3 - 23.9\%$ ,  $Al_2O_3 - 17.5\%$ ,  $Fe_2O_3 - 38.5\%$ , CaO - 14.2%%. При увеличении температуры до 95°С эти показатели увеличиваются до следующих:  $B_2O_3$  до 43.0%,  $Fe_2O_3$  до 57.8%,  $Al_2O_3$  до 35.3%,

*CaO* до 34.9%. Повышение температуры процесса свыше 95°С не привело к увеличению извлечения оксидов.



**Рисунок 3.27** – Извлечение оксидов из предварительно термически обработанной руды от: температуры (а); времени разложения (б) и концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (в) (параметры: размер частиц <0.1 мм, температура 95°C, время равновесия 60 мин, концентрация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 40-45%, соотношение фаз 1:1).

**Продолжительность процесса.** Извлечение из образцов обожжённой руды оксидов и влияние длительности процесса сернокислотного разложения изучено в диапазоне времени 15-90 минут. Эксперименты показали, что разложение предварительно термически обработанной руды протекает более полно и с большими выходами оксидов по сравнению с исходной рудой. Так, при температуре 95°C, времени разложения 60 минут и концентрации серной кислоты 40% извлечение оксидов было следующим:  $Al_2O_3$ - 34.1%,  $Fe_2O_3$ - 56.9%,  $B_2O_3$  - 41.9%, CaO - 37.4% (рисунок 3.276). Дальнейшее увеличение длительности разложения образцов до 90 мин не показало увеличения извлечения оксидов из состава рассматриваемой обожжённой руды.

Влияние концентрации  $H_2SO_4$ . В следующих экспериментах изучалось извлечение оксидов из образцов предварительно термически обработанной руды в зависимости от концентрации  $H_2SO_4$ . Эксперименты проводились при варьировании концентрации  $H_2SO_4$  в диапазоне 10-70%. Как видно из кривых линий зависимости, наиболее эффективным оказался диапазон концентраций кислоты в пределах 30%, в этом диапазоне извлечение оксидов максимальное и достигает следующих величин:  $Al_2O_3$ - 35.3%,  $Fe_2O_3$ - 57.8%,  $B_2O_3$  - 43.0%, CaO - 38.2% (рисучнок 3.27в).

Обнаружено, что дальнейшее увеличение концентрации серной кислоты не приводит к существенному изменению степени извлечения оксидов.

Таким образом, сравнивая полученные результаты разложения исходной и предварительно термообработанной руды растворами серной кислоты выявлено, что предпочтительнее использовать термообработанную руду, где степень извлечения оксидов в несколько раз больше по сравнению с исходной рудой. Значительная разница в извлечении оксидов связана с тем, что предварительная термическая обработка активирует минералы боросиликатной руды. Поэтому считаем целесообразным в технологических процессах использовать боросиликатную руду ду после её предварительной термической обработки.

# 3.3.2. Кинетика сернокислотного разложения предварительно обожжённой боросиликатной руды

Кинетику извлечения оксида бора из состава предварительно термически обработанной боросиликатной руды при разложении серной кислотой изучали в пределах температур от 30 до 100°С и длительности процесса от 15 до 60 минут. Результаты исследований приведены на рисунках 3.28 и 3.29 [443].

При разложение предварительно термически обработанной боросиликатной руды Ак-Архарского месторождения серной кислотой при температуре 95°С в течение 60 мин извлечение оксида бора составило 42.9%. При такой же температуры и времени из исходной боросиликатной руды извлекается всего около 7% оксида бора. Для выяснения разницы в степени извлечения нами исследована кинетика сернокислотного разложения предварительно термически обработанной боросиликатной руды в этих интервалах температуры и времени. Для количественной характеристики скорости процесса провели кинетический анализ экспериментальных данных на основании применения разных кинетических уравнений. Целью такого анализа являлась нахождение константы скорости реакции и других величин, входящих в кинетическое уравнение и количественно характеризующих особенности развития реакции оксида бора с серной кислотой.

На рисунке 3.28 и в таблице 3.17 представлены результаты расчёта кинетических параметров и зависимости степени извлечения ( $\alpha$ ) от времени ( $\tau$ ) при сернокислотном разложении предварительно термически обработанной руды. обожжённой боросиликатной руды серной кислотой. Как можно увидеть из рисунка 3.28, при 30°C извлечение оксида бора равно 7.6%, однако при увеличении температуры процесса до 90°C оно возрастает значительно и составляет уже 43.0%. Далее после построения графиков, характеризующих этот процесс, по кинетическим кривым линиям определено, что процесс протекает прямолинейно, а кривые процесса характеризуются линейностью.

Для обработки экспериментальных данных сернокислотного разложения предварительно термически обработанной руды использовалось кинетическое

уравнение I-го порядка (3.23). Константы скорости разложения термически обработанной руды вычислили по уравнению Аррениуса (3.28) и (3.29).(стр.150-151).



Рисунок 3.28 – Зависимость степени извлечения оксида бора (α) от времени (τ) при сернокислотном разложении предварительно термически обработанной руды.

**Таблица 3.17** – Уравнения зависимости степени извлечения оксида бора (α) от времени (τ) и величина R<sup>2</sup> для сернокислотного разложения предварительно термически обработанной руды

Температура, °С	Уравнение	$\mathbb{R}^2$
30	$\alpha = 0,4034\tau + 1,176$	0,9819
45	$\alpha = 0,505\tau + 1,386$	0,99
60	$\alpha = 0,5848\tau + 1,55$	0,9898
75	$\alpha = 0,6445\tau + 2,266$	0,9827
90	$\alpha = 0,7024\tau + 3,042$	0,9979

Достаточно высокое значение корреляции (R<sup>2</sup>) доказывает применимость использованного нами кинетического уравнения для описания процесса сернокислотного разложения указанной руды.

На рисунке 3.29 и в таблице 3.18 представлены результаты расчёта кинетических параметров и влияние времени разложения на значения lg 1/(1-α) от времени для сернокислотного разложении предварительно термически обработанной боросиликатной руды. Экспериментальные линии, полученные по экспериментальным точкам, полученным в различных температурах, имеют отрицательный наклон и удовлетворительно укладываются на прямой линии.



**Рисунок 3.29** – Зависимость  $lg \frac{1}{1-\alpha}$  от времени ( $\tau$ ) при сернокислотном разложении предварительно термически обработанной боросиликатной руды.

**Таблица 3.18** – Уравнения зависимости lg  $1/(1-\alpha)$  от  $\tau$  (времени), вычисленные по уравнению (3.26) и значения  $R^2$  для сернокислотного разложения предварительно термически обработанной руды

Температура, °С	Уравнение	$R^2$
30	lg $1/(1-\alpha) = -0,02\tau - 0,0372$	0,9898
45	$lg \ 1/(1-\alpha) = -0,0262\tau - 0,0348$	0,9976
60	$lg \ 1/(1-\alpha) = -0.0313\tau - 0.0308$	0,9984
75	lg $1/(1-\alpha) = -0.0351\tau - 0.0556$	0,9964
95	lg $1/(1-\alpha) = -0.0401\tau - 0.0774$	0,9958

Величины энергии активации (Е), предэкспоненциального множителя ( $K_o$ ) определили расчётным и графическими методами (3.30)-(3.33) с использованием уравнения Аррениуса (3.28) и (3.29), на основании экспериментальных данных также были вычислены константы скорости реакции  $k_t$  и  $k_o$  (таблица 3.19).

**Таблица 3.19** – Значения k<sub>t</sub> и k<sub>o</sub> при различных температурах сернокислотного разложения предварительно термически обработанной руды

Температура, К	303	318	333	348	363
$k_t \cdot 10^{-4}, c^{-1}$	0,32778	0,43917	0,52139	0,5925	0,67723
$k_0 \cdot 10^{-6}, c^{-1}$	0,54293	0,882640	1,249337	1,66772	2,20923

На рисунке 3.30 и в таблице 3.20 приведены зависимости логарифма константы скорости сернокислотного разложения предварительно термически обработанной боросиликатной руды от величины обратного значения абсолютной температуры. Для определения энергии активации был построен график зависимости lgk<sub>ср</sub> от (1/T), представляющий собой прямую линию.

Как видно из рисунка 3.30, точки удовлетворительно укладываются на прямую линию Аррениуса, по наклону которой вычислена величина кажущейся энергии активации. Для данного процесса были вычислены константа скорости и энергия активации (E), использовали усреднённые величины константы скорости реакции (k) при различных температурах, в этом случае зависимость описывается корреляционным уравнением 1gk = -528.48 (1/T) - 0.5411 при коэффициенте корреляции  $R^2 = 0.9926$ . С использованием этих данных оценена энергия активации, численное значение которой - 10.33 кДж/моль и определённое графическим методом значение являются сопоставимыми друг с другом.



**Рисунок 3.30** – Влияние температуры на процесс сернокислотного разложения предварительно термически обработанной руды (фазовое соотношение 1:1; время равновесия 60 мин; температура 30-95°С).

Таблица 3.20 – Зависимость логарифма константы скорости сернокислотного разложения предварительно термически обработанной руды от обратного значения абсолютной температуры

Степень извлече-	Температура,	k <sub>ср</sub> , мин <sup>-1</sup>	lgk <sub>cp</sub>	1000/T
ния, α, %	K			
25,87	303	0,5140342	-2,2076	3,3003
30,52	318	0,6465261	-2,0969	3,1447
36,17	333	0,7624828	-2,0043	3,0032
39,82	348	0,8813563	-1,9172	2,8736
43,96	363	1,0321336	-1,8386	2,71732

#### 3.3.3. Разложение концентрата боросиликатной руды серной

#### кислотой

Согласно наших исследований [402-406, 436, 437, 442], растворение минералов боросиликатной руды в слабых кислотах и воде очень незначительно, но достаточное в сильных кислотах только после прокаливания руды.

Результаты исследований показали, что предварительно термически обработанная боросиликатная руда достаточно с высокими выходами оксидов растворяется соляной, серной и азотной кислотами, при этом в раствор переходят хлориды, сульфаты и нитраты алюминия, железа, кальция и борная кислота, которые могут широко применяться в различных отраслях промышленности [422-424, 432].

Разложение концентрата боросиликатной руды изучали, используя в качестве растворяющего агента серную кислоту с исходными значениями pH=1.05, 1.2, 1.4. до 2.0, в температурном диапазоне 20-120°С, варьируя продолжительность процесса от 30 до 180 минут. После разложения и отделения фильтрата аликвоты от твёрдых остатков фильтрованием, высушивали остаток для определения массы, а из аликвотной части провели анализы на соответствующие оксиды по методикам, описанным выше.

Результаты исследований приведены на рисунке 3.31.

Влияние температуры. Разложение концентрата боросиликатной руды с серной кислотой изучено в интервале температуры от 20 до 120°С при концентрации  $H_2SO_4$  45-50% (учитывая данные стехиометрического расчёта реакций образования соответствующих солей). С повышением температуры от 20 до 120°С показано процентное увеличение извлечения оксидов железа, алюминия, бора и кальция, которое увеличивается, составляя: для оксида бора от 8.4 до 35.2%, для оксида железа от 17.8 до 52.1%, для оксида алюминия от 15.5 до 47.8%, для оксида кальция от 13.0 до 37.3% (рисунок 3.31а).

Максимальные извлечения компонентов отмечены в температурном диапазоне 80-90°С, где степень извлечения оксидов заметно возрастает, составляя: B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 30.0%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 50.6%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 39.7% и CaO – 34.5%. Дальнейшее повышение

температуры до 100°С не привело к изменению степени извлечения оксидов, а степени извлечения  $Fe_2O_3$ , напротив, стала снижаться.



Рисунок 3.31 – Извлечение оксидов из концентрата руды при сернокислотном разложении от: температуры (а); времени разложения (б) и концентрации  $H_2SO_4$  (в) (фазовое соотношение 1:1; время равновесия 90 мин; температура кислотного разложения 80°С; концентрация  $H_2SO_4$  45-50%; размер частиц <0.1 мм).

**Продолжительность процесса.** Извлечение из образцов концентрата руды и влияние длительности процесса сернокислотного разложения изучено в диапазоне времени 30-180 мин. Эксперименты показали, что через 30 минут после начала эксперимента начинается извлечение оксидов, составившее:  $Al_2O_3$ - 27.5%;  $Fe_2O_3$ - 45.2%;  $B_2O_3$  – 25.4%%, CaO – 21.9% (рисунок 3.31б). Следует отметить, что увеличение времени продолжительности сернокислотной обработки образцов концентрата показывает положительные результаты и через 90 минут достигает-ся максимальное извлечение оксидов, которое достигает:  $Al_2O_3$ - 47.1%;  $Fe_2O_3$  – 73.4%;  $B_2O_3$  – 38.6% и CaO – 37.3%. Дальнейшее увеличение длительности сернокислотного разложения образцов не показало увеличения извлечения оксидов из состава рассматриваемого концентрата.

Влияние концентрации  $H_2SO_4$ . Для разложения концентрата боросиликатной руды концентрация серной кислоты изменялась от 10 до 70% (рисунок 3.31в). Как видно из диаграммы, извлечение оксидов из концентрата боросиликатной руды при температуре 80°C в течение 90 мин при обработке 45% раствором серной кислоты доходит до своих максимальных значений, составляя: оксидов бора  $(B_2O_3) - 35.09\%$ , железа (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) – 73.58%, алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) – 37.95% и кальция (CaO) – 34.49%.

Видимо, разложение основных минералов концентрата боросиликатной руды в рассматриваемых условиях происходит медленнее сравнительно извлечению сопутствующих минералов, которые разлагаются более быстрее и полнее.

Дальнейшее увеличение длительности разложения образцов не показало увеличения извлечения оксидов из состава рассматриваемого концентрата.

### 3.3.4. Разложение предварительно обожжённого концентрата боросиликатной руды серной кислотой

Ранее нами было выявлено, что минералы трудно извлекаются солянокислотным разложением концентрата руды, а также слабыми кислотами и щелочами [422-424, 425].

Основной ступенью разложения боросиликатной руды (данбуритовой руды) Ак-Архар является процесс предварительного обжига [436, 443]. Результаты исследования влияния процесса обжига на концентрат боросиликатной руды приведены на рисунке 3.32.



**Рисунок 3.32** – Влияние предварительной термической обработки концентрата боросиликатной руды на извлечение оксидов (фазовое соотношение 1:1; время разложения 90 мин; температура сернокислотной обработки 90°С; концентрация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 45-50%; размер частиц <0.1 мм).

После проведения экспериментов показано, что при высоких температурах (950-1000°С) происходит постепенное расплавление концентрата, изменяется структура входящих в его состав минералов с образованием бората и частично силиката кальция. Поэтому температурный диапазон в процессе обжига концентрата плавно повышали от 500 до 1050°С и выявлено, что максимальное извлечение оксида бора (85.0%) происходит в диапазоне от 950 до 1000°С.

Соответственно, после проведённых экспериментов и в соответствии с рисунком 3.32 определены оптимальные условия, при которых из предварительно термически обработанного концентрата руды происходит максимальное извлечение компонентов. Были предложены следующие условия сернокислотной переработки указанного концентрата: термообработка при 950-1000°С; время разложения обожжённого концентрата 60 мин, концентрация  $H_2SO_4$  40-50%. Выбор серной кислоты указанной концентрации (40-50%) позволил выделить из термообработанного концентрата максимальное количество оксидов:  $B_2O_3 - 85.4\%$ ,  $Fe_2O_3 - 98.7\%$ ,  $Al_2O_3 - 70.26\%$  и CaO – 82.94%.

С целью определения оптимальных технологических параметров процесса разложения предварительно термически обработанного концентрата исследовано влияние продолжительности процесса обжига и дозировки серной кислоты на степень извлечения оксидов бора, железа, алюминия и кальция, результаты которых приведены на рисунке 3.33.



**Рисунок 3.33** – Влияние длительности термообработки (а) и дозирования H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (б) на извлечение оксидов (температура разложения – 80-90°С; время равновесия 90 мин; концентрация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 45-50 мас%).

Первоначально исходную пробу концентрата боросиликатной руды обжигали в течение 60 мин при температуре 950-980°С. После термической обработки концентрат боросиликатной руды измельчали и разлагали серной кислотой. По окончании процесса пульпу разделяли фильтрованием, затем определяли химиче-
ский состав твёрдой фазы (остатка) и жидкой (аликвотной) части. В аликвотной части определяли количество выделившихся из концентрата оксидов по вышеописанным методикам.

Зависимость извлечения оксидов из состава концентрата боросиликатной руды от продолжительности процесса обжига при разложении серной кислотой изучали, варьируя время обжига от 20 до 100 мин. Из рисунка 3.33а видно, что с увеличением продолжительности процесса обжига до 60 мин при температуре обжига 950-1000°C с последующим разложением серной кислотой степень извлечения оксидов были получены следующие  $B_2O_3 - 86.0\%$ ,  $Fe_2O_3 - 94.7\%$ ,  $Al_2O_3 - 69.3\%$ , CaO – 59.0. Мы считаем, что этот факт связан с изменением структуры минералов данбурита, датолита, аксинита и кальцита по д действием температуры и образованием ряда соединений типа CaO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO·SiO<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>.

Дальнейшее увеличение продолжительности процесса обжига до 100 мин и более не привели к существенным изменениям извлечения оксидов, которые были следующими:  $B_2O_3 - 85.2\%$ ,  $Fe_2O_3 - 95.7\%$ ,  $Al_2O_3 - 69.8\%$ , и CaO – 57.9%. Концентрация серной кислоты для опытов составляла 40-50%.

В следующих опытах нами исследовано влияние дозирования серной кислоты на извлечение оксидов (рисунок 3.33б).

Как видно из рисунка 3.336, дозирование серной кислоты проводилось от 50 до 300 мас% от стехиометрического расчёта. Результаты опытов показали, что наиболее высокое извлечение оксидов наблюдается при дозировании серной кислоты 80-100% от стехиометрического расчёта, которое было следующим:  $B_2O_3 - 85.2\%$ ,  $Fe_2O_3 - 94.6\%$ ,  $Al_2O_3 - 67.5\%$ , CaO – 62.9%.

Далее с целью нахождения оптимальных параметров исследовали зависимости разложения предварительно термически обработанного концентрата от температуры и продолжительности процесса, концентрации кислоты и крупности частиц, результаты которых приведены на рисунке 3.34.

Как видно из диаграммы 3.34а, в температурном диапазоне 20-90°С извлечения оксидов при сернокислотном разложении следующее:  $B_2O_3 - 36.3-84.2\%$ , Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 42.4-96.9%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 28.2-83.2%, CaO – 29.5-82.2%. Обнаружено, что даль-

нейшее увеличение температуры более 90°С не приводит к существенному изменению степени извлечения оксидов, увеличиваясь всего на 1-2%.



Рисунок 3.34 – Извлечение оксидов из предварительно термически обработанного концентрата руды от: температуры (а); продолжительности процесса (б); концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (в) и размера частиц (г) (фазовое отношение 1:1; время разложения 90 мин; температура 90°С; концентрация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 45%; размер частиц <0.1 мм).

Рисунок 3.346 характеризует зависимость извлечения оксидов из предварительно термически обработанного концентрата боросиликатной руды от времени сернокислотного разложения. Время разложения варьировали в пределах от 30 до 180 мин. Как видно из диаграммы, увеличение длительности процесса переработки до 90 мин при температуре 90°С привели к максимальному извлечению оксидов (в %):  $B_2O_3 - 83.8\%$ ,  $Fe_2O_3 - 95.3\%$ ,  $Al_2O_3 - 80.9\%$  и CaO - 81.3%.

Дальнейшее увеличение продолжительности процесса до 120 мин не привели к существенным изменениям степени разложения оксидов, где извлечение B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, например, увеличилось только на 1-2%, составив 84.7%.

Таким образом, сделано заключение, что для максимального извлечения оксидов в данной серии экспериментов достаточной является сернокислотная обработка предварительно термически обработанного концентрата в течение 90 минут.

В следующих экспериментах изучалось извлечение оксидов из образцов предварительно термообработанного концентрата руды в зависимости от концентрации  $H_2SO_4$ . Эксперименты проводились при варьировании концентрации  $H_2SO_4$  в диапазоне 10-70% (рисунок 3.34в). Как видно из кривых линий зависимости, наиболее эффективным оказался диапазон концентраций кислоты от 10 до 40-45%, в этом диапазоне извлечение оксидов максимальное и достигает следующих величин:  $Al_2O_3$ - 24.4-69.8%;  $Fe_2O_3$ - 35.6-96.5%;  $B_2O_3$  - 25.2-83.1%, *CaO* - 18.8-57.7%.

Обнаружено, что дальнейшее увеличение концентрации серной кислоты не приводит к существенному изменению степени извлечения оксидов.

Таким образом, использование при разложении серную кислоту с концентрацией 45-50% приводит к максимальному извлечению оксидов из предварительно термически обработанного концентрата руды.

Размер частиц руды или её концентрата также является важным компонентом, влияющим на извлечение компонентов. Поэтому в следующих экспериментах изучалось извлечение оксидов из образцов термообработанного концентрата в зависимости от руды в зависимости от размера частиц. Эксперименты прово-

дились при варьировании размеров частиц в диапазоне 0.05-0.3 мм (рисунок 3.34г). Как видно из кривых линий зависимости, наиболее эффективным оказался диапазон размеров частиц от 0.05 до 0.1 мм. Соответственно, чем меньше размер частиц, тем извлечение оксидов происходит интенсивнее, а реакции разложения протекают более полно.

Исходя из полученных результатов исследований сернокислотного разложения предварительно термически обработанного концентрата боросиликатной руды можно сделать следующие заключения:

- процесс обжига концентрата боросиликатной руды действительно приводит к увеличению степени извлечения оксидов;

- при обжиге концентрата боросиликатной руды следует соблюдать температурный режим в интервале 950-980°С и не допустить расплавления, для избегания проблемы, связанной с дроблением полученного обожжённого концентрата. Разложение предварительно термически обработанного концентрата руды приемлемыми являются параметры: концентрация  $H_2SO_4$  40-50% и фазовое соотношение 1:1, то есть концентрация  $H_2SO_4$  должна соответствовать 100% от стехиометрии.

## 3.3.5. Кинетика сернокислотного разложения обожжённого концентрата боросиликатной руды

Для определения количественной характеристики скорости реакции процесса сернокислотного разложения предварительно термически обработанного концентрата руды провели кинетический анализ полученных экспериментальных данных на основании кинетического уравнения первого порядка с использованием уравнения (3.23).(стр.146).

Условия процесса обжига концентрата боросиликатной руды приведены выше в предыдущем разделе.

Целью кинетического анализа является нахождение константы скорости реакции кислотного разложения предварительно термически обработанного концентрата боросиликатной руды и других величин, таких как предэкспоненциаль-

ного множителя, энергии активации, входящих в кинетическое уравнение и количественно характеризующих особенности реакции разложения и извлечения компонентов.

Для изучения кинетических процессов, протекающих при сернокислотном разложении предварительно термически обработанного концентрата мы использовали уравнения, приведённые в работах А. Н. Колмогорова, Б. В. Ерофеева и его школы [418, 419]. В экспериментах варьировали температуру в диапазоне 20-90°С и длительность процесса в диапазоне 15-90 мин. Были получены экспериментальные результаты, которые обобщены в таблице 3.21 и в виде графиков на рисунке 3.35. Результаты экспериментов показали, что извлечение оксида бора из предварительно термически обработанного концентрата руды при разложении серной кислотой в температурах от 30 до 60°С происходит очень медленно, и в течение 90 мин при температуре 90°С несколько ускоряется и достигает 83.9%.



Рисунок 3.35 – Зависимость степени извлечения оксида бора (α) от времени (τ) при сернокислотной обработке предварительно термически обработанного концентрата боросиликатной руды.

Из диаграммы (рисунок 3.35) видно, что при повышении температуры извлечение оксида бора из состава предварительно термически обработанного концентрата руды значительно возрастает. В изученном интервале температур степень извлечения оксида бора увеличивается от 36.3 до 83.9%. Кинетические кривые процесса сернокислотного разложения предварительно термообработанного концентрата руды в интервале температур 20-90°С имеют прямолинейный характер и достаточно хорошо укладываются в прямую линию, что позволяет определит величину  $k_0$  и другие параметры по кинетическому уравнению.

**Таблица 3.21** - Уравнения зависимости степени извлечения ( $\alpha$ ) от  $\tau$  (времени) и величина  $R^2$  для сернокислотного разложения предварительно термически обработанного концентрата боросиликатной руды

Температура, °С	Уравнение	$\mathbf{R}^2$
20	$\alpha = 0,3995\tau + 0,6671$	0,9985
35	$\alpha = 0,4658\tau + 1,9536$	0,9935
50	$\alpha = 0,7507\tau + 2,6396$	0,9953
70	$\alpha = 0,8616\tau + 2,0086$	0,9974
90	$\alpha = 0.9134\tau + 3.9646$	0,992

Кинетические кривые линии, характеризующие данный процесс, удовлетворительно описываются уравнением I-го порядка (3.23) и уравнениями А. Н. Колмогорова и Б. В. Ерофеева с поправками Г. В. Саковича, которое применимо для описания практически всей кинетической кривой топохимической реакции, а не отдельных её частей, как некоторые другие уравнения.

Из таблицы 3.21 видно, что достаточно высокие величины корреляции (R<sup>2</sup>) доказывают, что мы можем применить эти кинетические уравнения для описания процесса сернокислотного разложения указанного концентрата.

На рисунке 3.36 и в таблице 3.22 представлены результаты расчёта кинетических параметров и влияние времени разложения на значения lg 1/(1-α) от времени для сернокислотного разложении предварительно термически обработанного концентрата. Экспериментальные линии, полученные по экспериментальным точкам, полученным в различных температурах, имеют отрицательный наклон и удовлетворительно укладываются на прямой линии.

**Таблица 3.22** – Уравнения зависимости lg  $1/(1-\alpha)$  от  $\tau$  (времени), вычисленные по уравнению (3.26), и величина R<sup>2</sup>, характеризующие процесс сернокислотного разложения предварительно термически обработанного концентрата руды

Температура, °С	Уравнение	$\mathbb{R}^2$
20	$lg \ 1/(1-\alpha) = -0,0216\tau + 0,0208$	0,9962
35	$lg \ 1/(1-\alpha) = -0,0266\tau - 0,0094$	0,9946
50	lg $1/(1-\alpha) = -0.05\tau + 0.0877$	0,9941
70	$lg \ 1/(1-\alpha) = -0,0726\tau + 0,4145$	0,9678
90	lg $1/(1-\alpha) = -0,0844\tau + 0,3372$	0,9687



**Рисунок 3.36** –Зависимость  $\lg \frac{1}{1-\alpha}$  от времени ( $\tau$ ) при сернокислотном разложении предварительно термически обработанного концентрата руды.

Для реакций, характеризующих разложение исследуемого концентрата, определяли константы скорости разложения k<sub>t</sub> и k<sub>o</sub> из обобщённого топокинети-

ческого уравнения Ерофеева-Колмогорова с поправкой Саковича, которые приводятся в таблице 3.23.

**Таблица 3.23** – Значения констант скорости реакции k<sub>t</sub> и k<sub>o</sub> при различных температурах сернокислотного разложения предварительно термически обработанного концентрата

Температура, К	293	318	333	348	363
$k_t \cdot 10^{-4}, c^{-1}$	0,36296	0,46112	0,92593	1,26512	1,46852
$k_0 \cdot 10^{-7}, c^{-1}$	0,64705	1,606435	2,24001	3,96654	5,84350

Значения кажущихся энергий активаций (E<sub>a</sub>) для каждой кинетической прямой определяли согласно уравнениям (3.30), (3.31), (3.32) и (3.33). Предэкспоненциальный множитель (K<sub>o</sub>) определили графическим методом с использованием уравнения Аррениуса согласно (3.27).

В таблице 3.24 и на рисунке 3.37 приведены зависимости логарифма константы скорости при сернокислотном разложении концентрата руды от величины обратной абсолютной температуры. Для определения энергии активации строили график зависимости lgk<sub>ср</sub> от (1/T), при этом получается прямая линия.

Как видно из рисунка 3.37, точки удовлетворительно укладываются на прямую линию Аррениуса, описивающуюся корреляционным уравнением:

lgk = -0.7767(1000/T) + 0.3727 с коэффициентом корреляции  $R^2 = 0.9409$  по наклону, которой вычислена величина кажущейся энергии активации при сернокислотном разложении предварительно термически обработанного концентрата руды Ак-Архар, равная 16.7 кДж/моль. Также по уравнениям (3.30)-(3.33) была вычислена энергия активации (Е), численное значение которой совпадает со значением, найденным графическим методом. Численное значение энергии активации и зависимость скорости реакции, при сернокислотном разложении предварительно термообработанного концентрата от температуры свидетельствуют о его протекании во внутридиффузионной области.



**Рисунок 3.37** – Влияние температуры на сернокислотное разложение предварительно термически обработанного концентрата (фазовое соотношение 1:1; время разложения 90 мин; температура 20-90°С).

**Таблица 3.24** – Зависимость логарифма константы скорости сернокислотного разложения предварительно термически обработанного концентрата от обратного значения абсолютной температуры

Степень извле-	Температура,	k yuu-1	lak	1000/T
чения, α %	K	к <sub>ср</sub> , мин	Ig <sub>K</sub> <sub>cp</sub>	1000/1
36,32	293	0,00488739	-2,3109229	3,412969283
43,58	318	0,006327024	-2,19880055	3,144654088
68,37	333	0,011365984	-1,94439295	3,095975232
79,17	348	0,013508712	-1,86938607	2,873563218
83,89	363	0,016091322	-1,79340827	2,754820937

### 3.3.6. Получение борной кислоты из боросиликатной руды месторождения Ак-Архар и её концентрата кислотными способами

В условиях нашей республики применение кислотной технологии переработки боросиликатных руд может принести значительный экономический эффект. В связи с тем, что таджикское предприятие ООО "Талко Кемикал" вырабатывает ежегодно около 18 000 тонн серной кислоты, перспективным представляется налаживание технологических процессов переработки боросиликатных руд кислотными способами.

На основе проведённых исследований [402-405, 422-425, 436-443] разработана и представлена принципиальная технологическая схема получения борной кислоты из боросиликатной руды Ак-Архар с использованием H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Как уже сообщалось выше, боросиликатная руда Ак-Архар представлена минералами – кварцем, кальцитом, пироксеном, аксинитом, датолитом и данбуритом.

При разложении борной руды и её концентрата кислотными методами дозировка кислот дозировались согласно образованию основных продуктов – борной кислоты, соответствующих солей - сульфатов/хлоридов/нитратов алюминия, железа, кальция и др. Пробоподготовку осуществляли дроблением руды, кислотное разложение – в термостатированном реакторе с мешалкой с добавлением соответствующих кислот. После окончания разложения полученная пульпа фильтровалась и промывалась дистиллированной водой. В продуктивном растворе после отделения твёрдой фазы определяли содержание оксидов -  $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , CaO, остаток высушивали и по убыли массы делали заключение о извлечении компонентов.

В [406-408] приводятся результаты солянокислотного разложения исходной боросиликатной руды (данбурита), была рассчитана дозировка HCl, согласно содержанию в руде оксидов (в частности,  $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , CaO), учитывая их преобразование в борную кислоту и соответствующие хлориды (AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>). Показано, что сопутствующие минералы из состава боросиликатной руды (гранаты, кальциты и др.) являются ингибиторами при разложении основных ми-

нералов руды, они замедляют протекание реакции, в результате чего основные оксиды не полностью извлекаются из руды.

В экспериментах подтверждено, что увеличение дозирования HCl до 100-140% от стехиометрии сдвигает протекание реакции, и оксиды из руды извлекаются более полно. Так, при 90-95°C и указанной дозировке HCl (дробление руды до крупности частиц <0.1 мм) в течение 1 часа извлечение оксида бора составляет 53.2%, в этих же условиях после предварительного обжига извлечение его повышается почти в два раза, составляя 84.7%. Соответственно, можно заключить, что при солянокислотном разложении боросиликатной руды после её предварительного обжига происходит переход борного ангидрида в виде борной кислоты без технологических сложностей.

Центральным вопросом при кислотной переработке боросиликатной руды и её концентрата является выделение борной кислоты из продуктивного раствора после разложения, в растворе содержатся соответствующие соли (хлориды/сульфаты/нитраты) алюминия, железа, кальция и др. [411, 412, 420, 421]. Маточный раствор в технологический процесс не возвращается, потому что происходит его быстрое насыщение хлоридами/сульфатами/нитратами алюминия, железа и кальция, образующимися при разложении новых порций руды.

В конечном итоге по мере охлаждения продуктивного раствора это приводит к осаждению борной кислоты, а также хлоридов/сульфатов/нитратов алюминия, железа и кальция. Соответственно, хлориды/сульфаты/нитраты алюминия, железа и кальция, содержащиеся в аликвотной части раствора, должны быть выведены из технологического процесса, иначе существенно снижается кристаллизация в связи с избытком маточного раствора, а готовые продукты получают не чистыми, а с примесями хлоридов/сульфатов/нитратов.

На основе проведённых исследований разработана и представлена технологическая схема получения борной кислоты из боросиликатных руд Ак-Архар и их концентратов серной, соляной или азотной кислотами (рисунок 3.38). После получения пульпы её промывали водой, затем фильтровали, отделяя жидкую и твёр-

дую фазы, в жидкой фазе проводили определение борной кислоты, сульфатов/хлоридов/нитратов алюминия, железа, кальция.



**Рисунок 3.38** – Технологическая схема кислотной переработки боросиликатной руды Ак-Архар и её концентрата с получением борной кислоты, хлоридов/сульфатов/нитратов Al и Fe и других продуктов.

Для боросиликатной руды рекомендована её предварительная термическая обработка в течение 60 мин при 950-980°С перед началом кислотного разложения. Затем термообработанную руду дробили до размера частиц 0.1-0.3, подвергали разложению раствором  $H_2SO_4$  (40-50%) или раствором HCl (18-20%).

Согласно приведённым данным [432, 440, 442] борную кислоту из раствора выкристаллизовывали и отделяли от жидкой фазы фильтрованием. Далее борная

кислота высушивалась, и в сухой борной кислоте определялся её химический состав и изучался методом РФА (таблица 3.25 и рисунки 3.39 и 3.40).

**Таблица 3.25** – Химический состав борной кислоты, полученной кислотными способами переработки боросиликатной руды и её концентрата

Название				Х	Кимиче	еский с	остав, 🥍	/0			
	Q	O,	$O_3$	$D_2$	$D_5$	$O_3$	$O_2$	0	$D_2$	033	$O_3$
продукта	Na	Mg	$Al_2$	SiC	$P_2($	$H_3B$	HB	Ca	TiC	$Mn_2$	$\mathrm{Fe}_2$
Борная	0.01	0.05	_	_	0.02	47.95	48.52	0.34	_	0.02	_
кислота	0.01	0.05			0.02	11.95	10.02	0.51		0.02	



**Рисунок 3.39** – Рентгенограмма борной кислоты, полученной из исходной борной руды и её концентрата кислотными способами.

После фильтрации отделяли нерастворимый остаток (оксид кремния) от фильтрата. С нерастворимым остатком отделяется основное количество сульфата кальция, который выделили из нерастворимого остатка промывкой водой, фильтровали и высушили. Химический состав и рентгенограмма сульфата кальция приведены в таблице 3.26 и рисунках 3.41 и 3.42.



**Рисунок 3.40** – Борная кислота (техн. 96.47%), полученная из исходной борной руды и её концентрата кислотными способами.



**Рисунок 3.41** – Сульфат кальция (техн. 96.47%), полученный из боросиликатной руды и её концентрата сернокислотным способом.

**Таблица 3.26** – Химический состав сулфата кальция (гипса) полученной из боросиликатной руды и ее концентрата сернокислотным способом

Happarina				2	Химически	ий сост	гав, %				
продукта	$Na_2O$	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$SiO_2$	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	$SO_3$	$CaSO_3$	CaO	TiO <sub>2</sub>	$Mn_2O_3$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Сульфат кальция	-	0.42	0.29	30.11	65.79	-	-	3.27	-	0.02	0.18



**Рисунок 3.42** – Рентгенограмма сульфата кальция, полученная из боросиликатной руды и её концентрата сернокислотным способом.

В остатке остаётся оксид кремния, его отделяли и высушивали, состав и рентгенограмма которого приведены в таблице 3.27 и на рисунках 3.43-3.44.

Таблица 3.27 – Химический состав оксида кремния, полученного в остатке после кислотной переработки боросиликатной руды и её концентрата

Название				Х	Кимиче	ский с	остав,	%			
продукта	$Na_2O$	MgO	$\mathrm{Fe_2O_3}$	$\mathrm{FeO}_2$	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$K_2O$	CaO	$TiO_2$	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	П.п.п.
Оксид кремния	0.00	0.00	0.00	0.00	99.58	0.38	0.00	0.00	0.01	0.00	0,024



**Рисунок 3.43** – Оксид кремния (98.15%), полученный из боросиликатной руды и её концентрата.





# 3.4. Термодинамические функции и расчёт кинетических параметров азотнокислотного разложения боросиликатной руды и её концентрата

Азотная кислота  $HNO_3$  и её соли принадлежат к наиболее важным соединениям связанного азота, обладающими многими преимуществами, поскольку при извлечении ценных материалов параллельно с выделением борной кислоты также возможно выделение нитратов железа, алюминия и щёлочноземельных металлов. Полученные нитратные соединения широко используются как нитратные удобрения, а также находят применение в различных отраслях народного хозяйства. Кроме того, можно создать производства по получению комплексных азотноборных удобрений.

А. М. Поляк и коллеги [109] показали возможность комплексного использования боратных руд разложением смесью азотной и серной кислот. Представлены основные данные, необходимые для технико-экономической оценки этого метода, а выход товарной борной кислоты, получаемой согласно этому методу, равен 87.7%.

Различные методы использования азотной кислоты, получаемой как продукт разложения боросодержащих руд, приведены в [92, 432, 433, 442].

В работах [96, 422-425, 444, 445] обсуждается проблема кислотного разложения боросиликатных руд с использованием минеральных кислот. Показано положительное влияние предварительной термообработки на кислотное разложение боросиликатной руды и её концентрата, а также недостаточность извлечения компонентов из исходных руд и концентратов, авторы также затрагивают вопросы, касающиеся исследования механизмов разложения различных боросиликатных руд с целью увеличения выхода конечных продуктов. Методики проведения экспериментов аналогичны описанным методикам в главе 2.

Дозировку азотной кислоты для азотнокислотного разложения дозировали, исходя из объёмов стехиометрических расчёта образования борной кислоты, нитратов Ca. Al и F в определённых соотношениях. По окончании процесса кислотного разложения пульпу фильтровали и определяли химический состав твёрдой (остатка) и жидкой (аликвотной) фаз [446, 447]. Нами для проведения экспериментов была выбрана навеска боросиликатной руды и её концентрата масой 5.0 грамм.

Результаты экспериментов позволили определить для азотнокислотного разложения руды и её концентрата некоторые оптимальные условия, при которых извлечения конечных продуктов являются максимальными, а именно: предварительная термическая обработка при 950-980°C в течение 60 мин; непосредственно азотнокислотное разложение в течение 60 минут при 95°C, концентрация HNO3 12-15% с её дозировкой 100-140% от стехиометрии.

Азотнокислотное разложение боросиликатной руды Ак-Архар и её концентрата также подробно описывается авторами [448-453], которые установили, что исходную руду неэкономично использовать в процессе азотнокислотного разложения, так как наблюдаются незначительные извлечения оксида бора, в среднем около 17-18%.

Для выявления причин столь низкого извлечения компонентов из руды и концентрата были составлены химические реакции, протекающие, вероятно, при азотнокислотном разложении всех оксидов, а далее проведён их термодинамический анализ, результаты которого обобщены в таблице 3.28.

При азотнокислотном разложении протекают следующие реакции:

$$CaO + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + H_2O,$$
 (3.46)

$$Al_2O_3 + 6HNO_3 = 2Al(NO_3)_3 + 3H_2O, (3.47)$$

$$Al_2O_3 + 6HNO_3 = 2Al(NO_3)_3 + 3H_2O, (3.48)$$

$$MgO + 2HNO_3 = Mg(NO_3)_2 + H_2O, \qquad (3.49)$$

$$MnO + 2HNO_3 = Mn(NO_3)_2 + H_2O$$
, (3.50)

$$K_2 O + 2HNO_3 = 2KNO_3 + H_2 O, (3.51)$$

$$Na_2O + 2HNO_3 = 2NaNO_3 + H_2O$$
, (3.52)

$$8FeO + 26HNO_3 = 8Fe(NO_3)_3 + NO_2 + 13H_2O.$$
(3.53)

**Таблица 3.28** – Термодинамические функции азотнокислотного разложения боросиликатной руды и её концентрата

Номер	$\Delta H_{373}^{0},$	$\Delta S_{368}^{0}$ ,	$\Delta G_{368}^0$ ,	$\Delta G^0_{373},$
реакций	кДж/моль	Дж/моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	кДж/моль	кДж/моль
(3.46)	-268,264	-42,513	-249,95	-246,76
(3.47)	-447,592	-497,29	-299,3	-262,1
(3.48)	-453,6	-549,24	-289,9	-248,73
(3.49)	-221,6	-108,94	-188,9	-180,56
(3.50)	-189,639	-71,767	-168,3	-162,92
(3.51)	-211,608	57,87	-228,8	-233,193
(3.52)	-419,256	86,962	-39334	-451,639
(3.53)	-2365,4	2569,324	-1599,7	-1407,75

Выявлено, что после предварительной термической обработки руды извлечение оксида бора значительно повышается сравнительно извлечения из исходной руды и составляет 78.5%. По результатам экспериментов можно судить о том, что разложение боросиликатной руды имеет температурную зависимость. Для вскрытия механизма азотнокислотного разложения предварительно термообработанной борной руды и её концентрата и выявления влияния различных факторов на его скорость исследована кинетика процесса. Как видно, это достигается путём изучения скорости во времени или сравнения скоростей процесса, проведённого в различных условиях.

Изучена кинетика разложения предварительно термически обработанной борной руды азотной кислотой при температурах 20-95°С, варьируя продолжительности процесса от 15 до 60 мин. Как показали исследования, эти методы позволили нам получить вполне удовлетворительные результаты, достаточные для некоторой характеристики механизма реакций обмена между оксидами борной руды, а именно оксида бора и азотной кислоты, лежащих в основе азотнокислотного разложения борой руды Ак-Архар.

После поведения указанных экспериментов был проведён их анализ о обобщение (рисунок 3.45, таблица 3.29).





**Таблица 3.29** – Уравнения зависимости степени извлечения  $\alpha$  от  $\tau$  (времени) и величина  $R^2$  для азотнокислотного разложения предварительно термически обработанной боросиликатной руды

Температура, °С	Уравнение	$\mathbb{R}^2$
20	$\alpha = 1,2857\tau + 5,362$	0,978
40	$\alpha = 1,1787\tau + 4,388$	0,9777
60	$\alpha = 0,9925\tau + 3,916$	0,9778
80	$\alpha = 0,7947\tau + 1,352$	0,9957
95	$\alpha = 0,3709\tau + 1,168$	0,9879

Выявлено, что при разложении обожжённой боросиликатной руды азотной кислотой извлечение оксида бора в течение 60 мин при температуре 90°С увеличивается, достигая в процентном отношении 78.2%.

Из диаграммы (рисунок 3.45) можно заключить, что температура положительно влияет на извлечение оксида бора из предварительно термически обработанной руды, значительно увеличивая показатель извлечения. Полученные кинетические кривые разложения имеют прямолинейный характер.

Высокие значения корреляции (R<sup>2</sup>) доказывают применимость использованного нами кинетического уравнения для описания процесса азотнокислотного разложения указанной руды.

В таблице 3.30 и на рисунке 3.46 приведены зависимости lg 1/(1-α) от времени для азотнокислотного разложения предварительно термически обработанной боросиликатной руды. Полученные экспериментальные точки при различных температурах удовлетворительно укладываются прямолинейно и имеют отрицательный наклон.

Используя экспериментальные данные, были рассчитаны  $k_t$  и  $k_o$  и другие кинетические параметры для азотнокислотной обработки предварительно термически обработанной боросиликатной руды (таблицы 3.31 и 3.32).

**Таблица 3.30** – Уравнения зависимости lg  $1/(1-\alpha)$  от  $\tau$  (времени) и величина  $R^2$  для азотнокислотного разложения предварительно термически обработанной руды

Температура, °С	Уравнение	$R^2$
20	lg $1/(1-\alpha) = -0.0177\tau - 0.0728$	0,9788
40	lg $1/(1-\alpha) = -0.0462\tau - 0.0308$	0,9991
60	lg $1/(1-\alpha) = -0,0654\tau - 0,0974$	0,9967
80	lg $1/(1-\alpha) = -0,0901\tau - 0,0922$	0,9930
95	$lg \ 1/(1-\alpha) = -0,0992\tau - 0,1376$	0,9973



**Рисунок 3.46** – Зависимость  $\lg \frac{1}{1-\alpha}$  от времени ( $\tau$ ) при азотнокислотном разложении предварительно термически обработанной боросиликатной руды.

**Таблица 3.31** – Значения констант скорости реакции k<sub>t</sub> и k<sub>o</sub> при различных температурах азотнокислотного разложения предварительно термообработанной руды

Температура, К	293	315	333	353	368
$k_t \cdot 10^{-4}, c^{-1}$	0,31223	0,78112	1,09972	1,47056	1,68305
$k_0 \cdot 10^{-7}, c^{-1}$	0,052087	0,227176	0,521582	1,076095	1,653002

**Таблица 3.32** – Кинетические параметры азотнокислотного разложения предварительно термообработанной руды

		Степень				k - const скорости азот-		
N⁰	τ,	извлечения,	ти	Τ,	lak	нокислотного разложе-		
опыта	МИН	α, %	1, K	, $\mathbf{K} \circ \mathbf{C}$		ния термообработанной		
						руды, мин <sup>-1</sup>		
1	15	7,63			-2,167491	0,0068		
2	30	13,39	202	20	-2,317855	0,0048		
3	45	17,65	293	20	-2,366532	0,0043		
4	60	22,81			-2,407823	0,0039		
5	15	14,25			-1,924453	0,0119		
6	30	25,93	313	313	40	-1,946922	0,0113	
7	45	38,11			515	40	-1,966576	0,0108
8	60	47,67			-1,008774	0,0098		
9	15	20,94			-1,756962	0,0175		
10	30	37,52	333	333	333	60	-1,772113	0,0169
11	45	50,17			00	-1,806875	0,0156	
12	60	59,82			-1,856985	0,0139		
13	15	24,12			-1,634512	0,0232		
14	30	44,15	353	80	-1,669586	0,0214		
15	45	60,03	555	00	-1,657718	0,0211		
16	60	70,45			-1,730487	0,0186		
17	15	28,23			-1,567031	0,0272		
18	30	48,57	368	95	-1,600327	0,0251		
19	45	64,65	500	308 95	-1,632644	0,0233		
20	60	78,22			-1,628932	0,0235		

На рисунке 3.47 и в таблице 3.33 приведена зависимость логарифма константы скорости азотнокислотного разложения боросиликатной руды от величины обратной абсолютной температуры. Для определения энергии активации строили график зависимости lgk<sub>сp</sub> от (1/T), при этом получается прямая линия.

Как видно из рисунка 3.47, точки удовлетворительно укладываются на прямую линию Аррениуса, описивающуюся корреляционным уравнением:

lgk = -0.98 (1000/T) + 1.1018 с коэффициентом корреляции  $R^2 = 0.9603$ , по наклону кривых линий вычислена величина энергии активации при азотнокислотной переработке предварительно термически обработанной руды, которая оказалась равной 21.2 кДж/моль. Численное значение энергии активации и зависимость скорости реакции азотнокислотного разложения термообработанной руды от температуры свидетельствуют о его протекании во внутридиффузионной области.



**Рисунок 3.47** – Влияние температуры на азотнокислотное разложение предварительно термически обработанной руды (фазовое соотношение 1:1, время разложения 60 мин, температура 20-95°C). Таблица 3.33 – Зависимость логарифма константы скорости азотнокислотного разложения предварительно термически обработанной руды от обратного значения абсолютной температуры

Степень извлече-	Температура,	k <sub>cp</sub> , мин <sup>-1</sup>	lgk <sub>cp</sub>	1000/T
ния, α, %	K			
22,81	293	0,003931	-2,3053	3,4130
47,67	313	0,009824	-1,9625	3,1946
59,82	333	0,013913	-1,7965	3,0039
70,45	353	0,018612	-1,6767	2,8322
78,22	368	0,0235123	-1,6055	2,7177

Экспериментальные данные кинетики извлечения оксида бора из предварительно термообработанного концентрата боросиликатной руды приведены в [424, 427, 443].

Кинетика азотнокислотного разложения предварительно термообработанного концентрата изучена при температурах 20-95°С при варьировании времени разложения в пределах 15-60 мин. Результаты исследований приведены на рисунке 3.48 и в таблице 3.34.

