

*На правах рукописи*



**БАРОТОВ АЗИМДЖОН МАХМУДОВИЧ**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
ПЕРЕРАБОТКИ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД МЕТОДОМ СПЕКАНИЯ  
С ХЛОРИДАМИ НАТРИЯ И КАЛЬЦИЯ**

02.00.04 – физическая химия

***А В Т О Р Е Ф Е Р А Т***

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Душанбе – 2018

Работа выполнена в лаборатории «Комплексная переработка минерального сырья и отходов» Института химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан и в научно-исследовательском отделе Агентства по ядерной и радиационной безопасности АН Республики Таджикистан

**Научный руководитель:** **Курбонов Амиршо Сохибназарович** - кандидат химических наук

**Научный консультант:** **Мирсаидов Ульмас Мирсаидович** – доктор химических наук, профессор, академик Академии наук Республики Таджикистан

**Официальные оппоненты:**

**Рузиев Джура Рахимназарович** – доктор технических наук, главный научный сотрудник Государственного учреждения «Научно-исследовательский институт металлургии» Государственного унитарного предприятия «Таджикская алюминиевая компания», г. Душанбе

**Мирзоев Бодур** - кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник отдела науки и инновации Филиала МГУ им. М.В. Ломоносова в г. Душанбе

**Ведущая организация:**

**Таджикский технический университет им.ак.М.С.Осими**, Факультет Инновационных технологий, кафедра общей и неорганической химии

Защита состоится: « **26** » декабря **2018** г. в **11<sup>00</sup>** часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.03 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: dissovet@ikai.tj

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан: [www.chemistry.tj](http://www.chemistry.tj)

Автореферат разослан « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Усманова С.Р.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Борные соединения используются в различных отраслях промышленности, сельского хозяйства и медицины. Особое значение борные реагенты имеют, как эффективные материалы для поглощения тепловых нейтронов. Учитывая, что в Таджикистане на Памире имеются крупные месторождения борного сырья - боросиликатные руды, содержащие более 10%  $B_2O_3$ , разработка эффективных технологий для выделения борных соединений является актуальной задачей.

По заданию Правительства республики ещё в 1987 г. в составе Института химии им.В.И. Никитина АН ТаджССР была создана специальная лаборатория по переработке минерального сырья, в том числе боросиликатных руд.

Комплексное использование сырья имеет важное значение в нынешних условиях, так как оно связано с решением проблем по созданию безотходных и экологически чистых промышленных технологий.

Разработка и освоение безотходных технологий занимает особое место и чрезвычайно важна для предприятий различных отраслей промышленности – металлургической, химической, горно-химической.

В настоящее время производства борных соединений базируются на открытых месторождениях. Растущие потребности промышленности к соединениям бора, используемых в производстве стёкол, керамики, лаков и красок, пищевых продуктов, кожевенной и текстильной промышленности, в ядерной энергетике, сельском хозяйстве, медицине и других производственных отраслях, вызывают необходимость использования Ак-Архарского месторождения Таджикистана. При комплексном использовании борного сырья сырьевая база значительно расширится, и появятся новые источники получения больших количеств борных продуктов.

В лаборатории переработки минерального сырья и отходов Института химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан рассмотрен вопрос комплексной переработки боросиликатных руд кислотными и хлорными методами, которые, наряду с преимуществами, имеют ряд недостатков.

Для борного сырья Таджикистана, содержащего большие количества кремнезёма и меньшие количества полезных компонентов по сравнению с другим минеральным сырьём, при комплексной переработке возникают существенные трудности – отделение и промывка кремнезёмистого шлама, очистка растворов. Кроме того, требуется кислотостойкая аппаратура.

Хлорный метод также имеет ряд недостатков: загрязнение окружающей среды, трудности оперирования с газообразным хлором и использование специальной аппаратуры.

Поэтому нами выбран спекательный способ получения борных продуктов путём спекания с хлоридами натрия и кальция.

Спекательный способ позволяет нахождению рациональных условий по разложению сырья, максимальному извлечению ценных компонентов од-

новременно с минимальным переходом кремнезёма в продукты. Для спекательного способа будут подробно изучены все стадии процесса, а также кинетика процесса.

Поэтому учитывая важность борных реагентов для страны, представляется целесообразным рассмотреть комплексное использование борных продуктов спекательным методом.