**Таблица 3.34** – Уравнения зависимости степени извлечения  $\alpha$  от  $\tau$  (времени) и величина  $R^2$  для азотнокислотного разложения предварительно термообработанного концентрата руды

Температура, °С	Уравнение	$R^2$
20	$\alpha = 0,7526\tau + 0,712$	0,9982
40	$\alpha = 0,9416\tau + 3,674$	0,9803
60	$\alpha = 1,1049\tau + 4,486$	0,9792
80	$\alpha = 1,3325\tau + 6,082$	0,9743
95	$\alpha = 1,5483\tau + 8,686$	0,9557



**Рисунок 3.48** – Зависимость степени извлечения (α) оксида бора от времени (τ) при азотнокислотном разложении предварительно термически обработанного концентрата руды.

Выявлено, что при азотнокислотном разложении предварительно термически обработанного концентрата руды при температуре 90°С в течение 60 мин извлекается 94.0% оксида бора.

Из диаграммы (рисунок 3.48) можно заключить, что температура положительно влияет на извлечение оксида бора из предварительно термически обработанного концентрата руды, значительно увеличивая показатель извлечения. Полученные кинетические кривые разложения имеют прямолинейный характер.

Высокие значения корреляции (R<sup>2</sup>) доказывают применимость использованного нами кинетического уравнения для описания процесса азотнокислотного разложения указанного концентрата.

На рисунке 3.49 и в таблице 3.35 представлены результаты расчёта кинетических параметров и влияние времени разложения на значения lg 1/(1-α) от времени для азотнокислотного разложении предварительно термически обработанного концентрата руды. Экспериментальные линии, полученные по экспериментальным точкам, полученным в различных температурах, имеют отрицательный наклон и удовлетворительно укладываются на прямой линии.

**Таблица 3.35** – Уравнения зависимости lg  $1/(1-\alpha)$  от  $\tau$  (времени), вычисленные по уравнению (3.26) и значения  $\mathbb{R}^2$ , характеризующие процесс азотнокислотного разложения предварительно термообработанного концентрата

Температура, °С	Уравнение	$\mathbb{R}^2$
20	$lg \ 1/(1-\alpha) = -0,0422\tau - 0,1406$	0,9965
40	lg $1/(1-\alpha) = -0,0604\tau - 0,115$	0,9940
60	lg $1/(1-\alpha) = -0,0788\tau - 0,1072$	0,9962
80	lg $1/(1-\alpha) = -0,1103\tau - 0,1426$	0,9978
95	$lg \ 1/(1-\alpha) = -0,204\tau + 0,0718$	0,9998



Рисунок 3.49 – Зависимость  $lg \frac{1}{1-\alpha}$  от времени ( $\tau$ ) при азотнокислотном

разложении предварительно термически обработанного концентрата руды.

Используя экспериментальные данные, были рассчитаны k<sub>t</sub> и k<sub>o</sub> и другие кинетические параметры для азотнокислотной обработки предварительно термически обработанного концентрата руды (таблица 3.36 и 3.37).

**Таблица 3.36** – Значения констант скорости реакций k<sub>t</sub> и k<sub>o</sub> при различных температурах азотнокислотного разложения предварительно термически обработанного концентрата

Температура, К	293	318	333	348	363
$k_t \cdot 10^{-3}, c^{-1}$	0,720555	1,024167	1,341389	1,845278	3,383889
$k_0 \cdot 10^{-6}, c^{-1}$	0,234248	0,400111	0,731138	1,351304	3,027920

**Таблица 3.37** – Кинетические параметры для азотнокислотной переработки предварительно термообработанного концентрата

Мо	-	Степень		т		k - const
	<i>l</i> ,	извлече-	Τ, Κ	1, °C	lgk <sub>cp</sub>	скорости азотнокислот-
опыта	мин	ния (α), %		C		ного разложения, мин <sup>-1</sup>
1	15	12,34		20	-1,866461	0,0136
2	30	23,85	202		-2,318758	0,0119
3	45	35,29	293		-1,995678	0,0100
4	60	44,97			-2,409586	0,0091
5	15	20,17		3 40	-1,774691	0,0168
6	30	35,15	212		-1,790484	0,0162
7	45	47,17	515		-1,844664	0,0143
8	60	57,12			-1,889410	0,0129
9	15	24,16	333	60	-1,671620	0,0213
10	30	41,22			-1,694649	0,0202
11	45	55,67			-1,737548	0,0183
12	60	67,11			-1,772114	0,0169
13	15	30,24			-1,534617	0,0292
14	30	51,27	252	3 80	-1,555955	0,0278
15	45	67,43	555		-1,732828	0,0285
16	60	81,34			-1,632644	0,0233
17	15	36,34		95	-1,351640	0,0445
18	30	64,7	269		-1,326980	0,0471
19	45	80,69	308		-1,769551	0,0470
20	60	93,95			-1,371611	0,0425

Определена зависимость логарифма константы скорости азотнокислотного разложения предварительно термообработанного концентрата руды от величины обратной абсолютной температуры (рисунок 3.50 и таблица 3.38). Для определения энергии активации строили график зависимости  $lgk_{cp}$  от (1/T), при этом получается прямая линия. Как видно из рисунка 3.50, точки удовлетворительно укладываются на прямую линию Аррениуса, описывающуюся корреляционным уравнением lgk = -0.8487(1000/T) + 0.923 с коэффициентом корреляции  $R^2 = 0.9846$ , по наклону которой вычислена энергия активации при азотнокислотной переработке предварительно термообработанного концентрата руды, которая оказалась равной 14.8 кДж/моль. Численное значение энергии активации и зависимость скорости реакции при азотнокислотном разложении предварительно термообработанного концентрата руды, которая оказалась равной 14.8 кДж/моль. Численное значение энергии активации и зависимость скорости реакции при азотнокислотном разложении предварительно термообработанного концентрата руды, которая оказалась равной 14.8 кДж/моль. Численное значение энергии активации и зависимость скорости реакции при азотнокислотном разложении предварительно термообработанного концентрата руды от температуры свидетельствуют о его протекании в диффузионной области.



**Рисунок 3.50** – Влияние температуры на азотнокислотное разложение предварительно термообработанного концентрата руды (фазовое соотношение 1:1, время разложения 60 мин, температура 20-95°С). **Таблица 3.38** – Зависимость логарифма константы скорости азотнокислотного разложения предварительно термически обработанного концентрата руды от обратного значения абсолютной температуры

Степень извле-	Температура,	k <sub>ср</sub> , мин <sup>-1</sup>	lgk	1000/T
чения, α %	K	r		
44,97	293	0,011124	-1,9527	3,4130
57,12	313	0,015047	-1,7924	3,1946
67,11	333	0,019242	1,6573	3,0030
81,34	353	0,026729	-1,5035	2,8322
93,95	368	0,045331	-1,3436	2,7177

### 3.5. Математическое моделирование процесса извлечения оксида бора из боросиликатных руд Таджикистана кислотными способами Математическое описание химизма объекта исследования как технологических систем

В целом исследования литературных источников показали, что сложный процесс переработки оксидного минерального сырья является ключевым этапом, определяющим качество получаемого продукта и его выход. Однако, по нашему мнению, в настоящее время имеются пробелы в исследовании теоретических основ комплексной переработки боратного и алюминийсодержащего минерального сырья Таджикистана. Полной комплексной модели процесса, учитывающей как характеристики борного и алюмосиликатного минерального сырья, так и возможность контролируемого производства оксидов алюминия и борной кислоты, не существует.

Для оценки различных факторов (температуры, продолжительности процесca), их влияния на каждую стадию процесса разложения и их совокупный эффект в целом, необходимо выразить эти зависимости через математические модели, позволяющие оценить параметры процесса, определить оптимальные режимы для его реализации.

Работы многих исследователей посвящены изучению процессов кислотного и хлорного разложения . Главный недостаток многих из этих работ состоит в том, что они не учитывают влияние внешних воздействий. Поэтому необходимо решить эту сложную задачу комплексно, учитывать все эксплуатационные факторы. В ходе наших исследований мы установили, что на эффективность кислотного разложения большое влияние оказывают такие факторы, как температура и время разложения. На основании экспериментальных данных, представленных в работе, была построена многофакторная модель "DANBURITE.exe" [454, 455].

Во многих объектах, таких как технические системы, в том числе в химии, металлургии, химической технологии и других областях техники и технологии, получаемый конечный продукт должен иметь требуемые характеристики и свойства, которые достигаются за счёт протекания химических реакций в технологическом процессе. В результате происходит изменение химического состава и зависящих от него свойства материалов.

Это приводит к необходимости учёта конечных результатов химических взаимодействий в объектах при разработке бизнес-планов различных проектов, а также необходимости планирования распределения ресурсов и разработки автоматических и автоматизированных систем управления для обеспечения наилучших условий и режимов, благоприятные для их протекания. Как уже отмечалось, разработка математических моделей объектов со схожими характеристиками химизма процесса является частью объективных фундаментальных законов реального мира, на основе которых осуществляются математические описания объектов.

Соответственно, нами использовано математическое описание объектов, представляющихся в виде технических систем, чтобы построить их аналитические математические модели, выявить закономерности химических взаимодействий в том виде, в котором их можно эффективно использовать в указанных областях, с добавлением некоторых элементов формализации, которые будут рассмотрены ниже.

Химические реакции представляют собой совокупность стехиометрических уравнений, которые для каждой реакции имеют общий вид, который можно представить в виде уравнения:

 $v_1A_1 + v_2A_2 + \dots + v_iA_i = v_1A_1' + v_2A_2' + \dots + v_iA_i'.$ 

Исследуемые нами процессы кислотного разложения боросиликатной руды относятся к гетерогенным химическим реакциям.

Гетерогенные химические реакции, как известно, в зависимости от типа агрегатного состояния веществ, участвующих в реакции, можно разделить на следующие типы:

• "твёрдое тело - жидкость", "твёрдое тело - газ". Этот тип реакций характеризуется тем, что в процессе взаимодействия веществ происходит образование двух фаз: твёрдой, более конденсированной и жидкой (газовой), более подвижной;

• "жидкость - жидкость", взаимно не растворимые друг в друге, включая расплавы (в нашем случае система "руда → оксиды - остаток");

• "жидкость - газ", где газ является более подвижной фазой, а жидкость – более конденсированной фазой.

Гетерогенность химических реакций определяется сложными механизмами, они в основном протекают на поверхности раздела фаз реагентов химической реакции (*поверхностная* гетерогенная реакция) или в виде *объёмной* гетерогенной реакции в объёме более конденсированной фазы, в основном с образованием промежуточных соединений.

Основным параметром гетерогенных химических реакций является константа скорости реакций.

Известно, что практически во всех гетерогенных химических реакциях константа скорости химической реакции ( $K_p$ ) является зависимой от температуры (T) согласно уравнению Аррениуса:

$$K_{p} = K_{p}^{0} \exp\left(-\frac{E_{p}}{RT}\right), \qquad (3.54)$$

в котором:  $K_p^0$  –предэкспоненциальный множитель, const; R – универсальная газовая const;  $E_p$  – энергия активации химической реакции.

В уравнении (3.54) два последних параметра являются термодинамическими, обычно табличными, их значения приводятся в специальной физикохимической справочной литературе.

Известно, что на течение гетерогенной химической реакции оказывает влияние конденсированная фаза процесса.

В гетерогенных химических реакциях механизмы участия конденсированной фазы свидетельствуют о том, что процесс определяется только протеканием поверхностных химических реакций. Исходя из этого, в конденсированной фазе изменение концентрации *j*-го исходного вещества, и в целом при протекании реакции – вещества  $A_1$ , *j* =1, можно определить из следующего уравнения:

$$\frac{\mathrm{dC}_{j}}{\mathrm{dt}} = \varphi_{j} = -\mathbf{a}_{j} \mathbf{K}_{p} \theta_{k} \mathbf{C}_{\infty}, \ j = 1, \ k = 2.$$

$$(3.55)$$

Число центров адсорбции в целом, включая предельное ( $C_{\infty}$ ), является пропорциональным размеру поверхности ( $S_0$ ), на которой протекают поверхностные стадии гетерогенной реакции, соответственно, также пропорционально квадрату линейного размера ( $\xi_0^2$ .). На концентрацию конденсированного вещества ( $C_j$ ) в рассматриваемом случае – вещества A<sub>1</sub>, j = 1, оказывает влияние масса этого вещества в составе реагирующих частиц. Соответственно,  $C_j$  является пропорциональной произведению плотности твёрдого вещества на объём этой фазы, которая пропорциональна линейному размеру в третьей степени ( $\xi_0^3$ ). Поэтому мы можем записать эту зависимость в виде уравнения:

$$C_{\infty} = k_n C_j^q, j = 1,$$
 (3.56)

в котором показатель степени q равен примерно 2/3, а  $k_{\pi}$  – некоторый коэффициент пропорциональности, являющийся постоянным.

Подставляя данные уравнения (3.56) в уравнение (3.55), получим:

$$\frac{dC_{j}}{dt} = \phi_{j} = -a_{j}k_{\pi}K_{p}\theta_{k}C_{j}^{q} = -a_{j}K_{p}\theta_{k}C_{j}^{q}, \ j = 1, \ k = 2.$$
(3.57)

где

$$K_p = k_{\Pi} K_p \tag{3.58}$$

которая в литературе называется "кажущейся" константой, характеризующей скорость химической реакции.

Таким образом, с помощью уравнений (3.55) или (3.57), принимая во внимание уравнение (3.58), одновременно можно вычислить интенсивность расхода исходного твёрдого вещества  $A_1 - \varphi_j$ , j = 1, при протекании гетерогенной химической реакции.

Существуют многочисленные уравнения, которые служат для определения таких параметров как:

• *диффузия исходного реагента* A<sub>2</sub> во внешнедиффузионном слое по уравнению:

$$\xi_i = (n - i)h, i = 1, ..., n - 1;$$
 (3.59)

• *диффузия исходного реагентаА*<sub>2</sub> в диффузионном слое твёрдой фазы, применительно для поверхностных гетерогенных реакций:

$$\frac{\mathrm{dC}_{\mathrm{ki}}}{\mathrm{dt}} = \mathrm{D}_2 \left( \frac{\mathrm{C}_{\mathrm{ki}-1} - 2\mathrm{C}_{\mathrm{ki}} + \mathrm{C}_{\mathrm{ki}+1}}{\mathrm{h}^2} + \frac{\kappa(\mathrm{C}_{\mathrm{ki}-1} - \mathrm{C}_{\mathrm{ki}+1})}{2\xi_{\mathrm{i}}\mathrm{h}} \right), \quad k = 2, \ i = 1, \ \dots, m - 1, \qquad (3.60)$$

при тех же значениях (3.59) величин  $\xi_i$ ;

• на *внешней границе* диффузионного слоя газовой фазы, при *i* = 1, принимая во внимание граничные условия:

$$\frac{dC_{k1}}{dt} = D_1 \left( \frac{C_k^{\mathtt{B}} - 2C_{k1} + C_{k2}}{h^2} + \frac{\kappa (C_k^{\mathtt{B}} - C_{k2})}{2\xi_{11}h} \right), \qquad k = 2,$$
(3.61)

• *на границе раздела конденсированной и газовой фазы* при *i* = *m*, принимая во внимание уравнение (3.60) для этой величины индекса *i*:

$$\frac{\mathrm{dC}_{\mathrm{km}}}{\mathrm{dt}} = D_{\mathrm{l}} \left( \frac{C_{\mathrm{km-l}} - C_{\mathrm{km}}}{h^{2}} + \frac{\kappa(C_{\mathrm{km-l}} - C_{\mathrm{km}})}{(n-m)h^{2}} \right) - D_{2} \left( \frac{C_{\mathrm{km}} - C_{\mathrm{km+l}}}{h^{2}} + \frac{\kappa(C_{\mathrm{km}} - C_{\mathrm{km+l}})}{(n-m)h^{2}} \right) - a_{k} K_{\mathrm{p}} C_{\mathrm{km}}^{\mathrm{qk}} C_{\mathrm{lm}}^{\mathrm{ql}},$$

$$l = 1, \ k = 2, \ i = \mathrm{m}, \tag{3.62}$$

так как в правой части уравнения (3.62) первое слагаемое характеризуется только правым первым слагаемым, а второе слагаемое характеризуется только левой частью этого уравнения. В уравнениях, характеризующих перенос исходного реагента  $A_2$ , учитывается только правое первое слагаемое  $\xi_n = h$ , взятое из уравнения (3.59), причём адсорбция также происходит с частичной отдачей за счёт десорбции, по уравнению:

$$\frac{dC_{kn}}{dt} = D_2 \left( \frac{(1+\kappa)(C_{kn-1} - C_{kn})}{h^2} \right) - k_{\pi} [K_k^a C_{kn} (1-\theta_k) - K_k^{\pi} \theta_k] C_j^q, \quad j=1, \ k=2,$$
(3.63)

причём уравнение (3.63) принимается верным для случая, когда выполняются допущения Лангмюра, и на поверхности взаимодействия гетерогенной реакции происходит адсорбция только вещества *A*<sub>2</sub>.

На активной поверхности реакции, согласно уравнению материального баланса, в случае химической реакции вещества  $A_2$ , k = 2, происходит прирост k-го вещества в адсорбированный слой, что характеризуется адсорбцией и концентрацией вещества в этом участке, согласно уравнения:

$$\frac{\mathrm{d}\theta_{k}}{\mathrm{d}t} = \mathrm{K}_{k}^{*}\mathrm{C}_{kn}(1-\theta_{k}) - \mathrm{K}_{k}^{\pi}\theta_{k} - a_{k}K_{p}\theta_{k}, \qquad k = 2.$$
(3.64)

Аналогично уравнению (3.64) можно предположить, что вещество *A*<sub>2</sub> адсорбируется только на поверхности взаимодействия химической реакции:

• в центре частицы при протекании объёмной гетерогенной химической реакции, при i = n, учитывая, что при приближении к этой границе учитывается правое первое слагаемое (3.63), значение  $\xi_n = h$  вычисляют на основании уравнения (3.59), что в конечном виде является следующим уравнением:

$$\frac{dC_{kn}}{dt} = D_2 \frac{(1+\kappa)(C_{kn-1} - C_{kn})}{h^2} - a_{k} K_p C_{kn}^{qk} C_{ln}^{ql}, \quad l=1, \ k=2.$$
(3.65)

Система уравнений (3.59)-(3.60), (3.61), (3.62) без учёта последнего слагаемого из правой части этих уравнений, уравнения (3.63)- (3.64) и (3.57)-(3.58) реально математически описывают поверхностные гетерогенные химические реакции, объёмные гетерогенные реакции описываются уравнениями (3.59)-(3.63) и (3.64). Таким образом, протекание как поверхностных, так и объёмных гетерогенных реакций можно представить, как систему обычных дифференциальных уравнений. Важным также является то, что погрешность воспроизведения реальных зависимостей через математически-аналитические модели объектов исследования, таких, как технологические или технические системы, является обратно пропорциональной общему числу *n* делений диффузных слоёв на промежуточные участки (чем больше *n*, тем, соответственно, система сложнее, но при этом воспроизведение свойств объекта также является более точным).

#### Математическое моделирование процесса разложение оксида бора из боросиликатной руды кислотными способами

Используя имеющиеся опытные данные, на основании разработанной технологии предпринята попытка для описания кислотного разложения предварительно термически обработанной боросиликатной руды Ак-Архар с получением оксида бора разработать математическую модель этого процесса.

Устанавливаем зависимость извлечения оксида бора от температуры (°С), продолжительности процесса ( $\tau$ ), концентрации кислоты (С) и дозирования кислоты (D). При этом температура изменяется от 20-90°С, продолжительность процесса от 15 до 60 минут, дозирование кислоты в пределах 100-140% от стехиометрии.

Чтобы охарактеризовать данную зависимость, выбираем уравнение зависимости линейного вида:

$$\gamma = ax + b. \tag{3.66}$$

Таким образом, извлечение оксида бора обозначим величинами  $y_1$ ,  $y_2$  и  $y_3$ . Через х обозначим °C,  $\tau$ , C и D.

Для быстрого вывода эмпирической формулы при не очень больших экспериментальных точках, неизвестные параметры a и b находят методам избранных точек [456]. Для этого координаты двух точек, расположенных в начале и конце прямой линии, подставляют в уравнение (3.66). Образуется система двух уравнений с двумя неизвестными. Решая её, находят параметры a и b.

Другим наиболее известным методом нахождения неизвестных параметров в эмпирических зависимостях является метод средних величин. Здесь должно выполняться следующее условие: данные экспериментов хотя бы для одного переменного должны находиться в порядке возрастания или убывания. После подстановки в уравнение (3.66) координат точек, получаем уравнения, которые разделяем на две группы, далее их суммируем, и совместно решим оба уравнения, объединив их, таким образом, находим значения *a* и *b*.

Чтобы выбрать параметры a и b, использованы несколько методов (метод средних и наименьших квадратов, метод выбранных точек), на основании которых проводится сравнительный анализ средних процентных отклонений и далее формулируется соответствующее заключение.

Величины процентного отклонения для выборочных точек (°С), а также полученные расчётным путём значения  $y_1$  приводятся в таблице 3.39.

**Таблица 3.39** – Величины процентного отклонения для выборочных точек (°С), и полученные расчётным путём значения у<sub>1</sub>

$y_1 \varepsilon_{B_2 0_3}$	X (°C)	(у <sub>1</sub> ) вычисленное	Процент отклонения
44,97	20	44,969	0,0
57,12	40	58,03	+1.02
67,11	60	71,09	+5,93
81,34	80	84,15	+3,46
93,95	95	93,948	-0,002

Соответственно, используя данные таблицы 3.39, производим ряд следующих вычислений.

А) В соответствии с методом избранных точек проводим подборку параметров.

Выберем две произвольные точки на концах построенной линии, далее подставим в уравнение (3.66) их координаты:

$$\begin{cases} a + 20b = 44,97 \\ a + 95b = 93,95 \end{cases}$$

Тогда, решая эту систему уравнений, можно определить значения a и e: a = 31,908; b = 0,65306.
Соответственно, получаем следующую эмпирическую формулу, которая характеризует зависимость извлечения оксида бора от температуры процесса:

$$y_1 = 31,908 + 0,65306 (^{\circ}C).$$
 (3.67)

Находим величину среднего процентного отклонения (СПО) по уравнению:

$$C\Pi O = \frac{1}{5} [|1,02| + |5,93| + |3,46| + |-0,002|] = \frac{1}{5} 10,408 = 2,082 \approx 2,1.$$

Используя те же экспериментальные данные для определения параметров а и b, воспользуемся методом средних значений.

Б) Использование метода средних значений позволяет выполнить ряд важных условий, в частности, располагать данные необходимо в порядке убывания, что необходимо выполнить хотя бы для одной или двух переменных. После подстановки в уравнение (3.66) координат точек, получаем уравнения, которые разделяем на две группы, далее их суммируем, и совместно решим оба уравнения, объединив их, таким образом, находим значения a и b.

Группа I	Группа II
a + 20b = 44,97	a + 80b = 81,34
a + 40b = 57,12	a + 95b = 93,95
a + 60b = 67,11	2a + 175b = 175,29
3a + 120b = 169,20	

Отсюда получим вторую систему:

$$\begin{cases} 3a + 120b = 169,20 | \cdot 2 \\ 2a + 175b = 175,29 | \cdot 3 \\ 6a + 525b = 525,87 \end{cases}$$
(3.68)

В процессе решения системы (3.68) сначала получаем значение b, которое оказывается равным: b=0,6578. Далее после подстановки значения b в уравнение системы (3.68), вычисляет величину а, которая оказалась равной: a=30,088.

Следовательно, мы получили ещё одно эмпирическое выражение следующего вида:

$$y_1 = 30,088 + 0,6578 (^{\circ}C).$$
 (3.69)

Обобщая вычисленные согласно уравнению (3.69) величины  $y_1$  и значения процентных отклонений (°С), вычисленных для каждой отдельной точки, приводим их в виде таблицы 3.40.

$y_1 \varepsilon_{B_2 0_3}$	x (°C)	(у <sub>1</sub> ) вычисленное	Процентное отклонение
44,97	20	43,244	-3,84
57,12	40	56,40	-1.26
67,11	60	69,56	+3,64
81,34	80	82,712	+1,69
93,95	95	92,579	-1,46

**Таблица 3.40** – Вычисленные согласно уравнению (3.69) величины у<sub>1</sub> и значения процентных отклонений (°С), вычисленных для каждой отдельной точки

Находим среднее процентное отклонение

 $C\Pi O = \frac{1}{5} [|-3,84| + |-1,26| + |3,64| + |1,69| + |-1,46|] = \frac{1}{5} 11,89 = 2,378 \approx 2,4$ 

В) Используя те же экспериментальные данные для определения неизвестных параметров a и b, воспользуемся методом средних значений, согласно уравнениям (3.70)-(3.71), которые приводятся ниже. Предварительно необходимо составить вспомогательную таблицу 3.41.

Универсальным методам нахождения параметров в эмпирических формулах является метод наименьших квадратов. Предположим, опытные данные  $(x_i, y_i)$ , i = 1 или п изображают в декартовой системе координат примерно прямую линию, то тогда неизвестные коэффициенты определяются из следующих равенств:

$$a = \frac{n \sum_{i=1}^{n} x_i \sum_{i=1}^{n} y_i - \sum_{i=1}^{n} x_i \sum_{i=1}^{n} x_i y_i}{n \sum_{i=1}^{n} x_i^2 - (\sum_{i=1}^{n} x_i)^2},$$
(3.70)

$$b = \frac{n\sum_{i=1}^{n} x_i y_i - \sum_{i=1}^{n} x_i \sum_{i=1}^{n} y_i}{n\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - (\sum_{i=1}^{n} x_i)^2}.$$
(3.71)

где n - количество точек в опытных данных.

Для расчёта параметра b подставим значения опытных данных в уравнение (3.71) и получим:

$$b = \frac{5 \cdot 22643,25 - 295 \cdot 344,49}{5 \cdot 21025 - (295)^2} = \frac{11591,7}{18100} = 0,6405.$$

Аналогично будем вычислять параметр а по формуле (3.70):

$$a = \frac{21025 \cdot 344,49 - 295 \cdot 22643,25}{5 \cdot 21025 - (295)^2} = \frac{56314,5}{18100} = 31,113.$$

Таким образом, получаем величины a и b, равные: a = 31,113 и b = 0.640.

Имеем следующую эмпирическую формулу зависимости извлечения оксида бора от (°С):

y<sub>1</sub> = 31,113 + 0,6405 (°C), (3.72)  
CΠO = 
$$\frac{1}{5}[|-2,33| + |-0,68| + |3,62| + |1,245| + |-2,12|] = \frac{1}{5}$$
 9,905 = 1,999  
≈ 2,0.

**Таблица 3.41** – Вспомогательные и вычисленные по уравнению (3.72) величины у<sub>1</sub> и значения процентных отклонений (°С) для каждой отдельной точки

-						
	$y_1 \varepsilon_{B_2 0_3}$	x (°C)	$x^2$	$x \cdot y_1$	(y <sub>1</sub> ) вычис-	Процентное
					ленное	отклонение
	44,97	20	400	899,4	43,923	-2,33
	57,12	40	1600	2284,8	56,733	-0.68
	67,11	60	3600	4026,6	69,543	+3,62
	81,34	80	6400	6507,2	82,353	+1,245
	93,95	95	9025	8925,25	91,96	-2,12
Σ	344.49	295	21025	22643.25		·

Также были рассчитаны математические модели степени извлечения оксида бора от продолжительности процесса (т), концентрации кислоты (С) и дозирования кислоты (D), результаты которых обобщены в таблицах 3.42-3.44.

**Таблица 3.42** – Вычисленные по уравнениям (3.70)-(3.72) величины у<sub>2</sub> и процентные отклонения для каждой отдельной точки ( $\tau$ ) при кислотном разложении боросиликатной руды Ак-Архар

	Метод избранных Метод средних		Метод наимень-					
Данные		точек		зна	значений		ших квадратов	
экспери	ментов	y <sub>2</sub> = 10,51	7 + 1,3836 (τ)	y <sub>2</sub> = 17,15	13 + 1,3215 (τ)	$y_2 = 15,755$	+ 1,3587 (τ)	
		(3	(3.70)		(3.71)		(3.72)	
V2EP 0	x (°C)	(y <sub>2</sub> )	ПО	(y <sub>2</sub> )	ПО	(y <sub>2</sub> )	ПО	
J Z - B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		выч.		выч.		ВЫЧ.		
30,91	15	31,27	+1,17	36,97	+19,62	36,14	+16,90	
62,86	30	52,03	-17,23	56,80	-9,65	56,52	-10,1	
79,89	45	72,78	-8,90	76,62	-4,09	76,90	-3,75	
93,17	60	93,53	+0,39	96,44	+3,51	97,28	+4,41	
			СПО:6,92		СПО:9,21		СПО:8,8	

**Таблица 3.43** – Вычисленные по уравнениям (3.70)-(3.72) величины у<sub>3</sub> и процентные отклонения для каждой отдельной точки (С) при кислотном разложении боросиликатной руды Ак-Архар

		Метод избранных		Метод средних		Метод наименьших	
Дані	ные	точек		значений		квадратов	
экспери	ментов	y <sub>3</sub> = 41,846	52 + 2,5807 (C)	y <sub>3</sub> = 44,10	25 + 2,757 (C)	y <sub>3</sub> = 76,413	6 + 0,7617 (C)
		(3.70)		(3.71)		(3.72)	
Va&	x(C)	(y <sub>3</sub> )	ПО	(y <sub>3</sub> )	ПО	(y <sub>3</sub> )	ПО
J 3 C B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		ВЫЧ.	110	ВЫЧ.	110	ВЫЧ.	110
54,75	5	54,75	0,0	57,89	+5,73	80,22	+46,5
74,81	10	67,65	-9,65	71,67	-4,19	84,03	+12,32
91,24	15	80,56	-11,71	85,46	-6,34	85,84	-5,92
93,46	20	93,46	0,0	99,2	+6,19	91,65	-1,94
			СПО:5,32		СПО:5,61		СПО:16,7

**Таблица 3.44** – Вычисленные по уравнениям (3.70)-(3.72) величины у<sub>4</sub> и процентные отклонения для каждой отдельной точки (С) при кислотном разложении боросиликатной руды Ак-Архар

Дан	Данные		Метод избранных		едних зна-	Метод	наимень-
экспер	оимен-	точек		чений		ших к	вадратов
тов		$y_4 = 2,018$	3 + 0,6583 (D) 3.70)	$y_3 = 44,102$ (3)	25 + 2,757 (C) .71)	$y_3 = 76,413$ (3	36 + 0,7617 (C) 3.72)
$y_{43}\varepsilon_{B_20}$	x(D)	(у <sub>4</sub> ) выч.	ПО	(у <sub>4</sub> ) выч.	ПО	(у <sub>4</sub> ) выч.	ПО
54,92	80	54,68	-0,43	61,67	+12,28	64,29	+17,07
72,48	90	61,27	-15,47	69,26	-4,14	70,20	-3,14
72,48	100	67,85	-20,77	76,86	-10,25	76,11	-11,12
91,29	120	81,02	-11,26	92,06	+0,84	87,93	-4,37
93,95	140	94,18	+0,25	107,25	+14,16	99,75	+6,17
			СПО:9,64		СПО:8,33		СПО:8,37

Следует отметить, что процентные отклонения (ПО) для каждой пары точек (x<sub>i</sub>, y<sub>i</sub>) находились из следующего выражения:

$$(y_{\rm B {\rm b} {\rm I} {\rm Y}} - y_{\rm J {\rm y}}) \cdot \frac{100\%}{y_{\rm J {\rm y}}}. \tag{3.73}$$

Таким образом, при сравнении средних процентных отклонений, вычисленных по трём независимым методам, можно заключить, что наиболее эффективными методами для подбора параметров в эмпирических уравнениях являются метод средних значений и метод наименьших квадратов, но при этом показано, что если необходимым является быстрый вывод эмпирического уравнения, то в этом случае эффективнее использовать метод избранных точек.

В результате проведённых исследований разработано программное обеспечение DANDURITE.exe., позволяющее прогнозировать степени извлечения оксида бора из различных руд и материалов. На рисунках 3.51-3.54 в качестве примера представлено сравнение экспериментальных значений степени извлечения оксида бора с теоретическими данными, полученными в результате работы модели.



 $Y=a+b\cdot ln(x_1)+c/x_2$ 

Рисунок 3.51 – Уравнения модели степени извлечения оксида бора B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зависимости от продолжительности и дозирования кислоты.



 $Y = a + bx_1 + c/x_2 + d/x_2^2$ 

**Рисунок 3.52** – Уравнения модели степени извлечения оксида бора B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зависимости от температуры и продолжительности разложения.



**Рисунок 3.53** – Уравнения модели степени извлечения оксида бора B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зависимости от концентрации и продолжительности процесса.



Рисунок 3.54 – Уравнения модели степени извлечения оксида бора B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зависимости от температуры обжига.

Таким образом, моделирование извлечения оксида бора из боросиликатной руды и её концентрата позволяет предварительно, ещё на стадии проектирования исследовать процесс разложения, предварительно определить технологические параметры процесса, являющиеся оптимальными, с целью направить процесс извлечения конечных продуктов (в данном случае оксида бора) в направление увеличения извлечения борной кислоты.

## ГЛАВА 4. ХЛОРИРОВАНИЕ БОРО- И АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ ТАДЖИКИСТАНА

#### 4.1. Низкотемпературное хлорирование боросиликатных руд

В Институте химии имени В. И. Никитина АН Таджикской ССР в конце 1950-х гг. разрабатывался метод низкотемпературного хлорирования, автором которого являлся Г. А. Бехтле [280, 281]. Затем эти работы в Институте химии АН ТаджССР продолжил доктор химических наук И. А. Глухов и его коллеги [282-288], которые значительно усовершенствовали данный метод. Таким образом, указанными авторами была проведена разработка научных основ технологии низкотемпературного хлорирования руд редких металлов.

Путём изучения различных обменных реакций между хлоридами, оксидами и оксохлоридами рения, тантала, ниобия, вольфрама, молибдена, титана и других элементов получено много новых, ранее неисследованных соединений этих металлов, проведена разработка и усовершенствование методов направленного синтеза их хлоридных соединений, изучены их способности к комплексообразованию, природа и свойства [282-288].

Нами в [457] проведено хлорирование боросиликатных руд с участием в процессе хлоридов серы и хлор-газа. Использование хлоридов серы показало существенное снижение температурного режима процесса хлорирования и возможность проведения его в температурном диапазоне от 250 до 300°С.

Низкотемпературное хлорирование использовали для переработки природного боросиликатного сырья - боросиликатных руд месторождения Ак-Архар.

Процесс низкотемпературного хлорирования проводили на установке (рисунок 2.13, которая приводится во 2 главе, с целью извлечения из исходного сырья оксидов. Установка состояла из аналитических весов типа АДВ-200, к которым на тонкой стеклянной нити подвешивался стеклянный контейнер с образцом, помещенный в вертикальный реактор из молибденового стекла. Нагревание образцов проводили в кварцевой электрической печи, в зоне протекания химических реакций температура поддерживалась и измерялась предварительно граду-

ированной хромель-алюмелевой термопарой. Для поддержания температуры в пределах ±1°С использовали стабилизатор типа "ЛАТР".

Из ёмкости с хлором хлор-газ подавался через осушители и вводился в барботёр, содержащий жидкие хлориды серы, в котором температура поддерживалась на уровне 38-40°C с помощью водяной бани. Из барботёра газовая смесь хлора и хлоридов серы поступает в нижнюю часть реактора, где взаимодействует с испытуемой пробой. Выделившиеся газы, а также летучие продукты реакции всасывались водоструйным насосом, проходящим через верхнюю часть реактора. Низкий вакуум, создаваемый насосом, исключал конденсацию продуктов реакции на холодных частях системы. Затем отходящие газы вместе с продуктами реакции пропускались в барботёр со щёлочью (10% раствор NaOH) для нейтрализации.

Скорость подачи хлора регулировалась реометром, а нужное соотношение хлора и хлоридов серы - нагревом бани.

В систему вводилась заданная смесь хлоридов серы и хлора, после установления рабочей температуры в реакторе. Изменение массы фиксировали с помощью весов поминутно, то есть проводили одно взвешивание в 1 минуту. веса фиксировалось на весах через каждую минуту. Процесс хлорирования определяли в любой момент времени, как отношение потери массы пробы к исходной массе пробы.

Оптимальные параметры хлорирования боросиликатной руды были определены через изучение зависимости степени хлорирования оксидов, входящих в состав боросиликатной руды от температуры процесса хлорирования и продолжительности процесса, результаты которых приведены на рисунке 4.1.

<u>Влияние температуры.</u> Влияние температуры на хлорирование боросиликатной руды изучали в интервале от 50 до 350°С при длительности процесса хлорирования 60 минут.

Максимальное извлечение оксидов достигается при повышении температуры до 250-300°С, как видно из рисунка 4.1а, при этой температуре показано следуюхее извлечение оксидов:  $Al_2O_3 - 21.7\%$ ,  $Fe_2O_3 - 38.9\%$ ,  $B_2O_3 - 18.7\%$ , CaO - CaO

11.3%. Дальнейшее повышение температуры свыше 300°С не привело к изменению степени извлечения оксидов.

<u>Продолжительность процесса.</u> Результаты исследования влияния продолжительности процесса на хлорирование оксидов ( $Fe_2O_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  и *CaO*), входящих в состав боросиликатного сырья, отражены на рисунке 4.16. Интервал времени менялся от 30 до 120 мин, постоянными параметрами были размер частиц 0.1 мм и температура 250-300°С. Как показывают результаты опытов, через 20 мин после начала хлорирования начинается извлечение оксидов из боросиликатного сырья, составляющее: для  $Fe_2O_3$  39.1%, для  $B_2O_3$  19.4%, для  $Al_2O_3$  21.4%, для *CaO* 10.0%.



Рисунок 4.1 – Зависимость степени хлорирования оксидов, входящих в состав боросиликатных руд от температуры (а) и продолжительности процесса (б) в процессе низкотемпературного хлорирования.

Исходя из результатов исследований можно отметить, что низкотемпературное хлорирование не подходит для извлечения оксидов из боросиликатной руды, так как показывает их низкое процентное извлечение [458].

### 4.2. Хлорирование боросиликатной руды месторождения Ак-Архар

В основном в производственных масштабах используют хлорную технологию для переработки и разложения боросиликатных руд, позволяющую, в частности, получать трихлорид бора, далее из которого выделять из BCl<sub>3</sub> ценные материалы, такие как борные удобрения, борную кислоту и ряд других.

Также трёххлористый бор является исходным компонентом для синтеза ценных энергоёмких соединений, в частности, борогидридов металлов, дибазола и других.

Проблемы переработки боросодержащего сырья с целью получения из его состава трёххлористого бора, безводных хлоридов и др. рассматриваются в литературе в ряде монографий и статей [459-461, 462].

Авторы [459, 461, 463] рекомендуют процесс хлорирования боросиликатного сырья проводить с введением в процесс различных восстановителей, среди которых более эффективными, по мнению авторов, являются уголь, метан, кокс и оксид углерода.

В качестве хлорирующих агентов наряду с хлором применяют хлористый водород, хлористую серу, четырёххлористый углерод и т.д.

Хлориды кальция и натрия в присутствии восстановителя также могут служить хлорирующими агентами для разложения боросиликатных руд.

Исследование проблем хлорирования боросиликатных руд мы начали в Институте химии имени В. И. Никитина НАН Таджикистана в 2006 году. В [464] представлены особенности использования низкотемпературной плазмы при переработке боросиликатного сырья. В [432, 465, 467] исследовано хлорирование боросиликатного рудного концентрата Ак-Архара.

Изучено также хлорирование боросиликатной руды с восстановителем в температурном диапазоне 600-800°С [467]. В результате проведенных исследований для хлорирования концентрата боросиликатной руды рекомендованы следующие условия: температура хлорирования 650-700°С, продолжительность процесса 120 мин, содержание восстановителя 25-30%, размеры гранул концентрата <0,1 мм.

В [465] исследовано хлорирование боросиликатного сырья, где авторы использовали уголь месторождения Зидды в качестве восстановителя. Изучено влияние длительности хлорирования и температуры на хлорирование исходного боросиликатного сырья. В этой же работе определены оптимальные условия для получения хлорида железа и трихлорида бора (BCl<sub>3</sub>), являющимися ценными материалами в химической промышленности, хлорирование осуществляли в течение 100-120 минут в температурном диапазоне от 500 до 700°С.

Ниже мы рассмотрим влияние основных технологических параметров на процесс хлорирования исходной боросиликатной руды и её концентрата.

Методом РФА установлено, что главными рудообразующими минералами породы боросиликатной руды являются: данбурит, датолит, аксинит (манганаксинит), гранат, пироксены (или геденбергит), кальцит и кварц [465, 466].

В процессе исследования нами была использована как исходная руда, так и руда посте предварительной термической обработки [465, 467-469].

В работе [469] изучено взаимодействие боросиликатной руды с газообразным хлором и установлено влияние различных параметров на извлечение оксида бора и др. компонентов.

Газообразный хлор для разложения боросиликатной руды дозировали из расчёта образования хлоридов кальция, алюминия, железа, бора.

Результаты исследования разложения боросиликатной руды без предварительного обжига показали, что степень извлечения оксида бора  $B_2O_3$  не превышает 29.8%. Размер частиц в реакционной смеси при этом не должен превышать 0.1-0.3 мм. Выявлено, что руда, измельчённая более 0.1 мм, плохо раскрывается, особенно ее железосодержащая часть.

Результаты опыта хлорирования боросиликатной руды без восстановителя (угля) приведены на рисунке 4.2.

<u>Влияние температуры</u> на хлорирование боросиликатной руды изучали в интервалах 200-800°С при длительности процесса хлорирования 60 минут (рисунок 4.2a). В интервале температур 200-400°С степень извлечения оксидов составила: для Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 18.3-34.1%; для B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.2-9.92, для CaO 3.8-6.8%.



Рисунок 4.2 – Зависимость степени хлорирования оксидов, входящих в состав боросиликатной руды, от температуры (а) и продолжительности процесса (б) (фазовое соотношение 1:1.3; время хлорирования 60 мин; температура хлорирования 800°С.

Максимальное извлечение оксидов достигается при повышении температуры до 600-750°С и составляет, в %:  $Fe_2O_3 - 47.9$ ;  $B_2O_3 - 26.7$  и CaO – 14.3. Дальнейшее увеличение температуры не приводит к существенному изменению степени извлечения оксидов, входящих в состав боросиликатной руды.

<u>Продолжительность процесса.</u> Интервал времени менялся от 20 до 120 мин (рисунок 4.2б). Постоянными параметрами были: размер частиц 0.1 мм, температура 650-750°С. Как показывают результаты опытов, через 20 мин после начала хлорирования степень извлечения оксидов составляет:  $Fe_2O_3 - 22.3\%$ ,  $B_2O_3 - 7.2\%$ и CaO – 7.6%. Максимальное извлечение оксидов из состава боросиликатной руды наблюдается при интервале температур 750-800°С и продолжительности хлорирования 120 мин, которое составляет (в %):  $Fe_2O_3 - 48.0$ ;  $B_2O_3 - 30.6$  и CaO – 16.8. Следует, отметить, что алюмосодержащие минералы при хлорировании разложению подвергаются очень слабо.

Для увеличения извлечения оксидов из руды при хлорировании использовали способ избирательного хлорирования. Сущностью данного метода являлось то, что хлорирование осуществляли в две стадии. На первой стадии хлорирование проводили без участия восстановителя и на второй стадии хлорирования руду смешивали в определённом соотношении с углём и гранулировали. После сушки определенное количество гранулированной шихты загружали в реактор для хлорирования и пропускали через шихту газообразный хлор.

На первой стадии при температуре 400-600°С идет процесс хлорирования оксидов железа и бора. При повышении температуры до 700°С степень хлорирования вания оксидов железа и бора увеличивается значительно, но хлорирование алюминия протекает очень слабо.

На второй стадии добавляют восстановитель – уголь, хлорирование проводят в температурном диапазоне 700-900°С, и процесс хлорирования значительно ускоряется. В качестве восстановителя использовали уголь месторождения Зидды.

Однако результаты этого процесса показали низкие степени извлечения оксидов, то есть избирательное хлорирование не эффективно при разложении боросиликатного сырья.

# 4.2.1. Хлорирование предварительно обожжённой боросиликатной руды в присутствии восстановителя

Нами в исследованиях показано, что при термической обработке минералы боросиликатной руды существенно активизируются.

Исследования [470-472, 474] показали, что увеличение реакционной способности боросиликатной руды с газообразным хлором после термической обработки связано с разложением борных минералов данбурита, датолита, аксинита (манганаксинита).

Установлена также зависимость степени извлечения оксида бора от температуры, продолжительности процесса, дозирования восстановителя (угля) и размера частиц боросиликатной руды. Как показали результаты экспериментов, степень извлечения оксида бора после обжига достигает максимального значения, составляя в среднем 80%.

Выявлено, что при предварительном обжиге происходит ряд изменений в минералогическом и химическом составе боросиликатной руды. Установлено, что при прокаливании происходит термодеструкция минералов и перестройка кристаллической структуры в более активные формы, которые отличаются хорошей растворимостью. Процесс изменения борных минералов данбурита, датолита, аксинита (манганаксинита) можно представить в виде:

 $CaO \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2 \rightarrow CaO \cdot B_2O_3 + 2SiO_2$ ,

 $2CaB(SiO_4)(OH) \rightarrow CaO \cdot B_2O_3 + CaO SiO_2 + SiO_2 + H_2O_3$ 

 $Ca_{2}(FeMn)Al_{2}BO_{3} (Si_{4}O_{12})(OH) \rightarrow CaFeMnBO_{3} + CaO \cdot SiO_{2} + Al_{2}O_{3} \cdot SiO_{2} + 2SiO_{2} + H_{2}O,$ 

 $\begin{aligned} &Ca_4Mn_2Al_4\;(B_2Si_8O_{30})(OH)_2 \rightarrow 2CaMnBO_5 + 2CaO\cdot 2SiO_2 + 2Al_2O_3\cdot SiO_2 + \\ &3SiO_2 + H_2O. \end{aligned}$ 

Выявлено, что в процессе термической обработки до 800°С в составе минералов боросиликатной руды не происходит значительных изменений, с увеличением температуры от 800°С до 950°С они постепенно превращаются в легковскрываемые формы.

Влияние предварительного обжига на хлорирование боросиликатной руды изучали в интервалах 400-1000°С при длительности хлорирования 60 мин, в качестве восстановителя использован уголь [470, 473].

Также были рассчитаны термодинамические функции реакций разложения оксидов в процессе хлорирования предварительно термически обработанной боросиликатной руды, которые приведены в таблице 4.1.

При хлорировании боросиликатной руды протекают следующие реакции:

$B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2BCl_3 + 3CO,$	(4.1)
---------------------------------------	-------

 $Al_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2AlCl_3 + 3CO,$  (4.2)

 $Fe_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2FeCl_3 + 3CO,$  (4.3)

 $CaO + C + Cl_2 = CaCl_2 + CO, \qquad (4.4)$ 

 $SiO_2 + 2C + 2Cl_2 = SiCl_4 + 2CO,$  (4.5)

 $FeO + 2C + 3Cl_2 = 2FeCl_3 + 2CO, \qquad (4.6)$ 

$MgO + C + Cl_2 = MgCl_2 + CO,$	(4.7)
$TiO_2 + C + 2Cl_2 = TiCl_4 + CO_2,$	(4.8)
$MnO + C + Cl_2 = MnCl_2 + CO,$	(4.9)
$\mathbf{K}_{2}\mathbf{O} + \mathbf{C} + \mathbf{C}\mathbf{l}_{2} = 2\mathbf{K}\mathbf{C}\mathbf{l} + \mathbf{C}\mathbf{O},$	(4.10)
$Na_2O + C + Cl_2 = 2NaCl + CO,$	(4.11)
$P_2O_5 + 5C + 5Cl_2 = 2PCl_5 + 5CO.$	(4.12)

**Таблица 4.1** – Термодинамические функции хлорирования предварительно термически обработанной боросиликатной руды Ак-Архар

№ pe-	$\Delta H_{298}^{0},$	$\Delta S_{298}^{0}$ ,	$\Delta G_{298}^0,$	$\Delta G_{923}^{0},$
акции	кДж∙моль	Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	кДж∙моль	кДж∙моль
(4.1)	133.7	431.5	5.1	-264.5
(4.2)	-64.3	72.1	-85.8	-130.9
(4.3)	-308.4	79.7	-332.1	-381.9
(4.4)	-271.3	39.1	-283,0	-307.4
(4.5)	32.4	226.8	-35.2	-177,0
(4.6)	-489.8	-146.9	-446.0	-354.3
(4.7)	-153.8	31.3	-163.2	-182.7
(4.8)	-253.6	-36.3	-242.8	-220.1
(4.9)	-206.1	25.3	-213.6	-229.4
(4.10)	-621.5	37.9	-632.8	-656.5
(4.11)	-518.5	38,0	-529.8	-553.5
(4.12)	63.3	44.1	50.1	22.5

Процесс хлорирования предварительно термически обработанной боросиликатной руды изучали в интервалах 400-800°С при длительности процесса хлорирования 60 мин в присутствии восстановителя.

На рисунке 4.3 приведены результаты исследования зависимости степени извлечения оксидов алюминия, железа, бора и кальция от температуры, времени

хлорирования и содержания угля в качестве восстановителя для процесса хлорирования предварительно термообработанного боросиликатного сырья.



Рисунок 4.3 – Зависимость извлечения оксидов от температуры (а), продолжительности процесса (б) и содержания восстановителя в шихте (в) для процесса хлорирования боросиликатного сырья (соотношение фаз 1:1.3; время хлорирования 60 мин; температура процесса 800°С. Исходя из результатов исследования, в соответствии с рисунком 4.3 можно заключить, что для хлорирования предварительно термообработанного боросиликатного сырья оптимальными условиями являются следующие: хлорирование при 700°С в течение 120 минут, содержание в шихте угля-восстановителя 130%.

Установлено, что при температуре 900-950°С оксид алюминия, содержащийся в минерале аксинита, взаимодействуя с оксидом кремния образует минерал муллит. Известно, что муллит плохо растворим в кислотах, и мало поддаётся хлорированию, поэтому, как видно из рисунка 4.3, извлечение оксида алюминия достаточно низкое.

## 4.2.2. Кинетика хлорирования предварительно обожжённой боросиликатной руды месторождения Ак-Архар

Как видно из предыдущего подраздела (4.2.1), на процесс хлорирования руды при извлечении из неё оксидов:  $Fe_2O_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ , CaO основными параметрами, влияющими на процесс, выделены температура хлорного разложения и время хлорирования. Однако для получения более детальной информации о протекании процесса необходимо более детально исследовать влияние этих параметров, с целью получения определённых сведений о механизме протекающих обменных реакциях процесса и дальнейшего изучения кинетики реакций, происходящих при хлорировании предварительно термообработанной боросиликатной руды.

Проблематика исследования кинетических процессов, характеризующих гетерогенные реакции с образованием твёрдых и жидких фаз, является одним из основных проблем химической кинетики.

Эти реакции имеют характерные особенности - это перенос вещества из зоны реакции на границу раздела фаз.

Большое внимание в литературных источниках уделяется исследованию общих вопросов кинетики гетерогенных реакций, включая вопросы, которые непосредственно касаются разложения отдельных минералов и извлечения из них оксидов [475-478].

Реакция обмена между хлором и соединениями минералов, в частности, оксидом бора, является кинетической реакцией гетерогенных процессов, раскрывает кинетические механизмы, протекающие в гетерогенных процессах. Этим процессам также характерно изменение скорости во времени, которая изменяется по достаточно сложным химическим и физическим законам, и также на эту скорость оказывают влияние различные факторы; иногда очень трудно учесть влияние этих факторов на скорость реакции. Соответственно, изучение гетерогенных реакций с точки зрения их кинетического анализа представляется сложнейшей задачей химической кинетики.

При изучении кинетики разложения соединений бора методом хлорирования получены исчерпывающие кинетические данные, однако детальное изучение кинетики этого процесса требует целого цикла работ. Обнаружены кинетические закономерности разложения оксида бора методом хлорирования, изучен механизм реакций хлорного разложения, установлена последовательность стадий процесса.

Зачастую кинетические закономерности можно вывести из преимущественных зависимостей скоростей реакций от каких-либо конкретных параметров и характеристик.

Уточнив значения тех параметров, которые влияют на ход реакции во времени, можно получить экспериментальные данные для количественных расчётов, необходимых при проведении реакций в наиболее выгодных технологических условиях. Время хлорирования, в данном случае является одним из основных определяющих параметров данного разложения.

Скорости гетерогенных реакций, протекаемых в реальном времени, определяются, во-первых, истинными кинетическими процессами на поверхностях минералов, во-вторых, конвективной или молекулярной диффузией и скоростью переноса реагентов на эту поверхность. В основном скорости процесса в целом обычно лимитируются скоростью самой медленной стадией.

Если процессы переноса веществ по отношению к скорости химического взаимодействия достаточно быстры, они оказывают влияние на скорости реакций, то скорость всего процесса целиком определяется истинными кинетическими ха-

рактеристиками реакций, протекающим на поверхности и не зависят от условий диффузионного процесса.

Соответственно, кинетической областью в данном случае будет являться та ограниченная область, в которой можно непосредственно определить истинные кинетические характеристики реакций. Кинетическая область характеризуется высокими скоростями потоков жидкостей или газов и низкими давлениями.

Диффузионная область характеризуется скоростями диффузии, которые в несколько раз ниже скорости химического взаимодействия, а скорость всего процесса определяется скоростью поступления реакционноспособных веществ на поверхность руды. В области диффузии скорость реакции очень мала, так же как и коэффициент диффузии, зависит от температуры и не зависит от особенностей химического механизма реакции, но зависит от скорости потока газа. Граница между диффузионной и кинетической областями называется переходной или смешанной областью.

В экспериментальной практике наиболее интересен вопрос, в какой из этих областей происходит процесс в конкретном случае. Обычно для определения, в какой из областей протекает процесс – в кинетической или диффузионной, находят зависимости скорости реакции от температуры или от скорости потока газа, удовлетворяющим закону Аррениуса.

В настоящее время известно значительное количество различных методик, с помощью которых исследуются гетерогенные реакции для оксидных материалов, в частности, это работы [476-478], на которые мы опирались при изучении кинетики процесса хлорирования. В большинстве работ, опубликованных многими авторами, для описания результатов опытов применены уравнения, не учитывающие преимущественно фронтального проникновения реакции с поверхности материала в более глубокие его слои.

Данные методы применены нами в несколько изменённом виде в интервале температур от 400 до 800°С для исследования кинетических процессов, протекающих при хлорном разложении предварительно термообработанной руды Ак-Архар. Использованные методы позволили нам получить характеристики меха-

низма обменной реакции между оксидами боросиликатной руды и реагирующим веществом, в частности, оксида бора и газообразного хлора, лежащие в основе хлорного разложения исходной боросиликатной руды.

Кинетика хлорного разложения боросиликатной руды месторождения Ак-Архар исследовалась после прокаливания руды в интервале температур от 950 до 980°С.

Зависимость степени разложения оксида бора ( $\alpha$ ) и  $\lg \frac{1}{1-\alpha}$  от времени ( $\tau$ ) при хлорном разложении предварительно обожжённого борного сырья изучена в интервале температур от 400 до 800°С при длительности процесса от 15 до 60 минут, результаты исследований представлены на рисунке 4.4. и в таблице 4.2.



**Рисунок 4.4** – Зависимость степени извлечения оксида бора (α) от времени (τ) хлорирования предварительно термообработанной руды Ак-Архар.

Из диаграммы 4.4 видно, что извлечение оксида бора из состава предварительно термообработанной боросиликатной руды после увеличения температуры процесса увеличивается значительно, при 800°С составляя 64.9%, тогда как при 400°С эта величина была всего 34.5%. По построенным линиям, характеризующим хлорное разложение предварительно термически обработанной боросиликатной руды с извлечением в раствор оксида бора было определено, что процесс протекает прямолинейно, а кривые процесса характеризуются линейностью.

Кинетические кривые линии построены на основании уравнения (3.23), которое приводится в главе 3.

**Таблица 4.2** – Уравнения зависимости степени извлечения  $B_2O_3$  ( $\alpha$ ) от  $\tau$  (времени), и значения  $R^2$  для хлорирования предварительно термообработанной боросиликатной руды

Температура, °С	Уравнение	$R^2$
400	$\alpha = 0,496\tau + 7,7$	0,9748
500	$\alpha = 0,518\tau + 12,3$	0,9783
700	$\alpha = 0,548\tau + 16$	0,9802
800	$\alpha = 0,524\tau + 23,2$	0,9735

В таблице 4.3 и на рисунке 4.5 и представлены результаты расчёта кинетических параметров и влияние времени разложения на значения lg 1/(1-α) от времени для хлорирования предварительно термически обработанной боросиликатной руды. Экспериментальные линии, полученные по экспериментальным точкам, полученным в различных температурах, имеют отрицательный наклон и удовлетворительно укладываются на прямой линии.

Затем для протекания процесса нами был определён предэкспоненциальный множитель ( $K_o$ ), определение осуществили графическим методом, используя уравнение Аррениуса, согласно системе уравнений (3.28) и (3.29). Были рассчитаны значения  $k_t$  и  $k_o$ , также другие кинетические параметры для хлорирования предварительно термообработанной боросиликатной руды (таблицы 4.4 и 4.5).

**Таблица 4.3** – Уравнения зависимости lg  $1/(1-\alpha)$  от  $\tau$  (времени), вычисленные по уравнению (3.26), и величина  $R^2$  для хлорирования обожжённой боросиликатной руды

Температура, °С	Уравнение	$\mathbf{R}^2$
400	$\lg 1/1 - \alpha = -0,0326\tau - 0,0408$	0,9967
500	lg 1/1- $\alpha$ = -0,0397 $\tau$ - 0,0522	0,9972
700	lg 1/1- $\alpha$ = -0,0465 $\tau$ - 0,0624	0,9977
800	lg $1/1-\alpha = -0.0548\tau - 0.0706$	0,9978



**Рисунок 4.5** – Зависимость  $\lg \frac{1}{1-\alpha}$  от времени ( $\tau$ ) при хлорировании предварительно термически обработанной боросиликатной руды.

**Таблица 4.4** – Значения константы скорости реакции k<sub>t</sub> и k<sub>o</sub> при различных температурах хлорирования предварительно термически обработанной боросиликатной руды

Температура, К	573	773	973	1073
$k_t \cdot 10^{-2}$ , мин <sup>-1</sup>	0,6141583	1,0100229	1,4558712	1,7609374
k <sub>o</sub> ·10 <sup>-3</sup> , мин <sup>-1</sup>	0,251599	0,945868	2,218364	3,197738

**Таблица 4.5** – Кинетические параметры хлорирования предварительно термообработанной боросиликатной руды

№ опыта	<b>т</b> , мин	Степень извлечения, α, %	Т, К	T, °C	lgK	К - константа скорости хлорного разложения предвари- тельно термообрабо- танной боросиликат- ной руды, мин <sup>-1</sup>
1	15	10,62			-2,121499	0,007559636
2	30	19,36	573	300	-2,140012	0,007244146
3	45	25,45		200	-2,180992	0,006591853
4	60	30,57			-2,211719	0,006141583
5	15	15,29	773	773 500	-1,951834	0,011172918
6	30	26,78			-1,979066	0,01049382
7	45	38,53			-1,961705	0,010921798
8	60	45,12			-1,995668	0,010100229
9	15	20,46			-1,812110	0,015413087
10	30	38,95	973	700	-1,779538	0,016613514
11	45	48,52	515	100	-1,826743	0,014902401
12	60	57,89			-1,836877	0,014558712
13	15	27,01			-1,619328	0,024025427
14	30	44,87	1073	800	-1,671794	0,021291487
15	45	58,12		000	-1,745168	0,017981765
16	60	69,87			-1,754256	0,017609374

Изучено влияние абсолютной температуры (1/T) на изменение логарифма константы скорости (lgk<sub>cp</sub>) реакции, график этой зависимости является прямой линией, затем графически по тангенсу угла наклона этой линии определялась величина энергии активации ( $E_a$ ) процесса хлорного разложения.

Исходя из расчётных данных составлена таблица 4.6 и построен график в координатах lgk<sub>cp</sub> –1/Т (рисунок 4.6).

Таблица 4.6 – Зависимость логарифма константы скорости хлорного разложения обожжённой боросиликатной руды от обратного значения абсолютной температуры

Степень из-	Температура,	k <sub>t</sub> , мин <sup>-1</sup>	lgk <sub>cp</sub>	1000/T
влечения,	K			
α, %				
30,57	673	0,158452835	-2,338	1,745
45,12	773	0,260585897	-2,078	1,294
57,89	973	0,375614759	-1,989	1,028
69,87	1073	0,45432185	-1,870	0,902



**Рисунок 4.6** – Влияние температуры на процесс хлорирования предварительно термически обработанной руды (фазовое соотношение 1:1, время хлорирования 60 мин, температура 400-800°С). Из рисунка 4.6 видно, рассчитанные экспериментальные точки в интервале 400-800°С (673-1073 К), описывающиеся корреляционным уравнением:

lgk = -0.5285(1000/T) – 1.4125 с коэффициентом корреляции  $R^2 = 0.9845$ представляют собой прямую линию, где точки удовлетворительно укладываются на прямую линию, отвечающую уравнению Аррениуса, по наклону которой рассчитана величина кажущейся энергии активации хлорирования предварительно термически обработанной боросиликатной руды, которая оказалась равной 15.2 кДж/моль. Следовательно, в указанном температурном интервале при данных условиях опыта реакция хлорирования обожжённого борного сырья лежит в диффузионной области. Диффузионные процессы не осложняют хлорирование, в котором само протекание химической реакции является лимитирующей стадией, то есть зависят от скорости замены кислорода хлором при помощи восстановителя.

## 4.2.3. Хлорирование концентрата боросиликатной руды месторождения Ак-Архар и его кинетика

В этом подразделе исследовано нами хлорирование концентрата боросиликатной руды месторождения Ак-Архар Таджикистана, с содержанием оксида бора, согласно [479-483] свыше 17%.

Для исходной боросиликатной руды и её концентрата в третьей главе приведены результаты элементного, химического и РФА анализов, это рисунки 3.2 и 3.3 и таблицы 3.2-3.5.

Результаты исследования хлорного разложения концентрата боросиликатной руды приведены на рисунке 4.7.

<u>Влияние температуры</u> на степень хлорирования оксидов, входящих в состав концентрата боросиликатной руды, исследовали в переделах 500-800°С при длительности процесса 1 ч (рисунок 4.7а). Основными параметрами процесса являлись - крупность гранул концентрата руды и угля <0.1 мм, содержание восстановителя в шихте 30%.

Из кривых линий рисунка 4.7а можно заключить, что в температурном диапазоне 500-650°С извлечение оксидов низкое, оно увеличивается до макси-

мальных значений только при достижении температуры процесса 700°С при времени хлорирования 60 минут и равно:  $B_2O_3 - 37.2\%$ ,  $Al_2O_3 - 14.2\%$ ,  $Fe_2O_3 - 74.9\%$ , CaO - 16.2%.



Рисунок 4.7 – Зависимость степени извлечения оксидов от температуры (а), продолжительности процесса (б) и концентрации восстановителя (в) при хлорировании концентрата руды (соотношение фаз 1:1; время хлорирования 60 минут; температура хлорирования 800°С; дозировка угля – 30%).

<u>Продолжительность процесса</u>. Результаты влияния продолжительности процесса на хлорирование оксидов, входящих в состав концентрата боросиликат-

ной руды, приведены на рисунке 4.76. Интервал времени изменялся от 15 до 120 минут, а постоянными были следующие параметры хлорирования: размер гранул концентрата и угля <0.1 мм, содержание угля в шихте 30%, температура 800°С. Как показали результаты опытов, через 30 мин после начала хлорирования степень извлечения оксидов составляет (в %):  $Fe_2O_3 - 42.1$ ,  $B_2O_3 - 17.4$ , CaO - 12.0 и  $Al_2O_3 - 7.8$ . Максимальное извлечение оксидов наблюдается при продолжительности хлорирования 60 мин и равно:  $Fe_2O_3 - 70.5\%$ ,  $B_2O_3 - 36.8\%$ , CaO - 18.5%,  $Al_2O_3 - 15.9\%$ .

Влияние дозировки угля в шихте на хлорирование концентрата боросиликатной руды изучали при 800°С в течение 1 ч. Содержание восстановителя - угля изменялось от 10 до 50% от веса шихты. При увеличении дозы угля от 10 до 30% степень хлорирования оксидов значительно увеличивалась, и составляла:  $Fe_2O_3$  -72.4%,  $B_2O_3$  - 38.5%, CaO - 18.22% и  $Al_2O_3$  - 16.78% (рисунок 4.7в). Определено, что содержание угля в шихте оказывает существенное влияние на степень извлечения оксидов. При увеличении количества угля в шихте более 30% степень хлорирования оксидов возрастает, но очень низкими темпами. Проведено сравнение восстановителя-угля между активированным углём и углём Зиддинского месторождения, оба проявили одинаковую восстановительную способность, поэтому в дальнейших исследованиях использовали вместо дорогостоящего активированного угля уголь месторождения Зидды.

Результаты исследований показали, что максимальное извлечение оксида бора В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 38.5% достигнуто при 800°С в течение 1 ч, естественно это неудовлетворительный результат.

Для достижения максимального извлечения оксидов исследовано влияние предварительного обжига на концентрат боросиликатной руды с последующим хлорированием в присутствии восстановителя-угля. Результаты данного исследования обобщены на рисунке 4.8.



Рисунок 4.8 – Зависимость степени извлечения оксидов от температуры (а), продолжительности процесса (б) и содержания восстановителя (в) при хлорировании предварительно термически обработанного концентрата руды (соотношение фаз 1:1; время хлорирования 60 мин; температура 800°С; дозировка угля 30%).

Влияние температуры на степень извлечения оксидов, входящих в состав концентрата предварительно термически обработанной руды при хлорировании, изучили в интервале температур 500-800°С в течении 60 минут (рисунок 4.8а). В опытах содержание восстановителя в шихте составляло 30% от массы пробы, крупность гранул концентрата боросиликатной руды и угля <0.1 мм. Показано, что извлечение оксидов при продолжительности хлорирования предварительно термообработанного концентрата руды после 60-минутного хлорирования составило (в %):  $Fe_2O_3 - 93.5$ ,  $B_2O_3 - 82.5$ , CaO - 88.6 и  $Al_2O_3 - 52.9$ .

В<u>лияния продолжительности процесса</u> на извлечение оксидов, входящих в состав предварительно термически обработанного концентрата руды, приведены на рисунке 4.86. Интервал времени менялся от 15 до 120 мин. Постоянными параметрами были: температура 800°С, содержание восстановителя в шихте 30% и размер частиц <0.1 мм. Результаты исследований показали, что через 30 мин после начала хлорирования концентрата боросиликатной руды извлечение оксидов было следующим:  $Fe_2O_3 - 71.2\%$ ,  $B_2O_3 - 38.3\%$ , CaO - 60.7%,  $Al_2O_3 - 38.3\%$ , достигая максимальных извлечений при 60-минутном хлорировании:  $Fe_2O_3 - 93.5\%$ ,  $B_2O_3 - 81.8\%$ , CaO - 88.5%,  $Al_2O_3 - 52.8\%$ .

Влияние дозировки угля на хлорирование предварительно термически обработанного концентрата руды изучали при температуре 800°С во временном интервале 1 час. Содержание угля дозировалось от 10 до 50% от массы концентрата боросиликатной руды. При росте количества угля от 10 до 20% в шихте степень хлорирования оксидов увеличивается значительно, повышаясь до:  $Fe_2O_3 - 71.2\%$ ,  $B_2O_3 - 38.3\%$ , CaO - 60.8%,  $Al_2O_3 - 38.4\%$  (рисунок 4.8в). При увеличении в шихте содержания до 30% в течение 60-минутного хлорирования достигается максимальное извлечение оксидов, которое равно:  $Fe_2O_3 - 95.9\%$ ,  $B_2O_3 - 83.2\%$ , CaO - 88.7%,  $Al_2O_3 - 53.4\%$ . Установлено, что содержание угля в шихте оказывает значительное влияние на степень хлорирования оксидов. При увеличении содержания угля в шихте от 30% и выше степень хлорирования оксидов меняется незначительно.

Результаты исследований показали, что при хлорировании обожжённого концентрата боросиликатной руды извлечение оксидов резко возрастает. При сравнении результатов двух диаграмм 4.7 и 4.8, при температуре хлорирования  $800^{\circ}$ С, продолжительности процесса 60 мин и дозировании угля 30% от массы шихты обнаружена значительная разница в степени извлечения оксида бора B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где она увеличивается от 36.8 до 82.7%. Для определения причины настолько высокой разницы в степени извлечения оксида бора исследовали кинетику процесса хлорирования предварительно термически обработанного концентрата боросили-катной руды.

Кинетика хлорирования предварительно термически обработанного концентрата руды изучена при оптимальных условиях [480].

Извлечение оксида бора из состава предварительно термически обработанного концентрата руды при его хлорировании исследовалось в интервале от 300 до 700°С, варьируя время хлорирования от 15 до 60 минут, результаты которого приведены на рисунке 4.9. Исследования показали, что при температуре 600°С в течение 15 минут извлекается 32.4%  $B_2O_3$ , достигая 77.7% при 60-минутной обработке. При температуре 700°С за такое же время достигнуто максимальное извлечение  $B_2O_3$ , которое оказалось равным 85.0%.

Нужно констатировать, что, как видно из рисунка 4.9, извлечение оксида бора из предварительно термообработанного концентрата руды увеличивается от 37.3 до 85.0%. Обрабатывая эти данные с использованием кинетического уравнения, получена зависимость lg1/(1-α) от времени (τ).

Результаты опытов показали, что характер кинетических кривых при хлорировании указанного концентрата с разложением оксида бора имеют прямолинейный характер (рисунок 4.10 и таблица 4.7).



**Рисунок 4.10** – Зависимость степени извлечения (α) оксида бора от времени (τ) при хлорировании предварительно термообработанного концентрата руды.

**Таблица 4.7** – Уравнения зависимости степени извлечения  $B_2O_3$  ( $\alpha$ ) от времени ( $\tau$ ) и значение  $R^2$  для хлорирования предварительно термообработанного концентрата руды

Температура, °С	Уравнение	$\mathbb{R}^2$
300	$\alpha = 0,2657\tau + 0,994$	0, 9774
400	$\alpha = 0,6361\tau - 0,526$	0, 9956
500	$\alpha = 1,0553\tau - 2,888$	0, 9902
600	$\alpha = 1,1676\tau - 1,566$	0, 9977
700	$\alpha = 1,3256\tau - 1,4$	0,9984

Для расчёта константы скорости реакции извлечения оксида бора из предварительно термически обработанного концентрата руды было применено кинетическое уравнение I-го порядка (3.23), которое подробно описано в главе 3, подразделе 3.2.2.

На рисунке 4.11 и в таблице 4.8 представлены результаты расчёта кинетических параметров и влияние времени разложения на значения lg 1/(1-α) от времени для хлорирования предварительно термически обработанного концентрата руды. Экспериментальные линии, полученные по экспериментальным точкам, полученным в различных температурах, имеют отрицательный наклон и удовлетворительно укладываются на прямой линии.

**Таблица 4.8** – Уравнения зависимости извлечения оксида бора (α), вычисленные по уравнению (3.26) от времени (τ) и значения R<sup>2</sup>, характеризующие процесс хлорирования предварительно термообработанного концентрата

Температура, °С	Уравнение	$\mathbb{R}^2$
300	lg $1/1-\alpha = -0,0126\tau - 0,0379$	0,9830
400	lg $1/1-\alpha = -0.0347\tau + 0.0875$	0,9829
500	lg $1/1-\alpha = -0,0566\tau + 0,1781$	0,9744
600	lg $1/1-\alpha = -0,0858\tau + 0,3179$	0,9829
700	$lg \ 1/1 - \alpha = -0, 1156\tau + 0,4599$	0,9784



**Рисунок 4.11** – Зависимость lg  $\frac{1}{1-\alpha}$  от времени ( $\tau$ ) при хлорировании предварительно термообработанного концентрата руды.

Используя экспериментальные данные с применением уравнения Аррениуса были рассчитаны  $k_t$  и  $k_o$ , также другие кинетические параметры для хлорирования предварительно термообработанного концентрата боросиликатной руды (таблицы 4.9 и 4.10).

**Таблица 4.9** – Значения константы скорости реакции k<sub>t</sub> и k<sub>o</sub> при различных температурах хлорирования предварительно термически обработанного концентрата

Температура, К	573	673	773	873	973
k <sub>t</sub> ·10 <sup>-3</sup> , мин <sup>-1</sup>	0,37678	0,785945	1,320936	1,86286	1,88805
k <sub>o</sub> ·10 <sup>-5</sup> , мин <sup>-1</sup>	1,112729	3,917335	9,704316	18,456620	23,723229

**Таблица 4.10** – Кинетические параметры хлорного разложения предварительно термически обработанного концентрата

№ опыта	<b>τ</b> , мин	Степень извле- чения, а, %	Т, К	T, ℃	lgk <sub>cp</sub>	К - const скорости хлор- ного разложения пред- варительно термообра- ботанного концентрата, мин <sup>-1</sup>
1	2	3	4	5	6	7
1	15	0,0581			-2,394695	0,00403
2	30	0,0925	573	300	-2,485718	0,003268
3	45	0,1387	575	300	-2,474826	0,003351
4	60	0,159			-2,535361	0,002915
5	15	0,0865	672	400	-2,215240	0,006092
6	30	0,1882			-2,153725	0,007019
7	45	0,2657	075		-2,159141	0,006932
8	60	0,3875			-2,083441	0,008252
9	15	0,1078		500	-2,114638	0,00768
10	30	0,2576	773		-1,998785	0,010028
11	45	0,4556		500	-1,864930	0,013648
12	60	0,6176			-1,790995	0,016181

Продолжение таблицы 4.10

1	2	3	4	5	6	7
13	15	0,1292		600 700	-2,030817	0,009315
14	30	0,2695	873		-1,975843	0,010572
15	45	0,6582	075		-1,618091	0,024094
16	60	0,7462			-1,636726	0,023082
17	15	0,1452	973		-1,976172	0,010564
18	30	0,2875			-1,942638	0,011412
19	45	0,5878			-1,701343	0,019891
20	60	0,7879			-1,583309	0,026103

Результаты зависимости логарифма константы скорости реакции хлорирования предварительно термически обработанного концентрата от обратного значения абсолютной температуры отражены в таблице 4.11 и на рисунке 4.12.

Таблица 4.11 – Зависимость логарифма константы скорости азотнокислотного разложения обожжённой боросиликатной руды от обратного значения абсолютной температуры

Степень извлече- ния, α%	Температура, К	k <sub>t</sub> , мин <sup>-1</sup>	lgk <sub>cp</sub>	1000/T
15,9	573	0,013564	-2,46916	0,001745
38,75	673	0,028294	-2,15036	0,001486
61,76	773	0,047537	-1,92502	0,001294
69,62	873	0,067063	-1,77558	0,001145
78,79	973	0,067971	-1,76974	0,001028

Рассчитанные экспериментальные точки в интервале 300-700°С (573-973 К) составляют прямую, отрицательно наклонённую линию и описываются корреляционным уравнением:

lgk = -941.59(1000/T) - 0.7699 со степенью корреляции R<sup>2</sup> = 0.9574, по наклону которой вычислена величина кажущейся энергии активации хлорирования предварительно термически обработанного концентрата, которая равна 16.8
кДж/моль, соответственно, реакции хлорирования протекают внутри диффузионной области.



**Рисунок 4.12** – Влияние температуры на процесс хлорирования предварительно термообработанного концентрата руды (соотношение фаз 1:1, время хлорирования 60 мин, температура 300-700°С).

# 4.2.4. Получение борной кислоты переработкой боросиликатной руды месторождения Ак-Архар и её концентрата хлорированием

Переработка боросиликатных руд в направлении получения чистого бора и различных борных продуктов требует от исследователей разработки принципиально новейших технологических приёмов, поскольку кислотные и щелочные методы переработки боросиликатных руд с высокими содержаниями в них кремнезёма не являются эффективными и результативными.

Переработка боросиликатных руд комплексными методами позволит значительно расширить ассортимент получаемых борных соединений и материалов, исключить существующий в Таджикистане такой дорогостоящей продукции, как буры, борной кислоты, коагулянтов, борных удобрений и др. Разработка эффективных методов хлорирования боросиликатных руд позволит в значительной мере расширить сырьевую базу для синтеза различных борных соединений и материалов.

Хлорирование боросиликатной руды предусматривает в качестве основного продукта получение хлорида бора *BCl*<sub>3</sub> с дальнейшим получением из него борной кислоты.

На основе проведённых исследований разработана комплексная технологическая схема для хлорной переработки боросиликатных руд Ак-Архар и их концентратов (рисунок 4.13).





Для реализации результатов исследований в промышленное внедрение следует обратить внимание на нижеследующие переделы.

Предлагается предварительный обжиг до начала разложения газообразным хлором. После термической обработки боросиликатная руда и её концентрат из-

мельчаются до определённого размера частиц, готовится шихта, гранулируется и хлорируется в атмосфере газообразного хлора.

Для данного метода определены следующие основные последовательные стадии.

1. <u>Предварительная термообработка.</u> Термообработку боросиликатной руды осуществили при 950-980°C в течение 30 мин, её проводили в муфельном печи с электронной приставкой, регулирующей температуру 5°C/мин, термообработку проводили перед разложением хлор-газом. Термообработанную руду измельчали до размера гранул 0.1-0.3 мм, затем готовили шихту, которую далее гранулиро-вали.

2. <u>Хлорирование.</u> Боросиликатная руда хлорировалась хлор-газом при условиях: температура 650°С, время хлорирования 60 минут, использование угля в качестве восстановителя, расход хлора 10-12 мл/мин, дозирование угля 30% от стехиометрического расчёта.

3. <u>Улавливания хлорида бора.</u> Газообразный хлорид бора улавливали при помощи дистиллированной воды и выделяли из процесса.

4. <u>Промывка</u>. Выделившийся твёрдый осадок промывали водой, отфильтровывали и аликвотную часть раствора объединяли с дистиллированной водой ловушки. Осаждали из раствора полученную борную кислоту с перекристаллизацией и отделяли осадок борной кислоты фильтрованием. Из бумажного фильтра борную кислоту переносили на стеклянные фильтры, на которых многократно промывали холодной водой с использованием водоструйного насоса.

5. <u>Сушка.</u> Перед высушиванием борной кислоты, её отделяли от раствора, из которого параллельно осаждали хлориды алюминия, кальция и железа. После промывки борную кислоту сушили в сушильном шкафу при 50-70°C до постоянного веса и проводили рентгенофазовый анализ. Выход борной кислоты составил 80-82%. Результаты рентгенофазового и химического анализов приведены в таблице 4.12 и на рисунке 4.14.

**Таблица 4.12** – Химический состав борной кислоты, полученной хлорированием боросиликатной руды Ак-Архар и её концентрата

		Химический состав, %									
Название						3	2			3	3
продукта	a <sub>2</sub> C	1gO	120	$iO_2$	$^{2}O_{5}O_{5}$	BO	BO	(aO	$10_2$	n <sub>2</sub> O	0 <sup>2</sup> 0
	Z	Z	A	S	Р	H	H		L	Μ	F(
Борная	0.01	0.03				08 05		0.04		0.02	
кислота	0.01	0.05	_	_	_	70.95	_	0.04	_	0.02	-



**Рисунок 4.14** – Рентгенограмма борной кислоты, полученной из боросиликатной руды и её концентрата хлорированием.

Преимуществом данного способа является получение хлоридов железа, алюминия и борной кислоты, трихлорида бора по отдельности хлорированием боросиликатной руды Ак-Архар и её концентрата

# 4.3. Хлорное разложение каолинов, сиаллитов и аргиллитов Зидды и Чашма-Санг

### 4.3.1. Хлорирование каолиновых глин месторождения Зидды

Результаты физико-химических исследований показали, что исходные сиаллиты и каолиновая глина отличаются друг от друга, как по химическому, так и по минералогическому составам. Соответственно, в обеих породах основу составляет минерал каолинит. Поэтому различие составов исходных руд озадачивает изучить вскрываемость каолиновых глин месторождения Зидды и их использование для получения композиционных материалов [484].

Разработка эффективных хлорных способов переработки алюмосиликатных руд значительно расширит сырьевую базу для производства оксида алюминия и солей алюминия.

В работах [485-489] изучено разложение каолиновой глины Зидды при варьировании технологических параметров – температуры, времени разложения, дозирования восстановителя (угля), размера частиц и влияние этих параметров на извлечение компонентов. Химический состав каолиновой глины Зидды приведён в таблице 4.13.

Алюмоси-			Содержание оксидов, %									
ликатная	$\mathbf{O}_3$	$\mathbf{O}_3$		5	2		0		0	5		П.
руда	Al <sub>2</sub> (	$\operatorname{Fe}_2$	FeC	SiO	TiO	CaC	Mg	$K_2C$	$Na_2$	$P_2O$	$H_2C$	П.П.
Каолино-												
вая глина	20.1	6.0	1.72	56.9	0.95	0.6	1.2	1.7	1.14	0.1	1.0	8.76
Зидды												

Таблица 4.13 – Химический состав каолиновой глины Зидды

Результаты физико-химических исследований показали, что бороздовые и технологические пробы каолиновых глин Зидды не сильно отличаются между собой, как по химическому, так и по минералогическому составам, что позволило исследовать их одновременно в усреднённом виде при разложении хлорированием [486, 488, 489]. Проведён рентгенофазовый анализ и определены элементный и химический составы соответствующих проб каолиновых глин Зидды, результаты которых приведены на рисунке 4.15 и таблице 4.14. **Таблица 4.14** – Результаты элементного и химического анализов каолиновых глин Зидды

Силикат	ный анализ	Анализ н	а оксиды	Элементный анализ		
Содержан	ие оксидов,	Содержани	ие оксидов,	Содерж	ание элемен-	
E	<b>3</b> %	В	%	тов, в %		
П.п.п.	14,68	П.п.п. (LOI)	14,877	0	0,000 PPM	
Na <sub>2</sub> O	0,08	Na <sub>2</sub> O	0,067	Na	243 PPM	
MgO	0,51	MgO	0,393 %	Mg	0,188 %	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,59	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,4 %	Al	9,01 %	
SiO <sub>2</sub>	56,72	SiO <sub>2</sub>	54,0 %	Si	19,7 %	
$P_2O_5$	0,02	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,031	Р	237 PPM	
SO <sub>3</sub>	0,274	SO <sub>3</sub>	0,226	S	930 PPM	
K <sub>2</sub> O	2,43	K <sub>2</sub> O	2,65	K	2,51	
CaO	0,28	CaO	0,284	Ca	0,281	
TiO <sub>2</sub>	0,68	TiO <sub>2</sub>	0,767	Ti	0,596	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,85	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,06	Fe	0,941	
$Mn_2O_3$	0,17	$Mn_2O_3$	0,12	Mn	0,1	
		Rb <sub>2</sub> O	789 PPM	Rb	0,122	
		$ZrO_2$	760 PPM	Zr	0,126	
		Cl	301 PPM	Cl	466 PPM	
		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	238 PPM	Cr	197 PPM	
		SrO	129 PPM	Sr	121 PPM	
		ZnO	114 PPM	Zn	262 PPM	
		CuO	98,1 PPM	Cu	93,4 PPM	
		NiO	82,4 PPM	Ni	66,9 PPM	
		As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41,4 PPM	As	119 PPM	
		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	38,6 PPM	V	34,5 PPM	
		WO <sub>3</sub>	32,9 PPM	W	30,2 PPM	
		Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	27,45 PPM	Nb	27,1 PPM	
		TeO <sub>2</sub>	0,000 PPM	Те	0,000 PPM	
		Cs <sub>2</sub> O	0,000 PPM	Cs	0,000 PPM	
		La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000 PPM	La	0,000 PPM	
		$\overline{Y_2O_3}$	0,000 PPM	Y	0,000 PPM	
		СоО	0,000 PPM	Со	0,000 PPM	



Рисунок 4.15 – Рентгенограмма каолиновых глин Зидды.

Как показали результаты проведённых исследований влияния температуры на извлечение оксидов, при 800°С степень извлечения  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  из состава каолиновых глин составляет:  $Al_2O_3$  - 30-92% и  $Fe_2O_3$  – 95-97%. Результаты исследований отражены на диаграмме 4.16.

При изменении соотношения восстановителя-угля и руды до 1:1, степень извлечения оксидов заметно возрастает:  $Al_2O_3$  – от 30.9% до 93.8% и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – от 35.3% до 96.2%.

Как видно из диаграммы 4.16, извлечение  $Al_2O_3$  увеличивается постепенно с повышением температуры хлорирования. В интервале температур от 200 до 500°С степени извлечения оксидов незначительные, а выше 500°С наблюдается резкое увеличение извлечения оксидов алюминия и железа. Практически полное извлечение  $Al_2O_3$  и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходит за 100-120 мин при температуре 750-800°С.

Низкую степень извлечения оксида алюминия из руды при хлорировании в интервале температур от 200 до 500°С можно объяснить тем, что минерал каолинит, входящий в состав каолиновых глин Зиддинского месторождения, при температурах 550-600°С превращается в метакаолинит, который хорошо и быстро

подвергается хлорированию. Выявлено, что изменение подачи хлора и дозировки восстановителя в шихте мало влияет на извлечение оксида железа, а для оксида алюминия наоборот, например, без восстановителя извлечение  $Al_2O_3$  очень незначительное.



Рисунок 4.16 – Изменение извлечения оксидов алюминия и железа в зависимости от температуры хлорирования каолиновых глин Зидды (соотношение фаз 1:1; время хлорирования 120 минут; температура хлорирования 700°С; расход хлора 20 мл/мин).

Таким образом, после проведения экспериментов по хлорированию каолиновых глин Зидды можно сделать заключение, что хлорирование оксида железа можно вести без восстановителя, а оксид алюминия - с восстановителем в гранулированном виде.

Таким образом, проведённые исследования показывают, что в конкретном случае необходим специфический подход к той или иной руде с сочетанием различных факторов процесса хлорирования [491]. Месторождение Зидды представлено тремя типами глин: каолиновые, аргиллитовые и сиаллитовые. В отличие от каолиновых и аргиллитовых глин, сиаллиты представляют бокситоподобные породы из верхнетриасовой коры выветривания, имеют каолинитовый состав и характеризуются отношением оксида алюминия к оксиду кремния (кремниевый модуль) меньше 0.87. Это свидетельствует о том, что сиаллиты в своём составе имеют более 30% оксида алюминия.

#### 4.3.2. Хлорирование сиаллитов месторождения Зидды

Главной задачей исследования хлорного разложения сиаллитов является:

достижение высокой степени вскрытия сиаллитовых руд, превышающей
 95%;

достижение более простого разделения оксидов руды по различию давле ния паров их хлоридов. Это обстоятельство особенно ценно при переработке
 сложного по минералогическому составу сырья, к которому относятся сиаллиты
 Зиддинского месторождения;

- выделение продуктов хлорирования в форме соединений, удобных для дальнейшей их переработки с получением металлов, оксидов и др.;

- исследование возможности селективного извлечения компонентов без затрагивания других минералов в породе.

В работах [490-493] нами изучено влияние температуры, продолжительности процесса, размера частиц и дозировки угля на степень хлорирования оксидов, входящих в состав сиаллита, в интервале температур 400-1000°С при длительности процесса 2 часа (рисунок 4.17), содержание восстановителя – активированного угля в шихте 50%, крупность частиц сиаллита и угля одинаковая, не более 0,1 мм. В интервале температур 400-500°С степень хлорирования оксида алюминия возрастает от 15.1 до 24.5%, а степень хлорирования оксида железа возрастает, достигая наибольшего значения (98.8%) при 1100°С.

Рентгенограмма и химический состав сиаллитов приведены на рисунке 4.17 и в таблице 4.15.



Рисунок 4.17 – Рентгенограмма исходного сиаллита.

Алюмоси-			Содержание компонентов, %									
ликатная	03	03	(	2	$\mathbf{)}_2$	C	0	(	0	$O_5$	(	.П.
руда	$Al_2$	$\mathrm{Fe}_2$	FeC	SiC	TiC	Ca(	Mg	$K_2($	$Na_2$	$P_2$	$H_2$ (	П.п
Сиаллиты Зидды	30.05	13.9	0.29	39.8	1.17	0.56	0.2	0.4	0.1	-	1.0	12.9

Таблица 4.15-Химический состав сиаллитов Зидды

Установлено, что хлорируемость оксида алюминия в исследованных интервалах температур по сравнению с другими оксидами остаётся более низкой и достигает 68.4% при 1100°C, результаты исследования приведены на рисунке 4.18.

Из рисунка 4.18 можно заключить, что температура значительно влияет на степень хлорирования оксидов железа, особенно в температурном интервале 400-600°С. Выявлено также интенсивное влияние крупности частиц сиаллита и угля на степень хлорирования оксидов.



**Рисунок 4.18** – Влияние температуры (а), времени хлорирования (б), дозировки восстановителя-угля (в) и крупности частиц (г) на извлечение оксидов из сиаллитов Зидды (соотношение фаз 1:1; время хлорирования 120 мин).

Установлено, что при дальнейшем увеличении параметров процесса степень хлорирования оксидов железа и алюминия практически не меняется. Максималь-

ное извлечение Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из сиаллитов Зидды составляет 98.8 и 69.4%, соответственно. При этих условиях получается ценная смесь хлоридов алюминия и железа, которые проявили хорошую коагулирующую способность при очистке сточных и питьевых вод. Результаты коагулирующей способности полученных хлоридов приведены ниже в описании.

На основании проведенных исследований можно заключить, что в процессе хлорирования сиаллита Зидды обнаружена температурная зависимость извлечения оксида железа в интервале 400-600°С со степенью извлечения около 90%, где степень извлечения оксида алюминия составляет около 20%. Выявлено, что повидимому, оксид железа хлорируется без восстановителя. Принимая во внимания влияние температуры на эффективность хлорирования оксида железа можно проводить избирательное хлорирование оксидов железа и алюминия из сиаллита Зидды.

#### 4.3.3. Избирательное хлорирование сиаллита Зидды

Ранее нами установлено, что из состава сиаллитов селективно извлекаются оксиды железа и алюминия [494-496]. Рентгенофазовым и дифференциальнотермическим методами анализа изучены физико-химические свойства исходных сиаллитов и продуктов их разложения хлором.

Сущность избирательного хлорирования заключается в следующем: на первой стадии сиаллит хлорируется без участия восстановителя (рисунок 4.19), а во второй стадии не прореагированный остаток смешивается в определённом соотношении с восстановителем-углём, гранулируется и далее подвергается хлорированию газообразным хлором (рисунок 4.18).

Изучение влияния температуры, длительности хлорирования и размера частиц сиаллита на процесс обезжелезования проводили с навеской массой 5 г, при размере частиц шихты 0.1 мм. Варьирование параметрами процесса позволило определить условия максимального хлорирования оксидов, при которых вначале возгоняются практически только железосодержащие материалы [496].





Результаты исследований показали, что на первой стадии (без восстановителя) хлорируются только железосодержащие минералы, а алюмосодержащие – каолинит хлорируется незначительно, поэтому первую стадию можно назвать обезжелезиванием сырья. Кроме того выявлено, что основная часть железосодержащих минералов не связана с другими минералами, входящими в состав сиаллитов, они находятся в виде механической примеси в руде. Следует, отметить, что 98.7% железа, находящегося в составе сиаллита, хлорируется избирательно, при этом получается хлорид железа, который выделен в чистом виде, изучен его химический состав и проведён рентгенофазовый анализ.

После первой стадии хлорирования получается обезжелезненный сиаллит. Далее с целью хлорирования оксида алюминия из состава шихты, проводилась вторая стадия хлорирования в присутствии восстановителя – угля. Обезжелезненная руда смешивалась с углём в соотношении (1:1). Исследовали степень хлорируемости оксида алюминия в зависимости от температуры и продолжительности процесса. Температуру хлорирования сиаллитов изменяли в интервале от 400 до 800°С при продолжительности процесса 120 мин (рисунок 4.20).



Рисунок 4.20 – Извлечение оксида алюминия (2 стадия) от: температуры (а), продолжительности процесса (б) из обезжелезненной алюмосиликатной руды – сиаллита (фазовое соотношение 1:1; время равновесия 120 мин).

Как видно из рисунка 4.20а, с увеличением температуры увеличивается извлечение оксида алюминия из состава шихты и при 800°С достигает 97.8%. С увеличением продолжительности процесса от 20 до 120 мин при 800°С степень хлорирования оксида алюминия увеличивается от 11.79 до 97.6% (рисунок 4.20б).

Если первым основанием достижения высокой степени извлечения оксида алюминия является превращение минерала каолинита в легковскрываемую форму – метакаолинит, то второй причиной является влияние восстановителя на оксид алюминия, входящего в состав обезжелезненной сиаллитовой руды. В термограмме чётко видны температурные изменения сиаллита (рисунок 3.10, глава 3).

В связи с чем во второй стадии хлорирования сырья достигается высокое извлечение оксида алюминия, кроме того, оксид железа, имеющийся в составе сиаллита (более 14%), оказывает ингибирующее действие на извлечение оксида алюминия [496].

#### 4.3.4. Кинетика хлорирования сиаллитов Зидды

Как показали вышеприведённые результаты исследований, основное влияние на протекание реакций при хлорировании сиаллитов оказывают температура и время хлорирования. Для того чтобы иметь более полное представление о механизме реакции двойного обмена нами было начато изучение кинетики избирательного хлорирования сиаллитов месторождения Зидды [497].

В данном подразделе сделана попытка выяснить некоторые кинетические закономерности протекания реакций избирательного характера при хлорировании сиаллитов, но при этом она ни в коей мере не претендует на полноту освещения кинетики хлорирования оксидного материала (или сырья), что само по себе может быть предметом самостоятельных исследованный.

Реакции взаимодействия сиаллита с хлором в присутствии восстановителя (во второй стадии) и без него (в первой стадии) являются гетерогенными реакциями, в которых участвует только одна твёрдая фаза. Эти реакции характеризуются переносом вещества из зон реакции на поверхности разделения фаз. Про особенности гетерогенной химической реакции подробно изложено в главе 3 (подраздел 3.2.2) и главе 4 (подраздел 4.2.2).

С другой стороны, не маловажная роль в процессах хлорирования принадлежит газовой фазе. По встречающимся в литературе данным [85, 87, 89, 94, 497], процесс хлорирования сложный, многостадийный, состоящий, как минимум, из следующих макрокинетических стадий:

 перенос хлора или хлоридного реагента из объёма газовой фазы к поверхности раздела фаз – реакционной зоне, характер которой играет очень большую роль в ходе реакции;

- собственно химическое взаимодействие, включающее в себя адсорбцию и хемосорбцию хлора или других молекул хлорирующего реагента на поверхности реагирования. Адсорбция заключается в том, что молекулы хлора удерживаются на поверхности твёрдого вещества силами Ван-дер-Ваальса и образуют несколько молекулярных слоёв. Хемосорбция осуществляется вследствие образования электронных пар или обмена электронов при образовании химической связи между молекулами хлора или хлоридоагентов и твёрдым веществом. Полагают, что слой хемосорбированного газа мономолекулярен, так как сила химического взаимодействия падает с расстоянием очень быстро [414];

- отвод газообразных продуктов реакции с твёрдой поверхности реагирования в объём газовой фазы. Так как хлорирование протекает на границе раздела двух фаз – исходного вещества и продуктов его хлорирования, то скорость процесса будет зависеть от скорости удаления хлоридов из зоны реакции, то есть их летучести. Нелетучие хлориды накапливаются в зоне реакции и способствуют возникновению диффузионного торможения. Но с другой стороны, некоторые хлориды сами являются хлорирующими агентами и выступают в роли катализаторов, вызывая автокаталитическое ускорение реакции.

Известно, что реакции хлорирования относятся к обменным топохимическим реакциям типа:

$$A_{mB} + B_{ra3} = C_{mB} + D_{ra3}.$$
 (4.13)

Процесс в них развивается, как и в других топохимических реакциях, на поверхности раздела фаз «твердое вещество – газ» и может описываться уравнениями, принятыми для классических топохимических реакций.

### Определение кинетического уравнения для изучения процесса хлорирования сиаллита Зидды

При изучении кинетики хлорирования сиаллитов Зидды мы использовали уравнения, выведенные для расчёта кинетики топохимических реакций.

В работах Я. И. Ивашенцева с сотрудниками сделаны выводы о применимости уравнений кинетики топохимических реакций разложения твёрдых веществ к реакциям хлорирования [498-501].

Детальный анализ влияния различных участков поверхности на скорость топохимических реакций дан в работах А. Н. Колмогорова, Б. В. Ерофеева и его школы [418, 419]. Им выведено обобщённое уравнение кинетики гетерогенных топохимических реакций, которое рассматривает образование ядер по степенному закону во всем объёме твёрдого тела:

 $\alpha = 1 - 1 - k\tau^n. \tag{4.14}$ 

Дальнейшее развитие это уравнение получило в работах Г. В. Саковича [502]. Он показал что, если показатель степени в уравнении меняется с температурой, то константа скорости должна рассчитываться по соотношению:

 $K = n^{k1/n} \tag{4.15}$ 

где: К - константа скорости реакции,

k и n-коэффициенты из уравнения (4.14).

Уравнение применимо для описания практически всей кинетической кривой топохимической реакции, а не отдельных её частей, как некоторые другие уравнения.