При создании производств борных соединений можно включить в производство борную кислоту, которая является основным веществом для получения других реагентов. Важное значение имеет  $\text{BCl}_3$  – трихлорид бора, который является исходным продуктом для многих промышленных товаров.

**Целью настоящей работы** является изучение процессов разложения боросиликатных руд методом спекания с  $\text{NaCl}$  и  $\text{CaCl}_2$ , поиск оптимальных параметров процессов разложения, исследование кинетических процессов и разработка технологических основ для рациональной переработки борных руд.

**Основными задачами** исследования являются:

- изучение химико-минералогического состава боросиликатных руд Ак-Архарского месторождения Таджикистана;
- изучение поведения борного сырья при обжиге при  $800-850^\circ\text{C}$ ;
- изучение обжига на процесс спекания боросиликатного сырья с  $\text{NaCl}$  и  $\text{CaCl}_2$ ;
- изучение кинетики процесса разложения обожжённой и необожжённой борной руды методом спекания с  $\text{NaCl}$  и  $\text{CaCl}_2$  и обработка спека кислотным способом;
- разработка принципиальной технологической схемы по переработке боратной руды спеканием с  $\text{NaCl}$  и  $\text{CaCl}_2$  и последующей обработкой спека.

**Научная новизна работы.**

Изучены процессы переработки боросиликатных руд методом спекания с  $\text{NaCl}$  и  $\text{CaCl}_2$ , а также механизмы, протекающие при разложении борсодержащих руд, результаты которых подтверждены физико-химическими методами анализа. Разработана принципиальная технологическая схема по переработке борсодержащей руды методом спекания.

**Практическая значимость работы.**

Результаты исследования, полученные в настоящей работе, возможно применять для получения ряда ценных продуктов из боросиликатных руд, также при разработке технологических основ для комплексной переработки сырья.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- результаты физико-химических, химических и минералогических исследований боросиликатной руды и продуктов её разложения с хлоридами натрия и кальция путём использования дифференциально-термического и рентгенофазового методов анализа;

- результаты спекательного метода разложения исходного и обожжённого борного сырья с хлоридами натрия и кальция и последующей кислотной обработкой спека;

- оптимальные параметры, найденные для процесса спекания в зависимости от температурного режима, длительности процесса и соотношения реагентов;

- результаты исследований кинетических процессов, протекающих при разложении боратных руд спеканием с хлоридами натрия и кальция;

- результаты предложенной технологической схемы переработки минерального сырья методом спекания с  $\text{NaCl}$  и  $\text{CaCl}_2$  и с последующей обработкой кислотным методом.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 15 работ, в том числе 10 статей в журналах, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, а также в материалах 3 международных конференций, имеются 2 патента Республики Таджикистан на изобретение.

**Апробация работы.** Основные результаты работы обсуждались на: Международной научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан» (Душанбе, 2016), Нумановских чтениях (Душанбе, 2017), Международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии, в промышленности Республики Таджикистан» (Душанбе, 2018).

**Вклад автора** заключается в подборе и анализе научной литературы по теме диссертации, постановке задачи исследования, определении путей и методов их решения, получении и обработке большинства экспериментальных данных, анализе и обобщении результатов экспериментов, формулировке основных выводов и положений диссертации.

**Объём диссертации.** Диссертационная работа состоит из четырёх глав, введения, литературного обзора, методики эксперимента и химического анализа разложения боросиликатных руд хлоридами натрия и кальция, представляет собой рукопись, изложенную на 101 странице компьютерного набора, и включает 14 таблиц, 44 рисунка, а также список литературы из 110 источников.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

**В первой главе** рассматриваются свойства бора и борных соединений, а также известные способы переработки борного сырья – кислотное и хлорное разложение боросиликатных руд, щелочная переработка и спекательные способы переработки данных руд.

**Вторая глава** посвящена изучению химического и минералогического составов боросиликатных руд, а также проведению исследований методами

РФА, ДТА и термодинамическому анализу вероятных протекающих процессов при спекании боросиликатных руд с хлоридами натрия и кальция.

*В третьей главе* изложены результаты исследования спекательного способа переработки боросиликатных руд Таджикистана с хлорсодержащими реагентами. Рассмотрена переработка исходных руд и их концентратов с  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NaCl}$ . Изучена кинетика процесса солянокислотного разложения спека исходной боросиликатной руды с хлоридами кальция и натрия.

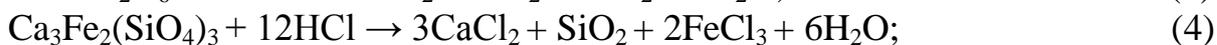
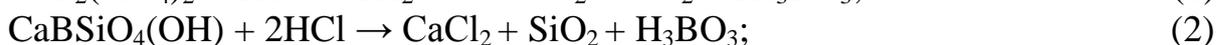
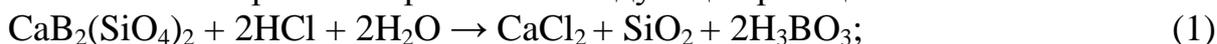
*В четвертой главе* приведены результаты исследований по разработке принципиальных технологических схем переработки боросиликатных руд методом спекания с хлоридами кальция и натрия.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Термодинамический анализ вероятных протекающих процессов при спекании боросиликатных руд с хлоридом кальция

Боросиликатные руды месторождения Ак-Архара Таджикистана, которые являются объектами наших исследований, имеют сложный состав. Ранее было определено, что основными рудообразующими минералами боросиликатных руд месторождения Ак-Архар являются: данбурит ( $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), датолит ( $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), пироксены ( $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ), гранат ( $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ), кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ), в меньшей мере присутствует гидроборацит ( $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) или  $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В пустой породе остаются глинистые минералы (гидрослюда  $(\text{Na})\text{Al}_2 \cdot (\text{AlSi}_3) \cdot \text{O}_{10}[(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ), гипс ( $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), монтмориллонит ( $(\text{OH})_4\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) и кварц ( $\text{SiO}_2$ ).

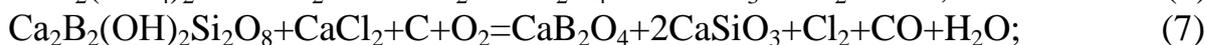
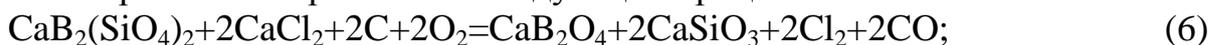
Минералы боросиликатной руды непосредственно не вступают в реакцию с соляной кислотой, так как во всех реакциях при разложении минералов боросиликатной руды с соляной кислотой значения энергии Гиббса положительны. При этом протекают следующие реакции:



Вследствие малой растворимости компонентов боросиликатной руды в соляной кислоте, целесообразно было бы сначала активировать руду с последующей её кислотной обработкой.

В качестве активатора мы использовали хлорид кальция и активированный уголь. При спекании боросиликатных руд в присутствии хлорида кальция, угля и кислорода воздуха происходит разрушение внутренних конструкций упорных минералов, при этом частично образуются бораты и силикаты кальция, которые легко растворяются в минеральных кислотах. Термическую обработку смеси боросиликатной руды, хлорида кальция и активированного угля проводили при температуре 800-850°C. При совместном спека-

нии боросиликатных руд месторождения Ак-Архар с хлоридом кальция имеется вероятность протекания следующих процессов:



Для каждой реакции были рассчитаны термодинамические характеристики, которые приведены в таблицах 1-4.

Результаты расчёта показали, что при стандартных условиях термодинамическую вероятность самопроизвольного протекания имеют реакции (6)-(8). Вероятности протекания процессов (6) и (8) способствуют энтальпийный и энтропийный факторы.

**Таблица 1** – Расчёт термодинамических характеристик реакций, протекающих при взаимодействии минералов боросиликатной руды с HCl

№ реакции	$\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль	$\Delta S^0_{298}$ , Дж/моль·град	$\Delta G^0_{298}$ , кДж/моль
(1)	1244,67	-32,36	1254,16
(2)	349,84	63,62	331,19
(3)	1236,92	59,48	1219,48
(4)	2763,46	98,72	2734,52
(5)	411,13	233,23	342,76