Наряду с основным топохимическим уравнением мы применяли следующие уравнения:

### уравнение Рогинского – Зельдовича:

 $\alpha = a \, l \, \tau + \mathbf{B}, \tag{4.16}$ 

в основу которого положены электронные представления и допущения об активированной адсорбции, протекающей с постоянно увеличивающейся энергией активации;

### уравнение Таммана:

$$\alpha = a \sqrt{\tau} + B, \tag{4.17}$$

которое применимо для случая, когда определяющей стадией процесса является диффузия реагента через слой продукта и рассматривающего цепной механизм образования новых центров за счёт растрескивания кристаллов исходного вещества на границе с продуктом реакции.

#### уравнение Проута – Томпкинса:

$$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha} = a \tau + B. \tag{4.18}$$

В данных уравнениях:

α – степень превращения, доли единицы;

k – величина, пропорциональная константы скорости;

τ – время, мин;

n – число последовательных стадий при образовании устойчивого начального центра новой твёрдой фазы; параметр, отражающий характер развития реакционной зоны, зависящий от природы вещества, его реальной структуры и обычно мало изменяющийся с ростом температуры;

аи в – const.

Также для анализа кинетических данных избирательного хлорирования сиаллита Зидды мы применили кинетические уравнения, взятые из работ [419, 499, 503, 504].

*Кинетика обезжелезования сиаллитов Зидды.* Для исследования кинетики избирательного хлорирования сиаллитов, вначале были построены линейные анаморфозы этих уравнений, для этого в каждое из вышеописанных уравнений подставляли экспериментальные данные. В некоторых случаях подставляя экспериментальные данные, получали прямые с изломом. Как правило, применение таких уравнений не даёт правильного результата.

После определения уравнения, в котором построенная линия получается без излома, начинали исследование кинетики химических реакций.

Показано, что кинетические кривые удовлетворительно описываются уравнением:  $d\alpha / d\tau = K (1-\alpha),$ 

из которого: α - степень извлечения компонентов из руды, %;

- τ время разложения, мин;
- К const скорости разложения (V<sub>разложения</sub>), мин.

Изучена кинетика обезжелезования сиаллитов Зиддинского месторождения методом хлорирования без восстановителя. Результаты исследования обезжелезования сиаллита приведены на рисунке 4.21 и таблице 4.16 [497].

Как видно из рисунка 4.21, повышение температуры значительно ускоряет процесс хлорирования. В изученном интервале температур степень хлорирования оксида железа увеличивается от 35.2 до 96.5%. Кинетические кривые процесса обезжелезования сиаллита при изученных температурах от 400 до 600°С имеют прямолинейных характер.



**Рисунок 4.21** – Зависимость степени извлечения F<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (α) от времени (τ) при обезжелезовании сиаллита.

Температура, °С	Уравнение	$\mathbb{R}^2$
400	$\alpha = 0,2845\tau + 1,598$	0,9977
450	$\alpha = 0,5354\tau + 0,7913$	0,9996
500	$\alpha = 0,6903\tau + 1,1027$	0,9994
550	$\alpha = 0,7449\tau + 5,2293$	0,9961
600	$\alpha = 0,7071\tau + 14,707$	0,9957

**Таблица 4.16** – Уравнения зависимости степени извлечения  $F_2O_3$  ( $\alpha$ ) от времени ( $\tau$ ) и величина  $R^2$  для обезжелезования сиаллита

После несложных математических преобразований уравнение (4.19) можно представить в виде:

$$lg(1-\alpha) = \frac{k_{\tau}}{2,303}.$$
(4.20)

На рисунке 4.22 и в таблице 4.17 приведена зависимость логарифма константы скорости хлорирования от величины обратной абсолютной температуры. На графике зависимости  $\lg \frac{1}{1-\alpha}$  от времени ( $\tau$ ) полученные прямые имеют отрицательный наклон, равный К/2.303 (рисунок 4.22 и таблица 4.17).

**Таблица 4.17** – Уравнения зависимости lg 1/1- $\alpha$  от  $\tau$  (времени) и величина  $R^2$  для обезжелезования сиаллита

Температура, °С	Уравнение	$R^2$
400	lg 1/1- $\alpha$ = 0,0158 $\tau$ +0,0174	0,9928
450	$\lg 1/1 - \alpha = 0,033\tau + 0,0739$	0,9963
500	lg 1/1- $\alpha$ = 0,0469 $\tau$ +0,1954	0,9949
550	lg $1/1-\alpha = 0,0657\tau + 0,2219$	0,9928
600	lg $1/1-\alpha = 0,0868\tau + 0,1562$	0,9966



**Рисунок 4.22** – Зависимость  $lg \frac{1}{1-\alpha}$  от времени ( $\tau$ ) при обезжелезовании сиаллита.

wijiiii i w.

Кажущуюся энергию активации (Е), предэкспоненциальный множитель k<sub>o</sub> и другие кинетические параметры определяли с использованием уравнения Аррениуса по следующим уравнениям:

$$k = k_o \cdot e^{\frac{E}{RT}},\tag{4.21}$$

ИЛИ

$$\lg k = -\lg k_o - \frac{E}{2.303RT},\tag{4.22}$$

в которых: R – универсальная газовая const, кДж/моль град.;

Т – абсолютная температура, К;

е – основания натуральных логарифмов.

Используя экспериментальные данные с применением уравнения Аррениуса были рассчитаны  $k_t$  и  $k_o$ , также другие кинетические параметры, которые обобщены в таблицах 4.18 и 4.19.

**Таблица 4.18** – Численные значения k<sub>t</sub> и k<sub>o</sub> при различных температурах процесса обезжелезования сиаллита

Температура, К	673	723	773	823	873
k <sub>t</sub> ·10 <sup>-2</sup> , мин <sup>-1</sup>	0,381824	0,893263	1,531844	1,988273	2,921007
k <sub>o</sub> ·10 <sup>-4</sup> , мин <sup>-1</sup>	0,165357	0,343255	0,523694	0,605571	0,793263

Энергию активации (Е) определяли через построение графика зависимости lgk<sub>cp</sub> от (1/T), который описывается корреляционным уравнением:

lgk = -1.3985(1000/T) - 0.2687 со степенью корреляции R<sup>2</sup>=0.9954 и имеет прямолинейный характер, отвечающий уравнению Аррениуса.

Результаты зависимости логарифма константы скорости реакции обезжелезования сиаллита от обратной абсолютной температуры приведены на рисунке 4.23 и в таблице 4.20.



**Рисунок 4.23** – Влияние температуры на процесс обезжелезования сиаллита (соотношение фаз 1:1, время равновесия 120 мин, температура 400-600°С).

# Таблица 4.19 – Кинетические параметры обезжелезования сиаллита хлори-

рованием

		Степень				
N⁰	τ.	извле-	<b>—</b> 16	<b>T</b> 00		K - const
опы	МИН	чения,	Т, К	Т, °С	lgk	скорости хлорного раз-
та		α, %				ложения, мин
1	20	0,0782			-2,385945	0,00411201
2	40	0,1295			-2,455706	0,00350182
3	60	0,1825	(72	100	-2,469550	0,00339195
4	80	0,2389	0/3	400	-2,462626	0,00344646
5	100	0,2971			-2,448474	0,00356062
6	120	0,3647			-2,418136	0,00381824
7	20	0,1248			-2,17187	0,00673171
8	40	0,2174			-2,20834	0,00618954
9	60	0,3285	702	450	-2,17368	0,00670364
10	80	0,4319	125		-2,14637	0,00713881
11	100	0,5435			-2,10127	0,00791998
12	120	0,654			-2,04902	0,00893263
13	20	0,1428		500	-2,10895	0,00778114
14	40	0,2912			-2,06095	0,00869048
15	60	0,4291	272		-2,02522	0,00943566
16	80	0,5609	115		-1,98335	0,0103906
17	100	0,7094			-1,90373	0,0124815
18	120	0,1428			-1,81478	0,01531844
19	20	0,1796			-1,00012	0,00999702
20	40	0,3543			-1,95684	0,01104472
21	60	0,5214	012	550	-1,90643	0,01240416
22	80	0,6881	023	550	-1,83242	0,01470886
23	100	0,8432			-1,72786	0,01871288
24	120	0,9058			-1,70152	0,01988273
25	20	0,2307			-1,87796	0,01324468
26	40	0,4572			-1,81169	0,01542792
27	60	0,6417	872	600	-1,76252	0,01727726
28	80	0,7945	013	000	-1,69948	0,0199764
29	100	0,9091			-1,61583	0,02421944
30	120	0,9689			-1,53447	0,02921007

k<sub>t</sub>, мин<sup>-1</sup> 1000/T Степень извлечения, Температура, lgk<sub>cp</sub> α, % Κ 36,47 673 0,00363851 -2,43907 0,0148588 723 65,40 0,00726939 -2,13850 0,01383126 773 83,79 0,01068297 -1,97131 0,01293661 90.58 823 0,0144584 -1,83988 0,01215067 96.89 873 0,01989263 -1,70131 0,01145475

**Таблица 4.20** – Влияние обратной абсолютной температуры (1/Т) на логарифм константы скорости обезжелезования сиаллита

Как видно из рисунка 4.23, рассчитанные экспериментальные точки в интервале 400-600°С (673-973 К) составляют прямую, отрицательно наклонённую линию и описываются корреляционным уравнением:

lgk = -1.3985(1000/T) – 0.2687 со степенью корреляции  $R^2$ =0.9954, по наклону которой вычислена величина кажущейся энергии активации, равная 39.44 кДж/моль. Также по известным уравнениям была вычислена энергия активации (E), численное значение которой совпадает со значением, найденным графическим методом. Численное значение энергии активации и зависимость скорости хлорирования от температуры сиаллита свидетельствуют о её протекании в диффузионной области близко к кинетической. Проведённые исследования раскрывают механизм процесса обезжелезования.

*Кинетика хлорирования обезжелезнённого сиаллита.* Установлено [505, 506], что избирательное хлорирование сиаллитов без восстановителя на первой стадии, и с восстановителем на второй стадии, способствуют максимальному извлечению оксидов алюминия и железа из состава сиаллитов Зидды.

Необходимым условием осуществления процесса хлорирования для оксидосодержащего сырья, как известно, является присутствие в реакции углеродистого восстановителя. Высокие требования также предъявляются к исходному сырью по содержанию влаги, поскольку её присутствие при хлорировании влечет за собой дополнительный расход хлора и подбор оборудования, т.к. в присутствии влаги хлор-газ снижает срок службы оборудования сделанной из металоконструкций. В нашем случае благоприятним является то, что обезжеленённый сиаллит предварительно обезвоживается в процессе обезжелезования.

Исследована нами кинетика хлорирования обезжелезненного сиаллита для определения константы скорости реакции извлечения оксида алюминия хлорированием, а также установления лимитирующих стадий и определения механизма реакций.

Кинетические уравнения для извлечения оксида алюминия хлорированием определяли аналогично другим вышеописанным процессам. Зависимость хлорирования оксида алюминия от времени исследована в интервале температур 500-800°C в присутствии угля в шихте, результаты приводятся на рисунке 4.24 и в таблице 4.21. Скорость подачи хлора в опытах составила 30 мл/мин. Как видно из рисунка 4.24, с повышением температуры пропорционально увеличивается степень хлорирования оксида алюминия.



**Рисунок 4.24** – Зависимость степени извлечения  $Al_2O_3$  ( $\alpha$ ) от времени ( $\tau$ ) при хлорировании обезжелезнённого сиаллита.

Температура, °С	Уравнение	$\mathbb{R}^2$
500	$\alpha = 0,1537\tau - 0,402$	0,9986
600	$\alpha = 0,3189\tau - 0,74$	0,9997
700	$\alpha = 0,5031\tau + 0,6673$	0,9994
800	$\alpha = 0,8057\tau + 0,6207$	0,9998

**Таблица 4.21** – Уравнения зависимости степеней извлечения  $Al_2O_3$  ( $\alpha$ ) от времени ( $\tau$ ) и значения  $R^2$  для хлорирования обезжелезнённого сиаллита

Из характера кинетических кривых рисунка 4.24 следует, что извлечение  $Al_2O_3$ , входящего в состав сиаллитов, в исследуемом интервале температур возрастает. За 10-15минут после начала опыта при температурах 500, 600, 700 и 800°С степени извлечения  $Al_2O_3$  хлорированием составляют (в %): 2.4; 5.7; 10.21 и 17.2, соответственно. С увеличением длительности процесса до 120 мин при этих же температурах степень извлечения  $Al_2O_3$  хлорированием увеличивается, достигая 17.4; 37.4; 60.0 и 97.8%, соответственно.

Зависимость степени хлорирования оксида алюминия от температуры имеет прямолинейный характер.

При построении графика зависимости  $lg1/1-\alpha$  от времени для  $Al_2O_3$  при изученных температурах (рисунок 4.25) полученные прямые имеют отрицательный наклон, равный К/2.303, что свидетельствует о правильном подборе уравнения, доказывающего исследуемый процесс (таблица 4.22).

**Таблица 4.22** – Уравнения зависимости lg 1/1- $\alpha$  от времени ( $\tau$ ) и величина  $R^2$  для хлорирования оксида алюминия из сиаллита

Температура, °С	Уравнение	$\mathbf{R}^2$
500	$lg \ 1/1 - \alpha = 0,0073\tau + 0,0247$	0,9834
600	$\lg 1/1 - \alpha = 0,017\tau + 0,071$	0,9946
700	$lg \ 1/1 - \alpha = 0,0308\tau + 0,0862$	0,9943
800	$lg \ 1/1 - \alpha = 0,0484\tau - 0,0207$	0,9984



**Рисунок 4.25** – Зависимость  $\lg \frac{1}{1-\alpha}$  от времени ( $\tau$ ) при хлорировании обезжелезнённого сиаллита.

Кажущуюся энергию активации (Е) и предэкспоненциальный множитель k<sub>o</sub> и другие кинетические параметры определяли с использованием уравнения Аррениуса (таблицы 4.23 и 4.24).

**Таблица 4.23** – Численные значения константы скорости реакции  $k_t$  и  $k_o$  при различных температурах процесса извлечения  $Al_2O_3$  хлорированием из сиаллита

Температура, К	773	873	973	1073
$k_t \cdot 10^{-2}$ , мин <sup>-1</sup>	0,164158	0,395581	0,786489	3,231708
k <sub>o</sub> ·10 <sup>-4</sup> , мин <sup>-1</sup>	0,1336364	0,272821	0,451798	1,64969

С целью графического определения энергии активации (E) был построен график, характеризующий зависимость  $lgk_{cp}$  от (1/T), который описывается корреляционным уравнением:

lgk = -2.762(1000/T) + 0.765 со степенью корреляции R<sup>2</sup> =0.9999 и имеет прямолинейный характер, отвечающий уравнению Аррениуса.

Результаты зависимости логарифма константы скорости реакции хлорирования оксида алюминия от обратного значения абсолютной температуры приведена рисунке 4.26 и в таблице 4.25.

Таблица 4.24 – Кинетические параметры хлорирования оксида алюминия из сиаллита

No	τ	Степень				К - const скорости
опыта	е, мин	извлечения,	Т, К	T, ℃	lgk <sub>cp</sub>	хлорного извлечения
Olibitu	WIFIII	α, %				$Al_2O_3$ , МИН <sup>-1</sup>
1	2	3	4	5	6	7
1	20	0,0249			-2,89505	0,00127335
2	40	0,0575			-2,82528	0,00149527
3	60	0,0892	272	500	-2,80334	0,00157275
4	80	0,121	115	500	-2,78828	0,00162823
5	100	0,1518			-2,77915	0,00166283
6	120	0,1772			-2,78474	0,00164158
7	20	0,0574			-2,52503	0,00298518
8	40	0,1191		600	-2,49458	0,00320194
9	60	0,1814	872		-2,47246	0,00336931
10	80	0,2515	0/3		-2,43685	0,00365721
11	100	0,3104			-2,42556	0,00375355
12	120	0,375			-2,40276	0,00395581
13	20	0,1029			-2,26093	0,00548362
14	40	0,2096			-2,22628	0,00593913
15	60	0,3117	072	700	-2,20151	0,00628768
16	80	0,4121	975	700	-2,17352	0,00670629
17	100	0,5095			-2,17267	0,00719444
18	120	0,6072			-2,10431	0,00786489
19	20	0,2152			-1,91231	0,01223733
20	40	0,3523			-1,95993	0,01096663
21	60	0,4973	1073	800	-1,93640	0,01157717
22	80	0,5902	1075	000	-1,94837	0,01126244
23	100	0,8097			-1,77580	0,01675724
24	120	0,9785			-1,49057	0,03231708

Таблиц	a 4.25 –	Зависимость	логарифма	константы	скорости	хлорировани	R
обезжелезнён	ного сиа.	ллита от обра	тного значе	ния абсолю	тной темп	ературы	

Степень извлечения,	Температура,	k <sub>t</sub> , мин <sup>-1</sup>	lgk <sub>cp</sub>	1000/T
α, %	K			
17,72	773	0,0015457	-2,81088	0,0012936
37,54	873	0,00348717	-2,45753	0,0011455
60,75	973	0,00657934	-2,18182	0,0010277
97,85	1073	0,01585298	-1,79989	0,0009319



**Рисунок 4.26** – Влияние температуры на процесс извлечения  $Al_2O_3$  хлорирования ванием обезжелезнённого сиаллита (соотношение фаз 1:1, время хлорирования 120 мин, температура 500-800°С).

Также по уравнениям (3.30), (3.31), (3.32) и (3.33), приведённым в главе 3, вычислили энергию активации  $E_a$ , численное значение которой совпадает со значением, найденным графическим методом из рисунка 4.26, где приводится зависимость  $lgk_{cp}$  от обратной величины абсолютной температуры (1/Т). Как видно из рисунка 4.26, точки удовлетворительно укладываются на прямую Аррениуса, по

наклону которой вычислена величина кажущейся энергии активации. Значения энергии активации в обоих методах идентичны и составляют 69,79 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в кинетической области [505].

# 4.3.5. Получение обогащённого каолина, глинозёма, солей железа и алюминия из сиаллитов Зидды хлорным способом

Забегая вперёд, укажем, что выполненные экспериментальные исследования показали хорошее соответствие и подтвердили теоретические выводы, сделанные на основании химических анализов о возможности избирательного разделения оксидов алюминия и железа, основанной на различной их активности к воздействию газообразного хлора.

На основе проведённых исследований разработана комплексная технологическая схема избирательной обработки сиаллитов месторождения Зидды хлорным способом. Сущность этого способа заключается в получении хлоридов железа и алюминия по отдельности на каждой стадии обработки.

Предлагаются две стадии хлорирования: в первой стадии – без восстановителя, а во второй - с восстановителем. В качестве восстановителя вместо активированного угля использовали уголь Зиддинского месторождения. А теперь остановимся на каждой стадии досконально и обсудим результаты опытов. И так, разработанная комплексная технология хлорной обработки сиаллитов Зидды стала основой получения нижеследующих основных продуктов:

- хлорида железа;

- обогащённого каолина;

- хлорида алюминия;

- сульфата алюминия;

- оксида алюминия;

- сырья для огнеупорных материалов;

- и оксида кремния.

<u>Получение хлорида железа путём хлорирования сиаллита.</u> Следует отметить, что сиаллит, несмотря на полиминеральность и как породу, имеющую низкое качество, обладает рядом других положительных факторов, таких как содержание более 30% оксида алюминия. Исследования показали, что железо, находящееся в составе сиаллита, не связано с алюмосиликатными комплексами, составляющими основные минералы руды. Оно находится в сиаллитовой породе как механическая примесь. Поэтому при хлорировании сначала начинают разлагаться железосодержащие минералы даже без восстановителя. Обнаружив такой ход события, нам удалось избирательно хлорировать составляющие сиаллита Зидды. В первой стадии, без восстановителя, хлорируя сиаллит – получили хлорид железа, степень извлечения которого составила 98.7%. Выделив его в очищенном виде, изучили состав и провели рентгенофазовый анализ, результаты которых приведены на рисунке 4.27 и в таблице 4.26.



**Рисунок 4.27** – Рентгенограмма хлорида железа, полученного хлорированием сиаллита.

**Таблица 2.26** – Химический состав хлорида железа, полученного хлорированием сиаллита

		Химический состав, %										
Название продукта	$Na_2O$	MgO	$Al_2O_3$	$SiO_2$	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	$SO_3$	$K_2O$	CaO	$TiO_2$	$\mathrm{Mn}_{2}\mathrm{O}_{3}$	$P_2O_5$	
Хлорид железа	-	-	0.17	0.01	98.42	-	-	-	-	-	-	

<u>Получение обогащённого каолина.</u> После обезжелезования сиаллита в твёрдом остатке получили белую тонкодисперсную порошкообразную массу. Исследуя её состав, определили, что она является очищенной каолиновой глиной. Определили её химический состав и структуру, применяя рентгенофазовый анализ, результаты которого приведены на рисунке 4.28 и в таблице 4.27.



**Рисунок 4.28** – Рентгенограмма обогащённого каолинита, полученного после обезжелезования сиаллита.

Таблица 4.27 – Химический состав обогащённого каолинита, полученного хлорированием сиаллита

Название продукта					Хим	ичес	кий с	остав	, %			
	$Na_2O$	MgO	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$P_2O_5$	$SO_3$	$K_2O$	CaO	TiO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\mathrm{Fe}_{2}\mathrm{O}_{3}$	П.п.п.
Каолинит	0.13	0.25	42.58	54.61	,	1	0.15	0.34	0.77	0.02	0.48	0.172

Получение хлорида алюминия. Исследуя процесс хлорирования облагороженного каолинита, обнаружили, что оксид алюминия не поддаётся хлорированию и получили незначительное его извлечение. Выявили, что оксид алюминия не поддаётся хлорированию без восстановителя. Поэтому во второй стадии хлорирования предварительно готовили шихту, состоящую из обезжелезненного твёрдого остатка каолинита от первой стадии и угля, которые затем гранулировали и при оптимальных условиях хлорировали.

Установлено, что при такой обработке извлечение хлорида алюминия составляет 98.74%. Полученный хлорид алюминия собирали, концентрировали, упаривали до влажных солей и высушили, затем провели химический и рентгенофазовый анализ. Результаты анализов приведены на рисунке 4.29 и в таблице 4.28.



**Рисунок 4.29** – Рентгенограмма хлорида алюминия, полученного хлорированием сиаллита.

**Таблица 4.28** – Химический состав хлорида алюминия, полученного хлорированием сиаллита

	Химический состав, %										
Название продукта	$Na_2O$	MgO	$\mathrm{Fe_2O_3}$	$SiO_2$	Al <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> OH <sub>12</sub> •7H <sub>2</sub> O	AlCl <sub>3</sub> •6H <sub>2</sub> O	$K_2O$	CaO	$TiO_2$	$\mathrm{Mn_2O_3}$	$P_2O_5$
Хлорид алюминия	-	-	-	1.28	1.07	95.71	-	1.84	-	-	-

<u>Получение сульфата алюминия из обогащённого каолинита.</u> Для получения сульфата алюминия из обогащённого каолинита использовали моногидрат серной кислоты. Обогащённый каолинит при его сернокислотном разложении разлагается по следующей реакции:

 $Al_2O_3$ ·SiO<sub>2</sub> +  $3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + SiO_2 + 3H_2O.$ 

Сначала составили реакцию образования сульфата алюминия и провели стехиометрический расчёт, после определения соотношения компонентов приступили к его реализации. Процесс получения сульфата алюминия осуществили следующим образом. В химическую герметически закрывающуюся посуду одновременно загружали обогащённый каолинит, серную кислоту и воду, чётко соблюдая стехиометрическое соотношение компонентов реакции.

Перемешивание реакционной массы проводили при поддержании температуры в диапазоне 110-120°С в течение 20-30 минут, до минимизации свободной серной кислоты в реакционной массе.

Реакционную массу, состоящую из сульфата алюминия и оксида кремния, отделяли фильтрованием в специальных стеклянных фильтрах, охлаждали в реакторе с рубашкой охлаждения с целью быстрой кристаллизации. После остывания раствора его выливали на кристаллизатор, для быстрой кристаллизации перемешивали каждые 5-10 минут. При этом получали кристаллы серовато-жёлтоперламутрового цвета. Полученный сульфат алюминия собирали, определяли хи-

мический состав и провели рентгенофазовый анализ, результаты которых приведены на рисунке 4.30 и в таблице 4.29.

**Таблица 4.29** – Химический состав сульфата алюминия, полученного из обогащённого каолинита моногидратом серной кислоты

Название	Хим	Химический состав, %												
продукта	t)3				6)2	$[_2O$	0)	$)_{4}$	)2(	$^{2}$ O			3	
	(SO	1gO	€2O3	$iO_2$	$I_2O)$	.)3(H	$SO_4)$	$(H_2C)$	$SO_4$	H65	CaO	$1O_2$	n <sub>2</sub> O	$_{2}O_{5}$
	$Al_2($	Z	Fe	S	Al(F	$(SO_4)$	$Al_4(S)$	$H)_{10}($	$AI_3($	(HO	0	L	Μ	Р
Сульфат алю-	2				68		3		76		4			
миния	30.51	ı	I	'	26.20		9.12		33.8		1.8	1	1	I



**Рисунок 4.30** – Рентгенограмма сульфата алюминия, полученного из обогащённого каолинита и моногидрата серной кислоты.

<u>Получение оксида алюминия из обезжелезненного сиаллита</u>. После хлорирования обогащённого каолинита в присутствии восстановителя в основном хлорируется оксид алюминия и частично оксид кремния. Хлориды из реактора собирали промыванием тёплой подкисленной дистиллированной водой, осаждение оксида кремния осуществляли выдерживанием раствор до 12-18 часов. После осаждения хлоридов кремния в виде геля кремниевой кислоты раствор фильтровали и отделяли твёрдый остаток от фильтрата. Из раствора, содержащего хлориды алюминия и незначительное количество хлорида железа, при обработке гидроксидом натрия и изменением pH раствора осаждали нерастворимый гидроксид железа  $Fe(OH)_3$  в виде красного шлама, который отделяли фильтрованием. Из раствора, содержащего в основном NaAl(OH)<sub>4</sub>, после карбонизации, сушки и кальцинации происходит образование  $\alpha$ - и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Определили химический состав и провели рентгенофазовый анализ глинозёма, результаты приведены на рисунке 4.31 и в таблице 4.30. Полученный глинозём может быть использован как сырьё для получения металлического алюминия.

Таблица 4.30 – Химический состав оксида алюминия, полученного хлорированием сиаллита

Название		Химический состав, %									
продукта	$Na_2O$	MgO	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$P_2O_5$	$\mathrm{SO}_3$	$K_2O$	CaO	TiO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\operatorname{Fe}_2\operatorname{O}_5$
Оксид алюминия (глинозём)	0.26	0.13	99.514	0.05	00.00	00.00	0.01	0.02	00.00	00.00	00.00

Оксид кремния, оставшийся после второй стадии, можно использовать в качестве сырья для получения жидкого стекла и других строительных материалов. Для оксида кремния также была снята его рентгенограмма и проведено определение химического состава (рисунок 4.32, таблица 4.31).


**Рисунок 4.31** – Рентгенограмма Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученного хлорированием обогащённого каолинита.

Таблица 4.31 – Химический состав оксида кремния, полученного хлорированием обогащённого каолинита



Рисунок 4.32 – Рентгенограмма остатка (оксида кремния) после хлорирования обогащённого каолинита.

Полученные хлориды железа на первой стадии хлорирования и хлорид алюминия – на второй стадии представляют большой практический интерес. Установлено, что по своему коагулирующему действию полученные продукты не уступают сернокислому алюминию, широко применяемому в практике водоочистки. Результаты коагулирующей способности полученных солей алюминия приведены ниже в описании.

На основе проведённых исследований разработана комплексная технологическая схема избирательной обработки сиаллитов месторождения Зидды хлорным способом. Сущность этого способа заключается в получении хлоридов железа и алюминия по отдельности на каждой стадии обработки (рисунок 4.33).



**Рисунок 4.33** – Принципиальная технологическая схема избирательного хлорирования сиаллитов.

# 4.3.6. Изучение коагулирующей способности продуктов хлорирования сиаллитов Зидды

Как было отмечено выше, для получения солей алюминия использовали сиаллиты Зиддинского проявления. В этом подразделе исследовано применение полученных солей в виде коагулянта для очистки сточной и питьевой воды [507-509].

Коагулянты – вещества, способные вызывать или ускорять коагуляцию. Введение в систему коагулянтов широко используют для облегчения процессов, связанных с необходимостью отделения вещества дисперсной фазы от дисперсионной среды (осаждение взвешенных частиц при водоочистке, обогащение минерального сырья, улучшение фильтрационных характеристик осадков и др.).

Процесс коагуляции представляет собой процесс, в котором частицы дисперсной фазы при столкновениях объединяются в агрегаты. Коагуляция имеет следующие характерные признаки: увеличение рассеиваемого света или мутности, образование хлопьев - флокул (часто в качестве синонима термина "коагуляция" используют термин "флокуляция"), расслоение системы (золя), предварительно устойчивой к седиментации, при котором дисперсная фаза выделяется в виде коагулята (осадка).

Основными потребителями хлоридов (оксохлоридов) и сульфата алюминия являются предприятия водоканала, которые используют эти соединения в качестве коагулянта для очистки питьевой воды от механических взвесей, бактерий, солей, жёсткости. Важно отметить, что в условиях оптимального дозирования очищенная вода не содержит остаточный алюминий. Коагулирующие свойства сульфата алюминия позволяют использовать его также при химводоподготовке на предприятиях ТЭЦ и ГРЭС.

Коагулирующие свойства FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>(SO4)<sub>3</sub> обусловлены образованием коллоидного гидроксида алюминия, основных хлоридов и сульфатов в результате гидролиза. В процессе коагуляции Al(OH)<sub>3</sub> коллоидные частицы примесей, находящиеся в воде, захватываются и выделяются вместе с гидроксидом алюминия в виде студенистых хлопьев. Гидроксид алюминия Al(OH)<sub>3</sub> имеет повышенную чувствительность к pH и температуре обрабатываемой воды. Установлено, что изоэлектрическая область для гидроксида алюминия, где у него наименьшая растворимость, соответствует pH = 6.5-7.5. При более низких значениях pH среды образуются частично растворимые основные соли, а при более высоких – соот-

ветственно алюминаты. Следовательно, при температуре исходной воды ниже 4°С в результате возрастания гидратации гидроксида алюминия, замедляются процессы коагулирования её примесей и декантации хлопьев, которые могут быстро засорять фильтры, осадок гидроксида алюминия может отлагаться в трубах, остаточный алюминий может попасть в фильтрат, а хлопья гидроксида алюминия могут образоваться в воде уже после подачи потребителям.

Коагулирующую способность полученных алюмо– и железосодержащих коагулянтов изучали методом пробного коагулирования при осветлении питьевой воды, основные показатели которой варьировались в пределах: мутность 200-3300 мг/л; щёлочность 1.6-1.8 мг-экв/л; рН=8.8 и T<sub>воды</sub>= от 5 до 12°C в центральной лаборатории ГУП "Душанбеводоканал". Все их основные коагулирующие свойства определены по сравнению со свойствами широко используемого сульфата алюминия.

Кроме того, в качестве коагулянта использовали продукты раздельного хлорирования FeCl<sub>3</sub> и AlCl<sub>3</sub>. Результаты опытов показали, что их коагулирующие свойства не уступают широко используемому сульфату алюминия, с тем преимуществом, что при их использовании образуются прочные хлопья с хорошими адсорбционными свойствами и высокой скоростью осаждения, а также они хлорируют и дезинфицируют питьевую воду.

В процессе коагулирования с использованием смешанного алюможелезистого коагулянта (АЖК), который был получен из аргиллита и сиаллита, величина pH воды снижается на 20%, по сравнению с использованием сернокислого алюминия. Предлагаемый коагулянт обладает хорошей коагулирующей способностью при значениях pH 7.0-11.0. Особенно при pH исходной воды, равной 7.8-10.0, образуются прочные хлопья с хорошими адсорбционными свойствами, быстро оседающими с образованием плотного осадка.

Этот коагулянт особенно эффективен при большой мутности воды. Например, при мутности воды 3367 мг/л доза коагулянта, равная 40 мг/л (по Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), обеспечивает эффект очистки 97.5%. Он эффективно устраняет и тяжёлые металлы, позволяет получать воду с меньшим содержанием ионов, кроме

того, замена иона  $SO_4^{2-}$  на Cl-ион в питьевой воде целесообразна с гигиенической точки зрения. Результаты исследования показали, что повышение концентрации хлоридов и гидрокарбонатов в воде способствует упрочнению структуры хлопьев, тогда как сульфаты, наоборот, понижают их прочность.

Установлено, что в интервале температур от 5 до 12°С он коагулирует взвешенные вещества так же, как и при более высоких температурах. Выявлено, что в зимний период при низких температурах и низком уровне pH использование смешанного коагулянта почти полностью устраняет необходимость добавления щелочи в используемые коагулянты для очистки питьевой воды.

Обнаружено, что применение полученных солей алюминия, особенно хлоридов (точнее оксохлоридов (ОХО)), дозами 15-20 мг/л для обработки питьевой воды в смеси с сульфатом алюминия при правильной дозировке не является опасным, остаточное содержание алюминия и железа в несколько раз ниже ПДК и снижается расход сульфата алюминия на 15-18% [508, 510].

#### 4.4. Физико-химические свойства аргиллитов Таджикистана

Аргиллиты – алюминийсодержащие породы, богатые кремнезёмом, нашли применение во многих отраслях народного хозяйства, их используют в качестве огнеупорных глин, сорбентов, сырья для получения солей Fe, Al и др.

На территории Таджикистана указанные породы имеются в некоторых месторождениях, в частности, это аргиллитовые руды месторождений Зидды и Чашма-Санг.

Методами объёмного, пламенно-фотометрического и элементного анализов определены химический и элементный состав аргиллитов месторождений Зидды и Чашма-Санг [511], результаты которых приведены в таблицах 4.32 и 4.33.

Название		Содержание оксидов, %								
пробы	Na <sub>2</sub> O	MgO	$Al_2O_3$	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	П.п.п.
Аргиллиты Зидды	0.1	1.0	19.75	60.07	1.24	1.0	1.56	-	4.99	10.27
Аргиллиты Чашма-Санг	0.1	1.0	21.64	58.86	2.95	1.0	1.34	-	8.74	10.52

Таблица 4.32 – Химический состав аргиллитов Зидды и Чашма-Санг

Таблица 4.33 – Результаты элементного анализа аргиллитов Зидды и Чаш-

ма-Санг

Аргилли	ты Зидды	Аргиллиты	Чашма-Санг
0	0,000 PPM	0	0,000 PPM
Na	278 PPM	Na	0,000 PPM
Mg	0,221%	Mg	0,167%
Si	23,2%	Si	19,2%
Al	7,94%	Al	8,38%
K	2,99%	K	2,69%
Fe	0,905%	Fe	1,12%
Ti	0,670%	Ti	0,622%
Ca	0,157%	Ca	0,173%
W	0,115%	Rb	886 PPM
Zr	908 PPM	Ba	748 PPM
Rb	750 PPM	Sr	369 PPM
Ce	587 PPM	Cl	335 PPM
S	411 PPM	Zr	283 PPM
Zn	393 PPM	As	221 PPM
V	233 PPM	Ni	70,7 PPM
Р	196 PPM	S	0,000 PPM
Sr	193 PPM	V	0,000 PPM
As	161 PPM	Zn	0,000 PPM
Cr	113 PPM	у	0,000 PPM
Cl	0,000 PPM	Ce	0,000 PPM
Br	0,000 PPM	Gd	0,000 PPM
у	0,000 PPM	Re	0,000 PPM
Nb	0,000 PPM		
Re	0,000 PPM		
Au	0,000 PPM		
Hq	0,000 PPM		

Минералогическими составляющими аргиллитов Зидды и Чашма-Санг являются (после магнитной сеперации): каолинит, кварц, мусковит, анастаз, тридимит и иллит, которые подтверждены результатами РФА. Результаты рентгенофазового анализа приведены на рисунках 4.34 и 4.35.



2Theta (Coupled TwoTheta/Theta) WL=1.54060

Рисунок 4.34 – Рентгенограмма аргиллита Зидды.



Рисунок 4.35 – Рентгенограмма аргиллита Чашма-Санг.

Для аргиллитовых руд Чашма-Санг проведён ряд физико-химических исследований и показано, что основными минералами, слагающими эти руды, являются следующие (после магнитной сеперации): тридимит, иллит, мусковит, кварц, анастаз и каолинит.

## 4.4.1. Хлорирование аргиллитов месторождения Зидды

Ранее нами в работах [506, 507, 512-517] исследованы процессы разложения аргиллитов Таджикистана хлорным способом. Изучены физико-химические свойства исходных и конечных продуктов хлорирования. Изучена кинетика процессов разложения оксидов алюминия и железа из аргиллитов Зидды.

Аргиллиты Зидды также исследовались их разложением методом хлорирования (рисунок 4.36).

Извлечение оксидов из аргиллитов Зидды при их хлорировании изучалось при следующих параметрах: температура хлорирования варьировалась в широком диапазоне от 100 до 1000°С, время хлорирования в диапазоне 20-120 минут, содержание в шихте угля-восстановителя 40-50%. Как видно из рисунка 4.36а, оксиды из аргиллита извлекаются максимально в температурном диапазоне 700-800°С, при этом извлечение  $Al_2O_3$  достигает 68.9%. Кроме того, в диапазоне 500-800°С наблюдается значительное извлечение  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$ , так, при повышении температуры от 500 до 800°С извлечение  $Al_2O_3$  увеличивается от 13.9 до 59.8%, а  $Fe_2O_3$  от 25.8 до 94.9%.

Зависимость степени извлечения оксидов алюминия ( $Al_2O_3$ ) и железа ( $Fe_2O_3$ ) от длительности процесса хлорирования изучали, варьируя время хлорирования от 20 до 120 мин (рисунок 4.36б). Как видно из диаграммы, с увеличением длительности хлорирования до 120 мин при температуре 750-800°С извлечение оксидов максимальное, соответственно, по  $Al_2O_3$  - 69.6% и по  $Fe_2O_3$  - 95.2%.

Влияние содержания угля-восстановителя на извлечение из аргиллита оксидов исследовали в интервале от 2 до 100% от стехиометрии угля в шихте (рисунок 4.36в), а постоянными величинами в процессе были температура 800°С и продолжительность хлорирования 120 мин. Из диаграммы видно, что эффективным для извлечения оксидов алюминия и железа является содержание в шихте 40-50% восстановителя. Дальнейшее повышение содержания угля-восстановителя в шихте свыше 50% практически не меняет степень извлечения оксидов.



Рисунок 4.36 – Извлечение оксидов в зависимости от: температуры (а), продолжительности хлорирования (б), дозировки восстановителя (в) и размера частиц аргиллита Зидды (г) (фазовое соотношение 1:1; время равновесия 120 мин; время хлорирования 800°С; соотношение уголь : аргиллит = 0.4:1).

Следует отметить, что в процессе хлорирования аргиллита Зидды для сравнения активированный уголь, используемый в качестве восстановителя, был заменён на уголь месторождения Зидды и уголь других месторождений страны. Эти угли предварительно очищали от летучих и сероорганических примесей прокаливанием в бескислородной среде при 350-400°С. После сравнительного анализа эффективности этих углей показано, что все эти угли проявляют одинаковую восстановительную эффективность и их можно использовать при переработке аргиллитов Зидды хлорированием с извлечением оксидов.

Изучили влияние размера частиц аргиллита Зидды на извлечение оксидов для процесса хлорирования. Изучение проводили после фракционного разделения аргиллита. Условия были следующими: хлорирование при 750-800°C в течение 120 минут, содержание угля-восстановителя 40-50%. Выявлено, что при крупности частиц 0.1 мм и менее степень извлечения оксидов алюминия ( $Al_2O_3$ ) и железа ( $Fe_2O_3$ ) показала наилучший результат, составляя 68.1 и 94.9%, соответственно (рисунок 4.36г).

В следующих исследованиях изучали зависимость извлечения оксидов алюминия и железа от количества подаваемого газообразного хлора (рисунок 4.37). Как видно из диаграммы, с повышением подачи хлор-газа хлорируемость оксидов алюминия и железа постепенно увеличивается. Объём подаваемого хлора для извлечения оксидов из аргиллита месторождения Зидды менялся от 2 до 15 мл/мин.



**Рисунок 4.37** – Зависимость степени извлечения  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  от объёма подачи газообразного хлора.

Как показали итоги исследований, максимальное хлорирование оксидов показано при подаче газообразного хлора с расходом 14-15 мл/минуту для навески шихты весом 5 граммов. В настоящих условиях степень извлечения оксидов доходит:  $Al_2O_3$  до 72.6% и  $Fe_2O_3$  до 96.5%. После извлечения из реактора прореагировавшей смеси, в ней присутствуют хлориды алюминия и железа с весовым соотношением 15.2:4.8, эта смесь может быть использована для очистки вод в качестве алюможелезного коагулянта.

Таким образом, из результатов выполненных исследований можно сделать заключение, что при температуре 750-800°С, времени хлорирования 120 минут, содержании в шихте угля-восстановителя 40-50% и крупности частиц <0.1 мм из аргиллита Зидды достигаются максимальные извлечения оксидов. Также следует соблюдать объёмы подачи газообразного хлора, чтобы избежать попадания избыточного хлора в окружающему среду.

#### 4.4.2. Хлорирование аргиллитов месторождения Чашма-Санг

Методика хлорирования аргиллитов Чашма-Санг аналогична методике хлорирования аргиллитов месторождения Зидды [513, 515, 516].

Влияние температуры на степень хлорирования оксидов, входящих в состав аргиллитов месторождения Чашма-Санг, изучали в пределах 400-1000°С, содержание восстановителя в шихте составляло 50%, размер частиц аргиллитов и угля 0.1 мм и менее. Результаты исследований приведены на рисунке 4.38. Наибольшая степень извлечения оксидов алюминия и железа наблюдается при температуре 1000°С, составляя для  $Al_2O_3$  78.4% и для  $Fe_2O_3$  97.2%. Максимальное влияние температуры на хлорирование оксидов наблюдается в интервале температур 500-700°С при содержании угля в шихте 40% (рисунок 4.38а).

Зависимость степени извлечения оксидов алюминия и железа от продолжительности хлорирования изучали в интервале от 20 до 120 мин (рисунок 4.38б). Неизменными факторами процесса были температура хлорирования 800°С, размер частиц <0,1 мм и содержание восстановителя 40%. В исследованном интерва-

ле длительности процесса степень извлечения оксидов увеличивается: для оксида алюминия – от 11.6 до 76.8% и для оксид железа – от 27.1 до 96.8%.



Рисунок 4.38 – Хлорирование оксидов алюминия и железа из аргиллита месторождения Чашма-Санг в зависимости от: температуры (а), продолжительности хлорирования (б), дозировки восстановителя (в) и крупности частиц аргиллита (г) (фазовое соотношение 1:1; время равновесия 120 мин; соотношение аргиллитуголь = 1:0.4).

Влияние дозирования угля в шихте на хлорирование оксидов алюминия и железа из аргиллитов изучали при постоянной температуре и времени. Дозировка

восстановителя в шихте менялась от 5 до 60% от массы пробы аргиллита (рисунок 4.38в).

Максимальная степень извлечения оксидов достигается при дозировании угля в шихте 40% и составляет: для оксида алюминия 74.6% и для оксида железа 94.7%. В качестве восстановителя в процессе хлорирования использовали уголь Зидды, который проявляет аналогичную восстановительную способность, как и активированный уголь.

Влияние крупности частиц на степень извлечения оксидов алюминия и железа изучали при температуре 800°С в течении 120 мин при содержании угля в шихте 40%. Установлено, что с уменьшением размера частиц от 0. до 0.063 мм постепенно повышается степень извлечения оксидов алюминия и железа, достигая максимальных значений для  $Al_2O_3 - 72.8\%$  и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 95.5% (рисунок 4.38г).

При проведении процесса хлорирования газообразный хлор подавался в количестве 12-13 мл/минуту.

Соответственно, на основании вышеизложенного, можно сделать заключение, что хлорирование аргиллитов Чашма-Санг протекает аналогично условиям хлорирования аргиллитов Зидды. Установлено, что из-за близких морфологических характеристик аргиллитов Зидды и Чашма-Санг течение процессов хлорирования тоже аналогичны.

#### 4.4.3. Кинетика хлорирования аргиллитов Зидды и Чашма-Санг

Ранее в работах [514, 515] нами исследованы кинетические процессы, происходящие при хлорировании аргиллитов Зидды и Чашма-Санг, определены кинетические характеристики, включая значения энергий активации хлорирования. Определены зависимости удельных поверхностей при взаимодействии частиц аргиллита с хлор-газом, а также оптимальные расходы хлор-газа при хлорировании [512, 513].

Результаты исследования показали, что для извлечения оксидов существенную роль играет температура и дозировка угля в шихте. При температуре 800°С в

течение 120 минут извлечение  $Al_2O_3$  при хлорировании аргиллита Зидды достигает 94.8%.

# Кинетика хлорирования аргиллитов Зидды.

Подбор кинетического уравнения для извлечения оксида алюминия из аргиллитов Зидды и Чашма-Санг хлорированием провели аналогично вышеописанной методике (подраздел 4.3.2).

Построенные графики изменения извлечения оксида алюминия из аргиллита при его хлорировании от времени представляют собой прямые линии (рисунок 4.39 и таблица 4.34).



**Рисунок 4.39** – Зависимость степени извлечения  $Al_2O_3$  ( $\alpha$ ) от времени ( $\tau$ ) при хлорировании аргиллита Зидды.

При построении графика зависимости  $lg(1/(1-\alpha))$  от времени для  $Al_2O_3$  при изученных температурах (рисунок 4.40) полученные прямые имеют отрицательный наклон, равный К/2.303, что свидетельствует о правильном подборе уравнения, доказывающего исследуемый процесс (таблица 4.35).

Температура, °С	Уравнение	$\mathbb{R}^2$
400	$\alpha = 0,1992\tau + 1,269$	0,9912
500	$\alpha = 0,2679\tau + 1,2483$	0,9955
600	$\alpha = 0,358\tau + 2,2327$	0,9927
700	$\alpha = 0,6087\tau - 0,7666$	0,9988
800	$\alpha = 0,798\tau - 1,7964$	0,9988

**Таблица 4.34** – Уравнения зависимости степени извлечения  $Al_2O_3$  ( $\alpha$ ) от времени ( $\tau$ ), и значения R<sup>2</sup> для хлорирования аргиллита Зидды



**Рисунок 4.40** – Зависимость  $lg(1/(1-\alpha))$  от времени ( $\tau$ ) при хлорировании аргиллита Зидды.

Кажущуюся энергию активации (Е), предэкспоненциальный множитель k<sub>o</sub> и другие параметры кинетики определяли с использованием уравнения Аррениуса (таблицы 4.36 и 4.37).

Температура, °С	Уравнение	$\mathbb{R}^2$
400	lg $1/1-\alpha = -0,0098\tau - 0,0399$	0,9963
500	$\lg 1/1 - \alpha = -0,0141\tau - 0,0146$	0,9972
600	lg 1/1- $\alpha$ = -0,0206 $\tau$ - 0,0101	0,9958
700	$lg \ 1/1 - \alpha = -0,0509\tau + 0,5836$	0,9428
800	$lg \ 1/1 - \alpha = -0,079\tau + 0,9156$	0,9546

**Таблица 4.35** – Уравнения зависимости  $lg(1/(1-\alpha))$  от времени ( $\tau$ ), и значение  $R^2$  для извлечения  $Al_2O_3$  при хлорировании аргиллита Зидды

**Таблица 4.36** – Численные значения k<sub>t</sub> и k<sub>o</sub> при различных температурах процесса извлечения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при хлорировании аргиллита Зидды

Температура, К	673	773	873	973	1073
k <sub>t</sub> ·10 <sup>-2</sup> , мин <sup>-1</sup>	0,2345	0,3369	0,4878	1,0994	2,4549
k <sub>o</sub> ·10 <sup>-3</sup> , мин <sup>-1</sup>	0,17347	0,97606	2,01374	7,68790	13,26337

**Таблица 4.37** – Кинетические параметры процесса извлечения *Al*<sub>2</sub>*O*<sub>3</sub> при хлорировании аргиллита Зидды

Ma	_	Степень				К - const скорости
	τ,	извлечения,	Т, К	T, °C	lgk <sub>cp</sub>	хлорирования аргил-
опыта	МИН	α, %				лита Зидды, мин <sup>-1</sup>
1	2	3	4	5	6	7
1	20	5,62			-2,534468	0,002921
2	40	9,95			-2,577410	0,002646
3	60	13,78	673	73 400	-2,602755	0,002496
4	80	17,97	075		-2,601886	0,002501
5	100	20,91			-2,625434	0,002369
6	120	24,32			-2,629857	0,002345
7	20	7,8			-2,387110	0,004101
8	40	11,91			-2,494578	0,003202
9	60	17,98	272	500	-2,476773	0,003336
10	80	22,57	113	500	-2,490797	0,00323
11	100	27,50			-2,479385	0,003316
12	120	32,72			-2,472498	0,003369

Продолжение таблицы 4.37

1	2	3	4	5	6	7			
13	20	10,54			-2,249800	0,005626			
14	40	17,27			-2,303294	0,004974			
15	60	23,92	873	600	-2,336959	0,004603			
16	80	31,39	015	000	-2,315603	0,004835			
17	100	37,67			-2,318849	0,004799			
18	120	43,41			-2,311758	0,004878			
19	20	11,92			-2,193006	0,006412			
20	40	22,97		3 700	-2,181114	0,00659			
21	60	34,51	073		-2,147093	0,007127			
22	80	46,95	975		-2,096421	0,008009			
23	100	60,54						-2,022002	0,009506
24	120	72,17			-1,958844	0,010994			
25	20	13,83			-2,120273	0,007581			
26	40	28,71			-2,068135	0,008548			
27	60	44,53	1073	800	-2,003357	0,009923			
28	80	61,89	10/3	000	-1,914388	0,012179			
28	100	78,15	1		-1,803492	0,015722			
30	120	94,58	]		-1,609966	0,024549			

Результаты зависимости логарифма константы скорости реакции хлорирования оксида алюминия от обратного значении абсолютной температуры приведены на рисунке 4.41 и в таблице 4.38.