**Таблица 2** - Значения энергии Гиббса ( $\Delta G^0$ , кДж/моль) рассматриваемых реакций при различных температурах

№ реакции	$\Delta G^0_{298}$	$\Delta G^0_{308}$	$\Delta G^0_{318}$	$\Delta G^0_{328}$	$\Delta G^0_{338}$	$\Delta G^0_{348}$	$\Delta G^0_{358}$	$\Delta G^0_{368}$
(1)	1254,156	1254,48	1254,804	1255,127	1255,451	1255,774	1256,098	1256,422
(2)	331,1898	330,5536	329,9174	329,2812	328,645	328,0088	327,3726	326,7364
(3)	1219,483	1218,889	1218,294	1217,699	1217,104	1216,509	1215,915	1215,32
(4)	2734,52	2733,533	2732,546	2731,559	2730,571	2729,584	2728,597	2727,61
(5)	342,7586	340,4263	338,094	335,7617	333,4294	331,0971	328,7648	326,4325

**Таблица 3** - Термодинамические характеристики рассматриваемых реакций

№ реакции	$\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль	$\Delta S^0_{298}$ , Дж/моль·град	$\Delta G^0_{298}$ , кДж/моль
(6)	-47,23	314,50	-140,95
(7)	-209,38	352,66	-314,47
(8)	-965,11	1172,50	-1314,52

**Таблица 4** - Значения энергии Гиббса ( $\Delta G^0$ , кДж/моль) при различных температурах

№ реакции	$\Delta G^0_{573}$	$\Delta G^0_{673}$	$\Delta G^0_{773}$	$\Delta G^0_{873}$	$\Delta G^0_{973}$	$\Delta G^0_{1073}$	$\Delta G^0_{1173}$	$\Delta G^0_{1273}$
6	-227,439	-258,889	-290,339	-321,789	-353,239	-384,689	-416,139	-447,589
7	-411,454	-446,72	-481,986	-517,252	-552,518	-587,784	-623,05	-658,316
8	-1636,95	-1754,2	-1871,45	-1988,7	-2105,95	-2223,2	-2340,45	-2457,7

## **2. Спекательный способ переработки боросиликатных руд Таджикистана хлорсодержащими реагентами**

### **2.1. Переработка исходной боросиликатной руды методом спекания с $\text{CaCl}_2$**

В настоящем подразделе приведены результаты, полученные в ходе исследования по разложению исходного боросиликатного сырья после спекания с хлоридом кальция с последующей обработкой соляной кислотой. Вследствие малой растворимости компонентов боросиликатной руды в минеральных кислотах, целесообразно сначала активировать руду с последующей её кислотной обработкой.

Основными изучаемыми параметрами, влияющими на величину извлечения из состава спёка оксидов  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}$ , являлись температура процесса, его продолжительность и концентрация соляной кислоты.

Руду перед процессом разложения необходимо раздробить до крупности частиц от 0.1 до 0.3 мм. Измельчённые частицы руды крупнее 0.3 мм замедляют протекание реакций, происходит слабое вскрытие руды, особенно её железо- и алюминийсодержащих частей.

После термической обработки полученный спёк сначала обработали водой при температуре  $80^\circ\text{C}$  в течение 1 часа для устранения избыточного количества хлорида кальция. Потом пульпу фильтровали, высушивали, затем обработали 20%  $\text{HCl}$ . Было изучено воздействие различных физических и химических факторов, влияющих на солянокислотную обработку полученного спёка и доказано, что оптимальными условиями при спекании руды с  $\text{CaCl}_2$  являются следующие: температура -  $90^\circ\text{C}$ ; продолжительность процесса 1 час; соотношение реагентов – руда :  $\text{CaCl}_2$  = 1:2. При этом степень извлечения составляет (в %):  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 84,7;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 87,3;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 94,2,  $\text{CaO}$  – 90,6.

### **2.2. Переработка концентрата боросиликатной руды методом спекания с $\text{CaCl}_2$**

Условия переработки концентрата борной руды аналогичны как в случае исходной руды (см. параграф 2.1).

Термическое спекание проводили в присутствии хлорида кальция и угля при температуре  $800\text{-}850^\circ\text{C}$ . После термической обработки спёк обраба-

ывали водой для удаления избытка  $\text{CaCl}_2$ . Затем пульпу отфильтровывали и обрабатывали 20% соляной кислотой.

Найдены оптимальные параметры солянокислотного разложения спекса концентрата боросиликатного сырья: температура спекания -  $800-850^\circ\text{C}$ ; кислотная обработка при концентрации  $\text{HCl}$  – 20%; продолжительность кислотной обработки – 60 мин; температура обработки спекса –  $80^\circ\text{C}$ . При этих условиях выделение составляет (в %):  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 93,6;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 95,2;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 98,9.