**Таблица 4.38** – Зависимость логарифма константы скорости хлорирования аргиллита от обратного значения абсолютной температуры

Степень извлече-	Температура,	k <sub>t</sub> , мин <sup>-1</sup>	lgk <sub>cp</sub>	1000/T
ния, α, %	K			
24,32	673	0,0022738	-2,69706	1,485882
32,98	773	0,0034250	-2,46573	1,293663
43,97	873	0,0049533	-2,30823	1,145475
72,91	973	0,0081050	-2,08663	1,027749
94,58	1073	0,0106750	-1,89021	0,931966



**Рисунок 4.41** – Влияние температуры на процесс хлорирования оксида алюминия (фазовое соотношение 1:1, время равновесия 20 мин, температура 400-800°С).

Величина энергии активации процесса хлорирования была вычислена по уравнению Аррениуса, а также построением кинетических кривых графика зависимости 1gk<sub>cp</sub> от обратной абсолютной температуры 1/Т. Как видно из рисунка 4.41, точки удовлетворительно укладываются на прямую Аррениуса, описывающуюся корреляционным уравнением:

lgk = -1.4245(1000/T) - 0.613 со степенью корреляции R<sup>2</sup> =0.9804, по наклону которой вычислено значение энергии активации. Значения энергии активации в обоих методах получены идентичными и составляют 19.43 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в диффузионной области [514, 516].

## Кинетика хлорирования аргиллитов Чашма-Санг.

Результаты кинетических исследований процесса разложения аргиллитов Чашма-Санг их хлорированием обобщаются на рисунке 4.42 и в таблице 4.39.



**Рисунок 4.42** – Изменение степени извлечения  $Al_2O_3$  ( $\alpha$ ) от времени ( $\tau$ ) при хлорировании аргиллита Чашма-Санг.

**Таблица 4.39** – Уравнения зависимости степени извлечения  $Al_2O_3$  ( $\alpha$ ) от времени ( $\tau$ ), и значения  $R^2$  для хлорирования аргиллита Чашма-Санг

Температура, °С	Уравнение	$\mathbb{R}^2$
400	$\alpha = 0,4436\tau + 3,0796$	0,9915
500	$\alpha = 0,3551\tau + 1,3771$	0,9951
600	$\alpha = 0,3523\tau + 0,3095$	0,999
700	$\alpha = 0,1948\tau + 1,2681$	0,9911
800	$\alpha = 0,1698\tau + 1,0161$	0,9929

Кинетические кривые линии, характеризующие извлечение  $Al_2O_3$  из аргиллита Чашма-Санг, полученные в координатах время ( $\tau$ ) и температурах 400-800°С, имеют прямолинейный характер и достаточно хорошо укладываются в прямую линию, которые подчиняются уравнению І-го порядка. При построении графика зависимости  $lg(1/(1-\alpha))$  от времени для  $Al_2O_3$  при изученных температурах (рисунок 4.43) полученные прямые имеют отрицательный наклон, равный К/2.303, что свидетельствует о правильном подборе уравнения, доказывающего исследуемый процесс (таблица 4.40).



Рисунок 4.43 – Зависимость lg(1/(1-α)) от времени (τ) при хлорировании аргиллита Чашма-Санг (температура 800°С, время хлорирования 120 мин; размер частиц 0,1-0,063 мм; расход хлора 12 мл/минуту).

**Таблица 4.40** – Уравнения зависимости  $lg(1/(1-\alpha))$  от  $\tau$  (времени) и значения  $R^2$  для хлорирования аргиллита Чашма-Санг

Температура, °С	Уравнение	$\mathbb{R}^2$
400	$lg \ 1/(1-\alpha) = -0,0085\tau - 0,0379$	0, 9934
500	$lg \ 1/(1-\alpha) = -0,0096\tau - 0,0426$	0, 9965
600	lg $1/(1-\alpha) = -0,0198\tau + 0,0674$	0, 9963
700	lg $1/(1-\alpha) = -0.0234\tau + 0.0201$	0, 9903
800	$lg \ 1/(1-\alpha) = -0,0284\tau + 0,0109$	0, 9949

Кажущуюся энергию активации (Е), предэкспоненциальный множитель k<sub>o</sub> и другие параметры кинетики определяли с использованием уравнения Аррениуса (таблицы 4.41 и 4.42).

**Таблица 4.41** – Численные значения k<sub>t</sub> и k<sub>o</sub> при различных температурах процесса извлечения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при хлорировании аргиллита Чашма-Санг

Температура, К	673	773	873	973	1073
k <sub>t</sub> ·10 <sup>-2</sup> , мин <sup>-1</sup>	0,212833	0,249167	0,421833	0,550183	0,640833
k <sub>o</sub> ·10 <sup>-6</sup> , мин <sup>-1</sup>	0,374745	1,342332	5,381648	13,92291	28,31110

**Таблица 4.42** – – Кинетические параметры процесса извлечения *Al*<sub>2</sub>*O*<sub>3</sub> при хлорировании аргиллита Чашма-Санг

No $ au$		Степень				К - const скорости хло-
	ι,	извлечения,	Т, К	T, °C	lgk <sub>cp</sub>	рирования аргиллита
опыта	МИН	α, %				Чашма-Санг, мин <sup>-1</sup>
1	2	3	4	5	6	7
1	20	4,71			-2,613322	0,002436
2	40	8,95			-2,638839	0,002297
3	60	11,78	673	400	-2,683819	0,002071
4	80	14,92	075	400	-2,700928	0,001991
5	100	17,71			-2,698752	0,002001
6	120	20,89			-2,704872	0,001973
7	20	5,48		500	-2,545765	0,002846
8	40	9,79			-2,585360	0,002598
9	60	13,84	272		-2,602581	0,002497
10	80	17,99	115	500	-2,620150	0,002398
11	100	20,93			-2,635261	0,002316
12	120	23,89			-2,639785	0,002292
13	20	7,59			-2,399027	0,003990
14	40	13,95			-2,422853	0,003777
15	60	21,31	872	600	-2,380176	0,004167
16	80	28,45	015	000	-2,365119	0,004314
17	100	35,92			-2,347753	0,004490
18	120	41,81			-2,340178	0,004569

Продолжение таблицы 4.42

1	2	3	4	5	6	7
19	20	9,98			-2,274905	0,005310
20	40	18,37			-2,289882	0,005130
21	60	26,24	073 700	073 700	-2,289628	0,005133
22	80	31,62	915	700	-2,317674	0,004812
23	100	39,81			-2,290051	0,005128
24	120	49,43			-2,241163	0,005739
25	20	13,64		800	-2,129303	0,007425
26	40	22,94			-2,181708	0,006581
27	60	30,11	1073		-2,219610	0,006031
28	80	38,54	1075		-2,211336	0,006147
29	100	47,59			-2,185286	0,006527
30	120	54,87			-2,172760	0,006718

Результаты зависимости логарифма константы скорости реакции хлорирования оксида алюминия от обратной абсолютной температуры приведены на рисунке 4.44 и в таблице 4.43.



**Рисунок 4.44** – Влияние температуры на процесс хлорирования оксида алюминия (фазовое соотношение 1:1, время равновесия 20 мин, температура 400-800°C).

Степень извлечения,	Температура,	k <sub>t</sub> , мин <sup>-1</sup>	lgk <sub>cp</sub>	1000/T
α, %	K			
20,85	673	0,002205673	-2,65649	1,485884
23,89	773	0,017932097	-2,42029	1,293661
41,91	873	0,004218204	-2,37487	1,145475
49,43	973	0,005354582	-2,27127	1,027749
54,87	1073	0,006564135	-2,18282	0,931966

**Таблица 4.43** – Зависимость логарифма константы скорости хлорирования аргиллита Чашма-Санг от обратного значения абсолютной температуры

Величина энергии активации процесса хлорирования была вычислена по уравнению Аррениуса, а также построением кинетических кривых графика зависимости 1gk<sub>cp</sub> от обратной абсолютной температуры 1/Т. Как видно из рисунка 4.43 точки удовлетворительно укладываются на прямую Аррениуса, описывающуюся корреляционным уравнением:

lgk = -0.8049(1000/T) - 1.4338 со степенью корреляции R<sup>2</sup> =0.9675, по наклону которой вычислено значение энергии активации. Значения энергии активации в обоих методах идентичны и составляют 48.37 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в кинетической области [515].

На основе проведённых исследований разработана комплексная принципиальная схема переработки аргиллитов месторождений Зидды и Чашма-Санг хлорированием (рисунок 4.45) [517].

Полученные хлориды железа и алюминия обладают хорошей коагулирующей способностью, могут служить добавкой к сернокислому алюминию в практике водоочистки.

Оксид кремния, оставшийся после второй стадии, можно использовать в качестве сырья для строительных материалов [512, 513, 516].



**Рисунок 4.45** – Принципиальная технологическая схема хлорирования аргиллитов Зидды и Чашма-Санг.

# ГЛАВА 5. ПЕРЕРАБОТКА БОРОСИЛИКАТНОЙ РУДЫ ТАДЖИКИСТАНА ЩЕЛОЧНЫМ СПОСОБОМ

### 5.1. Выщелачивание боросиликатной руды едким натрием

В этой главе отражены результаты исследования выщелачивания боросиликатной руды и её концентрата от влияния различных факторов процесса. В качестве реагента для выщелачивания боросиликатной руды Ак-Архар и её концентрата из соображений получения тетрабората натрия (буры) выбрали гидроксид натрия [518-520].

Гидроксид натрия - активное вещество, которое может взаимодействовать с оксидом кремния и другими оксидами боросиликатной руды, образуя растворимые соли, такие как силикат натрия, буру, алюминат натрия и т.д., которые можно без трудностей отделить друг от друга, изменяя pH среды раствора или же фильтрованием.

Дозирование гидроксида натрия (*NaOH*) при разложении руды осуществляли из расчёта образования солей алюминия, железа и бора. Химический состав боросиликатной руды и её концентрата приведены в подразделе 4.2.1. Также исследованы термодинамические функции процесса выщелачивания боросиликатной руды, результаты приведены в таблице 5.1.

При разложении боросиликатной руды и её концентрата протекают следующие реакции:

$$Al_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O = 2Na[Al(OH)_4], (5.1)$$

$$2B_2O_3 + 2NaOH = Na_2B_4O_7 + 2H_2O, (5.2)$$

$$P_2O_5 + 6NaOH = 2Na_3PO_4 + 3H_2O, (5.3)$$

$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O.$$

$$(5.4)$$

Разложение руды гидроксидом натрия (*NaOH*) осуществляли в термостатированном реакторе с мешалкой. Полученную пульпу отфильтровывали и промывали дистиллированной водой. В полученном растворе - фильтрате определяли содержание  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  и  $B_2O_3$ по вышеописанным методикам, о которых сообщалось в главе 2.

	2	∆H <sup>0</sup> <sub>298</sub>	$\Delta S_{298}^{0}$	3	$\Delta G^0_{298}$	
Реакции	ккал		ккал•	кДж∙	ккал	
	моль	кдж∙моль	моль-1-К-1	моль-1-К-1	моль	кдж•/моль
(5.1)	-3,1	-13,1	5,3	22,0	-929,6	-6542,9
(5.2)	-291,1	-1216,9	16,6	69,3	-5229,0	-21874,3
(5.3)	-224,5	-938,5	17,6	73,5	-5469,3	-22835,5
(5.4)	-2.63	-11,0	2,5	10,3	-738,7	-3080,4

**Таблица 5.1** – Термодинамические функции реакций при выщелачивании боросиликатной руды Ак-Архар

Для определения степени извлечения  $B_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  и  $Al_2O_3$  исследована их зависимость от температуры, продолжительности выщелачивания и концентрации *NaOH*, результаты которых приведены на рисунке 5.1.

Влияние температуры. Реакция разложения руды гидроксидом натрия представляет собой экзотермическую реакцию. Исследование влияния температуры на разложение руды проводили, изменяя диапазон температур от 30 до 90°С. Эксперименты показали, что вскрытие боросиликатной руды начинается уже при 30-45°С и извлечение оксидов при этом следующее:  $B_2O_3 - 8.5\%$ ,  $Al_2O_3 - 5.5\%$ ,  $Fe_2O_3 - 12.8\%$ . Далее время выщелачивания увеличивали до 120 минут, а концентрацию *NaOH* до 25%, при этих параметрах при увеличении температуры выщелачивания до 95°С извлечение оксидов увеличивается:  $B_2O_3$  до 18.5%,  $Fe_2O_3$  до 27.4%,  $Al_2O_3$  до 14.3% (рисунок 5.1а).

Влияние продолжительности процесса. При раскрытии исходной боросиликатной руды зависимость степени выщелачивания оксидов от продолжительности процесса изучали при температуре 90°С и концентрации гидроксида натрия 25%, время выщелачивания варьировали от 15 до 120 минут. Как видно из рисунка 5.16, через 15 минут после начала выщелачивания боросиликатной руды извлечение оксидов бора, алюминия и железа незначительное, составляет:  $B_2O_3 - 10.2\%$ ,  $Fe_2O_3 - 15.5\%$ ,  $Al_2O_3 - 8.7\%$ . Однако при увеличении времени выщелачивания руды до 120 минут степени извлечения оксидов увеличиваются, достигая следующих максимальных величин:  $B_2O_3 - 22.5\%$ ,  $Fe_2O_3 - 28.8\%$ ,  $Al_2O_3 - 15.8\%$ .



Рисунок 5.1– Извлечение оксидов из исходной боросиликатной руды в зависимости от: температуры (а); времени выщелачивания (б) и концентрации *NaOH* (в) (фазовое соотношение 1:1; время равновесия 120 мин; температура выщелачивания 90°C;  $C_{NaOH}$  – 25%; размер частиц <0.1 мм). Дальнейшее увеличение времени выщелачивания не привело к увеличению извлечения оксидов.

Влияние концентрации едкого натрия. В следующих экспериментах изучалось извлечение оксидов из образцов руды в зависимости от концентрации *NaOH*. Эксперименты проводились при варьировании концентрации *NaOH* в диапазоне 5-40%. Как видно из кривых линий зависимости, приведённым на рисунке 5.1в, при концентрации *NaOH*, равной 5%, извлечение оксидов незначительное, составляет:  $B_2O_3 - 10.3\%$ ,  $Fe_2O_3 - 16.9\%$ ,  $Al_2O_3 - 9.4\%$ , но при повышении концентрации *NaOH* до 40% эти величины несколько увеличиваются, достигая следующих: B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 23.8%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 28.3%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 20.6% (рисунок 5.1в). Было также показано, что при увеличении концентрации *NaOH* до30-40% происходит, наоборот, снижение извлечения оксидов, которое составляет: В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 23.8 до 17.8%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- от 28.3 до 20.2%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- от 19.3 до 15.5%, что можно объяснить, по-видимому, увеличением вязкости пульпы в связи с изменением соотношения твёрдой и жидкой фаз. Также отмечается, что использование высококонцентрированных щелочных растворов отрицательно сказывается на последующем технологическом процессе, замедляя перемешивание пульпы. Экспериментально показано, что оптимальной концентрацией *NaOH* для извлечения оксидов из руды является 20-30% раствор гидроксида натрия.

Показано, что руда хорошо вскрывается при её выщелачивании, если крупность частиц находится в пределах 0.1-0.3 мм, соответственно, дроблении боросиликатной руды выше 0.3 мм её минералы вскрываются плохо.

Установлено, что приемлемой температурой выщелачивания является 90°С, время выщелачивания 120 мин, концентрация *NaOH* 25% и крупность частиц исходной 0.1-0.3 мм [518]. Даже при таких условиях степени выщелачивания оксидов остаются незначительными.

## 5.2. Щелочное разложение обожжённой боросиликатной руды

Для увеличения степени выщелачивания оксидов исследование проводили с предварительно термически обработанными (при 950-980°С) образцами боросиликатной руды [520]. Процесс выщелачивания предварительно термообработанной руды изучали в зависимости от концентрации *NaOH*, температуры и длительности обработки руды. Результаты исследований приведены на рисунке 5.2.

Влияние температуры. Исследовано влияние температуры на ход реакции выщелачивания предварительно термообработанной руды при температурах от 30 до 90°С. Показано, что предварительно термически обработанная руда начинает раскрываться при 40°С. Обожжённую руду обрабатывали 25% раствором едкого натрия в течение 120 мин. С ростом температуры от 30 до 80°С степени выщелачивания компонентов постепенно возрастают и являются следующими:  $B_2O_3$  от 25.8 до 60.9%,  $Fe_2O_3$  от 30.5 до 84.6%,  $Al_2O_3$  от 20.5 до 64.5%.

Увеличение температуры до 100°С не привели к изменению степени выщелачивании оксидов.

Влияние длительности процесса. Извлечение из образцов предварительно термообработанной руды оксидов и влияние длительности выщелачивания на извлечение оксидов изучено в диапазоне времени 15-120 минут. Температура выщелачивания составляла 90°С, концентрация NaOH - 25%. Результаты исследований показали, что после 30 минут с момента взаимодействия термообработанной руды с NaOH выщелачивание оксидов составляет (в %):  $B_2O_3 - 30.3$ ;  $Fe_2O_3 - 40.3$  и  $Al_2O_3 - 17.9$  (рисунок 5.2б). Увеличение длительности выщелачивания в пределах 30-120 минут положительно влияет на извлечение оксидов, и при 120-минутном выщелачивании извлечение оксидов достигает максимальных следующих значений:  $B_2O_3 - 81.4\%$ ,  $Fe_2O_3 - 91.9\%$ ,  $Al_2O_3 - 75.3\%$ . Дальнейшее увеличение сидов из состава рассматриваемой предварительно термообработанной руды.



Рисунок 5.2 –Зависимость степени извлечения оксидов при выщелачивании предварительно обожжённой боросиликатной руды от: температуры (а); продолжительности процесса (б); концентрации *NaOH* (в) (фазовое соотношение 1:1; время равновесия 120 мин; температура выщелачивания 90°С;  $C_{NaOH}$  25%; размер частиц <0.1 мм).

*Влияние концентрации едкого натрия.* В следующих экспериментах изучалось извлечение оксидов из образцов предварительно термообработанной ру-

ды в зависимости от концентрации *NaOH*. Эксперименты проводились при варыировании концентрации *NaOH* в диапазоне 5-40%. Как видно из кривых линий зависимости, приведённым на рисунке 5.2в, при концентрации *NaOH* 5% извлечение оксидов незначительное, при повышении концентрации *NaOH* до 25% извлечение увеличивается, но при дальнейшем увеличении концентрации *NaOH* до 30-40% начинает снижаться (рисунок 5.2в). При повышении времени щелочной обработки предварительно термообработанной руды до 120 мин при температуре 90°C и концентрации щелочи 25% степень извлечения всех компонентов, вырастая, достигает максимальных значений (в мас%):  $B_2O_3 - 81.4$ ,  $Fe_2O_3 - 91.6$ ,  $Al_2O_3 - 75.0$ .

Таким образом, можно заключить, что после предварительного обжига боросиликатная руда хорошо взаимодействует с едким натрием и степени выщелачивания оксидов увеличиваются до максимальных.

# 5.3. Кинетика выщелачивания исходной обожжённой боросиликатной руды гидроксидом натрия

Рассчитанные экспериментальные данные кинетики выщелачивания оксида бора из обожжённой боросиликатной руды при разложении едким натрием были получены в интервале температур от 30 до 90°С и времени выщелачивания в диа-30-120 извлечения составляет 81.4%. пазоне минут, где степень Руду выщелачивали 25% раствором NaOH, который дозировали по стехиометрическому расчёту образования *Na*<sub>2</sub>*BO*<sub>2</sub>, *NaAlO*<sub>2</sub> и др. [521].

Экспериментальные данные зависимости выщелачивания оксида бора из предварительно термически обработанной руды изучены в интервале температур от 30 до 90°C и времени выщелачивания 20-120 минут. Результаты исследования обобщены на рисунке 5.3. В таблице 5.2 представлены результаты корреляционных уравнений состояния температурной зависимости степени извлечения ( $\alpha$ )  $B_2O_3$  от времени ( $\tau$ ) при выщелачивании предварительно термообработанной руды раствором *NaOH*. Как видно из рисунка 5.3, кинетические кривые линии являются

прямолинейными. Выявлено, что при температуре 90°С в течение 120 мин степень выщелачивания оксида бора составляет 81.4% [459].



Рисунок 5.3 – Зависимость степени выщелачивания оксида бора ( $\alpha$ ) от времени ( $\tau$ ) при обработке предварительно термообработанной боросиликатной руды 25% раствором *NaOH*.

После построения графиков, характеризующих выщелачивание предварительно термически обработанной руды с извлечением в раствор оксида бора, было по кинетическим кривым определено, что процесс протекает прямолинейно, а кривые процесса характеризуются линейностью. Для расчёта кинетических кривых линий мы применили кинетическое уравнение I-го порядка (3.23).

Зависимости lg(1/(1-α)) от времени, которые получены нами экспериментально для рассматриваемого процесса, обобщены в таблице 5.3 и на рисунке 5.4. Полученные экспериментальные точки при различных температурах удовлетворительно укладываются на прямой и имеют отрицательный наклон.

Температура, °С	Уравнение	$\mathbb{R}^2$
30	$\alpha = 0,2018\tau + 0,602$	0,9964
50	$\alpha = 0,4054\tau + 2,726$	0,9851
70	$\alpha = 0,5954\tau + 2,88$	0,9898
90	$\alpha = 0,6759\tau + 5,996$	0,9728

**Таблица 5.2** – Уравнения зависимости извлечения  $B_2O_3(\alpha)$  от  $\tau$  (времени), и величина  $R^2$  для выщелачивания предварительно термообработанной руды



Рисунок 5.4 – Зависимость lg(1/(1-α)) от τ (времени) при выщелачивании предварительно термообработанной руды.

**Таблица 5.3** – Уравнения зависимости  $lg(1/(1-\alpha))$  от  $\tau$  (времени) и величина  $R^2$  для выщелачивания предварительно термообработанной руды

Температура, °С	Уравнение состояния	$\mathbb{R}^2$
30	$1g1/1-\alpha = -0,001\tau + 0,0052$	0,9896
50	$1g1/1-\alpha = -0,0024\tau - 0,0056$	0,9972
70	$1g1/1-\alpha = -0,0042\tau - 0,0053$	0,9994
90	$lg1/1-\alpha = -0,006\tau - 0,0026$	0,9986

Кажущуюся энергию активации (Е), предэкспоненциальный множитель k<sub>o</sub> и другие кинетические параметры определяли на основании уравнения Аррениуса (таблицы 5.4 и 5.5).

**Таблица 5.4** – Численные значения  $k_t$  и  $k_o$  при различных температурах процесса выщелачивания  $B_2O_3$  из предварительно термообработанной руды

Температура, К	303	323	343	363
$k_t \cdot 10^{-4}, c^{-1}$	0,3989018	0,9405684	1,6355982	2,3481912
$k_0 \cdot 10^{-9}, c^{-1}$	0,354476	1,7171304	5,6436672	14,289078

**Таблица 5.5** – Кинетические параметры выщелачивания предварительно термообработанной руды

No	_	Степень				К - const скорости
JNO	τ,	извлечения,	Т, К	T, ℃	lgk	выщелачивания В <sub>2</sub> О <sub>3</sub>
опыта	пыта мин α, %				, мин <sup>-1</sup>	
1	30	7,52			-2,585026	0,0026
2	60	12,84	202	30	-2,721224	0,0019
3	90	18,32	303	30	-2,638272	0,0023
4	120	24,87			-2,002915	0,0024
7	30	16,81		323 50	-2,207608	0,0062
8	60	28,95	323		-2,206279	0,0062
9	90	40,54			-2,236572	0,0058
10	120	48,94			-2,251812	0,0056
11	30	22,28			-1,970616	0,0107
12	60	40,82	212	343 70	-2,055517	0,0088
13	90	58,94	545		-1,978811	0,0105
14	120	70,98			-2,008774	0,0098
15	30	30,27			-1,761954	0,0173
16	60	50,81	363	00	-1,863279	0,0137
17	90	70,29	505	90	-1,866461	0,0136
18	120	81,37			-1,850781	0,0141

Результаты зависимости логарифма константы скорости выщелачивания (lgk) от величины обратной абсолютной температуры 1/Т приведены на рисунке 5.5 и в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Зависимость логарифма константы скорости выщелачивания предварительно термообработанной руды от обратного значения абсолютной температуры

Степень извлече- ния, α, %	Температура, К	k <sub>t</sub> , мин <sup>-1</sup>	lgk	1000/T
24,87	303	0,002331	-2,6383	0,0033
48,94	323	0,006029	-2,2947	0,0031
70,98	343	0,010057	-2,0917	0,00292
81,37	363	0,014723	-1,8037	0,00275



Рисунок 5.5 – Влияние температуры на процесс выщелачивания предварительно термообработанной руды (фазовое соотношение 1:1, время равновесия 120 мин, температура 30-90°С). Из рисунка 5.5 видно, что точки положительно укладываются на прямую линию Аррениуса, описывающуюся корреляционным уравнением:

lgk = -1480.3(1000/T) + 2.2596 со степенью корреляции R<sup>2</sup> = 0.9939, по наклону которой вычислена величина энергии активации, равная 29.3 кДж/моль, свидетельствующая о протекании выщелачивания руды в диффузионной области.

Таким образом, проведено изучение кинетики процесса выщелачивания исходной термически обработанной боросодержащей руды, а также различными методами вычислена энергия активации извлечения  $B_2O_3$ . Полученные результаты являются достоверными, так как полученные результаты подтверждены различными методами анализа, включая РФА, элементный и химический методы.

#### 5.4. Выщелачивание концентрата боросиликатной руды

С учётом имеющихся в литературных источниках данных изучено выщелачивание концентрата боросиликатной руды растворами *NaOH* (под концентратом руды понимается обогащённая руда) [523, 524].

При переработке боросиликатного концентрата осуществляется химическое обогащение руды, вывод из технологического процесса балластных примесей, выделение из полученных продуктивных растворов полезных компонентов.

Для определения зависимости степени извлечения оксидов алюминия, бора и железа из концентрата боросиликатной руды было исследовано влияние концентрации щёлочи, продолжительности процесса и температуры на выщелачивание. На рисунке 5.6 обобщены экспериментальные данные, полученные для выщелачивания концентрата боросиликатной руды растворами *NaOH*.

Концентрат боросиликатной руды выщелачивали растворами *NaOH*, варьируя температуру в диапазоне 30-90°С. Концентрат постепенно начинает вскрываться при 30°С с извлечением оксидов следующих содержаний:  $B_2O_3 - .8.9\%$ ,  $Al_2O_3 - 5.0\%$ ,  $Fe_2O_3 - 12.8\%$ . Концентрат руды обрабатывали 20-25% раствором *NaOH* в течение 120 минут. На рисунке 5.6а показано, что в рассматриваемом температурном диапазоне от 30 до 90°С извлечение оксидов увеличивается, и наиболее эффективный температурный диапазон экстракции оксидов находится
в пределах ±70-90°С, составляя:  $B_2O_3$  - 28.7%,  $Al_2O_3$  - 20.1%,  $Fe_2O_3$  - 40.5%. При повышении температуры более 95°С степень извлечения оксидов ( $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$ ) начинает понижаться.



Рисунок 5.6 – Извлечение оксидов из концентрата боросиликатной руды от: температуры (а); времени выщелачивания (б) и концентрации *NaOH* (в) (параметры: фазовое соотношение 1:1; время равновесия 120 мин; температура выщелачивания 90°C;  $C_{NaOH}$  25%; размер частиц <0.1 мм).

Исследовано влияние длительности выщелачивания на извлечение оксидов из концентрата боросиликатной руды при варьировании времени выщелачивания в диапазоне 15-120 мин.

При выщелачивании концентрата борной руды при 90°С раствором *NaOH* после 15-минутной обработки от начала эксперимента вскрываемость оксидов составляет:  $B_2O_3 - 4.5\%$ ,  $Al_2O_3 - 3.5\%$ ,  $Fe_2O_3 - 10.2\%$  (рисунок 5.6б). При увеличении времени выщелачивания до 120 минут извлечение оксидов увеличивается, составляя:  $B_2O_3 - 35.8\%$ ,  $Al_2O_3 - 30.7\%$ ,  $Fe_2O_3 - 45.6\%$ .

Влияние концентрации щелочи *NaOH* на степень выщелачивания оксидов исследовали в диапазоне концентраций 5-40% (рисунок 5.6в). Результаты экспериментов позволили заключить, что варьирование в процессе выщелачивания концентрации *NaOH* в диапазоне 20-25% существенно меняет ход реакций вскрытия концентрата руды. Так, при температуре 90°С и концентрации *NaOH* 20-25% в течение 120 минут извлечение оксидов достигает максимальных значений, которые составляют:  $B_2O_3 - 35.5\%$ ,  $Al_2O_3 - 30.5\%$ ,  $Fe_2O_3 - 50.6\%$ . Увеличение концентрации *NaOH* свыше 40% в экспериментах не показало дальнейшего роста извлечения оксидов, наоборот, происходит снижение извлечения указанных оксидов, что, связано, во-первых, с испарение воды при высоких температурах выщелачивания, во-вторых, со сгущение пульпы в результате изменения соотношения твёрдой и жидкой фаз процесса.

Согласно полученным экспериментальным данным щелочной обработки концентрата боросиликатной руды можно сделать вывод, что основными факторами, влияющими на степень выщелачивания оксидов, являются температура, время и концентрация щёлочи. Но следует отметить, что иногда эти параметры противоречат друг другу, например: при высокой температуре за длительное время обработки происходит испарение воды в реакционной массе, это приводит к торможению реакции. Исследования показали, что при любом изменении параметров реакции выход продуктов одинаков, а степени извлечения оксидов остаются незначительными.

### 5.5. Выщелачивание обожжённого концентрата боросиликатной руды

Выщелачивание концентрата боросиликатной руды растворами *NaOH* осуществляли после стехиометрического расчёта, учитывая содержание в предварительно термообработанном концентрате  $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$ . Первоначально проводили обжиг концентрата при 950-1000°C в течение 60 минут, затем дробили и выщелачивали раствором *NaOH*. С учётом этих параметров (выщелачивание при 90°C в течение 120 минут, крупность частиц <0.1 мм) в продуктивный раствор извлекается ~95%  $B_2O_3$  в виде тетрабората натрия (Na<sub>2</sub>H<sub>20</sub>B<sub>4</sub>O<sub>17</sub>). Соответственно, при выщелачивании предварительно термообработанного концентрата руды раствором *NaOH* без каких-либо технологических трудностей достигаются высокие извлечения оксида бора.

Результаты экспериментов по выщелачиванию предварительно термически обработанного концентрата боросиликатной руды обобщаются на рисунке 5.7.

**Влияние температуры.** Предварительно термообработанный концентрат руды выщелачивали, варьируя температуру в диапазоне 30-100°С, время выщелачивания – в пределах 20-120 минут, концентрацию *NaOH* в пределах 20-25. На рисунке 5.7а показано, что в рассматриваемом температурном диапазоне извлечение оксидов от 30 до 100°С увеличивается, и наиболее эффективный температурный диапазон экстракции оксидов находится в пределах  $\pm 90$ °С, составляя:  $B_2O_3 - 94.9\%$ ,  $Fe_2O_3 - 98.6\%$ ,  $Al_2O_3 - 83.5\%$ . Дальнейшее увеличение температуры выщелачивания до 100°С незначительно снижает извлечение оксидов.

Влияние длительности процесса. Извлечение из образцов предварительно термообработанного концентрата оксидов и влияние длительности выщелачивания изучено в диапазоне времени 15-120 минут и температуре 90°С. Как видно из рисунка 5.76, через 15 минут после начала эксперимента начинается извлечение оксидов, составившее:  $B_2O_3 - 15.8\%$ ,  $Al_2O_3 - 10.9\%$ ,  $Fe_2O_3 - 20.9\%$ .

Следует отметить, что увеличение времени продолжительности выщелачивания образцов предварительно термообработанного концентрата показывает положительные результаты и через 120 минут достигается максимальное извлече-

ние оксидов, которое достигает:  $B_2O_3 - 94.9\%$ ,  $Al_2O_3 - 84.4\%$ ,  $Fe_2O_3 - 98.6\%$ . Дальнейшее увеличение длительности выщелачивания образцов не показало увеличения извлечения оксидов из состава термообработанного концентрата.



**Рисунок 5.7** – Извлечение оксидов из предварительно термообработанного концентрата руды от: температуры (а); продолжительности процесса (б) и концентрации *NaOH* (в) (параметры: соотношение фаз 1:1; время выщелачивания 120 мин; температура 90°С; *С*<sub>*NaOH*</sub> 25%; крупность частиц <0.1 мм).

Влияние концентрации NaOH. В следующих экспериментах изучалось извлечение оксидов из образцов предварительно термообработанного концентрата руды в зависимости от концентрации NaOH. Эксперименты проводились при варьировании концентрации NaOH в диапазоне 5-40%. Как видно из кривых линий зависимости, наиболее эффективным оказался диапазон концентраций щёлочи от 20 до 25%, в этом диапазоне извлечение оксидов максимальное и достигает следующих величин:  $B_2O_3 - 94.9\%$ ,  $Al_2O_3 - 84.0\%$ ,  $Fe_2O_3 - 96.5\%$  (рисунок 5.7в).

Обнаружено, что дальнейшее увеличение концентрации *NaOH* не приводит к существенному изменению степени извлечения оксидов.

Из результатов проведённых исследований выщелачивания предварительно термообработанного концентрата боросиликатной руды можно сделать заключение, что по морфологии минералы боросиликатной руды в исходном положении не поддаются выщелачиванию. Как выяснилось, после обжига выщелачивание с извлечением оксидов происходит без каких-либо осложнений. Также следует отметить роль щёлочи, которая слабо взаимодействует с оксидом кремния с образованием силиката натрия, который в воде хорошо растворяется [524].

# 5.6. Кинетика выщелачивания обожжённого концентрата боросиликатной руды

Экспериментальные данные кинетики выщелачивания оксида бора из состава предварительно термообработанного концентрата боросиликатной руды при раскрытии гидроксидом натрия получены в интервале температур 30-90°С и времени выщелачивания в диапазоне 30-120 мин. [525].

Экспериментальные данные зависимости выщелачивания оксида бора из обожжённого концентрата боросиликатной руды изучены в интервале температур от 30 до 90°С и продолжительности выщелачивания от 20 до 120 мин, результаты которых приведены на рисунке 5.8. В таблице 5.7 представлены результаты корреляционных уравнений состояния температурной зависимости степени извлечения ( $\alpha$ ) от времени ( $\tau$ ) при выщелачивании обожжённого концентрата боросиликатной руды растворами *NaOH*. Из диаграммы видно, что при повышении температурии температуры растворами *NaOH*.

ратуры извлечение оксида бора из обожжённого концентрата значительно возрастает, увеличиваясь до 95.9% при 90°С в течение 120-минутном выщелачивании.



Рисунок 5.8 – Зависимость степени выщелачивания  $B_2O_3$  ( $\alpha$ ) от времени ( $\tau$ ) обработки предварительно термообработанного концентрата 25% раствором *NaOH*.

**Таблица 5.7** – Уравнения зависимости извлечения  $B_2O_3$  ( $\alpha$ ) от  $\tau$  (времени), и значения  $R^2$  для выщелачивания предварительно термически обработанного концентрата руды

Температура, °С	Уравнение	$\mathbb{R}^2$
30	$\alpha = 0,7952\tau + 4,338$	0,9901
50	$\alpha = 0,6624\tau + 3,564$	0,9902
70	$\alpha = 0,4839\tau + 0,924$	0,9986
90	$\alpha = 0,2922\tau + 0,612$	0,9982

После построения графиков, характеризующих выщелачивание щёлочью предварительно термически обработанного концентрата боросиликатной руды с извлечением в раствор оксида бора, было по кинетическим кривым определено,

что процесс протекает прямолинейно, а кривые процесса характеризуются линейностью.

Соответственно, оптимальным температурным интервалом для выщелачивания  $B_2O_3$  является температура от 80 до 90°С, где извлечение оксида бора является максимальным.

На графике зависимости lg(1/(1-α)) от времени (рисунок 5.9 и таблица 5.8) полученные прямые имеют отрицательный наклон, равный К/2.303.



Рисунок 5.9 – Зависимость lg(1/(1-α)) от τ (времени) при выщелачивании предварительно термообработанного концентрата боросиликатной руды.

Кажущуюся энергию активации (Е), и предэкспоненциальный множитель k<sub>o</sub> и другие кинетические параметры определяли с использованием уравнения Аррениуса (таблицы 5.9 и 5.10).

**Таблица 5.8** – Уравнения зависимости  $lg1/(1-\alpha)$  от  $\tau$  (времени) и величина  $R^2$  для выщелачивания предварительно термообработанного концентрата боросиликатной руды

Температура, °С	Уравнение	$\mathbb{R}^2$
30	lg $1/1-\alpha = -0,0016\tau + 0,0021$	0,9976
50	$lg \ 1/1 - \alpha = -0,0032\tau + 0,0058$	0,9971
70	lg $1/1-\alpha = -0,0058\tau - 0,0012$	0,9997
90	lg 1/1- $\alpha$ = -0,0088 $\tau$ + 0,0183	0,9931

**Таблица 5.9** – Численные значения  $k_t$  и  $k_o$  при различных температурах выщелачивания  $B_2O_3$  из предварительно термообработанного концентрата руды

Температура, К	303	323	343	363
$k_t \cdot 10^{-4}, c^{-1}$	0,620478	1,242248	2,247093	4,4638242
$k_0 \cdot 10^{-8}, c^{-1}$	0,353481	1,295975	4,002734	12,785941

Результаты зависимости логарифма константы скорости выщелачивания lgk от величины обратной абсолютной температуры 1/Т приведены на рисунке 5.10 и в таблице 5.11.

Из рисунка 5.10 видно, что точки положительно укладываются на прямую линию Аррениуса, описывающуюся корреляционным уравнением:

lgk = -1404.9(1000/T) + 2.193 со степенью корреляции R<sup>2</sup> = 0.9994, по наклону которой вычислена величина энергии активации, равная 24.62 кДж/моль, численное значение которой свидетельствует о протекании процесса выщелачивания в диффузионной области [525]. **Таблица 5.10** – Кинетические параметры выщелачивания предварительно термообработанного концентрата боросиликатной руды

No	τ	Степень				K - const
JN⊵	ι,	извлечения,	Т, К	T, ℃	lgk	скорости выщелачи-
опыта	мин	α, %				вания, мин <sup>-1</sup>
1	30	10,25			-2,443697	0,0036
2	60	18,31	202	20	-2,468521	0,0034
3	90	26,42	505	50	-2,431798	0,003701
4	120	35,75			-2,428524	0,003728
7	30	16,85			-2,154901	0,0070
8	60	29,74	272	50	-2,221849	0,0060
9	90	44,37	525 50	-2,180456	0,0066	
10	120	58,82			-2,124938	0,0075
11	30	25,78			-1,872895	0,0134
12	60	46,08	3/3	70	-1,860121	0,0138
13	90	64,85	545	70	-1,869280	0,013512
14	120	79,82			-1,868125	0,013548
15	30	31,29			-1,692503	0,0203
16	60	54,96	363	00	-1,742321	0,0181
17	90	78,14	505	90	-1,712198	0,0194
18	120	95,85			-1,571865	0,0268

Таблица 5.11 – Зависимость логарифма константы скорости выщелачивания предварительно термообработанного концентрата боросиликатной руды от обратного значения абсолютной температуры

Степень извлечения,	Температура,	k <sub>t</sub> , мин <sup>-1</sup>	lgk <sub>cp</sub>	1000/T
α, %	K			
35,75	303	0,0036374	-2,4412	0,00330
58,82	323	0,0068982	-2,1701	0,00310
79,82	343	0,0135452	-1,8985	0,00292
95,85	363	0,0211147	-1,6748	0,00275



**Рисунок 5.10** – Влияние температуры на выщелачивание предварительно термообработанного концентрата боросиликатной руды (соотношение фаз 1:1, время равновесия 120 мин, температура 30-90°С).

Таким образом, после проведения экспериментальных исследований вычислены истинная и температурная константа скорости реакции процесса выщелачивания предварительно термообработанного концентрата боросиликатной руды, вычислена энергия активации извлечения  $B_2O_3$  и образования тетрабората натрия (Na<sub>2</sub>H<sub>20</sub>B<sub>4</sub>O<sub>17</sub>).

# 5.7. Получение бората натрия комплексной переработкой боросиликатной руды щелочным способом

Боросиликатные руды, которые исследованы нами, представлены различными полиминеральными составами, состав и содержание минералов в рудах также различно, что затрудняет их переработку. Боросиликатная руда Ак-Архар в основном представлена минералами - данбуритом, пироксенами, кальцитами, гранатами, датолитами, аксинит встречается местами и в незначительных количествах, пустая порода представлена кварцем [523].

Показано влияние температуры процесса на разложение боросиликатных руд и извлечение оксидов, особенно это касается концентратов руд, чем выше температура процесса разложения, тем выше степени извлечения оксидов. Например, при 30°C разложение незначительное, равное 32.7%, но при увеличении температуры до 80-90°C и включая в процесс перемешивание разложение руды может увеличиться до 85.0%. Незначительно влияние на извлечение  $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  оказывает изменение крупности частиц руды, которое было исследовано в пределах 0.1-0.3 мм.

Дозирование *NaOH* для выщелачивания руды контролировали, учитывая содержание в исходной руде  $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , при их превращении в алюминаты и/или бораты натрия и др. натриевые соли. Поскольку разложение минералов пустой породы при их выщелачивании происходит частично, щёлочь рекомендовано дозировать в стехиометрическом количестве 80-140%. При указанных параметрах (дозировка *NaOH* 80-140%, время выщелачивания 120 минут, температура 90°С, размер частиц <0.1 мм) в продуктивные растворы переходит более 85.0%  $B_2O_3$  (в виде буры). При щелочной обработке оксид железа после выщелачивания не переходит в раствор, поэтому после фильтрования твёрдый остаток обрабатывали разбавленной соляной кислотой для получения соли железа.

На основе проведённых исследований разработана комплексная технологическая схема для щелочной переработки боросиликатных руд Ак-Архар с получением бората натрия (рисунок 5.11).

В данной схеме предложен предварительный обжиг руды при 900-950°С в течение 60 минут перед началом щелочной переработки. Затем термообработанную руду дробили до размера частиц 0.1-0.3 мм, далее выщелачивали 25% раствором *NaOH*. Далее проводили щелочную обработку в термостате UTW–15 с реактором в течение 120 мин, промывали полученную пульпу и фильтровали с отделением жидкой и твёрдой частей. Из фильтрата выкристаллизовывали продукт - тетраборат натрия, который отделяли фильтрованием и сушили до постоянной массы. Выход тетрабората натрия составил 34%. Из твёрдого остатка обработкой

разбавленной соляной кислотой выделили соли железа. Остаток сушили для дальнейшего использования.



**Рисунок 5.11** – Комплексная технологическая схема получения тетрабората натрия щелочным способом переработки боросиликатной руды и её концентрата [526].

Результаты анализов тетрабората натрия приведены в таблице 5.12 и на рисунке 5.12.

Таблица 5.12 – Химический состав тетрабората натрия (буры), полученног	Γ0
щелочным способом переработки боросиликатной руды	

		Химический состав, %									
Название продукта	$Na_2O$	OgM	$Al_2O_3$	$SiO_2$	Na B <sub>5</sub> O <sub>6</sub> OH <sub>4</sub> •3H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> OH <sub>4</sub> •8 H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> B <sub>5</sub> O <sub>8</sub> OH •2H <sub>2</sub> O	CaO	$TiO_2$	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$Fe_2O_3$
Бура	2.94	0.03	-	-	28.38	34.72	31.26	0.04	-	0.02	-



**Рисунок 5.12** – Рентгенограмма тетрабората натрия (буры), полученного щелочным методом из исходной боросиликатной руды и её концентрата.

Соответственно, после проведения исследований можно сделать заключение, что при выщелачивании боросиликатных руд и их концентратов растворами *NaOH* в продуктивные растворы переходят борные продукты без технологических трудностей. Показано, что из боросиликатных руд Ак-Архар и их концентратов обработкой щёлочью можно получить чистый тетраборат натрия (буру) с выходом 96.35%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЕ

**Во введении** обосновывается актуальность темы, изложены цель и научная новизна диссертации, практическая ценность и её структура, апробация полученных результатов.

В первой главе изложены сведения, содержащиеся в первоисточниках, о структуре, свойствах, номенклатуре и областях применения борных соединений, глинозёма и сульфата алюминия. Подробно рассмотрены стадии промышленного получения борной кислоты, буры, глинозёма и сульфата алюминия, начиная с подготовки сырья и заканчивая целевыми продуктами. Дан детальный анализ существующих методов получения глинозёма, борной кислоты и сульфата алюминия, таких как термический, кислотный, хлорный, щелочной, хлоридовозгонный и т.д. Рассмотрены отдельно сведения о боро- и алюмосиликатных рудах, как перспективного и специфичного вида сырья. Обоснован выбор хлорирующего агента и кислот для проведения исследования разложения боро- и алюмосиликатных руд Таджикистана. Приведены способы получения глинозёма, борной кислоты и сульфата алюминия. Подчеркнуто, что существующие методы получения глинозёма, борной кислоты, буры и сульфата алюминия имеют ряд недостатков, так как основаны на хлорировании в присутствии природного газа, стеблей хлопчатника при длительном воздействии температуры и агрессивной среды хлорирующего агента, что приводит к деградации продуктов реакций и потере основных свойств целевых продуктов. В связи с этим, обоснована актуальность настоящего исследования, посвящённого разработке методов получения глинозёма, сульфата алюминия, борной кислоты и буры, базирующихся на пониженных температурах и времени контакта реагирующих веществ с хлорирующим и выщелачивающим агентами.

Во второй главе приведена характеристика исходного боро– и алюмосиликатного материала, методика отбора проб и подготовки исходного сырья, предварительный обжиг сырья, методики определения химического и элементного состава боро– и алюмосиликатных руд, методики проведения низкотемпературного и высокотемпературного хлорирования в динамическом режиме, методики опре-

деления содержания бора и алюминия в боро- и алюмосиликатных рудах. Также приведены методики проведения физико-химических исследований, математической обработки результатов и расчётов термодинамических функций реакций кислотного, хлорного и щелочного разложения боро– и алюмосиликатных руд.

Методом рентгенофазового анализа (РФА) установили, что основными рудообразующими минералами боросиликатной руды являются: данбурит, датолит, аксинит, кальцит, пироксен, кварц и др.

Методом инфракрасной спектроскопии Фурье (ИКФС) боросиликатной руды установлено, что бор может координировать от 3 до 4 атомов кислорода, поэтому вероятно образование двух- и трёхмерной структур соответственноплоских бороксольных колец и цепочек разной длины из групп [ВО<sub>3</sub>] и сеток из тетраэдров [ВО<sub>4</sub>], и полосы ИКФС в основном относятся к деформационным колебаниям связи В-О в борокислородном мостике В-О-В.

Для определения молекулярной структуры и колебательных моментов молекул (или вращательных и других низкочастотных колебаний систем), использовали рамановскую спектроскопию. Из рамановского спектра рассеяния света заметно, как электромагнитное излучение создаёт изменяемое электромагнитное поле, взаимодействующее с молекулами минералов боросиликатной руды (линии эффекта поляризации которые указаны различными цветами в 10, 20, 30, 40 ссw, а не поляризуемая часть спектра выделена чёрным цветом).

Известно, что бор образует только кислородные и реже - фтористые соединения. Из-за отсутствия у него сидерофильной и халькофильной способности, он не образует сульфидов, сульфатов и нитратов, поэтому одним из его важнейших свойств является способность к комплексобразованию. Выявлено, что боросиликатная руда и её концентрат мало разлагаются в исходном виде. При термической обработке в интервале 950-980°С растворимость обожжённой руды (также и ее концентрата) увеличивается почти в два раза. Доказано, что важную роль для активации структуры и состава боро– и алюмосиликатных руд играет процесс термической обработки. Установлен факт значительного ускорения, по сравнению с традиционными методами, процесса разложения боро– и алюмосиликатных руд

под воздействием высокой температуры, на основе чего проведена оптимизация процесса в сторону улучшения качества и увеличения выхода целевых продуктов для выбранного вида минерального сырья.