После проведения опытов можно рекомендовать следующие эффективные условия разложения концентрата боросиликатного сырья при спекании с хлоридом кальция: температура спекания –  $800-850^\circ\text{C}$ ; продолжительность спекания – 80 мин; массовое соотношение руды и  $\text{CaCl}_2$  составляет 1:2.

После спекания и водно-кислотной обработки оптимальными условиями выделения полезных компонентов для исходного борного сырья и его концентрата являются: температура процесса  $90^\circ\text{C}$  в течение 1 часа; концентрация  $\text{HCl}$  – 20%.

Таким образом, степени извлечения оксидов из спекса с участием исходного сырья и  $\text{CaCl}_2$  составляют (в %):  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 84,3;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 87,3;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 94,1. Для спекса с участием концентрата борного сырья и  $\text{CaCl}_2$  составляет (в %):  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 93,2;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 95,3;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 98,6.

### **2.3. Переработка исходной боросиликатной руды методом спекания с $\text{NaCl}$**

Изучена активация боросиликатных руд с хлоридом натрия с последующей солянокислотной обработкой. Перед разложением смесь борного сырья и хлорида натрия подвергали термической обработке при  $800-850^\circ\text{C}$  в течение 60 мин.

Для разложения спекса, получаемого при совместном спекании боросиликатной руды и  $\text{NaCl}$ , использовали 20%  $\text{HCl}$ .

При увеличении концентрации  $\text{HCl}$  в пределах 20-35% происходит снижение извлечения оксидов из реакционной массы, что связано с уменьшением отношения Ж:Т и увеличением вязкости пульпы.

По результатам изучения воздействия различных химико-физических факторов, влияющих на процесс солянокислотной обработки спекса, полученного при спекании исходной боросиликатной руды с хлоридом натрия, найдены оптимальные параметры процесса: температура -  $90^\circ\text{C}$ ; продолжительность процесса 1 час; соотношение реагентов – руда :  $\text{NaCl}$  = 1:2. При этих параметрах степень извлечения оксидов составляет (в %):  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 82,7;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 91,5;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 84,1;  $\text{CaO}$  – 86,8.

### **2.4. Переработка концентрата боросиликатной руды методом спекания с $\text{NaCl}$**

Для процесса солянокислотной обработки спекса боросиликатной руды с  $\text{NaCl}$  найдены рациональные условия проведения процесса: температура спекания  $800-850^\circ\text{C}$ , температура кислотного разложения –  $90^\circ\text{C}$ ; время про-

ведения процесса – 1 час мин; концентрация кислоты - 20%; крупность размеров частиц борсодержащей руды – от 0.1 до 0.3 мм.

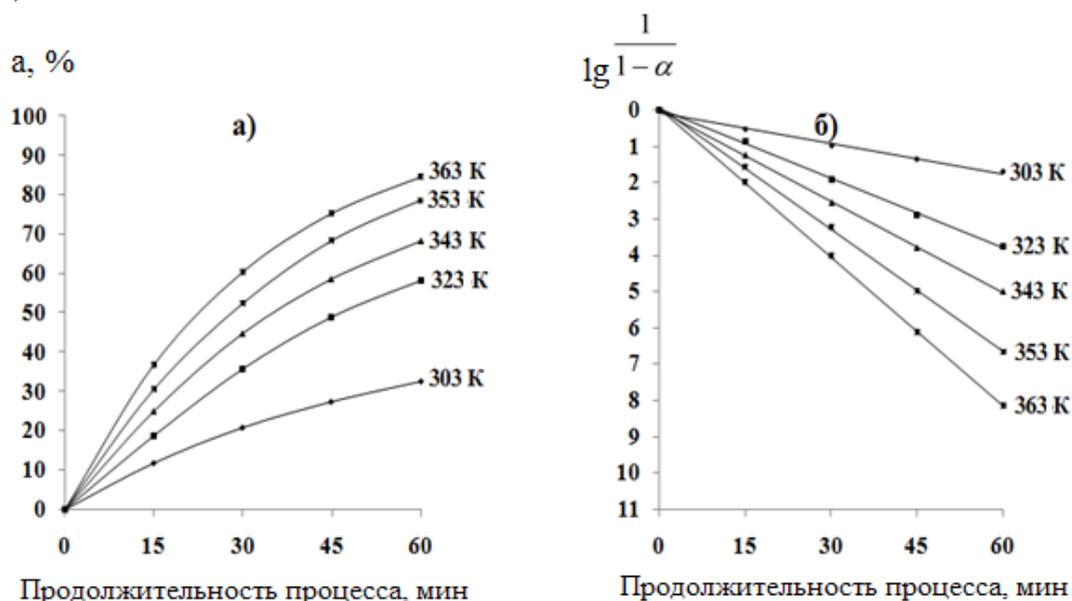
Оптимальными параметрами в этом процессе являются: температура - 90°C; продолжительность процесса 1 час; соотношение реагентов – руда : NaCl = 1:2. Таким образом, степени извлечения оксидов из спёка с участием концентрата боросиликатной руды с NaCl составляют (в %):  $B_2O_3$  – 90,6;  $Al_2O_3$  – 92,4;  $Fe_2O_3$  – 97,1.