Для разложения боросиликатной руды использовали соляную, серную, азотную кислоту, щёлочь (гидроксид натрия) и газообразный хлор. Установлено образование промежуточных комплексных соединений бора при взаимодействии оксида бора с соляной, серной и азотной кислотами. По снижению кислотности (pH) среды вышеуказанные типы соединений начинают разлагаться, образуя борную кислоту в слабокислой среде. Механизм и форма нахождения бора в растворах доказаны исследованием термодинамики системы бор-вода, где данные показывают, что процесс гидролиза бора зависит главным образом от pH среды. Таким образом, термодинамический анализ системы бор-вода показывает, что с увеличением pH среды возможно формирование сложных гидроксокомплексов бора и образование его отрицательно заряженных форм.

Общая закономерность – взаимодействие алюминийсодержащих минералов с кислотами и щелочами в основном определяется их структурой. Известно, что если алюминий (Al) с координационным числом 4 входит в состав анионной группы  $(AlO_4)^{5-}$ , то с кислотами и щелочами практически не реагирует (альбит, микроклин, пирофиллит и др.), а в катионной форме с координационным числом 6 легко переходит в раствор (нефелин, калиофиллит, анортит, биотит и т.п.).

Как известно, металлический алюминий наиболее энергично взаимодействует с соляной, слабее с серной кислотами, а затем щелочами по мономолекулярному механизму взаимодействия. Реакционная способность гидроксида алюминия уменьшается в рентгеноаморфном ряду алюмогель  $\rightarrow$  байерит  $\rightarrow$  бемит  $\rightarrow$ гиббсит  $\rightarrow$  диаспор и возрастает от щелочей к серной, а затем соляной кислотам.

Установлено, что минимальная растворимость этих комплексов находится в диапазоне pH от 5 до 8, значит понижая pH раствора различными методами можно добиться максимально полного осаждения гидроксида алюминия. Физикохимическими методами анализов каолиновых глин, сиаллитов и аргиллитов выявлено, что при высоких температурах происходят фазовые превращения в

структуре минералов руд. Исследования показали, что во всех пробах наблюдается аморфизация структуры алюминийсодержащих минералов с сохранением характерных рефлексов кварца и тридимита.

Методом ИК-спектрометрии установлено, что в спектре исходного сиаллита присутствуют интенсивные полосы поглощения при 1040 (дуплет), 900, 540 и 470 см<sup>-1</sup>. Проявление полос поглощения при 440 и 420 см<sup>-1</sup> свидетельствует, что они связаны с наличием примесей оксидов металлов в составе сиаллита.

О проявлении физико-химических и структурных изменений при различных обработках можно судить по изменению и трансформации характерных полос поглощения.

Исследовано взаимодействие боросиликатной руды месторождения Ак-Архар и её концентрата с соляной кислотой, установлены оптимальные условия извлечения полезных компонентов из её состава. Исходя из результатов проведённых опытов по солянокислотному разложению боросиликатной руды, пришли к выводу, что разложение надо исследовать после термической обработки.

Исследования разложения обожжённой боросиликатной руды соляной кислотой показали, что после предварительного обжига она раскрывается лучше, а степень извлечения оксида бора гораздо выше, чем из исходной руды.

Исследована кинетика и определено влияние температуры на солянокислотное разложение предварительно термически обработанной боросиликатной руды месторождения Ак-Архар с определением оптимальных параметров: фазовое соотношение 1:1,4; время равновесия 60 мин; температура 30-95°С. Рассчитана температурная и истинная константы скорости реакций разложения предварительно термообработанной боросиликатной руды с применением обобщённого топокинетического уравнения Ерофеева-Колмогорова с поправкой Саковича. Вычислена величина кажущейся энергии активации солянокислотного разложения предварительно термообработанной боросиликатной руды, которая равна 11.72 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса во внутридиффузионной области.

Исследованиями солянокислотного разложения концентрата боросиликатной руды установлено, что для разложения важным является процесс обжига при температурах 950-980°С, после чего степень извлечения оксида бора достигает 90%. При условии фазового соотношения 1:1 реакция разложения предварительно термически обработанного концентрата боросиликатной руды достигает равновесия в течении 1ч.

Изучена кинетика солянокислотного разложения предварительно термически обработанного концентрата боросиликатной руды, рассчитаны предэкспоненциальный множитель К<sub>о</sub>, константа скорости реакции, определена кажущаяся энергия активации (E=29.44 кДж/моль) расчетным и графическими методами с использованием уравнения Аррениуса. Численные значения энергии активации и зависимость скорости процесса от температуры свидетельствуют о протекании реакции во внутридиффузионной области.

Исследованиями разложения боросиликатной руды серной кислотой установлено, что степень извлечения целевых оксидов в изученных интервалах температуры, концентрации и времени не значительна, особенно для оксида бора. На наш взгляд, столь низкий процент извлечения связан с фактором температурной зависимости разложения боросиликатной руды или морфологическими свойствами её минералов.

Сравнивая результаты исследований разложения исходной и предварительно термически обработанной боросиликатной руды растворами серной кислоты выявлено, что предпочтительнее является обожжённая руда, степень извлечения оксидов из которой в несколько раз выше, чем из исходного материала. Это обосновывается тем, что при обжиге происходит активация минералов боросиликатной руды, поэтому считаем целесообразным для исследования применять предварительно термически обработанную боросиликатную руду.

Исходя из полученных результатов исследований сернокислотного разложения концентрата боросиликатной руды, можно сделать следующие выводы:

- процесс обжига концентрата боросиликатной руды действительно приводит к увеличению степени извлечения оксидов;

- при обжиге концентрата боросиликатной руды следует соблюдать температурный режим в интервале 950-980°С и не допускать расплавления, во избежание проблемы, связанной с последующим измельчением обожжённого концентрата. Для разложения предварительно термически обработанного концентрата боросиликатной руды приемлемым является концентрация кислоты 40-50 мас% и фазовое отношение 1:1 при соблюдении стехиометрического соотношения.

При исследовании кинетики процесса, полученные кинетические кривые удовлетворительно описываются уравнениями первого порядка А. Н. Колмогорова и Б. В. Ерофеева с поправками Г. В. Саковича, которые применимы для описания практически всех кинетических кривых топохимических реакций, а не отдельных их частей, как некоторые другие уравнения.

Вычисленная величина кажущейся энергии активации, равная 16.68 кДж/моль, и зависимость скорости реакций при сернокислотном разложении предварительно термически обработанной боросиликатной руды от температуры свидетельствуют о протекании процесса в диффузионной области.

Разработана принципиальная комплексная технологическая схема получения борной кислоты, сульфата кальция и кварца из боросиликатной руды месторождения Ак-Архар и её концентрата кислотными способами. Состав и структура полученных продуктов доказаны химическим и рентгенофазовым анализами.

Определены термодинамические функции и рассчитаны кинетические параметры азотнокислотного разложения боросиликатной руды и её концентрата. Вычисленная величина кажущейся энергии активации, равная 21.19 кДж/моль, и определённая зависимость скорости реакции азотнокислотного разложения предварительно термически обработанной боросиликатной руды от температуры свидетельствуют о протекании процесса в диффузионной области.

Проведено математическое моделирование процесса извлечения оксида бора из боросиликатных руд Таджикистана кислотными способами. Разработана полнофакторная математическая модель, на основе которой создан пакет программного обеспечения «DANBURITE.exe», связывающего технологические параметры, вид и выход целевых продуктов из боросиликатного минерального сы-

рья. Данный пакет программного обеспечения может быть использован для налаживания промышленного производства борной кислоты и её соединений при различных условиях и режимах.

Установлено, что математическое моделирование процесса извлечения оксида бора из боросиликатной руды и её концентрата позволяет на стадии проектирования учесть весь процесс разложения руды, выявить оптимальные технологические условия и направить процесс извлечения оксида бора в сторону увеличения выхода борной кислоты.

Исследованиями установлено, что низкотемпературное хлорирование боросиликатной руды и её концентрата для разложения оксида бора незначительно влияет на степень извлечения.

При хлорировании боросиликатной руды и её концентрата установлено, что при обжиге оксид алюминия, содержащийся в минерале аксинит, взаимодействуя с оксидом кремния, образует – муллит. Известно, что муллит плохо растворим в кислотах, а данные экспериментов показали, что он мало поддаётся хлорному разложению, поэтому в диаграмме (рисунок 4.3) степень извлечения оксида алюминия низкая.

Исследована кинетика хлорного разложения предварительно термообработанной боросиликатной руды и её концентрата, рассчитаны величины кажущихся энергий активаций, равные 15.22 и 16.78 кДж/моль, соответственно.

Установлено, что при фазовом соотношении 1:1 в температурном интервале 400-800°С реакции хлорирования предварительно термообработанного боросиликатного сырья и концентрата протекают в диффузионной области и при длительности процесса 60 мин достигают равновесия. Диффузионные процессы не осложняют процесс хлорирования, а лимитирующей стадией является сам акт химической реакции, то есть замена кислорода на хлор при помощи восстановителя.

В работе также исследованы алюмосиликатные руды месторождения Зидды, представленные тремя типами пород: каолиновые, аргиллитовые и сиаллитовые. Установлено, что в отличие от каолиновых и аргиллитовых глин, сиаллиты представляют собой бокситоподобные породы из верхнетриасовой коры выветрива-

ния, имеющие каолинитовый состав и характеризующиеся кремниевым модулем (отношением оксида алюминия к оксиду кремния) меньше 0.87. Выявлено, что сиаллиты в своём составе имеют более 30% оксида алюминия.

Исследовано хлорирование каолинов, аргиллитов и сиаллитов месторождений Зидды и Чашма-Санг.

При исследовании восстановительного хлорирования сиаллита Зидды обнаружена температурная зависимость извлечения оксида железа в интервале 400-600°С, достигающая более 90%, при степени извлечения оксида алюминия около 20%. Выявлено, что при хлорировании без восстановителя не наблюдается извлечения оксида алюминия. Принимая во внимание влияние температуры на эффективность хлорирования сиаллита Зидды, проведено последовательное хлорирование оксидов железа и алюминия.

Исследованиями процесса хлорирования каолиновых и аргиллитовых глин Зидды и Чашма-Санг выявлено, что хлорирование оксидов желательно вести с восстановителем в гранулированном виде.

Таким образом, проведённые исследования показывают, что в конкретном случае необходим специфический подход к той или иной руде при выборе различных сочетаний факторов процесса хлорирования.

Исследована кинетика, рассчитаны истинные и температурные константы скоростей реакций, вычислены соответствующие энергии активации хлорирования для каждой руды и определены области течения химических реакций.

Разработана комплексная технологическая схема последовательной обработки алюмосиликатных руд месторождений Зидды и Чашма-Санг хлорным способом, которая стала основой получения таких продуктов, как хлорид железа, хлорид алюминия, сульфат алюминия, оксид алюминия, оксид кремния, обогащённая каолиновая глина, составы и структура которых доказаны химическими и рентгенофазовыми методами анализов.

Исследовано выщелачивание боросиликатной руды месторождения Ак-Архар и её концентрата, проведён стехиометрический расчёт и определены термодинамические функции реакций разложения щёлочью. Исследовано влияние

концентрации *NaOH*, длительности процесса и температуры на процесс выщелачивания боросиликатной руды и её концентрата, показано, что они играют важную роль в нахождении оптимальных технологических параметров процесса.

Установлено, что процесс выщелачивания боросиликатной руды и её концентрата описывается уравнением первого порядка. Энергии активации образования бората натрия рассчитаны с применением уравнения Аррениуса. Показано, что выщелачивание боросиликатной руды и её концентрата протекают в диффузионной области.

Достоверность полученных результатов процесса выщелачивания подтверждена детальным исследованием боросиликатной руды, её концентрата и полученных продуктов, состав которых подтверждён химическими и рентгенофазовыми анализами, а также результатами кинетических расчётов их разложения растворами *NaOH*.

Обобщая данные по разложению боро— и алюмосиликатных руд, необходимо отметить, что для переработки наиболее подходящим сырьём является предварительно термообработанная алюмосиликатная руда и предварительно термообработанный концентрат боросиликатной руды.

Для сравнения результатов исследований составлены таблица 6.1 и диаграммы (рисунки 6.1 и 6.2), наглядно показывающие степень извлечения оксида бора из боросиликатной руды и её концентрата при оптимальных условиях разложения кислотными, щелочным и хлорным способами.

**Таблица 6.1** – Результаты сравнения извлечения оксида бора из боросиликатной руды и её концентрата до и после обжига при разложении кислотами, щёлочью и хлором при оптимальных условиях

	Боросиликатная руда, %					
Despanzi	Исходная руда	Обожжённая	Концентрат	Обожжённый		
Гсагенты		руда		концентрат		
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$B_2O_3$	$B_2O_3$	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
HCl						
(фазовое соотношение 1:1.4; время равновесия 60	0.42	57.2	46.80	80.2		
мин; температура 95°С; С <sub>НСІ</sub> 20 мас%; размер частиц	9,42	57,2	40,80	09,2		
<0.1 мм).						
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>						
(фазовое соотношение 1:1; время равновесия 90 мин;	87	12.06	38.60	84.07		
температура разложения 90°С; С <sub>H2SO4</sub> 45 мас%; раз-	8,7	42,90	58,00	04,97		
мер частиц <0.1 мм).						
HNO <sub>3</sub>						
(фазовое соотношение 1:1; время равновесия 60 мин;	1774	70 22	28 70	02.05		
температура разложения 95°С; С <sub>ниоз</sub> 18-20 мас%;	1/,/4	10,22	20,19	93,93		
размер частиц <0.1 мм).						

NaOH           (фазовое соотношение 1:1; время равновесия 120           мин; температура выщелачивания 90°С; $C_{NaOH}$ 25           мас%; размер частиц <0.1 мм).	18,5	80,25	35,9	94,87
Сl <sub>2</sub> (фазовое соотношение 1:1; время равновесия 60 мин; температура хлорирования 800°С; дозировка угля 30%).	26,69	64,9	38,5	82,54
SCl2           (фазовое соотношение 1:1; время равновесия 120           мин; температура разложения 250°С; соотношение           SCl2 1:1.4; размер частиц <0.1 мм).	3,21	8,32	7,14	18,75



**Рисунок 6.1** – Сравнение извлечения оксида бора из исходной и предварительно термообработанной боросиликатной руды.





Как видно из рисунков 6.1 и 6.2, при непосредственном использовании боросиликатной руды без обжига степень извлечения оксида бора составляет всего 29.45 мас%, а при разложении её концентрата - 47.80 мас%. Из диаграммы видно, что низкотемпературное хлорирование для извлечения оксидов бора и алюминия из боро– и алюмосиликатных руд неприемлемо в качестве метода, поскольку степени извлечения оксидов не значительны.

Доказано, что наиболее лучшие результаты получены при использовании предварительно термически обработанного концентрата боросиликатной руды.

Для сравнения результатов исследования хлорирования алюмосиликатной руды составлены таблица 6.2 и диаграммы (рисунки 6.3 и 6.4), показывающие степени извлечения оксидов алюминия и железа из её состава при оптимальных условиях разложения.



**Рисунок 6.3** – Сравнение извлечения оксидов алюминия и железа из исходных алюмосиликатных руд.



**Рисунок 6.4** – Сравнение извлечения оксидов алюминия и железа из предварительно термообработанных алюмосиликатных руд.

Следует отметить, что наиболее приемлемым для получения соединений алюминия и железа являются сиаллиты Зидды.

**Таблица 6.2** – Результаты сравнения извлечения оксидов алюминия и железа из алюмосиликатных руд до и после обжига при разложении хлором в оптимальных условиях

	Алн	Алюмосиликатная руда, %					
Условия хлорирования алюмосиликатных руд месторождений Таджикистана	Исходная руда		Обожжённая руда				
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$Al_2O_3$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
Хлорирование каолиновых глин Зидды							
(фазовое соотношение 1:1; время равновесия 120 мин; температура хлорирова-	20.97	25.07	02.01	06 15			
ния 700°С; размер частиц <0.1 мм; содержание угля в шихте 40%; расход хлора	30,87	35,27	95,81	90,15			
20 мл/мин).							
Хлорирование аргиллитов Зидды							
(фазовое соотношение 1:1; время равновесия 120 мин; температура хлорирова-	8,7	42,96	38,60	84,97			
ния 800°С; размер частиц <0.1 мм; содержание угля в шихте 40%).							
Хлорирование аргиллитов Чашма-Санг							
(фазовое соотношение 1:1; время равновесия 120 мин; температура хлорирова-	30,87	35,27	93,81	96,15			
ния 800°С; размер частиц <0.1 мм; содержание угля в шихте 40%).							
Хлорирование сиаллитов Зидды							
(фазовое соотношение 1:1; время равновесия 120 мин; температура хлорирова-	40,4	74,72	97,84	98,87			
ния 800°С; размер частиц <0.1 мм; содержание угля в шихте 40%).							

Избирательное хлорирование					
I стадия	$Al_2O_3$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
Обезжелезование сиаллита					
(фазовое соотношение 1:1; время равновесия 120 мин; температура хлорирова-	5,7-8,2	98,74			
ния 800°С; размер частиц <0.1 мм; без восстановителя).					
II стадия	$Al_2O_3$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
Хлорирование обезжелезнённого сиаллита					
(фазовое соотношение 1:1; время равновесия 120 мин; температура хлорирова-	97,85	1,24-0,87			
ния 800°С; размер частиц <0.1 мм; содержание угля в шихте 40%).					

#### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Рентгенофазовым, дифференциально-термическим, ИКспектроскопическим, химическим методами анализа определены минералогический, химический и элементный составы боро- и алюмосиликатных руд каолиновых глин, сиаллитов, аргиллитов Зидды и Чашма-Санг и боросиликатной руды месторождения Ак-Архар и её концентрата. Исследованы физикохимические свойства исходного и предварительно термически обработанного боро- и алюмосиликатного сырья, а также продуктов их переработки после щелочного, кислотного и хлорного разложения.

2. Установлены основные закономерности процессов: а) кислотного разложения; б) хлорирования; в) щелочной обработки боро- и алюмосиликатного сырья Таджикистана. Определено влияние макро- и микрокомпонентов на реакционные способности боро- и алюмосиликатных руд при обработке растворами с разными рН кислот, щёлочи и газообразного хлора. Выявлены оптимальные условия процессов переработки исходного и предварительно термообработанногоборо- и алюмосиликатного и алюмосиликатного кислотными.

3. Доказано, что важную роль для активации структуры и состава боро- и алюмосиликатных руд играет процесс термической обработки. Установлен факт значительного ускорения процесса разложения боро- и алюмосиликатных руд под воздействием высокой температуры по сравнению с традиционными методами, на основе которого проведена оптимизация процесса в сторону улучшения качества и увеличения выхода целевых продуктов для выбранного вида минерального сырья.

4. Определены составы боро- и алюмосиликатных руд и продуктов реакций кислотного, щелочного, хлорного разложения и доказана их структура методами рентгенофазового, дифференциально-термического, ИК-спектроскопического и другими методами анализов.

5. Определены термодинамические функции величин ΔH, ΔS и ΔG реакций для разложения основных минералообразующих элементов и микрокомпонентов боро- и алюмосиликатного сырья растворами серной, соляной, азотной кислот, га-

зообразным хлором и едким натрием. Исследована кинетика, расчитаны соответствующие величины кажущейся энергии активации и константы скоростей реакций, раскрыты механизмы процессов и определены области течения реакций кислотного, хлорного и щелочного разложения боро- и алюмосиликатного сырья.

6. Разработана полнофакторная математическая модель и на её основе создан пакет программного обеспечения, связывающего вид и выход целевых продуктов из боросиликатного минерального сырья, а также технологических параметров, которая может быть использована для налаживания промышленного производства борной кислоты и её соединений при различных условиях и режимах.

7. На основе проведенных исследований и выявленных оптимальных параметров процессов разложения боро- и алюмосиликатной руды разработаны технологии получения борной кислоты, бората натрия, хлоридов алюминия и железа, сульфата алюминия, глинозёма, оксида кремния и керамических материалов: а) в динамическом режиме; б) под воздействием высокой температуры; в) обработки обожжённого материала; г) переработки соответствующим реагентом; д) непрерывного выделения продуктов реакций; е) предварительной обработки исходного сырья и полученного целевого продукта. Разработанные комплексные способы переработки боро- и алюмосиликатного сырья приводят к сокращению продолжительности процесса, исключают необходимость использования концентрированных растворов кислот и щёлочи, улучшают качество целевых продуктов и снижают их себестоимость.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

 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.

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

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

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

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

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

8. Энциклопедический словарь. – Т. 1. – М. Изд-во БСЭ, 1954.

9. Годе, Г. К. Синтезы боратов. - Ч.1 / Г. К. Годе. – Рига, 1971. – 58 с.

10. Орифов, А. Геология / А. Орифов, М. Джанабилов. – Душанбе, 1998.

11. Лайнер, Ю. А. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами / Ю. А. Лайнер. – М.: Наука, 1982. – 208 с.

12. Пономарев, В. Д. Гидрохимический щелочной способ переработки алюмосиликатов / В. Д. Пономарев, В. С. Сажин, Л. П. Ни. – М.: Металлургия, 1964. – 112 с.

13. Манвелян, М. Г. - В кн.: Химия и технология глинозёма / М. Г. Манвелян // Тр. Всесоюз. Совещ. - Ереван: НТИ СНХ АрмССР, 1964. – С. 31-43.

14. Кетлер, И. Н. Нефелины – комплексное сырьё алюминиевой промышленности / И. Н. Кетлер, Ю. А. Лайнер. – М.: Наука, 1962. – 237 с.

15. Мирсаидов, У. М. Комплексная переработка низкокачественного алюминийсодержащего сырья / У. М. Мирсаидов, Х. Сафиев. – Душанбе, 1998. – 238 с.

16. Ни, Л. П. Комбинированные способы переработки низкокачественного алюминиевого сырья / Л. П. Ни, В. Л. Райзман. – Алма-Ата: Наука, 1988. – 256 с.

17. Сажин, В. С. Новые гидрохимические способы комплексной переработки алюмосиликатов и высококремнистых бокситов / В. С. Сажин. – М.: Металлургия, 1988. – 213 с.

 Комплексное использование сырья и отходов / Б. М. Равич, В. П. Окладников, В. Н. Лыгач [и др.]. – М.: Химия, 1988. – 288 с.

19. Запольский, А. К. Сернокислотная переработка высококремнистого алюминиевого сырья / А. К. Запольский. – Киев: Наукова думка, 1981. – 208 с.

20. Hackspill, L., Stieber, A., Hogart, R., C.r., 193, 776, 1931.

21. Cueilleron, J. // J. Ann. Chem. – 1944. - V. 19. – P. 459.

Laubengayer, A., Newkirk, A., Hoard, J. // J. Am. Chem. Soc. – 1943. – V.
 65. – P. 1924.

23. Херд, Д. Т. Введение в химию гидридов / Д. Т. Херд. – ГХИ, 1949.

24. Johnston, H., Hersh, H., Keer, E. // J. Am. Chem. Soc. – 1951. – V. 73. – P. 1112.

25. Andrieux, L. // J. Ann. Chim. Phys. – 1929. – V. 12. – P. 423.

26. Михеева, В. И. Двойные гидриды бора и его аналогов / В. И. Михеева // Успехи химии. - 1954. - Т. 22. – С. 831.

27. Noth, H. Anorgaische Reactionen der Alkaliboranate / H. Noth // J. Angew. Chem. – 1961. - V. 73. – P. 371-381.

28. Михайлов, Б. М. Химия бороводородов / Б. М. Михайлов. – М.: Наука, 1967. – 520 с.

29. Жигач, А. Ф. Химия гидридов / А. Ф. Жигач, Д. С. Стасиневич. – Л.: Химия, 1969. – 676 с.

Хайош, А. Комплексные гидриды в органической химии / А. Хайош. –
 Л.: Химия, 1971. – 624 с.

31. Михеева, В. И. Метод физико-химического анализа в неорганическом синтезе / В. И. Михеева. – М.: Наука, 1975. – 272 с.

32. Мирсаидов, У. М. Борогидриды переходных металлов / У. М. Мирсаидов, Т. Н. Дымова. – Душанбе: Дониш, 1985. – 123 с.

 Мирсаидов, У. М. Борогидриды металлов / У. М. Мирсаидов. – Душанбе: Дониш, 2004. – 138 с.

34. Мирсаидов, У. М. Методологические проблемы химии гидридов бора и алюминия / У. М. Мирсаидов, Б. А. Гафуров, А. Бадалов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2005. - Т. 48. - № 11-12. – С. 29.

35. Свойства тетрагидридоборатов щелочных металлов / У. Мирсаидов, В.С. Хаин, Ю. Н. Шевченко, Н. Н. Мальцева. – Душанбе: Дониш, 1984. – 358 с.

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

37. Химия боратов // Материалы совещания по химии боратов. – Рига, 1953.

38. Алиханова, Т. Х. Взаимодействие тетрагидроборатов редкоземельных металлов с этилендиамином / Т. Х. Алиханова, А. Курбонбеков, У. Мирсаидов // IV Всесоюзное совещание «Химия и технология неорганических соединений бора»: Тезисы докладов. – Рига, 1982. – С. 19.

39. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. - М.: Высшая школа, 1988. – С. 413-427.

40. Некрасов, Б. В. Основы общей химии / Б. В. Некрасов. - М.: Химия, 1974. - Т. 2. - С. 5-32.

41. Коттон, Ф. А. Современная неорганическая химия / Ф. А. Коттон, Дж. Уилкинсон. - М.: Мир, 1969. - Т. 2. - С. 78-118.

42. Уэллс, А. Структурная неорганическая химия / А. Уэллс. - М.: Мир, 1987. - Т. 2. - С. 163-222.

43. Шток, А. Особенности стереохимии соединений бора. Гидриды бора (бораны) / А. Шток. - М.: Мир, 1969.

44. Исследование процессов термической десольватации и термического разложения тетрагидрофуранатов тетрагидроборатов лантана и неодима / А. Бадалов, М. Хикматов, У. Мирсаидов, К. Назаров // Там же. - С. 20. 45. Берниязова, Д. Г. Получение бороманделятов щелочных металлов из боросодержащего сырья / Д. Г. Берниязова, В. Г. Калачева, Е. М. Шварц // Там же. - С. 25.

46. Болтенкова, Л. И. Извлечение бора из высокоминерализованных сточных вод селективными сорбентами / Л. И. Болтенкова, А. М. Ходжамамедов // Там же. - С. 32.

47. Максименко, М. С., Крылов, В. Н. // ЖНХ. - 1946. - Т. 19. - С. 154.

48. Гиацинтова, К. В. Влияние возраста пузырька на время его флотационного прилипания к силикатам бора / К. В. Гиацинтова, В. А. Глембоцкий, П. М. Соложенкин // Доклады АН ТаджССР. - 1963. – Т. 6. - № 8. – С. 21-27.

49. Соложенкин, П. М. Статистический метод определения оптимальных условий процесса обогащения полезных ископаемых / П. М. Соложенкин, В. А. Глембоцкий, В. А. Котов // Доклады АН ТаджССР. - 1963. – Т. 6. - № 2. – С. 21-25.

50. Глембоцкий, В. А. Изучение влияния флотационных реагентов на электрокинетический потенциал силикатов бора / В. А. Глембоцкий, П. М. Соложенкин, К. В. Гиацинтова // Известия АН ТаджССР. - 1966. – № 4 (22). – С. 45-57.

51. Бокий, Г. Б. Введение в кристаллохимию / Г. Б. Бокий. – М.: Изд. МГУ, 1954. – С. 28.

52. Буз, Г. Химия трёххлористого бора / Г. Буз, Д. Мартин. – М.: ИЛ, 1955.

53. Топчиев, А. В. Фтористый бор и его соединения, как катализаторы в органической химии / А. В. Топчиев, С. В. Завгородный, Я. М. Паушкин. – М.: Изд. АН СССР, 1956.

54. Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, S. n. 13, Bor, 1926, Erganzungsband, 1954.

55. Рысс, И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений / И. Г. Рысс // ГХИ. - 1956. –С. 411-508.

56. Бор, его соединения и сплавы / Г. В. Самсонов, Л. Я. Марковский, А. Ф. Жигач, М. Г. Валяшко. – Киев: Изд. АН УССР, 1960.

57. Брауер, Г. Руководство по препаративной неорганической химии / Г. Брауер. – М.: ИЛ, 1956. – С. 371.

58. Неорганические синтезы: Сборник. – М.: ИЛ, 1952. – С. 30.

59. Херд, Д. Т. Введение в химию гидридов / Д. Т. Херд // ГХИ, 1949.

60. Патент США № 2532387, 1950. – Chem. Abstr., 1951. – Р. 2968.

61. Патент США № 2413893, 1947. – Chem. Abstr., 1947. – Р. 2609.

62. Кочешков, К. А. Синтетические методы в области металлорганических соединений элементов 3 группы / К. А. Кочешков, А. Н. Несмеянов. – М.: Изд. АН СССР, 1945.

63. Марковский, Л. Я., Векшина, Н. В. // Журнал прикладной химии. - 1958.
- Т. 31. – С. 1293.

64. Марковский, Л. Я., Кондрашев, Ю. Д., Капутовская, Г. В. // Журнал общей химии. - 1955. - Т. 25. - С. 433.

65. Самсонов Г.В., Серебряков Т.П. // Журнал прикладной химии, 1960. - Т.33. – С.531.

66. Кудинцева, Г. А. Синтез гексаборатов некоторых редкоземельных металлов и их электронно-эмиссионные свойства / Г. А. Кудинцева, В. А. Эпельбаум, Б. Царев // Труды конференции по химии бора и его соединений. – М., ГХИ, 1958. – С. 112.

67. Курбонбеков, А. Синтез, свойства тетрагидроборатов редкоземельных металлов и комплексов на их основе: автореф. дис. ... д-ра хим. наук / А. Курбонбеков. – Душанбе, 2000.

68. Heller, G. // Fortschr. Chem. Forsch. - 1970. - Bd. 15. - № 2-3. - P. 206-220.

69. Edwards, I. O., Ross, V. F. // J. Inorg. Nucl. Chem. - 1960. - V. 15. - P. 329.

70. Christ, G. L. // Dio Water, Air and Waste Chem. // Symposium. - Washington, D. C. - 1976. - V. 11. - P. 187.

71. Горбов, А. Ф. // Труды ВНИИГ. - 1960. - Вып. 40. - С. 392-443.

72. Бокий, Г. Б., Кравченко, В. Б. // Журнал структурной химии. - 1966. - Т.
7. - № 6. - С. 920-937.

73. Годе, Г. К. Синтезы боратов. - Ч. 2 / Г. К. Годе. - Рига, 1972. - 64 с.
74. Валяшко, М. Г., Власова, Е. В. // Йенское обозрение. - 1969. - № 1. - С. 3-7.

75. Звиедре, И. И. – Дис. ... канд. хим. наук / И. И. Звиедре. - Рига, 1974. – 178 с.

76. Бораты и боратные системы. - Рига: Зинантне, 1978. – 148 с.

77. Christ, G. L., Clark J. K. // Phys. A. Chem. Miner. - 1977. - V. 2. - № 1-2. - P. 59-87.

78. Wilkerson, W. K. // J. Chem. Phys. - 1957. - V. 27. - № 4. - P. 914-917.

79. Кравченко, В. Б. // Журнал структурной химии. - 1965. - № 1. - С. 88.

80. Mesmer, K. E., Backs, C. F., Sweeten, F. H. // Inorg. Chem. - 1972. - V. 11. - № 3. - P. 537-543.

81. Ingri, N. A. // Akta Chem. Scand. - 1963. - V. 17. - № 3. - P. 573-580.

82. Технология борных соединений // Труды УНИХИМ. - Свердловск, 1976.
- Вып. 40. – 92 с.

83. Корзников, В. А., Плышевский, Ю. С. // Труды УНИХИМ, 1981. - Вып. 51. - С. 3-8.

84. Годе, Г. К., Майоров, И. В., Борисов, М. В. [и др.] // Известия АН ЛатвССР. - 1976. - № 1. - С. 46-48.

85. Кешан, А. Д. Синтез боратов в водном растворе и их исследование / А.Д. Кешан. - Рига: Изд. АН ЛатвССР. - 1955. – 907 с.

86. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. V. 13. Bor, Erganzungsbond,
Weincheim; Bergstrasse. - Verlag Chemie, Gmbh. - 1954. – 253 p.

87. Ed. R. M. Adams. Boron, Metallo-Boron Compounds and Borans / Ed. R. M. Adams. - New York: Intersci, publ., 1964. - 751 p.

88. Morimoto, Nobuo // Mineral J. - 1956. - V. 2. - № 1. - P. 1-18.

89. Benhossain, A. / C. r. Acad. Sci. - 1972. - V. 274. - № 17. - P. 1516-1519.

90. Croissant, M. I., Garnaud, G. // J. Thermal Analyses. - 1973. - V. 5. - P. 577-597.

91. Lehman, H. S., Gunter, I. // Z. Anorg. Allgem. Chem. - 1963. - Bd. 320. - P. 255.

92. Годе, Г. К., Кука, П. Я. // Учебные записки Латв. ГУ им. П. Стучки, 1967.
- Т. 88. - С. 23.

93. Изучение высокотемпературных боратов. - М.: Наука, 1970. - 127 с.

94. Кешан, А. Д. Синтез боратов в водном растворе и их исследование / А.Д. Кешан. – Рига: Изд-во АН ЛатвССР. - 1955. – 240 с.

95. Kemp, P. H. The Chemistry of the Borates. – Pt. I / P. H. Kemp. – London, 1956. – 90 p.

96. Christ, C. L., Clark, J. K. // Phys. A Chem. Miner. – 1977. - V. 2. - № 1-2. - P. 59-87.

97. Ткачев, К. В. Технология неорганических соединений бора / К. В. Ткачев, Ю. С. Плышевский. – Л.: Химия, 1983. – 208 с.

98. Химия и технология неорганических соединений бора // Тезисы докладов VI всесоюзного совещания. – Рига, 1987. – С. 87.

99. Мирсаидов, У. М. Борогидриды переходных металлов / У. М. Мирсаидов, Т. Н. Дымова. – Душанбе: Дониш, 1985. – 132 с.

100. Мирсаидов, У. М. Борогидриды металлов / У. М. Мирсаидов. – Душанбе: Дониш, 2004. – 142 с.

101. Берлин, Л. Е. Производство борной кислоты, буры и борных удобрений / Л. Е. Берлин. – М.: ГХИ, 1950. – 56 с.

102. Калачева, В. Г., Губашева, Д. Г., Шварц, Е. М. // Координационная химия. – 1977. - Т. 3. - Вып. 5. - С. 677.

103. Пельш, А. Д. // Химическая наука и промышленность. – 1957. - Т. 31. – С. 734.

104. Николаев, А. В. Бор / А. В. Николаев, А. Г. Курнашева // Труды конференции по химии бора и его соединений. – М.: ГХИ, 1958. - С. 19.

105. Сорбенты для извлечения бора из минерализованных растворов / Ионообменные материалы / Н. Б. Галиция, Л. Д. Слабков, Г. Н. Кононова [и др.]. – М., 1983. - С. 83-84. 106. Галиция, Н. Б. Сорбенты для извлечения бора из растворов / Н. Б. Галиция, Л. Д. Слабков // Обзорная инф. серия: Производство и переработка пластических масс и синтетических смол. – М.: НИИТЭХИМ, 1983. - С. 28.

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

108. Сорбция бора из природных вод ионитами / А. Н. Нуриев, А. Д. Аббасов, В. К. Алиев, Х. А. Ильичева // Там же. - С. 142.

109. 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.

110. Голощапов, М. В. Взаимная растворимость в системах Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O / М. В. Голощапов // Журнал прикладной химии. – 1958. - Т. 26. - № 3. - С. 303.

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

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

113. Кунанбаева, Г. С. Физико-химический анализ гетерогенных фосфороборатных систем / Г. С. Кунанбаева, Р. Ф. Савич // Совещание по физикохимическому анализу: Тезисы докладов. – Фрунзе, 1988. - С. 299.

114. Бораты народному хозяйству: Сборник научных трудов / Под ред. Г. К. Годе. – Рига, 1982. – 135 с.

115. Christ, G. L. // Dio Water, Air and Waste Chem. // Symposium. - Washington, D. C. - 1976. - V. 11. - P. 187-189. 116. Яроцкая, Н. Г. Борат алюминия и методы его синтеза / Н. Г. Яроцкая, П.
П. Федоров // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2018. – Т. 20. №
3. – С. 348-353.

117. Смирнов, А. А. Разработка технологии извлечения бора из гидроминерального сырья / А. А. Смирнов, Е. Е. Фроловский. - В кн.: Бораты народному хозяйству. – Рига: ЛГУ, 1982. - С. 50-60.

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

119. Грушвицкий, В. Е. Физико-химические основы сернокислотного метода переработки борсодержащего сырья / В. Е. Грушвицкий, А. А. Соколовский // БСЭ. – Л.: Изд. АН СССР, 1937. - Т. 1. - 907 с.

120. Технология борных соединений // Труды УНИХИМ. – Свердловск, 1976. - Вып. 40. – 92 с.

121. Назаров, Ш. Б. Селективные методы разложения высококремнистых алюминиевых руд минеральными кислотами: Монография / Ш. Б. Назаров, Х. С. Сафиев, У. М. Мирсаидов. – Душанбе: Дониш, 2008. – 237 с.

122. Ни, Л. П. Перспективы щелочной гидрометаллургии цветных металлов / Л. П. Ни, Е. И. Пономарева // Труды Института металлургии и обогащения АН КазССР, 1973. - Т. 49. - С. 3-6.

123. Ни, Л. П. Щелочные гидрохимические способы переработки высококремнистых бокситов / Л. П. Ни. – Алма-Ата: Наука, 1967.

124. Ни, Л. П. Извлечение глинозёма, железа, окиси натрия из красного шлама / Л. П. Ни // Известия АН КазССР, серия металлургии, обогащения и огнеупоров. – 1960. - № 1. - С. 7.

125. Ни, Л. П. Исследование роли высокомодульных алюминатных растворов в процессах переработки высококремнистых бокситов: автореф. дис. ... д-ра хим. наук / Л. П. Ни. – Алма-Ата, 1967.

126. Ни, Л. П. Физическая химия и технология производства глинозёма из высококремнистых бокситов и алюмосиликатов: Избранные труды / Л. П. Ни. – Алматы: Гылым, 2002. – 405 с.

364

127. Мирсаидов, У. М. Коагулянты для очистки воды из сырьевых материалов Таджикистана / У. М. Мирсаидов, Х. С. Сафиев. – Душанбе: Дониш, 2003. – 40 с.

128. Мирсаидов, У. М. Проблемы экологии и комплексная переработка минерального сырья и отходов производства / У. М. Мирсаидов, М. Э. Исматдинов, Х. С. Сафиев. – Душанбе: Дониш, 1999. – 52 с.

129. Сажин, В. С. Новые гидрохимические способы комплексной переработки алюмосиликатных и высококремнистых бокситов / В. С. Сажин. – М.: Металлургия, 1988. – 213 с.

130. Колесникова, М. П. Переработка отходов глинозёмного производства. Получение железоокисных пигментов: дис. ... канд. техн. наук / М. П. Колесни-кова. – Екатеринбург, 1999. - 165 с.

131. Исследование процессов в металлургии цветных и редких металлов / И. Н. Китлер, Ю. А. Лайнер, Х. Р. Исматов [и др.]. – М.: Наука, 1969. - С. 221-225.

132. Мирзоев, Б. Химико-технологические процессы комплексной переработки глинозёмсодержащего сырья Таджикистана: дис. ...д-ра техн. наук / Б. Мирзоев. – Душанбе, 2021. – 275 с.

133. Наимов, Н. А. Физико-химические аспекты сульфатизации глинозёмсодержащих руд Таджикистана: дис. ... канд. техн. наук / Н. А. Наимов. – Душанбе, 2019. – 138 с.

134. Сажин, В. С. Разложение альбита и микроклина в растворах едкого кали / В. С. Сажин, В. Е. Денисович, А. И. Волковская // Украинский химический журнал. – 1965. - № 6. - С. 564-567.

135. Исследование минералогического состава бокситов высокопольского месторождения и их шламов после сернокислотного выщелачивания / А. С. Плыгунов, А. К. Запольский, Х. Сафиев, А. И. Волковская // Украинский химический журнал. – 1976. - Т. 42. - Вып. 5. - С. 488-493.

136. Конов, Л. П. Нефелиновое сырьё Средней Азии / Нефелиновое сырьё / Л. П. Конов. – М.: Наука, 1978. - С. 110-115.

137. Мирзоев, Б. Хлорное и кислотное разложение нефелиновых сиенитов: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Б. Мирзоев. – Душанбе, 1994. – 28 с.

138. Амиров, О. Х. Селективное извлечение компонентов нефелиновых сиенитов методом термохимической активации: автореф. дис. ... канд. техн. наук / О. Х. Амиров. – Душанбе, 1999. – 26 с.

139. 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.

140. Мирзоев, Б. Кинетика хлорирования нефелиновых сиенитов Таджикистана / Б. Мирзоев, Х. Сафиев // Материалы конференции молодых учёных АН Таджикской ССР. – Душанбе, 1987. - С. 21.

141. Мирзоев, Б. Применение кинетического уравнения Дроздова-Ротиняна для процесса хлорирования алюминийсодержащего сырья / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, Б. С. Азизов // XVII Научно-отчётная конференция преподавателей: Тезисы докладов. – Душанбе, 1989. – Ч. 1. - С. 77.

142. 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.

143. Сафиев, Х. Хлорирование алюмосиликатных минералов нефелиновых сиенитов Турпи / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, К. Рахимов // Известия АН Республики Таджикистан. Серия физ.-мат., хим. и геол. наук. – 1995. - № 3. - С. 69-71.

144. Сафиев, Х. Хлорирование алюмосиликатных минералов нефелиновых сиенитов Турпи / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, У. Мирсаидов // Научная конференция, посвящ. памяти акад. И. У. Нуманова: Тезисы докладов. – Душанбе, 1994. - С. 31.

145. Изучение процессов хлорирования нефелинов / А. Шарипов, Х. Сафиев,
Ибрайм Сори Я., И. Сохибов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 1994. –
Т. 37. - № 7-8. - С. 20-23.

146. Яхонтов, Е. Л., Кузнецова А. Г. // ЖПХ. – 1965. - Т. 38. - № 11. - С. 2401-2406. 147. Производство редких и редкоземельных металлов: Информационнотехнологический справочник по наилучшим доступным технологиям. – М.: Бюро НДТ, 2017. – С. 414-420.

148. Тезисы докладов республиканского совещания по повышению качества продукции химической промышленности Казахской ССР. - Алма-Ата, Актюбинск, 1979. - С. 102.

149. Ткачев, К. В. Технология коагулянтов / К. В. Ткачев, А. К. Запольский, Ю. К. Кисиль. - Л.: Химия, 1978. - 185 с.

150. Позин, М. Е. Технология минеральных солей. - Ч. 1 / М. Е. Позин. - Л.: Химия, 1974. – 792 с.

151. Технология борных соединений // Труды УНИХИМ. - Свердловск, 1980. - Вып. 51. – 138 с.

152. Плышевский, Ю. С. – В кн.: VIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Секция неорг. химии и технологии: Рефераты докладов и сообщений. - М., 1959. - № 1. - С. 141.

153. Проблемы переработки техногенных отходов минерального происхождения / Е. В. Зелинская, Л. М. Щербакова, Н. В. Федотова, К. А. Славнов / Успехи современного естествознания. – 2004. - № 10. – С. 135-135.

154. Сафиев, Х. С. Кислотное разложение предварительно обожжённых каолиновых глин Таджикистана / Х. С. Сафиев, Х. Э. Бобоев, Н. В. Гайдаенко // Доклады АН Республики Таджикистан. - 1995. – Т. 38. - № 5-6. – С. 67-70.

155. Pack, J. A., Davies, B. // U.S. Bur. Mines T.P. - 1945. - V. 667. - P. 56.

156. Dubrul, L. Extraction of aluminae from clays / L. Dubrul // Chem. Abstrs. -1951. - № 16. – P. 7311.

157. Bark, M. Y. Die Herstellung Von Aluminium sulfate aus agyptischen Kaolin /
M. Y. Bark, H. H. Mitwally // Sprechsaal. Keram., Glas. Email Silik. - 1964. - B. 97. № 14. - P. 405-409.

158. Kretzschmar, H. Ton als Kommender Rochstoff neden bauxite / H. Kretzschmar // Aluminium. - 1963. - № 10. – P. 624-628.

159. Scott, T. R. Aluminium by acid extraction / T. R. Scott // J. Metalls. - 1962. – P. 121-125.

160. Fette, J. W. Alumnae extraction from Pennsylvania clay by an ammonium sulfate process / J. W. Fette, Sun Shiou-Syuan // Extract metallurgy aluminium – New-Work etc. Intersci. - 1963. – V. 1. – P. 333-349.

161. Кузнецов, А. А. Опыт работы ОАО Пикалевское объединение «Глинозем» по модернизации и реконструкции производства / А. А.Кузнецов, В. М. Сизяков // Цветные металлы. – 1999. - № 9. - С. 74-78.

162. Справочник металлурга по цветным металлам: Производство глинозёма.
 – М.: Металлургия, 1970. – С. 316.

163. Еремин, Е. И. Переработка аргиллитов на глинозем по схеме химическое обогащение – спекание / Е. И. Еремин, Г. С. Благовещенская, П. А. Беленкина // Цветная металлургия. - 1963. - № 8. – С. 32-35.

164. Пономарев, В. Д. Гидрохимический щелочной способ переработки алюмосиликатов / В. Д. Пономарев, В. С. Сажин, Л. П. Ни. – М.: Металлургия, 1964. – С. 105.

165. Бунич, Г. М. Характеристика и обзор получения глинозёма из различных видов сырья / Г. М. Бунич, Е. И. Хазанов // Легкие металлы. - 1932. - № 4. - С. 18-29.

166. Пат. 1005052 (Великобритания). Improvements in relating to the production of aluminum sulfate / R. L. Savage. – Опубл. 29.09.1965.

167. Пат. 1347556 (Франция). Proceed de preparation de sulfate d'aluminum / The North American Corporation. – Опубл. 18.11.1963.

168. Пат. 1493220 (США) / Н. Висher. – Опубл. 06.05.1924.

169. Пентегов, А. И.. Извлечение оксида алюминия из глин с помощью сернокислого алюминия / А. И. Пентегов, Ю. П. Никольская, В. И. Анцелович // Легкие металлы. - 1932. - № 7-8. - С. 27-31.

170. Tsceichwill, i L., Bussen, W., Weyl, W. // Ber. Keram. Ges. - 1939. – B. 20. – P. 279.

171. Hyslop, J. F. The decomposition of by heat / J. F. Hyslop // Trans. Britt. Cemar. Soc. - 1994. – V. 43. -  $N_{2}$  3. – P. 49-51.

172. Бобоев, Х. Э. Комплексное использование каолинсодержащих руд Таджикистана / Х. Э. Бобоев, Х. Сафиев, У. М. Мирсаидов // Юбилейная научная конференция, посвящённая 95-летию со дня рождения академика АН Республики Таджикистан В. И. Никитина: Тезисы докладов. – Душанбе, 1997. – С. 23-24.

173. Funaki, P. Studies of the sulfuric acid process for obtaining pure alumnae from its ores / P. Funaki. – Tokyo, 1950. 165 F. (Bull. Tokyo Inst. Technol. B, №1).

174. Овчаренко, Ф. Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов / Ф. Д. Овчаренко. – Киев: Изд-во АН УССР, 1961. – С. 291.

175. Галабутская, Е. А. Система глина-вода / Е. А. Галабутская. – Львов: Политехнический институт, 1962. – С. 212.

176. Сернокислотное разложение каолинсодержащего сырья Таджикистана / Х. Э. Бобоев, Дж. Р. Рузиев, Х. С. Сафиев, В. А. Кутенец // Доклады АН Республики Таджикистан. - 1995. – Т. 38. - № 3-4. – С. 46-50.

177. Сернокислотное разложение каолиновых глин Таджикистана / Х. Сафиев, К. Рахимов, Х. Э. Бобоев, Дж. Р. Рузиев // Научная конференция, посвящённая 50-летию Института химии АН Республики Таджикистан: Тезисы докладов. – Душанбе, 1996. – С. 91.

178. Термообработка и солянокислотное разложение каолинсодержащего сырья Зиддинского месторождения / Х. Э. Бобоев, Х. С. Сафиев, Дж. Р. Рузиев, У. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. 1995. – Т. 38. - № 3-4. – С. 41-45.