## 2.5. Изучение кинетики процесса солянокислотного разложения спёка исходной боросиликатной руды с хлоридом кальция

Первостепенное воздействие на протекание реакций солянокислотного разложения спёка, полученного после совместного спекания боросиликатной руды с хлоридом кальция, оказывают время, концентрация кислоты и температура, что позволяет нам более подробно изучить данные закономерности, получить определённую информацию о механизмах протекающих реакций процесса, а также изучить кинетику реакций, протекающих при кислотном разложении спёка.

При разложении исходной боросиликатной руды соляной кислотой протекающие кинетические процессы исследовали в температурном интервале от 30 до 95°C, время проведения процесса варьировали от 15 мин до 1 часа. Полученный спёк измельчали и обрабатывали горячей водой для устранения избыточного хлорида кальция, потом пульпу фильтровали и после высушивания обрабатывали 20% соляной кислотой.

На основе полученных результатов построен график зависимости степени извлечения оксида бора от времени и  $\lg(1/1-\alpha)$  от времени при солянокислотном разложении спёка исходной боросиликатной руды с  $CaCl_2$  (рисунок 1).

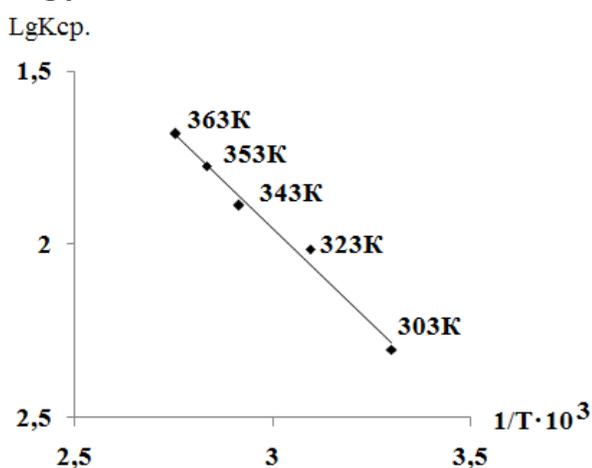


**Рисунок 1** - Зависимость степени извлечения ( $\alpha$ ) оксида бора от времени (а) и  $\lg(1/1-\alpha)$  от времени (б) при солянокислотном разложении спёка исходной боросиликатной руды с  $CaCl_2$ .

Из рисунка 1 видно, что при увеличении температуры процесса разложения и времени его проведения отмечается значительное увеличение степени выделения оксида бора из исходной боросиликатной руды. Также отмечается, что кинетические кривые до отметки 323 К располагаются прямолинейно, а с отметки 363 К - сначала прямолинейно, а затем приобретают параболический характер. Извлечение  $B_2O_3$ , достигающее максимальных значений, отмечается при длительности спекания 1 час.

Для определения более точных величин областей протекания спекательного процесса и нахождения величины энергии активации данного процесса был построен график взаимозависимости логарифмов средних величин констант скорости реакций от абсолютной обратной температуры (рисунок 2), который графически представляет прямую линию. Как видно из рисунка 2, на графике четко выделяются три отрезка, что свидетельствует о том, что характер взаимодействия между реагирующими компонентами различен. Поэтому для каждого отдельного отрезка определялась величина энергии активации, составившая: при температуре от 30 до 50°C - 27,82 кДж/моль, при 70-80°C - 21,55 кДж/моль, при 80-90°C - 19,85 кДж/моль. Средняя величина кажущейся энергии активации равна 23,07 кДж/моль.

При выщелачивании спека отмечается, что растворение составных частей носит ступенчатый характер, и находится в зависимости от температуры процесса и его продолжительности. Вычисленная величина энергии активации и найденные зависимости протекания реакций от температуры процесса и его продолжительности при солянокислотном способе разложения спека исходной боросиликатной руды показывают, что данный процесс протекает в диффузионно контролируемой области.



**Рисунок 2** - Зависимость  $lgK$  от обратной абсолютной температуры при солянокислотном разложении спека боросиликатной руды с  $CaCl_2$ .

## 2.6. Изучение кинетики солянокислотного разложения спека исходной боросиликатной руды и её концентрата с хлоридом натрия

Кинетические процессы, протекающие при разложении спека исходной боросиликатной руды с хлоридом натрия соляной кислотой, исследовали

в интервале температур 30-90°C и продолжительности процесса от 15 до 60 минут. Полученный спёк измельчали и обрабатывали 20% соляной кислотой.

Отмечается, что при повышении температуры и времени обработки руды извлечение  $B_2O_3$  из исходной боросиликатной руды увеличивается. Максимальное извлечение  $B_2O_3$  наблюдается при продолжительности спекания 60 мин.

Рассчитана величина энергии активации разложения спёка исходной боросиликатной руды, составившая 27,0 кДж/моль.

Данные экспериментов по изучению кинетических процессов, происходящих при извлечении оксида бора из спёка концентрата боросиликатной руды с NaCl при дальнейшем разложении спёка соляной кислотой были получены при температурах от 30 до 90°C и времени протекания процесса от 15 мин до 1 часа. Увеличение температуры процесса разложения спёка концентрата боросиликатной руды оказывает значительное положительное влияние на извлечения оксида бора.

Величина энергии активации данного процесса равна 22,07 кДж/моль. Вычисленная величина энергии активации и зависимость скорости реакции от размера частиц и времени протекания процесса солянокислотного разложения спёка концентрата боросиликатной руды с NaCl указывают, что данный процесс протекает в диффузионно контролируемой области.