179. Слепнева, А. Т. Влияние высокодисперсных добавок SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на адсорбционное понижение прочности глин и гранулирование цеолитов / А. Т. Слепнева, С. И. Конторович, Б. А. Липкинд // Коллоидный журнал. - 1969. – Т. 31. - № 2. – С. 281-284.

180. Бобоев, Х. Э. Кислотное разложение каолиновых глин и сиаллитов: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Х. Э. Бобоев. – Душанбе, 1996. - 23 с. 181. Запольский, А. К. исследование кислотных способов переработки высококремнистого алюминиевого сырья / А. К. Запольский // Цветные металлы. -1980. – № 5. – С. 50-53.

182. Seeman, W. C. Alumnae from recristallized aluminium sulfate / W. C. Seeman // J. Metalls. - 1966. – V. 18. -  $N_{2}$  7. – P. 811-818.

183. Пат 693557 (ГДР). Verfahren zur Gewinning von eisenarmen Aluminumsulfat / S. Ziegenbald, K. Siebern. – Опубл. 20.04.1963.

184. Пат. 3078146 (США) / R. Sawaga. – Опубл. 19.02.1963.

185. Гладушко, Л. В. Непрерывный способ получения сульфата алюминия из каолинов / Технология коагулянтов / Л. В. Гладушко, А. К. Запольский, Б. Я. Бобошко. – Л.: Химия, 1974. – С. 79-82.

186. Пат. 1982273 (США) / R. Moldenke. - Опубл. 22.10.1918.

187. Scott, T. R. The recovery of alumina from its ores by a sulfuric acid process
/ T. R. Scott // Extract. Metallurgy aluminium. – New-Work etc. Intersol. - 1963. –V. 1.
– P. 305-332.

188. А.с. 1731035 (СССР). Способ переработки щелочных алюмосиликатов / Ш. Б. Назаров, А. К. Запольский, Х. Сафиев [и др.]. – Опубл. в Б.И.. – 1992. - № 27.

189. Исследование кинетики выщелачивания высокожелезистых бокситов серной кислотой / Х. С. Сафиев, А. С. Плыгунов, А. К. Запольский, Б. А. Жидков // Известия вузов. Химия и химическая технология. - 1976. – Т. 19. - № 10. – С. 1555-1556.

190. Лайнер, А. И. Выбор оптимальной концентрации серной кислоты при разложении нефелинового концентрата серной кислотой / А. И. Лайнер, Г. Л. Пустильник // Цветная металлургия. - 1967. - № 14. – С. 37-39.

191. Захарова, В. И. Переработка глинозёмсодержащих сульфатных шихт с получением глинозёма и других ценных продуктов: автореф. дис. ... канд. техн. наук / В. И. Захарова. – М., 1969. - 18 с.

192. Пат. 1336508 (США) / Н. F. Chappel. – Опубл. 13.04.1980.

193. Плыгунов, А. С. Обезжелезование сернокислотных растворов / А. С. Плыгунов, Х. С. Сафиев // Х Всесоюзная научная межвузовская конференция по ТНВ и минеральным удобрениям: Тезисы докладов. – Днепропетровск, 1976. – С. 109.

194. Гладушко, Л. В. исследование и разработка процесса сульфатизации каолинов: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Л. В. Гладушко. – Днепропетровск, 1969.

195. Хакимов, С. А. Исследование процессов совместной переработки алунитов и каолинов сернокислотным способом: автореф. дис. ... канд. техн. наук / С. А. Хакимов. – Ташкент, 1971.

196. Ford, K. J. R. Leoching of fibepolletised Kaolin using sulfuric acid = [Выщелачивание тонкого и гранулированного каолина месторождения Natal с применением серной кислоты] / K. J. R. Ford // J. Hydrometallurgy. - 1992. – V. 29. - № 1-3. – P. 109-130.

197. Solano, E. Solubilization delalumino deminorales arcallose sporata qoeacide = [Кислотное выщелачивание алюминия из глинистых материалов] / E. Solano, J. Galver, R. Arana // Rev. Met. GENIM. - 1992. – V. 28. - № 2. – P. 119-121.

198. Тезисы докладов Всесоюзного совещания АН СССР. – Апатиты, Коллективный научный центр, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья, 1990. – С. 61.

199. Хазанов, Е. И. Комплексная переработка алюмосиликатов солянокислотным способом / Е. И. Хазанов // IV Всесоюзное совещание по химии и технологии глинозёма. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1971. – С. 416-423.

200. Хазанов, Е. И., Кузьмина, Г. В., Стахеева, С. А., Шульц, Б. В. // Труды Восточно-Сибирского филиала СО АН СССР. 43. – М.: Изд-во АН СССР, 1962.

201. Gajam, S. V. Kinetic model for hydrochloric acid loaching of Kaolinite / S. V. Gajam, S. Raghavan // Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy. – 1985. – V. 94. - P. 115-120.

202. Состав, строение и способы переработки каолинов Ангренского месторождения / А. А. Исматов, У. Д. Туляганов, Д. С. Насыров, М. Х. Арипова // Комплексное использование минерального сырья. - 1990. - № 1. – С. 36-39.

203. Gerhard, H. Voraussetrungen und Moglichkeiten zur Automatisierung aus Ton = [Предпосылки и возможности автоматизации процесса получения глинозёма из глины] / H. Gerhard, Z. Siegfried // Reuehute. – 1989. – V. 34. - № 9. – S. 351-354.

204. Rudolf, S. Verfahren sur Laugung grob Korniger Schutt gutter am Blispiel der salrsauren Laugung von Ton = [Способ выщелачивания крупнозернистых материалов на примере выщелачивания глины] / S. Rudolf, Z. Siegfried, M. Peter // Erzmetall. – 1989. - Bd. 42. - № 11. – S. 495-500.

205. Назаров, Ш. Б. Исследование двухстадийного разложения нефелиновых сиенитов серной и соляной кислотами: дис. ... канд. хим. наук / Ш. Б. Назаров. – Душанбе, 1993. – 112 с.

206. О применении отходов хлорида кальция и абгазной соляной кислоты при переработке нефелиновых сиенитов / Ш. Б. Назаров, Х. Сафиев, У. Мирсаидов, М. А. Запольский // Комплексное использование минерального сырья. - 1992. - № 1. – С. 42-44.

207. Назаров, Ш. Б. Фильтрационные свойства пульп от сернокислотной переработки нефелинов Турпи / Ш. Б. Назаров, А. К. Запольский, Х. Сафиев // Рук. деп. в СИФ ТаджикНИИНТИ. - Вып. 2. - 1992. - № 16 (805).

208. Использование промышленных отходов при переработке алюминиевого сырья / Ш. Б. Назаров, Х. Сафиев, У. Мирсаидов, А. К. Запольский // Комплексное использование минерального сырья. - 1992. - № 5. – С. 72-75.

209. Назаров, Ш. Б. Водная и кислотная обработка спёков от переработки нефелинов Турпи / Ш. Б. Назаров, А. К. Запольский, Х. Сафиев // Рук. деп. в СИФ ТаджикНИИНТИ. - Вып. 2. - 1992. - № 15 (804).

210. Запольский, А. К. Сернокислотное разложение нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикской ССР / А. К. Запольский, Б. Мирзоев, Х. Сафиев // Доклады АН Таджикской ССР. - 1984. – Т. 27. - № 11. – С. 656-658.

211. А. с. 1668300 (СССР). Способ переработки низкокачественного глинозёмсодержащего сырья / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, У. Мирсаидов [и др.]. - 1991.

212. А. с. 1633748 (СССР). Способ переработки алюминийсодержащего сырья / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А. К. Запольский, У. Мирсаидов. - 1990.

213. А. с. 1733381 (СССР). Способ переработки алюмосиликатов / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А. К. Запольский [и др.]. - 1992.

214. А. с. 937490 (СССР). Способ отбеливания каолина / Д. А. Данилова, Л. П. Ткачева, В. В. Лапин, З. И. Ермолаева. – Опубл. в Б.И. – 1982. - № 23.

215. А. с. 1576515 (СССР). Раствор для очистки каолина от железосодержащих примесей / Г. М. Климова, В. П. Максимова, А. А. Панасевич [и др.]. – Опубл. в Б.И. - 1990. - № 25.

216. А. с. 689989 (СССР). Способ повышения качества керамических изделий / Б. И. Мороз, Б. М. Доценко. - Опубл. в Б.И. – 1979. - № 37.

217. А. с. 939501 (СССР). Способ отбеливания каолина / В. В. Куклинский, Л. П. Лапко, Д. А. Данилова, В. В. Лапин. - Опубл. в Б.И. – 1982. - № 24.

218. Пахолков, В. С., Рылов, В. В. // Известия вузов. Цветная металлургия. -1963. - № 2.

219. Самуэльсон, О. Применение ионного обмена в аналитической химии / О. Самуэльсон. – М.: ИЛ, 1955.

220. Агитационное выщелачивание каолиновой глины азотной кислотой / Металлургия цветных и редких металлов / И. Н. Киттлер, Ю. А. Лайнер, Х. Р. Исматов [и др.]. – М.: Наука, 1967. – С. 234-237.

221. Труды Всесоюзного совещания по химии и технологии глинозёма. – Ереван, 1964. – С. 8-13.

222. Кинетика сернокислотного разложения аргиллитов месторождения Зидды / Д. Х. Мирзоев, Х. Э. Бобоев, М. С. Пулатов, У. М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2005. – Т. 48. - № 9-10. - С. 95-99.

223. Разработка технологических основ получения коагулянтов из алюминийсодержащих руд / Х. Э. Бобоев, Д. Х. Мирзоев, Д. Д. Расулов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2005. - Т. 48. - № 9-10. - С. 34-38. 224. Кинетика сернокислотного разложения аргиллитов месторождения Чашма-Санг / Д. Х. Мирзоев, Х. Э. Бобоев, М. С. Пулатов, У. М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2005. - Т. 48. - № 11-12. - С. 60-63.

225. Разработка технологии комплексного использования аргиллитов месторождения Чашма-Санг / Д. Х. Мирзоев, Х. Э. Бобоев, М. Х. Мирзоев, У. М. Мирсаидов // Горный журнал. – 2013. - № 3. - С. 82-84.

226. Азотнокислотное разложение аргиллитов месторождения Чашма-Санг / Д. Х. Мирзоев, А. М. Каюмов, Х. Э. Бобоев [и др.] // Вестник Таджикского технического университета. – 2010. - № 4. - С. 63-69.

227. Разработка технологии переработки каолиновых глин месторождения Чашма-Санг Таджикистана азотной кислотой / Д. Х. Мирзоев, М. С. Пулатов, А. М. Каюмов, М. М. Худойкулов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2012. - Т. 55. - № 1. - С. 35-38.

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

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

230. Benhassaine, A. // These Dokt. Sci. Hhys. - Paris, 1973; C. r. Acad. Sci. – 1972. - № 17. - P. 1516-1519.

231. Hill, L. M. // J. Am. Chem. Soc. – 1945. - V. 67. - P. 476-478.

232. Антонова, В. И., Полынцева, Н. К. // Труды Ин-та хим. наук КазССР. – 1957. - Т. 1. - С. 71-78.

233. Бектуров, А. Б., Наймушина, Р. Ф., Конобрицкий, Е. Г., Литвиненко, В. И. // Там же. – 1967. - Т. 16. - С. 137-165.

234. Здановский, А. Б., Стрежнева, И. И., Ткачев, К. В. // ЖНХ. – 1975. - Т. 20. - № 1. - С. 268-270; - 1977. - Т. 22. - № 4. - С. 1077-1081.

235. Boron, Metallo-Boron Compounds and Borans / Ed. R. M. Adams. - N.Y.: Intersci. publ., 1964. - 751 p.

236. IV Областная научно-техническая конференция по химии и химической технологии: Тезисы докладов. - Пермь, 1973. - Ч. 1. - 148 с.; - Ч. 2. - 199 с.

237. Технология соединений бора. - Л.: Химия, 1974. - 120 с.

238. Ткачев, К. В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук / К. В. Ткачёв. - Свердловск, 1969.

239. Здановский, А. Б., Стрежнева, И. И., Ткачев, К. В. // ЖПХ. – 1973. - Т. 46. - № 10. - С. 2303-2305.

240. Стрежнева, И. И. Автореф. дис. ... канд. хим. наук / И. И. Стержнева. -Свердловск, 1978.

241. О механизме разложения боратов в растворах карбонатов натрия / Н. А. Каражанов, В. К. Марданенко, В. Г. Калачева, Г. П. Гусева // Рук. деп. в ВИНИТИ 14 окт. 1973. - № 6110-73.

242. Марданенко, В. К., Каражанов, Н. А., Калачева, В. Г. // ЖПХ. – 1974. - Т. 47. - № 2. - С. 439-441.

243. Чепурко, И. В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук / И. В. Чепурко. - Алма-Ата, 1973.

244. Каражанов, Н. А., Чепурко, И. В., Беремжанов, Б. А. // Ш Республиканская конференция по химии природных солей и удобрений Казахстана: Тезисы докладов. - Алма-Ата, 1973. - С. 67-68.

245. Каражанов, Н. А., Еримбетова, И. О., Чепурко, И. В. [и др.] // ХІ Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Рефераты докладов и сообщений. -М., 1975. - № 3. - С. 42.

246. 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.

247. 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.

248. Торочешников, Н. С. – В кн.: Тезисы докладов X Всесоюзной межвузовской конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений / Н. С. Торочешников, Н. П. Какуркин, Н. Г. Костыльков. - Днепропетровск, 1976. - С. 175-176.

249. Костыльков, И. Г., Рогова, Л. В., Новикова, Л. Е., Какуркин, Н. П. // ЖПХ. – 1976. - Т. 49. - № 7. - С. 1439-1442.

250. Петропавловский, И. А., Торочешников, Т. С. // Теоретические основы химической технологии. – 1977. - Т. 11. - № 3. - С. 470-471.

251. Лайнер, А. И. Производство глинозёма / А. И. Лайнер. – М.: Металлургиздат, 1961. – 619 с.

252. Мазель, В. А. Производство глинозёма / В. А. Мазель. – М.: Металлургиздат, 1955. – 430 с.

253. Беляев, А. И. Металлургия лёгких металлов / А. И. Беляев. – М.: Металлургиздат, 1970. – 477 с.

254. Кузнецов, С. И. Физическая химия производства глинозёма по способу Байера / С. И. Кузнецов, В. А. Деревякин. – М.: Металлургиздат, 1964. – 352 с.

255. Бернштейн, В. А. К вопросу интенсификации способа Байера / В. А. Бернштейн // Цветные металлы. - 1956. - № 12. - С. 47-52.

256. Мальц, Н. С. Об оптимизации аппаратурно-технического оформления производства глинозёма по способу Байера / Н. С. Мальц // Цветные металлы. - 1966. - № 7. – С. 57-62.

257. Мальц, Н. С. О выборе оптимальной схемы регенерации тепла при автоклавном выщелачивании бокситов / Н. С. Мальц, В. В. Медведев // Цветные металлы. - 1971. - № 2. – С. 28-31.

258. Пустильник, Г. Л. Основные направления научно-исследовательских работ в производстве глинозёма за рубежом / Г. Л. Пустильник. – М., 1974. – 38 с.

259. Сизяков, В. М. Модернизация технологии комплексной переработки кольских нефелиновых концентратов на Пикалевском глиноземном комбинате / В. М. Сизяков // II Международный Конгресс «Цветные металлы Сибири-2010». - Красноярск, 2010. - С. 267-269.

260. Пустильник, Г. Л. Состояние и перспективы переработки низкокачественного алюминиевого сырья / Г. Л. Пустильник, А. Д. Герасимов, Н. З. Певзнер // Цветная металлургия. Научно-технический бюллетень. – 1977. - № 6. – С. 28-31.

261. Технологическое опробование глинозёмсодержащих пород участка Турпи Таджикской ССР / Е. И. Хазанов, А. Ф. Хлюлина, Г. В. Кузьмина, Э. М. Шишляникова. – Иркутск, Институт химии СО АН СССР, 1961.

262. Изыскание эффективных методов переработки нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикской ССР / И. А. Глухов, И. Н. Китлер, Ш. М. Рахимбаев [и др.]. – Душанбе, Отчёт Института химии АН Таджикской ССР, 1964. – Инв. № 101.

263. А. с. 26614 (СССР). Способ получения из щелочных алюминатных пород окиси алюминия и щелочных продуктов / М. Н. Смирнова, З. С. Галкина. - Опубл. в Б.И. – 1960. - № 5.

264. Смирнов, М. Н. Получение глинозёма и щелочных продуктов из щелочных алюмосиликатных пород способом спекания высокощелочной шихты / М. Н. Смирнов, З. С. Галкина // Цветная металлургия. - 1963. - № 3. – С. 27-34.

265. Сажин, В. С. Разложение альбита и микролина в растворах едкого калия / В. С. Сажин, В. Е. Денисович, А. И. Волковская // Украинский химический журнал. - 1965. - № 6. – С. 564-567.

266. Комплексное использование сырья и отходов / Б. М. Равич, В. П. Окладников, В. Н. Лыгач [и др.]. – М.: Химия, 1988. - 288 с.

267. Исследование влияния качества нефелиновой руды на технологию производства глинозема / Д. А. Данилов, А. Г. Пихтовников, Н. П. Мухин, И. И. Шепелев // II Международный Конгресс «Цветные металлы Сибири–2010». – 2010. - С. 412-415.

268. Низкокачественные алюминиевые руды Сибири и перспективы их промышленного использования / В. Д. Семин, В. И Кирко, Р. Я. Дашкевич, З. Ф. Семина // Международный научный семинар «Инновационные технологии–2001»

377

(Проблемы и перспективы организации наукоемких производств). - Красноярск, НИФТИ КГУ, 2001. - Т. 2. - С. 161-165.

269. Кузьмина, Г. В. Исследование фазового состава продуктов спекания смеси каолинит – нефелин – известняк – сода / Г. В. Кузьмина, И. Хазанов // IV Всесоюзное совещание по химии и технологии глинозёма. – Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1971. – С. 83-93.

270. Мошкина, М. К. Совместная переработка нефелинов и каолинов в спекательной ветви комбинированного способа / М. К. Мошкина // IV Всесоюзное совещание по химии и технологии глинозёма. – Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1971. – С. 402-405.

271. Институт химии им. В.И. Никитина АН РТ: Буклет. – Душанбе: Дониш, 1986.

272. Бехтле, Г. А. Влияние состава газовой фазы на процесс хлорирования вольфрамата кальция хлором, насыщенным парами хлоридов серы / Г. А. Бехтле // Труды АН ТаджССР. – Сталинабад: Институт химии. 1958. - Т. 34. - Вып. 2. – С. 11-14.

273. Глухов, И. А. Исследование оптимальных условий хлорирования пятиокисей ниобия и тантала / И. А. Глухов, Л. М. Шалухина, А. Шарипов // Известия АН ТаджССР. Отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук. – 1973. - Т. 50. - № 4. - С. 48-51.

274. Шарипов, А. Ш. Планирование эксперимента при хлорировании лопаритового и пирохлорового концентрата / А. Ш. Шарипов, И. А. Глухов, Л. М. Шалухина // Известия АН ТаджССР. Отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук. – 1975. - № 1 (55). - С. 72-78.

275. Глухов, И. А. К кинетике низкотемпературного хлорирования пятиокисей ниобия и тантала / И. А. Глухов, Л. М. Шалухина, А. Шарипов // Известия АН ТаджССР. Отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук. – 1976. - № 4 (62). - С. 95-100.

276. Глухов, И. А. О кинетике восстановительного хлорирования молибдата свинца, молибдата кальция и трехокиси молибдена / И. А. Глухов, Л. М. Шалухина // Доклады АН ТаджССР. – 1969. - Т. 10. - № 3. - С. 37-39.

378

277. Глухов, И. А. Кинетика хлорирования двуокиси титана и рутила / И. А. Глухов, Л. М. Шалухина // Доклады АН ТаджССР. – 1969. - Т. 12. - № 5. - С. 26-28.

278. Хлорирование нефелиновых сиенитов месторождения Турпи / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А. К. Запольский, У. Мирсаидов // Комплексное использование минерального сырья. – 1986. - № 8. - С. 40-42.

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

280. Изучение процессов хлорирования нефелинов / А. Шарипов, Х. Сафиев, Ибрагим Сори, И. Сахибов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 1994. - Т. 37. - № 7-8. - С. 21.

281. Бехтле, Г. А. Хлорирование вольфрамата кальция и вольфрамата железа смесью хлора и хлоридов серы / Г. А. Бехтле // Труды АН ТаджССР. – Сталинабад: Институт химии. – 1958. - Т. 34. - Вып. 2. - С. 3-10.

282. Глухов, И. А. О реакции восстановительного хлорирования молибдата свинца и трехокиси молибдена / И. А. Глухов, Л. М. Шалухина // Доклады АН ТаджССР. – 1961. - Т. 4. - № 4. - С. 19-24.

283. Глухов, И. А. Восстановительное хлорирование пятиокиси ванадия / И. А. Глухов, А. Турсунов // Доклады АН ТаджССР. – 1967. - Т. 10. - № 4. - С. 32-35.

284. Глухов, И. А. Восстановительное хлорирование вольфрамата кальция / И. А. Глухов, Л. М. Шалухина // Доклады АН ТаджССР. – 1960. - Т. 3. - № 1. - С. 23-25.

285. Глухов, И. А. Термовесовое изучение реакции восстановительного хлорирования вольфрамата и молибдата кальция / И. А. Глухов, Л. М. Шалухина, В. Я. Заграничная // Доклады АН ТаджССР. – 1968. - Т. 11. - № 1. - С. 34-35.

286. Глухов, И. А. К вопросу о механизме хлорирования молибдатов и вольфраматов / И. А. Глухов, Л. М. Шалухина // Доклады АН ТаджССР. – 1963. - Т. 6. - № 1. - С. 3-7. 287. Шалухина, Л. М. К вопросу хлорирования диоксида титана / Л. М. Шалухина, Р. М. Давыдовская, Э. А. Емельянова // Известия АН ТаджССР. Отд. физ.мат. и геол.-хим. наук. – 1962. - № 2 (32). - С. 44-51.

288. Глухов, И. А. Термовесовое изучение реакции хлорирования ильменита / И. А. Глухов, Р. М. Давыдовская, Л. М. Шалухина // Известия АН ТаджССР. Отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук. – 1969. - № 3 (33). - С. 46-52.

289. Weber, Guyer, am пат.2097482; С.А., 32, 316 (1938).

290. Moissan, A. // J. Chim. Phys. – 1985. – V. 7. - № 6. – P. 312.

291. Mazzetti, de Carli // Atti accad, naz Lincei. – 1922. – V. 31. - № 11. – P. 119.

292. Густавсон, Z. // Chem. – 1870. - № 6. - Р. 521; Jahresber // Chem. – 1870. - № 23. – Р. 285.

293. Gamble, G. // Stiff J. Chem. Soc. – 1940 - № 62. – P. 1257.

294. Терентьева, Е. А. Неорганические синтезы. - Сб. 1 / Е. А. Терентьева. – М.: Издатинлит, 1951. – С. 28.

295. Терентьева, Е. А. Неорганические синтезы. - Сб. 2 / Е. А. Терентьева. – М.: Издатинлит, 1951. – С. 25.

296. Патент 2243155 RU. Способ получения трёххлорного бора / Е. А. Желудев, О. В. Сучкова.

297. Фурман, А. А. Основы химии и технологии безводных хлоридов / А. А. Фурман, Б. Г. Рабовский. – М.: Химия, 1970. - 256 с.

298. Морозов, И. С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов / И. С. Морозов. – М.: Наука, 1966. - 253 с.

299. Спицын, В. И. Хлорирование окислов и природных соединений / В. И. Спицын, О. М. Гвоздева. – М.: Ин-т прикладной минералогии, 1931.

300. Фурман, А. А. Неорганические хлориды / А. А. Фурман. - М.: Химия, 1980. - 416 с.

301. Жигач, А. Ф. Химия гидридов / А. Ф. Жигач, Д. С. Стасиневич. – Л.: Химия, 1969. – 676 с.

302. Фурман, А. А. Хлорсодержащие окислительно-отбеливающие и дезинфицирующие вещества / А. А. Фурман. – М: Химия, 1976. - 86 с. 303. Назаров, Ю. Н. Состояние и перспективы развития хлорной металлургии / Ю. Н. Назаров, В. А. Крохин // Цветные металлы. - 1980. - № 9. - С. 68-70.

304. Безукладников, А. Б. Исследование хлорирования североонежского боксита / А. Б. Безукладников, Л. Д. Штилерман, М. Г. Романовская // Производство магния. – Л.: ВАМИ. - 1979. - № 104. - С. 49-55.

305. Безукладников, А. Б. Зависимость скорости хлорирования североонежского боксита от состава хлорирующего газа / А. Б. Безукладников, Л. Д. Штилерман, М. Г. Романовская // Производство магния. – Л.: ВАМИ. - 1979. - С. 57-60.

306. Селективное хлорирование бокситов смесью хлора и четырёххлористого кремния / А. Н. Зотикова, В. Г. Винкельберг, Л. М. Павлова, К. П. Лиенина // Производство магния. – Л.: ВАМИ. - 1979. - С. 62-64.

307. Ступина, А. М. Исследование хлорирования гранулированного глинозёмсодержащего сырья / А. М. Ступина, В. И. Муклиев, А. Б. Безукладников // Цветные металлы. - 1982. - № 6. - С. 62-65.

308. Получение алюминия из минеральной части углистой породы Экибастуза / Г. Н. Звиададзе, Ю. А. Лайнер, Т. Н. Ветчинкина и [др.] // Комплексное использование минерального сырья. - 1980. - № 3. - С. 27-33.

309. Исследование экибастузской золы и подготовка её к хлорированию / Н. А. Байтенов, Г. В. Мурзаева, М. Д. Кожназарова, В. И. Антонюк // Комплексное использование минерального сырья. - 1981. - № 8. - С. 28-31.

310. О кинетике и механизме хлорирования экибастузской золы / Н. А. Байтенов, Г. В. Мурзаева, М. Д. Кожназарова, В. И. Антонюк // Комплексное использование минерального сырья. - 1982. - № 1. - С. 15-19.

311. Ветчинкина, Т. Н. О селективном хлорировании углистой породы Экибастузского месторождения / Т. Н. Ветчинкина, Ю. А. Лайнер // Комплексное использование минерального сырья. - 1984. - № 5. - С. 25-29.

312. Landsberg, A. Aluminum recovery from domestic clay / A. Landsberg // Mining Technol. and Policy. Issues Sess. pap. mining conv. a new mining. - Congr. phoenix, Sept. 24-26, 1984. 313. А. с. 127500 (СССР). Способ очистки высококремнистого глинозёмсодержащего сырья от железа / А. А. Мантанян, В. А. Мартиросян, Н. У. Вардесерян, А. В. Запросян. – Опубл. в Б.И. - 1986. - Бюл. № 45.

314. А. с. 1081124 (СССР). Способ очистки алюминиевых руд от железа / М.
Д. Кантемиров, В. С. Коган, А. С. Басов, О. В. Эстерло. – Опубл. в Б.И. - 1984. - Бюл. № 11.

315. Резниченко, В. А. Структурные превращения при хлорировании глинозёма / В. А. Резниченко, Б. А. Симановский // Цветные металлы. - 1989. - № 1. - С. 65-66.

316. Резниченко, В. А. Структурные превращения при хлорировании глинозёма / В. А. Резниченко, Б. А. Симановский // Комплексное использование минерального сырья. - Алма-Ата. - 1988. - № 6. - С. 71-74.

317. Мирсаидов, У. М. Комплексная переработка низкокачественного алюминийсодержащего сырья / У. М. Мирсаидов, Х. С. Сафиев. – Душанбе, 1998. – 238 с.

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

319. Азизов, Б. С. Термодинамической анализ процесса хлорирования оксидов, входящих в состав нефелиновых сиенитов месторождения Турпи / Б. С. Азизов, Х. Сафиев, Б. Мирзоев // XVII Научно-отчётная конференция преподавателей: Тезисы докладов. – Душанбе, 1989. - Ч. 1. - С. 64.

320. Мирзоев, Б. Термодинамический анализ процесса хлорирования минералов, входящих в состав нефелиновых сиенитов месторождения Турпи / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, Б. С. Азизов // Известия АН Республики Таджикистан. - 1992. - № 1. - С. 64-66.

321. А. с. 1521718 (СССР). Способ очистки низкокачественного глинозёмсодержащего сырья от железа / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, А. К. Запольский, У. Мирсаидов. – Опубл. в Б.И. - 1989. - Бюл. № 42.

382

322. Мирзоев, Б. Хлорное и кислотное разложение нефелиновых сиенитов: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Б. Мирзоев. – Душанбе, 1994. – 28 с.

323. Сафиев, Х. С. Физико-химические основы комплексной переработки низкокачественного алюминийсодержащего сырья: автореф. дис. ... д-ра хим. наук / Х. С. Сафиев – Душанбе, 1997. – 50 с.

324. Очистка нефелиновых сиенитов от железа термообработкой его газообразным хлором и природным газом / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А. К. Запольский, С. И. Ильина // Информационный листок ТаджикНИИНТИ. – 1990. - № 90-211. -Сер. 61.01.91.

325. А. с. 1668300 (СССР). Способ переработки низкокачественного глинозёмсодержащего сырья / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А. К. Запольский, У. Мирсаидов. – Опубл. в Б.И. - 1991. - Бюл. № 29.

326. Мирзоев, Б. Кинетика хлорирования нефелиновых сиенитов Таджикистана / Б. Мирзоев, Х. Сафиев // Конференция молодых учёных АН ТаджССР. – Душанбе. - 1987. - С. 21.

327. Мирзоев, Б. Применение кинетического уравнения Дроздова-Ротиняна для процесса хлорирования алюминийсодержащего сырья / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, Б. С. Азизов // XVII Научно-отчётная конференция преподавателей: Тезисы докладов. – Душанбе, 1989. - Ч. 1. - С. 77.

328. Сафиев, Х. Хлорирование алюмосиликатных минералов нефелиновых сиенитов Турпи / Х. Сафиев, Б. Мирзоев К. Рахимов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим. и геол. наук. - 1995. - № 3. - С. 69-71.

329. Сафиев, Х. Хлорирование алюмосиликатных минералов нефелиновых сиенитов Турпи / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, У. Мирсаидов // Научная конференция, посвящённая памяти акад. И.У. Нуманова: Тезисы докладов. – Душанбе, 1994. - С. 31.

330. Основные направления научно-исследовательских работ в производстве глинозёма и алюминия за рубежом. – М., 1975. – Ч. 2. – С. 49.

331. Пат. № 14782449 (Франция). - №16. - 5391. - 1967.

383

332. Морозов, И. С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов / И. С. Морозов. – М.: Наука, 1966.

333. Безукладников, А. Б. Исследование хлорирования североонежского боксита / А. Б. Безукладников, Л. Д. Штлерман, М. Г. Романовская // Производство магния. – Л.: ВАМИ. - 1979. - № 104. – С. 49-55.

334. Безукладников, А. Б. Зависимость скорости хлорирования североонежского боксита от состава хлорирующего газа / А. Б. Безукладников, Л. Д. Штлерман, М. Г. Романовская // Производство магния. – Л.: ВАМИ. - 1979. - № 104. – С. 57-60.

335. Селективное хлорирование боксита смесью хлора и четырёххлористого кремния / А. Н. Зотикова, В. Г. Винкельберг, Л. М. Павлова, К. П. Лиенига // Производство магния. – Л.: ВАМИ. - 1979. - № 104. – С. 62-64.

336. Ступина, А. М. Исследование хлорирования гранулированного глинозёмсодержащего сырья / А. М. Ступина, В. И. Муклиев, А. Е. Безукладников // Цветные металлы. - 1982. - № 6. – С. 62-65.

337. Landsberg, A. Aluminum recovery from domestic clay // Mining Technol. Polycy dssues. Sess. Pap. Mining Conv. Amer. Mining Congr. Phoenix, Sept. 24-26. -1984 (PЖMet, 1987, 10Г111).

338. Пат. № 351478 (Швейцария). Способ восстановления хлоридов алюминия и железа / Шерад Джин. – Опубл. в Б.И. 30.11.1983. МКИ С.21 В 15/00 С. 22 В 21/01/. (РЖМет., 1984. 8Г113).

339. А. с. № 1161467 (СССР). Способ получения глинозёма из высококремнистого алюминийсодержащего сырья / Л. Г. Романов, Г. О. Малибаева, С. С. Нуркиев. – Опубл. в Б.И. - 1985, 322. МКИ С. 01F 7/28/.

340. Сафиев, Х. С. Исследование процессов хлорирования нефелиновых сиенитов месторождения Турпи / Х. С. Сафиев, А. Шарипов, М. А. Сатарова / Координационные соединения и аспекты их применения: Сборник научных трудов Таджикского гос. ун-та. – Душанбе, 1993. – Ч. 1. – С. 117-119. 341. Шарипов, А. Низкотемпературное хлорирование природных и искусственных соединений ниобия и тантала: автореф. дис. ... канд. хим. наук / А. шарипов. – Душанбе, 1984.

342. Изучение процессов хлорирования нефелинов / А. Шарипов, Х. С. Сафиев, Ибрайм Сори Я., И. Сохибов // Доклады АН Республики Таджикистан. -1994. – Т. 34. - № 7-8. – С. 20-23.

343. Хлорирование нефелиновых сиенитов в присутствии серы нефелинов / А. Шарипов, Х. С. Сафиев, Ибрайм Сори Я., И. Сохибов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 1994. – Т. 37. - № 7-8. – С. 16-20.

344. Ибрайм Сори Янсанс, Бадалов А., Икрамов М., Сафиев Х.С., Азизов Б. Изучение свойств смеси хлоридов металлов, применяемых при электролизе алюминия // Докл. АН Республики Таджикистан, 1994. –Т.37. -№7-8. –С.32-35.

345. Bomoara, G. Prospects for carbochllorination of aluminum recovery from Italian Leucitites / G. Bomoara, R. Tansi // J. Metalls. – 1984. – V. 36. - № 1. – P. 74-78 (PЖMet., 1984, 8Г116).

346. Смирнов А.А., Фроловский Е.Е. – В кн.: Бораты народному хозяйству. -Рига: Изд-во Латвийского госуниверситета, 1982. - С. 50-60.

347. Смирнов, А. А., Шихеева, Л. В., Зырянов В. В., Бегерская, Г. Е. // Журнал неорганической химии. - 1976. - № 10. - С. 2774.

348. Смирнов, А. А., Игнатов, И. С., Бегерская, Г. Е. – В кн.: Калийная промышленность: Сборник рефератов. - 1978. - С. 30-32.

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

350. Бернань, А. А., Шварц, Е. М., Тимотхеус, Х., Мытгус, Э. Р. // Известия АН ЛатвССР. Серия химия. - 1980. - № 3. - С. 276-279.

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

352. Кирчанов, А. А., Занина, А. С., Котяревский, И. Л., Шварц, Е. М. // Известия АН ЛатвССР. Серия химия. - 1981. - № 4. - С. 909-911. 353. Шварц, Е. М., Игнаш, Р. Т., Дзене, А. Е. [и др.]. – В кн.: Бораты народному хозяйству. – Рига: Изд-во Латвийского госуниверситета, 1982. - С. 36-49.

354. Разложение природных боратов водным раствором щавелевой кислоты / Г. Е. Ким, В. Г. Калачева, Г. Г. Юрицина, Н. А. Каражанов // Информационный листок ЛатНИИНТИ. – Рига: Изд. № 886-32, 1979.

355. Поспелов, А. А., Тимошев, В. П., Плышевский, С. Ю. // Информационный листок ЛатНИИНТИ. – Рига: Изд. № 886-36, 1980.

356. Козерчим, А. Л., Петров, Б. А. // Информационный листок ЛатНИИНТИ. – Рига: Изд. № 886-37, 1980.

357. Фроловский, Е. Е., Смирнов, А. А., Бегерская, Г. Е. // Информационный листок ЛатНИИНТИ. – Рига: Изд. № 886-38, 1980.

358. Аникин, В. Л., Козерчук, А. А., Петров, Б. А., Харлампович, Г. Д. // Информационный листок ЛатНИИНТИ. – Рига: Изд. № 886-39, 1980.

359. Смирнова, Г. М., Габова, Е. Л., Ткачева, К. В., Плышевский, С. Ю. Применение синтетических боратов. – В кн.: Бораты народному хозяйству. – Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1982. - С. 5-12.

360. Ниралиева, И. М. Электрические свойства некоторых боратов / И. М. Ниралиева, Ю. С. Плышевский, М. М. Некрасов. – В кн.: Бораты народному хозяйству. - Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1982. – С. 13-20.

361. Эйдук, Ю. Я. Бессвинцовые и безборные гончарные глазури / Ю. Я. Эйдук, Г. К. Годе // Известия АН ЛатвССР. – 1950. - № 12. - С. 163-170.

362. Корень, Л. И. Глазури на основе боросиликатных руд / Л. И. Корень // Стекло и керамика. – 1961. - № 8. – С. 35-36.

363. Клявиня, Л. А. – В кн.: Бораты народному хозяйству. – Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1982. - С. 61-68.

364. Седмале, Г. П. Стекла на основе системы CuO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / Г. П. Седмале,
У. Я. Седмолис. – В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. – Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1980. - С. 153-159.

365. Стёкла и глазури на основе системы CuO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с небольшим содержанием P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / Г. П. Седмале, Л. Ф. Линдинь, У. Я. Седмалис, А. Э. Фомина. – В кн.: Бораты народному хозяйству. – Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1982. - С. 78-86.

366. ГОСТ 23148-98. Порошки, применяемые в порошковой металлургии. Отбор проб. – Взамен ГОСТ 23148-78; введ. 2001-07-01. – М.: Изд-во стандартов, 2001. – 9 с.

367. ГОСТ 5382-91. Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа. – Взамен ГОСТ 5382-73, ГОСТ 9552-76; введ. 1991-07-01. – М.: Издательство стандартов, 1991. – 57 с.

368. Rietveld, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H. M. Rietveld // J. Appl. Crystallogr. – 1969. – V. 2. – P. 65–71.

369. Solovyov, L. A. Full-profile refinement by derivative difference minimization / L. A. Solovyov // J. Appl. Crystallogr. – 2004. – V. 37. – P. 743-749.

370. Берг, Л. Г. Введение в термографию / Л. Г. Берг. –2-е изд., доп. – М.: Наука, 1969. – 369 с.

371. Егунов, В. П. Введение в термический анализ / В. П. Егунов. – Самара, 1996. – 270 с.

372. Уэндландт, У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. – М.: Мир, 1978. – 526 с.

373. Крешков, А. Н. Основы аналитической химии / А. Н. Крешков. – Т. 2. – М.: Химия, 1965.

374. Практическое руководство по неорганическому анализу / В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман. – М.: Госхимиздат, 1957.

375. Кольтгоф, И. М. Руководство по неорганическому анализу / И. М. Кольтгоф, Е. Б. Сендэл. – М.: Госхимиздат, 1948.

376. Принсгейм, П. Флуоресценция и фосфоресценция / П. Принсгейм. - М.: ИЛ, 1951.

377. Немодрук, А. А. Аналитическая химия бора / А. А. Немодрук, З. К. Каралова. – М.: Наука, 1964.

378. Пришбл, Р. Комплексоны в химическом анализе / Р. Пришбл. – М.: ИЛ, 1960.

379. Бабко, А. К. Количественный анализ / А. К. Бабко, И. В. Пятницкий. – М., 1962.

380. Полуэктов, Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени / Н. С. Полуэктов. – М.: Химия, 1967.

381. Cai, Z. Functional-coefficient regression models for nonlinear time series. / Z.
Cai, J. Fan, Q. Yao // Journal of the American Statistical Association. – 2000. - № 95 (451). – P. 941-956.

382. Гольдшмидт, Э. Д. К геохимии бора / Сборник статей по гелохимии редких элементов / Э. Д. Гольдшмидт, К. К. Петерс. - М.-Л., ГОНТИ, 1938. - С. 127.

383. Ahrens, L. H. Use of ionization potetioals. I. Ionic radii of the elements / L.
H. Ahrens // Geochim. et cosmochim. Acta. – 1952. - № 2. - P. 234.

384. Валяшко, М. Г. О связи формы выделения боратов из растворов с величиной их рН / М. Г. Валяшко, К. Г. Годе // Журнал неорганической химии. – 1960.
- Т. 5. - Вып. 6. - С. 374.

385. Мун, А. И. Некоторые данные по соосождению борат-ионов с амфотерными гидроксилами / А. И. Мун, М. А. Родионова, Г. А. Косенко // Известия АН КазССР. Серия химия. – 1971. - № 1.

386. Адамчук, И. П. Геохимия бора в зоне гиперагенезиса / Термодинамический расчёт констант гидроксокомплексов бора / Химия в Таджикистане / И. П. Адамчук, Д. Н. Пачаджанов, Ю. А. Валиев. – Душанбе: Дониш, 1973.

387. Schofild, R. K. The hydrolysis of aluminium salt salutions / R. K. Schofild, A. W. Taylor // J. Chem. Soc. – 1954. - № 4445.

388. Bjerrum, J. Stability constant in relation of metal ion complex, with solublity produkts of inorganic substanses / J. Bjerrum. - London, 1957-1958.

389. Гаррелс, Р. М. Минеральное равновесие / Р. М. Гаррелс. – М.: ИЛ, 1962.

390. Goldberg, L. Chemical and mineralogical aspekts of deep – sea sediments / L. Goldberg // J. Physics and Chemistry Earth. – 1961. - V. 4. - № 281.

391. Lerman, A. Boron in clays and estimations of paleosalinities / A. Lerman // Sedimentology. – 1966. - V. 6. - № 4.

392. Власова, Е. В. Исследование состояние бора боратах и борсодержащих водных растворах методом инфракрасной спетроскопии: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Е. В. Власова. - М., МГУ, 1966.

393. Адамчук, И. П. Геохимия бора в зоне гиперагенезиса, 2.0 моноядерном гидролизе бора / И. П. Адамчук, Д. Н. Пачаджанов, Ю. Я. Валиев - В кн.: Химия в Таджикистане. – Душанбе: Дониш, 1973.

394. Лайнер, Ю. А. Институту металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН 70 лет: Сборник научных трудов под ред. академика К. А. Солнцева / Ю. А. Лайнер, Е. Н. Самойлов, Т. Н. Ветчинкина . -М.: Интерконтакт Наука, 2008. - С. 329-370.

395. Тужилин, А. С., Лайнер, Ю. А., Сурова, Л. М. // Известия вузов. Цветная металлургия. - 2003. - № 3. - С. 19.

396. Пат. 2175951 (РФ). Способ получения активного гидроксида алюминия.Ю. А. Лайнер, Л. М. Сурова. Г. И. Гашков, Г. И. Вольфсон. – Опубл. 2000.

397. Бурцев, А. В., Лайнер, Ю. А., Горичев, И. Г. // Международная научнопрактическая конференция «Металлургия цветных металлов: проблемы и перспективы»: Сборник тезисов. – М., МИСиС, 2009. – С. 1711173.

398. Лайнер, Ю. А., Тужилин, А. С., Перехода, С. П. [и др.] // Известия вузов. Цветная металлургия. - 2004. - № 3. - С. 40.

399. Лайнер, Ю. А. Актуальные научно-технические проблемы алюминиевой промышленности России. РАН-ОАО «Русский алюминий». – Вып. 2 / Ю. А. Лайнер, А. С. Тужилин, С. П. Перехода. – М., 2003. – С.103-120.

400. Технология борных соединений // Труды УНИХИМ. - Свердловск, 1980. - Вып. 51. – 138 с.

401. Смирнов, А. А., Фроловский, Е. Е. – В кн.: Бораты народному хозяйству. – Рига: Изд-во Латвийского госуниверситета, 1982. С. 50-60. 402. Усмонова, У. Х. Физико-химические основы разложения боросиликатных руд соляной и серной кислотами: автореф. дис. ... канд. хим. наук / У. Х. Усмонова. – Душанбе, 2015. – 23 с.

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

404. 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.

405. Ашуров, Н. А. Кинетика солянокислотного разложения данбурита месторождения Ак-Архар (Таджикистан) / Н. А. Ашуров, Э. Д. Маматов, П. М. Ятимов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2009. – Т. 52. - № 9. – С. 697-700.

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

407. Маматов, Э. Д. Разложение исходного обожжённого данбурита соляной кислотой / Э. Д. Маматов, У. Х. Усмонова, У. М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2012. – Т. 55. - № 4. – С. 305-309.

408. Сравнительная оценка разложения обожжённого исходного данбурита и данбуритового концентрата соляной кислотой / У. Х. Усмонова, Э. Д. Маматов, Н. А. Ашуров, У. М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.мат., хим., геол. и техн. наук. – 2012. - № 2 (147). – С. 60-65.

409. Особенности процесса солянокислотного разложения бор- и алюминийсодержащего сырья Таджикистана / Э. Д. Маматов, Ш. Б. Назаров, А. Курбонбеков, У. М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2012. - № 4 (149). – С. 51-55. 410. Маматов, Э. Д. Выщелачивания данбурита минеральными кислотами / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, М. Сулаймони, У. М. Мирсаидов // Вестник ВГУИТ, Актуальная биотехнология. – 2012. - № 4 (3). – С. 27-34.

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

412. Ашуров, Н. А. Кинетика солянокислотного разложения данбурита месторождения Ак- Архар (Таджикистан) / Н. А. Ашуров, Э. Д. Маматов, П. М. Ятимов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2009. – Т. 52. - № 9. – С. 697-700.

413. Разовский, А. Я. Кинетика топохимических реакций / А. Я. Разовский. – М.: Химия, 1974. – 220 с.

414. Франк-Каменецкий, Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. – М.: Наука, 1967. – 491 с.

415. Болдырев, В. В. Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ / В. В. Болдырев. – Томск: Томский университет, 1958. – 332 с.

416. Янг, Д. Кинетика разложения твёрдых веществ / Д. Янг. – М.: Мир, 1969. – 263 с.

417. Павлюченко, М. М. Закономерности топохимических реакций / М. М. Павлюченко, С. А. Предан. – Минск: Наука и техника, 1976. – 440 с.

418. Ерофеев, Б. В. Обобщенное уравнение химической кинетики и его применение к реакциям с участием твёрдых веществ / Б. В. Ерофеев // Доклады АН СССР. – 1946. - Т. 42. - № 6. – С. 515-517.

419. Ерофеев, Б. В. Таблицы для расчётов по топокинетическому уравнению I=1-exp (1-kt) / Б. В. Ерофеев, О. О. Соколова. – Минск: Изд-во АН БССР, 1963. – 132 с.

420. Изучение взаимодействия данбуритовой породы с соляной кислотой / Э. Д. Маматов, У. Х. Усмонова, А. Н. Ашуров, Машаллах Сулаймони // Республи-

канская научно-практическая конференция «Вклад биологии и химии в обеспечение продовольственной безопасности и развитие инновационных технологий в Таджикистане», посвящённая 80-летию ХГУ имени академика Б. Гафурова и 80летию факультета биологии и химии. – Худжанд, 2012. – С. 231-233.

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

422. Выщелачивания данбурита минеральными кислотами / Э. Д. Маматов, Н. А. Ашуров, М. Сулаймони, У. М. Мирсаидов // Вестник ВГУИТ. Актуальная биотехнология. – 2012. - № 4 (3). – С. 27-34.

423. Маматов, Э. Д. Выщелачивание данбуритового концентрата минеральными кислотами / Э. Д. Маматов, Н. А. Ашуров, У. М. Мирсаидов // Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов. – Курск. – 2012. - № 9. – С. 62-65.

424. Маматов, Э. Д. Изучение кинетики выщелачивание данбуритого концентрата минеральными кислотами / Э. Д. Маматов, Н. А. Ашуров, У. М. Мирсаидов // Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов. – Курск. – 2012. - № 9. – С. 66-70.

425. Разложение борного концентрата месторождения Ак-Архара Таджикистана минеральными кислотами / Э. Д. Маматов, А. С. Курбонов, Ф. А. Назаров [и др.] // Материалы XII Нумановских чтений «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан». – Душанбе, 2015. – С. 51-53.

426. 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.

427. Ашуров, Н. А. Кислотное разложение данбуритов месторождения Ак-Архар Таджикистана: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Н. А. Ашуров. – Душанбе, 2009. – 23 с. 428. 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.

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

430. Usmonova, U. Kh. Boric acid production – material for protection against neutrons from danburite of Ak-Arkhar deposit in Tajikistan / U. Kh. Usmonova, E. D. Mamatov, U. M. Mirsaidov // International Seminar: Uranium legacy of Soviet Union in Central Asia: problems and way forward. - Dushanbe, 2012. - P. 112-115.

431. 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.

432. Мирсаидов, У. М. Комплексная переработка бор- и алюмосиликатных руд Таджикистана / У. М. Мирсаидов, Э. Д. Маматов. – Душанбе: Дониш, 2013. – 115 с.

433. Мирсаидов, У. М. Комплексная переработка бор- и алюмосиликатных руд / У. М. Мирсаидов, Х. С. Сафиев, Э. Д. Маматов // VII Международная научная конференция «Устойчивое развитие горных территорий в условиях глобальных изменений». - Владикавказ, 2010. – С. 173-176.

434. Смирнов, А. А., Фроловский, Е. Е. – В кн.: Бораты народному хозяйству. – Рига: Изд-во Латвийского госуниверситета, 1982. – С. 50-60.

435. Технология соединений бора. - Л.: Химия, 1974. - 120 с.

436. 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. 437. Маматов, Э. Д. Выщелачивание данбуритового концентрата минеральными кислотами / Э. Д. Маматов, Н. А. Ашуров, У. М. Мирсаидов // Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов. – 2012. - № 9. – С. 62-65.

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

439. 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.

440. Выщелачивание данбуритов Ак-Архара серной кислотой / Э. Д. Маматов, Н. А. Ашуров, Машаллах Сулаймони, У. М. Мирсаидов // VII Международна научна практична конференция «Бъдещето въпроси от света на науката». – Т. 26. - Болгария, София, 2011. – С. 78-81.

441. Мирсаидов, У. М. Кислотное разложение боросиликатных руд / У. М. Мирсаидов, А. С. Курбонов, Э. Д. Маматов. – Душанбе: Дониш, 2015. – 96 с.

442. Маматов, Э. Д. Физико-химические основы переработки боросиликатного сырья Таджикистана / Э. Д. Маматов // VII Международная научнопрактическая конференция «Проблемы и перспективы химии товаров и народной медицины». – Андижан, Узбекистан, 2020. – С. 137-139.

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

444. Романова, С. М. Особенности распределения бора в воде озера Балхаш / С. М. Романова, С. С. Крученко, К. К. Токсентов // VII Всесоюзное совещание по химическому анализу. – Фрунзе, 1988. – С. 239.

445. Щелочно-термическое разложение данбурита / Н. В. Гаркунова, Д. П. Кононов, Т. Н. Житкова, Ю. С. Плышевский // IV Всесоюзное совещание «Химия

и технология неорганических соединений бора»: Тезисы докладов. – Рига, 1982. – С. 52.

446. 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.

447. Разложение исходного данбурита азотной кислотой / А. С. Курбонов, Э. Д. Маматов, Машаллах Сулеймани Б. А., У. М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2010. - Т. 52. - № 12. - С. 865-869.

448. Разложение данбуритового концентрата азотной кислотой / А. С. Курбонов, Э. Д. Маматов, Сулаймони Боруджерди А., У. М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2011. – Т. 53. - № 1. – С. 42-45.

449. Выщелачивание концентрата данбурита азотной кислотой / Э. Д. Маматов, П. М Ятимов, А. С. Курбонов [и др.] // Известия ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология. - Иркутский государственный технический университет. – 2012. – С. 173-176.

450. Маматов, Э. Д. Разложение данбурита выщелачиванием азотной кислотой / Э. Д. Маматов, А. С. Курбонов // IV Международная научно-практическая конференция «Перспективы развития науки и образования». - Душанбе, ТТУ, 2010. – С. 174-175.

451. Извлечение полезных компонентов из боросиликатного сырья с различным содержанием бора кислотными методами / У. М. Мирсаидов, А. С. Курбонов, 3. Т. Якубов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2015. - № 2 (159). - С. 25-28.

452. Извлечение борного ангидрида из боросиликатных руд / У. М. Мирсаидов, А. С. Курбонов, Э. Д. Маматов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2015. - № 2 (159). - С. 21-24.

395

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

454. Маматов, Э. Д. Термодинамические функции и моделирования процесса разложения оксида бора и боросиликатных руд / Э. Д. Маматов // Международная научная конференция «Индустриализация и цифровизация экономики: направления развития». – Душанбе, 2023. – С. 60-64.

455. Маматов, Э. Д. Математическое моделирование получения борной кислоты из боросиликатной руды месторождения Ак-Архар / Э. Д. Маматов // Международная научная конференция «Индустриализация и цифровизация экономики: направления развития». – Душанбе, 2023. – С. 60-68.

456. Амонуллоев, А. Омори математики = [Математическая статистика] / А. Амонуллоев, Н. Шерматов. – Душанбе: Сино, 2014. – 624 с.

457. Маматов, Э. Д. Хлорирование данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана в присутствии смеси газообразного хлора и хлоридов серы / Э. Д. Маматов, П. М. Ятимов, У. М. Мирсаидов // В сб.: «Материалы семинаров: «2011 год – Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана». – Душанбе, 2011. - С. 62-67.

458. Маматов, Э. Д. Низкотемпературное хлорирование данбурита месторождения Ак-Архар / Э. Д. Маматов, П. М. Ятимов // V Международная научнопрактическая конференция «Перспективы и применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ». – Ч. 2. – Душанбе, 2011. – С. 299-301.

459. Фурман, А. А. Основы химии и технологии безводных хлоридов / А. А. Фурман, Б. Г. Рабовский. – М.: Химия, 1970. - 256 с.

460. Шалухина, Л. М. К проблеме хлорирования окисленных соединений молибдена: дис. ... канд. хим. наук / Л. М. Шалухина. – Душанбе, 1962. – 132 с.

461. Спицын, В. И. Хлорирование окислов и природных соединений / В. И. Спицын, О. М. Гвоздева. – М.: И-т прикладной минералогии, 1931.
462. Фурман, А. А. Неорганические хлориды / А. А. Фурман. - М.: Химия, 1980. - 416 с.

463. Фурман, А. А. Хлорсодержащие окислительно-отбеливающие и дезинфицирующие вещества / А. А. Фурман. – М: Химия, 1976. - 86 с.

464. Норматов, И. Ш. Об особенностях низкотемпературной плазмы в переработке алюмо- и борсодержащих минералов / И. Ш. Норматов, У. М. Мирсаидов // II Международная конференция «Физика плазмы и плазменные технологии». – Минск, 1997. - С. 108.

465. Ашуров, Н. А. Хлорирование исходного данбурита месторождения Ак-Архар / Н. А Ашуров, П. М. Ятимов, Э. Д. Маматов // Вестник Таджикского национального университета (научный журнал). Серия естественных наук. – 2014. - № 1/3 (134). – С. 120-124.

466. Хлорирование данбурита месторождения Ак-Архар (Таджикистан) / Н. А. Ашуров, Э. Д. Маматов, А. С. Курбонов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2009. - Т. 52. - № 2. - С. 116-119.

467. Маматов, Э. Д. Разложение данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана хлорным способом / Э. Д. Маматов, П. М. Ятимов // Республиканская научно-практическая конференция «Горные, геологические, экологические аспекты и развития горнорудной промышленности в XXI веке», посвящённая 100летию академика АН РТ С. М. Юсуповой. – Душанбе, 2010. – С. 129-132.

468. Разработка принципиальной технологической схемы переработки данбурита хлорным методом / Э. Д. Маматов, П. М. Ятимов [и др.] // Республиканская конференция «Новые теоретические и прикладные исследования химии в высших учебных заведениях Республики Таджикистан», посвящённая 80-летию образования Таджикского государственного педагогического университета имени С. Айни. – Душанбе, 2010. – С. 139-140.

469. Маматов, Э. Д. Переработка данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана хлорном способом / Э. Д. Маматов, П. М Ятимов., У. М. Мирсаидов // Республиканская научно-практическая конференция, посвящённая Году развития энергетики. – Курган-Тюбе, 2012. – С. 345-347.

397

470. Маматов, Э. Д. Перспективы переработки данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана хлорном методом / Э. Д. Маматов, П. М Ятимов // Республиканская научно-практическая конференция «Комплексная переработка местного сырья и промышленных отходов». – Душанбе, ГУ НИИМ ГУП «ТАЛКО», 2013. – С. 30-33.

471. Маматов, Э. Д. Хлорирование исходного данбурита / Э. Д. Маматов, П. М Ятимов // Республиканская конференция «Проблемы аналитического контроля объектов окружающей среды и технических материалов». – Душанбе, ТНУ, 2013. – С. 42-43.

472. Переработка борсодержащих руд газообразным хлором / П. М. Ятимов, Э. Д. Маматов, Н. А. Ашуров, А. Тагоев // Вестник Курган-Тюбинского государственного университета имени Носира Хусрава (научный журнал). – 2014. - № 1 (27). – С. 29-32.

473. Процесс хлорирования данбурита с использованием углей Таджикистана / У. М. Мирсаидов, Э. Д. Маматов, У. Х. Усмонова [и др.] // Республиканская научно-практическая конференция «Комплексный подход к использованию и переработке угля»: Тезисы докладов. – Душанбе, 2013. - С. 149-151.

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

475. Еремин, Е. Н. Основы химической кинетики. – Изд. 2-ое доп. / Е. Н. Еремин. - М: Высшая школа, 1976. – 375 с.

398

476. Безденежных, А. А. Инженерные методы составления уравнения скоростей реакций и расчета кинетических констант / А. А. Безденежных. - Л.: Химия, 1973. – 256 с.

477. Киперман, С. Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций / С. Л. Киперман. – М.: Мир, 1978. – 214 с.

478. Эвери, Г. Основы кинетики и механизмы химических реакций / Г. Эвери/ Пер. с англ. - М.: Мир, 1978. – 217 с.

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

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

481. Опыт и перспективы переработки борсодержащего сырья Таджикистана / Э. Д. Маматов, Н. А. Ашуров [и др.] // Международная научная конференция «Инновационные технологии комплексной переработки природных богатств Туркменистана». – Ашхабад, 2012. – С. 290-292.

482. Маматов, Э. Д. Хлорирование данбуритового концентрата месторождения Ак-Архар / Э. Д. Маматов, П. М. Ятимов, У. М. Мирсаидов // Материалы семинаров «2011 год - Международный год химии». – Душанбе, 2011. – С. 78-81.

483. Ятимов, П. М. Хлорирование данбуритового концентрата месторождения Ак-Архар Таджикистана / П. М. Ятимов, Э. Д. Маматов, У. М. Мирсаидов // // В сб.: «Материалы семинаров: «2011 год – Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана». – Душанбе, 2011. – С. 71-73.

484. Исследования методов получения композиционных материалов из активированных алюмосиликатных глин угольных месторождений Зидды / Э. Д. Маматов, Ю. Я. Валиев, С. М. Каюмова [и др.] // Вестник Таджикского педагогического университета (Серия естественных наук). – 2021. - № 1-2 (9-10). – С. 125-130. 485. Маматов, Э. Д. Комплексное использование алюминийсодержащего сырья / Э. Д. Маматов, Абдул Кудус Хомиди // Международная научная конференция с международным участием «Инновационные технологии комплексной переработки природных богатств Туркменистана». – Ашхабад, 2012. – С. 290-292.

486. Маматов, Э. Д. Разложение алюминийсодержащих руд применением отходов производства / Э. Д. Маматов, Абдул Кудус Хомиди // Международная научно-практическая конференция по химии и химическому образованию «Менделеевские чтения - 2014». – Брест, БрГУ им. А. С. Пушкина, 2014. – С. 57-63.

487. Изучение физико-химических свойств алюминийсодержащих руд Таджикистана / Э. Д. Маматов, А. П. Тагоев, А. О. Назаров, М. Р. Файзиев // Collection of scientific papers on materials VI International Scientific Conference «Scientific achievements of the third millennium». – Part II. USA, Chicago, 2017. – P. 12-17.

488. Маматов, Э. Д. Каолин-сырье для алюминия и строительных материалов / Э. Д. Маматов, Ю. Я. Валиев, У. З. Расулов // Международная научнопрактическая конференция «Образование и наука в XXI веке: Современные тенденции и перспективы развития», посвящённая 70-ой годовщине со дня образования Таджикского национального университета. – Душанбе, 2018. – С. 52-55.

489. Физико-химические особенности каолиновых глин Зиддинского месторождения и оценка возможности их использования в производстве огнеупорных изделий / Э. Д. Маматов, Ю. Я. Валиев, Х. Б. Кабгов [и др.] // Международная научно-практическая конференция «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан». – Душанбе, 2018. – С. 108-110.

490. Переработка алюминийсодержащих руд с применением отходов производства / Э. Д. Маматов, Абдул Куддус Хомиди, А. П. Тагоев, М. А. Баротов // Международный научно-исследовательский журнал. – 2015. – № 11 (42). – Ч. 3. – С. 53-57.

491. Маматов, Э. Д. Хлорирование сиаллитов Зиддинского месторождения в присутствии углерода / Э. Д. Маматов, Х. Э. Бобоев, У. М. Мирсаидов // Научно-

400

теоретическая конференция «Роль молодых учёных в развитии науки». – Душанбе, 1999. – С. 126-129.

492. Маматов, Э. Д. Исследование процесса хлорирования сиаллитов Зиддинского месторождения / Э. Д. Маматов, Х. Э. Бобоев, А. Шарипов // Научнотеоретическая конференция профессорско-преподавательского состава и студентов. - Душанбе, ТГНУ, 2000. – С. 15-17.

493. Мирсаидов, У. М. Хлорирование бор– и алюминийсодержащего сырья /
У. М. Мирсаидов, Э. Д. Маматов, Х. Сафиев. – Душанбе: Дониш, 2013. – 110 с.

494. Маматов, Э. Д. Хлорирование сиаллитов месторождения Зидды / Э. Д. Маматов, Х. Э. Бобоев, У. М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2000. - Т. 43. - № 1-2. – С. 21-27.

495. Маматов, Э. Д. Влияние минеральных добавок на хлорирование сиаллитов / Э. Д. Маматов, Х. Э. Бобоев // Научно-теоретическая конференция «Химия в начале XXI века». – Душанбе, 2000. – С. 16-17.

496. Двухстадийное хлорирование сиаллитов Зидды / Э. Д. Маматов, Х. Э. Бобоев, Х. С. Сафиев, У. М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2000. - Т. 43. - № 1-2. – С. 271-273.

497. Маматов, Э. Д. Кинетика обезжелезования сиаллитов Зидды / Э. Д. Маматов, Х. Э. Бобоев, Х. С. Сафиев // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2000. - Т. 43. - № 1-2. - С. 19-22.

498. Ивашенцев, Я. И. О хлорировании золота и поведении его трихлорида при нагревании / Я. И. Ивашенцев, Р. И. Тимонова // Известия вузов. Цветная металлургия. - 1967. - № 4. – С. 25-26.

499. Ивашенцев, Я. И. О кинетике хлорирования двуокисей германия и слова хлористым водородом / Я. И. Ивашенцев, В. П. Иванцова // Журнал физической химии. - 1969. – Т. 43. - Вып. 4. – С. 917-921.

500. Иващенцев, Я. И. Исследование взаимодействия полутораокиси гольмия со смесью хлора и окиси углерода / Я. И. Иващенцев, Г. А. Королева, М. И. Стоянова // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1974. - № 5. – С. 109-113. 501. Нечепуренко, А. В. Хлоридовозгонка платины из отработанного катализатора конверсии углерода / А. В. Нечепуренко, Я. И. Иващенцев // Цветные металлы. – 1976. - № 7. – С. 25-26.

502. Сакович, Г. В. Вывод нового топокинетического уравнения. Вопросы химии (Труды Томского университета) / Г. В. Сакович. – Томск, 1963. - С. 45-51.

503. Стефанюк, С.Л., Морозов И.С. О кинетике хлорирования комплексных пирохлоровых концентратов / С. Л. Стефанюк, И. С. Морозов // Журнал прикладной химии. – 1964. – Т. 37. – Вып. 8. – С. 1665-1670.

504. Продан, Е. А. Закономерности топохимических реакций / Е. А. Продан, М. М. Павлюченко, С. А. Продан. – Минск: Наука и техника, 1976. – 264 с.

505. Маматов, Э. Д. Кинетика хлорирования глинозёма / Э. Д. Маматов, Х. Э. Бобоев, У. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2001. - Т. 44. - № 1-2. - С. 85-89.

506. Хлорные способы получения соединений алюминия и железа из низкокачественных алюминийсодержащих руд / Б. Мирзоев, Э. Д. Маматов, Д. Д. Расулов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2005. - Т. 48. - № 9-10. – С. 173-176.

507. Производство коагулянтов для очистки воды из местных сырьевых материалов / Э. Д. Маматов, Б. Мирзоев, Х. Э. Бобоев [и др.] // Международная научно-теоретическая конференция «Водные ресурсы Центральной Азии и их рациональное использование». – Душанбе, 2001. – С. 111-113.

508. Смешанные коагулянты для очистки воды / Э. Д. Маматов, У. М. Мирсаидов, Х. Э. Бобоев, Х. С Сафиев // Сб. материалов «Современное состояние водных ресурсов Таджикистана – проблемы и перспективы рационального использования». – Душанбе, 2003. – С. 141-142.

509. Получение коагулянтов для очистки промышленных и сточных вод г. Душанбе / Э. Д. Маматов, М. А. Баротов, Х. А. Рахимов, М. С. Пулатов / Конференция «Роль города Душанбе в развитии науки и культуры Таджикистана». -Душанбе, 2004. – С. 17-18.

402

510. Маматов, Э. Д. Переработка каолиновых глин и сиаллитов хлорным методом: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Э. Д. Маматов. – Душанбе, 2002. – 19 с.

511. Изучение глин угольных месторождений Таджикистана / Э. Д. Маматов, Ю. Я. Валиев, А. О. Назаров [и др.] // VII Международная научно-практическая конференция «Наука и образование в современном мире: вызовы XXI века». – Нур-Султан, Казахстан, 2020. – С. 51-55.

512. Хлорирование аргиллитов месторождения Зидды / Д. Д. Расулов, Э. Д. Маматов, А. С. Курбонов, У. М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2008. - Т. 51. - № 11. – С. 829-833.

513. Хлорирование аргиллитов месторождения Чашма-Санг / Д. Д. Расулов, Э. Д. Маматов, А. С. Курбонов, У. М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2008. - Т. 51. - № 10. – С. 754-758.

514. Расулов, Д. Д. Кинетика хлорирования аргиллитов месторождения Зидды / Д. Д. Расулов, Э. Д. Маматов // Республиканская научно-практическая конференция «VI Нумановские чтения». – Душанбе, 2009. – С. 174-175.

515. Расулов, Д. Д. Кинетика хлорирования аргиллитов месторождения Чашма-Санг / Д. Д. Расулов, Э. Д. Маматов // Республиканская научно-практическая конференция «VI Нумановские чтения». – Душанбе, 2009. – С.176-178.

516. Расулов, Д. Д. Кислотное и хлорное разложение аргиллитов Таджикистана: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Д. Д. Расулов. – Душанбе, 2009. – 27 с.

517. Хлорные способы получения хлоридов алюминия и железа из низкокачественного алюминийсодержащего сырья / Б. Мирзоев, Э. Д. Маматов, Д. Д. Расулов [и др.] // Республиканская научно-практическая конференция «Инновация – эффективный фактор связи науки с производством». – Душанбе, 2007. – С. 30-32.

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

519. Переработка боросиликатной руды с гидроксидом натрия / Д. Н. Худоёров, А. М. Баротов, А. С. Курбонов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2015. - № 2 (159). – С. 12-15. 520. Маматов, Э. Д. Разложение данбуритов щелочью (NaOH) / Э. Д. Маматов, Д. Н. Худоёров, У. М. Мирсаидов // Материалы семинаров «2011 год - Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана». – Душанбе, 2011. – С. 57-61.

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

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

523. Маматов, Э. Д. Физико-химические основы выщелачивания данбуритового концентрата щёлочью / Э. Д. Маматов, Д. Н. Худоёров // Республиканская научно-практическая конференция «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений». – Душанбе, 2011. – С. 130-135.

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

525. Кинетика щелочной обработки обожжённого данбуритового концентрата / Э. Д. Маматов, Д. Н. Худоёров, А. С. Курбонов [и др.] / Доклады АН Республики Таджикистан. – 2013. – Т. 56. - № 11. – С. 889-893.

526. Худоёров, Д. Н. Щелочная переработка борсодержащих руд Таджикистана: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Д. Н. Худоёров. – Душанбе, 2016. – 21 с. ПРИЛОЖЕНИЯ

	РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
	ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО
	удостоверение
ражда	нин Маматов Э.Дж.
Івляето	ся автором изобретения Способ получения хлоридов алюминия и железа из
высон	кожелезистых сиаллитов
На изоб	Бретение выдан малый патент №ТЈ <b>996</b>
Патент	ообладатель Институт химии имени В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан
Страна	Республика Таджикистан
Соавтој	ры Баротов М.А., Тагаев А.П., Назаров А.О., Валиев Ю.Я., Файзиев М.Р.
	9
Іриори	птет изобретения 30.08.2017
Іата по	удачи заявления 30.08.2017
аявлен	иие № 1701143
арегис зобрет	трировано в Государственном реестре гений Республики Таджикистан 21 мая 2019
Малый Іатент	действителен с 30 августа 2017 г. по 30 августа 2027 г.
Іастоят станов	цее удостоверение предъявляется при реализации прав и льгот, вленных действующим законодательством павлати ва наштист
	I DI



Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **996** (51) <u>MIIK C01F7/56;</u> <u>C01F7/58; C01F7/60</u>

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

# (12) Описание изобретения к малому патенту

(21) 1701143

(22) 30.08.2017 (46) Бюл. 148, 2019 (71) Институт химии имени В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан (ТЈ). (72) Маматов Э.Д. (ТЈ); Баротов М.А. (ТЈ); Тагаев А.П. (ТЈ); Назаров А.О. (ТЈ); Валиев Ю.Я. (TJ); Файзиев М.Р. (TJ). (73) Институт химии имени В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан (TJ). получения хлоридов (54) СПОСОБ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА ИЗ ВЫСОКО-ЖЕЛЕЗИСТЫХ СИАЛЛИТОВ.

(56) І. А.с. 127500 (СССР). Способ очистки высоко-кремнистого глиноземсодержащего сырья от железа / А.А. Мантанян, В.А. Мартиросян, Н.У. Вардесерян, А.В. Запросян. – Опубл. в Б.И., 1986, №45.

2. А.с. 1081124 (СССР). Способ очистки алюминиевых руд от железа / М.Д. Кантемиров, В.С. Коган, А.С. Басов, О.В. Эстерло. – Опубл. в Б.И., 1984, №11.

 А.С. 1668300 (СССР). Способ переработки низкокачественного глиноземсодержащего сырья / Б.Мирзоев, Х.Сафиев, А.К.Запольский, У.Мирсаидов. – Опубл. в Б.И., 1991, №29.

 А.С. 1521718 (СССР). Способ очистки низкокачественного глиноземсодержащего сырья от железа/ Х.Сафиев, Б.Мирзоев, А.К.Запольский, У.Мирсаидов. – Опубл. в Б.И., 1989, №42.

(57) Изобретение относится в химической промышленности в области технологии неорганических веществ, в частности комплексной переработки высокожелезистого алюминийсодержащего минерального сырья.

Целью изобретения является двухстадийное хлорнрование высокожелезистых сиаллитовых руд и повышение эффективности способа переработки за счет устранения недостатков, связанных с использованием для вскрытия газообразного хлора, а также расширение ассортимента получаемой из алюмосиликатного сырья товарной продукции.

Задача изобретения направлена на повышение степени извлечения оксидов алюминия ( $AI_2 O_3$ ) и железа ( $Fe_2 O_3$ ) в раствор.

Способ получения хлоридов алюминия и железа из высокожелезистых сиаллитов осуществляется двухстадийным хлорированием.

Двухстадийное хлорирование осуществляется следующим образом: на первой стадии сиаллит хлорируется без участия восстановителя (первая стадия) в температуре 650°С, где хлорируется оксид железа переходя в возгон 96.74% в виде хлорида железа, затем непрореагированный смешивается остаток в определенном соотношении с восстановителем - углем (вторая стадия) в массовом отношении 1:(30-50%), гранулируют и выдерживают при температуре около 110°С до постоянной массы и хлорируют при температуре - 800°С, в результате получают чистый продукт, содержащий хлорид алюминия с выходом 94.21%, а в остатке остается чистый аморфный кремнезем содержащий 98.27% SiO2. Полученную пульпу в каждой стадии фильтруют, фильтрат упаривают и высушивают солей алюминия и железа.

	РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
	ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО
	УДОСТОВЕРЕНИЕ
Гражданин	Маматов Э.Дж.
Является ав	гором изобретения Способ получения борной кислоты
На изобрете	ние выдан малый патент №ТЈ <b>1031</b>
Патентообла	ндатель Институт химии имени В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан
Страна	Республика Таджикистан
Соавторы	Назаров А.Дж., Рахматуллаева М.Ш., Косимов Б.А.
Приоритет и	зобретения 26.06.2019
Дата подачи	заявления 26.06.2019
Заявление №	1901327
Зарегистриро изобретений	рвано в Государственном реестре Республики Таджикистан 21 октября 2019
Малый дейс Патент	гвителен с 26 июня 2019 г. по 26 июня 2029 г.
Настоящее уд установленни	юстоверение предъявляется при реализации прав и льгот, их действующим законодательством
	PAECATH DEXPRICTXON HABJATH BA
	T T T T T T T T T T T T T T T T T T T



Республика Таджикистан

#### (19) <u>TJ</u> (11) 1031 (51) <u>MITK</u> C01B35/10

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

(12) Описание изобретения К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 1901327

(22) 26.06.2019

(46) Бюл.154, 2019

(71) Институт химии имени В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан (ТЈ)
(72) Маматов Э.Дж. (ТЈ); Назаров А.Дж. (ТЈ); Рахматуллоев М.Ш. (ТЈ); Косимов Б.А. (ТЈ).
(73) Институт химии имени В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан (ТЈ)
(54) Способ получения борной кислоты
(56) 1. В.Г.Калачева, Н.А.Каражанов, Г.Е.Ким, Г.Г.Кац-Давид. Условия переработки боратов

цавелевой кислотой, ж. Химическая промышленность, 1980, № 6, с. 355-356.

 Берлин Л.Е. Производство борной кислоты, буры и борных удобрений. М.: Госхимиздат, 1950, с.3.

3. Патент № 1579016 (RU). Способ получения борной кислоты. Алексеев В.П. Архипова В.М. Гапченко Г.И. Гурский А.А. Каверзин Е.К. Копылов Г.Г. Никольский Б.А. Плышевский Ю.С. Полушкин Г.Л. Попов С.И. Юрченко О.А. Номер и год публикации бюллетеня: 10-2002.

4. Патент № 1471482<sup>(11)</sup>(RU) <sup>(13)</sup>С. Способ получения борной кислоты. Попов С.И. Архипова В.М. Саломатин Н.К. Морозов Ю.В. Гринченко В.Г. Заявка:4104133/26, 1986.08.12. Опубликовано: 1994.10.30.

5.Патент SU<sup>(11)</sup>1057421<sup>(13)</sup>А1 (RU).Способ разложения бормагниевых руд. Кононова Г. Н., Сайко И. Г., Петров К. И., Яшнов В. И., Новиков В. С., Веселов Н. Г., Марков С. В. Заявка: №3398090, 1982.01.08. Опубликовано: 1983.11.30 (57) Изобретение относится к неорганической химии, в частности к способам получения борной кислоты, используемой в производстве стекла и стекловолокна, эмалей, глазури и в других отраслях народного хозяйства.

Целью изобретения является разработка технологии получения борной кислоты из данбуритовых руд способом сульфатизации. Сущность изобретение заключается в том, что, руда после измельчения до размера 0.1мм и менее сульфатизации. Процесс подвергается сульфатизации осуществляется таким образом: концентрированная кислота серная перемешивается в массовом соотношении 0.725:1 с породой данбурита и спекается при температурах 250-270°С в течении 50-60 мин. Полученный сульфатированный саморассыпающийся спек измельчают до порошка и выщелачивают подкисленной водой при соотношении Т:Ж=1:5, 40-50°С в течение 30мин до достижения конечной величины рН до 3,5-4,0. Затем пульпу промывают несколько раз для удаления растворимой части, а в остатке остается только кремнезем в котором оксид кремния составляет 96.7-98.2%. Водная часть пульпы фильтруют - отделяют сульфат кальция CaSO<sub>4</sub> · nH<sub>2</sub>O от фильтрата и из жидкой части фильтрата процессом кристаллизации осаждают борную кислоту, отфильтровывают и подвергая кальцинации получают чистую борную кислоту.

чумхурии точикистон	идораи патентй
ШАХОДА'	ТНОМА
Шахрванд Маматов Э.Ц.	
муаллифи ихтирои Тарзи хосил нам партовхов моеън саноатии атоминий	лудани декагидрати карбонати натри
Ба ихтироъ нахустпатенти № ТЈ 1341	дода шудааст.
Дорандаи нахустиатент Жумаев М.Т.	
Сарзамин Чумхурии Точикистон Хаммуаллиф(он) Жумаев М.Т., Джу Махмадов Х.Р., Олимчонова Н.В., Муза	раев Т.Дж., Низомов И.М., фарова Д.З., Амирзода О.Х.
Аввалияти ихтироъ 05.05.2022	
Таърихи рузи пешниходи ариза 🛛 ()	5.05.2022
Аризаи № 2201674	
Дар Фехристи давлатии ихтироъхов Ц	умхурии Точикистон
Нахустиатент зътибор дорад аз 5 майи	с. 2022 то 5 майи 2032 с
Ин шаходатнома ханг имтиёзхое, ки барои муалли чорй мукаррар га	оми амалй гардонидани хукуку рони ихтироот бо конунгузории рдидаанд, нишон дода мешавад

	РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
	ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО
	VIIO CITO POR
	удостоверение
Гражданин	Маматов Э.Дж.
Является авт	ором изобретения Способ получения лекагилрата карбоната натрия на
жидких	отходов алюминиевого производства
На изобретен	ие выдан малый патент №ТЈ 1341
Поточно «	
патентооола	атель Жумаев М.Т.
Страна Р	еспублика Таджикистан
Соавторы	Жумаев М.Т., Джураев Т.Дж., Низомов И.М., Махмадов Х.Р., Олимджонова Н.В., Музафарова Д.З., Амирзода О.Х.
Триоритет изс	бретения 05.05.2022
Цата подачи за	иявления 05.05.2022
Цата подачи за аявление №	ивления 05.05.2022 2201674
Цата подачи за аявление № арегистрирова зобретений Ре	ивления 05.05.2022 2201674 ино в Государственном реестре сспублики Таджикистан 30 января 2023
Цата подачи за аявление № арегистрирова зобретений Ре Лалый действ Гатент	иявления 05.05.2022 2201674 ано в Государственном реестре сспублики Таджикистан 30 января 2023 ителен с 5 мая 2022 г. по 5 мая 2032 г.
Цата подачи за аявление № арегистрирова зобретений Ре Іалый действ Іатент астоящее удоо тановленных	ивъления 05.05.2022 2201674 ано в Государственном реестре эспублики Таджикистан 30 января 2023 ителен с 5 мая 2022 г. по 5 мая 2032 г. товерение предъявляется при реализации прав и льгот, действующим законодательством

## УТВЕРЖДАЮ



Мы, нижеподписавшиеся: начальник испытательного центра, ведущий научный сотрудник, кандидат химических наук Пулатов Э.Х., ведущий научный сотрудник, кандидат химических наук Джонмуродов А.А., старший научный сотрудник Кабгов Х.Б., настоящим актом подтверждаем, что в испытательном центре Института химии имени В.И.Никитина АН РТ с 14 по 22 ноября 2016г. проведен химический анализ по определению состава и качества гипса полученного из боросиликатного сырьяданбурита в лаборатории Комплексной переработки минерального сырья и отходов Института химии имени В.И.Никитина Академии наук Республики Таджикистан. Испытательный Центр Института химии прошел аккредитацию в агентстве Госстандарт Республики Таджикистан и имеет Аттестат № ТЈ 762.37100. 02.0005-2016 от 25.02.2016г до 25.02.2018

#### Результаты испытаний:

Наименование				
показателя	Вяжущие для фарфоро - фаянсовой и керамической промышленности	Вяжущие для других отраслей промышленности	Вяжущие для изготовления строительных изделий и производства строительных работ	Гипс полученный в лаборатория*
Внешний вид и консистенция	Сероватое либо бело	 е порошкообразное ве	 ищество тонкого помола	Белое порошкообразное вещество
Объемное расширение. %, не более	0.15	0.2	0.2	0.1
Примеси, не растворимые в соляной кислоте. %, не более	1.0	1.0	-	0.247
Содержание металлопримесей в 1 кг гипса, мг, не более	8	8	8	6.442
Водопоглошение. %, не менее	30	-	-	-

2 2 2 2

Максимальный	_	<u> </u>	12.05	8.975
остаток на сите с				
размером ячеек в				
свету 0.2 мм, %. не				
более				

Примечания:<sup>\*</sup>гипсовое вяжущее CaSO<sub>4</sub>• nH<sub>2</sub>O, полученный в лаборатории Комплексной переработки минерального сырья и отходов Института химии имени В.И.Никтина АН РТ

Таким образом, на основании результатов проведенных химических анализов можно сделать следующее заключение, что гипс CaSO<sub>4</sub>• nH<sub>2</sub>O, полученный из данбурита в лаборатории Комплексной переработки минерального сырья и отходов Института химии имени В.И.Никитина Академии наук Республики Таджикистан, соответствует требованиям ГОСТ 125-89 Гипсовое вяжущее. Технические условия.

На основании результатов химического анализа и испытаний гипса CaSO<sub>4</sub>• nH<sub>2</sub>O, можно рекомендовать к применению для изготовления строительных изделий и производства строительных материалов.

Начальник испытательного центра Института химии имени В.И.Никитина АН РТ, ведущий научный сотрудник, к.х.н.

Ведущий научный сотрудник, к.х.н. `

Ведущий научный сотрудник Ведущий научный сотрудник



Пулатов Э.Х.

Джонмуродов А.С. Кабгов Х.Б. Турдиалиев М.З.

### УТВЕРЖДАЮ



Мы, нижеподписавшиеся: начальник испытатель когнотате, ведущий научны сотрудник, кандидат химических наук Пулатов Э.Х., ведущий научный сотрудни кандидат химических наук Джонмуродов А.А., старший научный сотрудник Кабгов Х. настоящим актом подтверждаем, что в испытательном центре Института химич имет В.И.Никитина АН РТ с 14 по 22 ноября 2016г. проведен химический анализ определению состава и качества кварца полученного из бор- и алюмосиликатного сырв лаборатории Комплексной переработки минерального сырья и отходов Института химич научные В.И.Никитина Академии наук Республики Таджикистан. Испытательный Цс Института химич прошел аккредитацию в агентстве Госстандарт Республитального талжикистан и имеет Аттестат № ТЈ 762.37100. 02.0005-2016 от 25.02.2016г 25.02.2018

Результаты анализа:

Наименование показателей	Норма по ГОСТ 22551-77,%	Фактическое значен
1. Массовая доля оксида кремния (SiO <sub>2</sub> ), %, не менее	92-99.8	96.872
2. Массовая доля оксида железа (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), %, не более	0.010	не обнаруженс
3. Массовая доля оксида алюминия (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), %, не более	0.1	соответствует
4. Массовая доля влаги, %, не более	0.5	пе обпаружено
5. Массовая доля тяжелой фракции, %, не более	0.05	не обнаружени
6. Содержания глины	до 3	не содержи
7.Растворимость песка на соляной кислоте (20%-ной) при 20°С, после 20 часов, % не более	до 2	не растворыт

На основании проведенных химических анализов можно сделать след заключение, что кварцевый песок (порошкообразный), полученный из боросилиза

руд- данбуритов в лаборатории Комплексной переработки минерального сырья ч от Института химии имени В.И.Никитина Академии наук Республики Таджан является чистым кварцем SiO<sub>2</sub> и соответствует требованиям ГОСТ 22551-77 Ко (Технические условия).

На основании результатов химического анализа можно рекомендовать кварл песка (кварца) к проведению производственных испытаний в стехо промышленности и производства жидкого стекла.

Начальник испытательного центра Института химии имени В.И.Никитина АН РТ, к.х.н.

Ведущий научный сотрудник, к.х.н.

Ведущий научный сотрудник

Ведущий научный сотрудник

Пулатов Э.Х. Джонмуродов А.С.

Кабгов Х.Б.

Турдиалиев М.З.

#### УТВЕРЖДАЮ





Мы, нижеподписавшиеся: начальник испытательного центра, ведущий научный сотрудник, кандидат химических наук Пулатов Э.Х., ведущий научный сотрудник, кандидат химических наук Джонмуродов А.А., старший научный сотрудник Кабгов Х.Б., старший научный сотрудник Турдиалиев М.З. настоящим актом подтверждаем, что в испытательном центре Института химии имени В.И.Никитина АН РТ с 15 по 29 мая 2017г. проведен химический анализ по определению состава и качества хлоридов алюминии и железа (АЖК), полученного из сиаллитовых руд в лаборатории Комплексной переработки минерального сырья и отходов Института химии имени В.И.Никитина Академии наук Республики Таджикистан. Испытательный Центр Института химии прошел аккредитацию в агентстве Госстандарт Республики Таджикистан и имеет Аттестат № ТЈ 762.37100. 02.0005-2016 от 25.02.2016г до 25.02.2018

## Результаты испытаний: 1.Оксихлорида алюминия Al<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>Cl<sup>-</sup> nH2O (n=6)

Наименование показателей	Норма по ТУ 216350-002-39928758-02	Оксихлорид алюминия полученный в лаборатории <sup>*</sup>	
Основность	5/6	•	
Массовая доля алюминия в	17.0 - 20.8	20.44	
пересчете на А1203, 70 Массовая доля хлоридов, %	6.2 ± 0.5	5.27	
Удельная масса, кг/дм <sup>3</sup>	1.27 ± 0.03	1.267	
pH	4.5 ± 0.5	4.23	
Вязкость, сПз	30 ± 10	не проведено	
Температура замерзания	минус 18 °С (после размораживания не теряет коагуляционных свойств)	ие проведено	
Наименование показателей	Норма по ТУ 2152-102-05757618-97	Фактическое значение	
Внешний вид	Слабоокрашенная или бесцветная жидкость, допускается наличие легкой мути	Прозрачная бесцветная жидкость с серовато белым оттенком	
Массовая доля алюминия в	17.0 ± 22.0	20.244	
Атомное отношение Al/Cl	1.5-2.1	1.74	
Плотность при 20°С, г/см <sup>3</sup>	≥ 1,25	1.267	
nii	≥3,5	4.23	

Наименование показателей	Норма по ТУ 6-09-05-1456-96	Фактическое значение
Массовая доля основного вещества в пересчете на Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	≥ 18.0	20.244
Массовая доля хлоридов в пересчете на хлор	≤ 18.0	5.27
Атомное отношение хлора к алюминию (CI/Al)	≤1,5	1.74
pH	4,0 ± 0,5	4.23

2. Хлорное железо FeCl3\* nH2O

Изиценорацие поизавтелей	Норма по ТУ 6-01-1-88		Фактическое значение	
TianmenoBanne Hokasarenen	Первый сорт	Второй сорт	Полученный в лабораторий	
Внешний вид и консистенция	Жидкость буровато-коричневого цвета			
Массовая доля хлорного железа, %, не менее	40.0	30.0	32.517	
Плотность раствора при 20° C, г/см3, не менее	1.41	1.29	1.32	
Массовая доля хлористого железа, %, не более`	1.0	1.0	•	
Массовая доля нерастворимых в воде веществ, %, не более	2.0	2.0	0.294	
Массовая доля соляной кислоты, % , не более	1.5	2.0	*	

Примечания: \*Оксихлорида алюминия Al<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>Cl· nH2O и FeCl<sub>5</sub>\* nH<sub>2</sub>O, полученные в лаборатории Комплексной переработки минерального сырья и отходов Института химии имени В.И.Никтина АН РТ

Таким образом на основании результатов проведенных химических анализов можно сделать следующее заключение, что Оксихлорид алюминия Al<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>Cl<sup>-</sup> nH2O и хлорид железа FeCl<sub>3</sub>• nH<sub>2</sub>O, полученные из алюмосиликатных руд- сиаллитов в лаборатории Комплексной переработки минерального сырья и отходов Института химии имени В.И.Никитина Академии наук Республики Таджикистан, являются чистыми и соответствуют требованиям технических условий.

На основании результатов химического анализа Оксихлорида алюминия Al<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>Cl· nH2O и хлорида железа FeCl<sub>3</sub>• nH<sub>2</sub>O, можно рекомендовать к применению для очистки промышленных и городских сточных вод и обезвоживания выделяющихся из них остатков.

Начальник испытательного центра Института химии имени В.И.Никитина АН РТ, ведущий научный сотрудник, к.х.н.

Ведущий научный сотрудник, к.х.н.

Ведущий научный сотрудник Ведущий научный сотрудник

Пулатов Э.Х. Джонмуродов А.С. Кабгов Х.Б. Турдиалиев М.З.

#### УТВЕРЖДАЮ



#### AKT

Мы, нижеподписавшиеся: начальник испытательного центра, ведущий научный сотрудник, кандидат химических наук Пулатов Э.Х., ведущий научный сотрудник, кандидат химических наук Пулатов Э.Х., ведущий научный сотрудник, кандидат химических наук Джонмуродов А.А., старший научный сотрудник Кабгов Х.Б., старший научный сотрудник Турдиалиев М.З. настоящим актом подтверждаем, что в испытательном центре Института химии имени В.И.Никитина АН РТ с 25 по 30 января 2018г. проведен химический анализ по определению состава и качества буры (тетрабората натрия), полученного в лаборатории Комплексной переработки минерального сырья и отходов Института химии имени В.И.Никитина Академии наук Республики Таджикистан. Испытательный Центр Института химии прошел аккредитацию в агентстве Госстандарт Республики Таджикистан и имеет Аттестат № ТЈ 762.37100. 02.0005-2016 от 25.02.2016г до 25.02.2018

Резу	льтаты	анализа:	

	Норма ГОСТ 8429-77 для марки		Фактическое значение
Наименование показателя	А ОКП 21 4641 0200	Б ОКП 21 4641 0300	Бура полученная в лаборатории <sup>*</sup>
1. Внешний вид	Белый или мелкокристоро	бесцветный галлический ошок	Белый мелкокристаллический порошок
2. Массовая доля буры (Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10H <sub>2</sub> O), %, не менее	99.5	94.0	94.479
3. Массовая доля остатка, не растворимого в воде, %, не более	0.04	0.1	0.128
4. Массовая доля кароонатов (СО2), %, не более	0.1	0.2	отсутствует
5. Массовая доля сульфатов (SO <sub>4</sub> ), %, не более	0.1	0.2	0.224
6. Массовая доля тяжелых металлов (Pb), %, не более	0.005	0.01	не обнаружено
7. Массовая доля мышьяка (As), %	0.001	0.001	не обнаружено

Примечание: \* Бура (техническая) полученная в лаборатории Комплексной переработки минерального сырья и отходов Института химии имени В.И.Никитина АН РТ

На основании проведенных химических анализов можно сделать следующее заключение, что бура, полученная из данбуритовых руд в лаборатории Комплексной переработки минерального сырья и отходов Института химии имени В.И.Никитина Академии наук Республики Таджикистан, является технической бурой (тетраборат натрия) Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O, изготовляемая для нужд народного хозяйства и соответствует требованиям ГОСТ 8429-77 Бура техническая (Технические условия).

На основании результатов химического анализа можно рекомендовать техническую буру к проведению производственных испытаний в промышленности.

Начальник испытательного центра Института химии имени В.И.Никитина АН РТ, ведущий научный сотрудник, д.х.н.

Ведущий научный сотрудник, к.х.н.

Ведущий научный сотрудник

Ведущий научный сотрудник

Пулатов Э.Х.

Джонмуродов А.С.

Кабгов Х.Б.

Турдиалиев М.З.

## АКТ

Настоящий акт составлен о том, что на базе фирмы ЗАО «Лазурит» г.Турсунзаде проводились испытания технологических видов минерального сырья полученных в Институте химии им. В.И.Никитина Академии наук Республики Таджикистан по технологии кислотной переработки боросиликатных и алюмосиликатных руд.

Целью - испытаний является оценка возможности использования полученного в лабораторных условиях облагороженной каолиновой глины и кварцевого песка в производстве огнеупорной и строительной керамики.

Облагороженная каолиновая глина получена методом обработки сиаллитовых руд и имеет следующий химический состав, в мас.%: SiO<sub>2</sub>-56.91, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-42.58, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.48, TiO<sub>2</sub>-0.91, MnO-0.005 и ∑CaO+MgO+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O=1.19.

Очищенный кварцевый песок, полученный из отходов переработки боросиликатной руды, имеет следующий химический состав, в мас.%: SiO<sub>2</sub>-98.6, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.38, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.12, TiO<sub>2</sub>-0.05 и ∑CaO+MgO+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O=0.37.

Полученные материалы испытывались в качестве композиционных добавок в составе шихты при производстве шамотных, огнеупорных и лицевых керамических кирпичей.

Облагороженная каолиновая глина использована для изготовления огнеупорных кирпичей с добавкой в шамотную шихту от 40 до 50%, в качестве пластификатора. Из увлажненной и гомогенизированной в мешалке массы, методом полусухого прессования на гидравлическом прессе в стандартных пресс – формах при давлении 200кгс/см<sup>2</sup>, были изготовлены шамотные кирпичи в количестве 100 штук.

Кварцевый песок испытывался в качестве отощителя в гидрослюдистомонтмориллонитовой массе с добавками 20 и 30% для производства лицевых строительных кирпичей. Смешанная масса гомогенизировалась в мешалке. Из готовой полусухой массы на стандартных пресс-формах при давлении в прессе 150 кгс/см<sup>2</sup> формовалась строительный лицевой кирпич. Было изготовлено 100 образцов лицевого кирпича.

Образцы изделий после сушки в сушильных камерах влажностью 2-3%, подвергались обжигу в туннельной печи. Температура обжига для строительного лицевого кирпича в зоне обжига составляло -1100°C выдержкой 4 часа, а для шамотных огнеупорных кирпичей -1250°C с выдержкой 5 часов.

После обжига, были получены хорошо спекшиеся без внешних дефектов стандартные кирпичи. Отобранные контрольные образцы готовых изделий были подвергнуты физико-химическим анализам: на содержание SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, пористость, механическую прочность и огнеупорность. Полученные шамотные кирпичи по регламентируемым показателям качества отвечают требованию ГОСТ 390-96 марки ЩА (с каолиновой шихтой), а лицевой кирпич марки ПВ (с гидрослюдисто- монтмориллонитовой шихтой).

Заключение: Чистый кварцевый песок и облагороженная каолиновая глина, полученные при кислотной обработки боросиликатных и алюмосиликатных руд в Институте химии им.В.И.Никитина НАНТ, являются качественным

сырьем. Они вполне могут быть использованы в производстве огнеупорных и лицевых строительных кирпичей, также при изготовлении разнообразных керамических строительных плиток.

От фирмы ЗАО «Лазурит»

фирмы ЗАО «Лазурит» зале нженер - технолог фирмы ЗАО

«Лазурит» г. Турсунзаде

Загитов Р.

От Института химии имени В.И.Никитина Академии Республики наук Таджикистан

Зав. лабораторией «Геохимии и аналитической химии», к. г.-м. н Валиев Ю.Я. Ведущий научный со рудник лаборатории «Комплексной переработки минерального сырья и Маматов Э.Д. отходов», к.т.н. старший научный сотрудник Облас лаборатории «Геохимии и инализи реской химин

> ( M заров А.С

.A.

**УТВЕРЖДАЮ** 



# МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН БОХТАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ НОСИРА ХУСРАВА

735140, г. Бохтар, улица Айни, 67. Тел: +992 (83222) 2-23-64, 2-22-53 www.btsu.tj. Электронная почта: bgu-1978@mail.ru

**УТВЕРЖДАЮ** ектор Бохтарского государственного иверситета имени Иосира Хусрава, б.н., прос Давлатзода С.Х. 2021r АКТ

# о внедрении диссертационного исследования в учебный процесс

Настоящий акт составлен об использовании в учебном процессе основных научных результатов, полученных в диссертационной работе Маматова Эргаша Джумаевича, выполненной в Институте химии имени В.И.Никитина Национальной академии наук Таджикистана на тему: «Физико-химические и технологические основы комплексной переработки бор-И алюмосиликатного минерального сырья Таджикистана», представленной на соискание ученой степени доктора технических (химических) по специальности 05.17.01- «Технология неорганических веществ».

Основные результаты исследований Маматова Э.Д. с 2005г. используются в учебном процессе факультета химии и биологии Бохтарского государственного университета имени Н.Хусрава (ранее Курган-Тюбинского госуниверситета) при подготовке бакалавров и магистров по направлениям 1-02-04.06.01 - Химия и биология и 1-31.05.01.01 - Прикладная химия, а также при выполнении НИР кафедры общей и неорганической химии.

Декан факультета химии и биологии БГУ имени Н. Хусрава, к.т.н., доцент

Начальник учебной части БГУ имени Н. Хусрава, к.х.н, доцент

Ашурзода Н.А.

Хайрзода А.Г.

Зав. кафедрой «Общей и неорганической химии», факультета химии и биологии

Нуров У.А.

донишгохи давлати вохтар рава, к.х.н., доцент БА НОМИ НОСИРИ ХУСРАВ COO No139/20