### **3. Разработка технологических основ переработки боросиликатных руд методом спекания с $CaCl_2$ и NaCl**

#### **3.1. Принципиальная технологическая схема переработки боросиликатных руд методом спекания с $CaCl_2$**

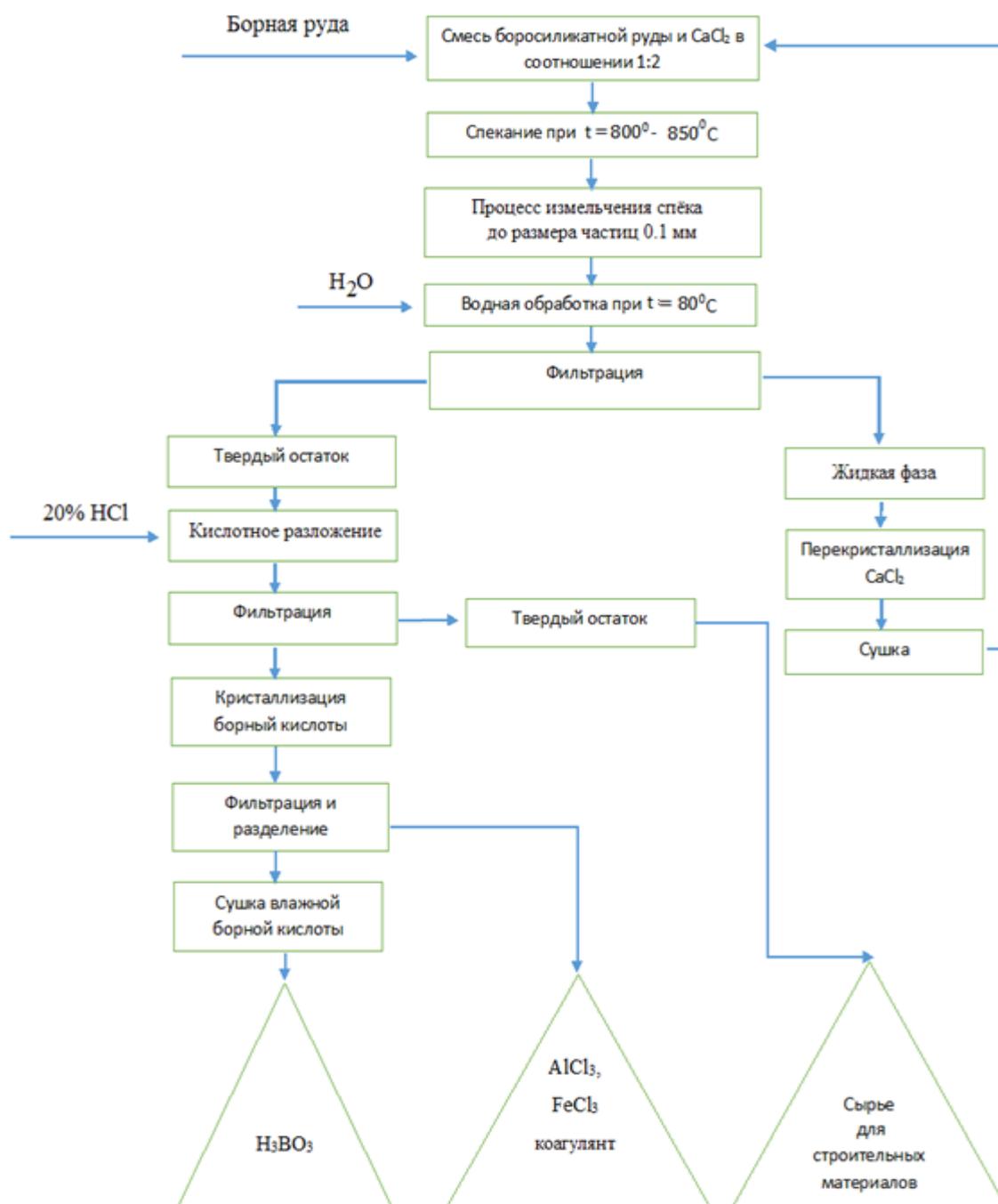
Способ комплексной переработки боросиликатных руд спеканием с хлоридами  $CaCl_2$  и NaCl включает следующие основные стадии:

- подготовка смеси борного сырья и  $CaCl_2$  после измельчения;
- спекание смеси при 800-850°C;
- процесс измельчения спёка;
- водная обработка для удаления остатков хлоридов;
- фильтрация после водной обработки;
- кислотное разложение соляной кислотой;
- выделение полезных компонентов ( $B_2O_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$ );
- выделение остатков  $CaCl_2$  после водной обработки для повторного использования.

На рисунке 3 представлена разработанная принципиальная технологическая схема по переработке боросодержащего сырья (исходного боросодержащего сырья и его концентрата) спекательным способом с применением  $CaCl_2$ . Вначале смесь боросиликатной руды и  $CaCl_2$  спекается в течение 1 часа при температуре от 800 до 850°C. Полученный в результате термической обработки спёк дробили до размеров частиц около 0.1 мм и обрабаты-

вали водой при температуре 80°C для устранения избыточного количества хлоридов кальция.

Потом пульпу фильтровали, высушивали, затем обработали 20% соляной кислотой. Был получен солянокислый раствор, из которого методом кристаллизации отделяли борную кислоту, затем полученные раствор фильтровали и высушивали. Побочными полезными продуктами в данной технологической схеме являются хлориды алюминия, железа и кальция. Неразложившиеся минералы - кварц, кальцит и другие возможно использовать в качестве сырья для строительных материалов.



**Рисунок 3** – Принципиальная технологическая схема по переработке боросиликатных руд спеканием с CaCl<sub>2</sub>.

### 3.2. Принципиальная технологическая схема переработки боросиликатных руд методом спекания с NaCl

На рисунке 4 представлена разработанная принципиальная технологическая схема переработки боросодержащего сырья спекательным способом с применением хлорида натрия.

Раствор, представляющий собой смесь соединений бора, алюминия и железа, разделяют путём кристаллизации борной кислоты, смесь растворов алюминия и железа можно применять в качестве смешанного коагулянта для очистки вод. Как показали исследования, полученные солянокислые растворы железа и алюминия обладают сильными коагулирующими свойствами и являются эффективными коагулянтами.

Таким образом, метод спекания позволяет повысить степень извлечения полезных компонентов из боросиликатной руды.

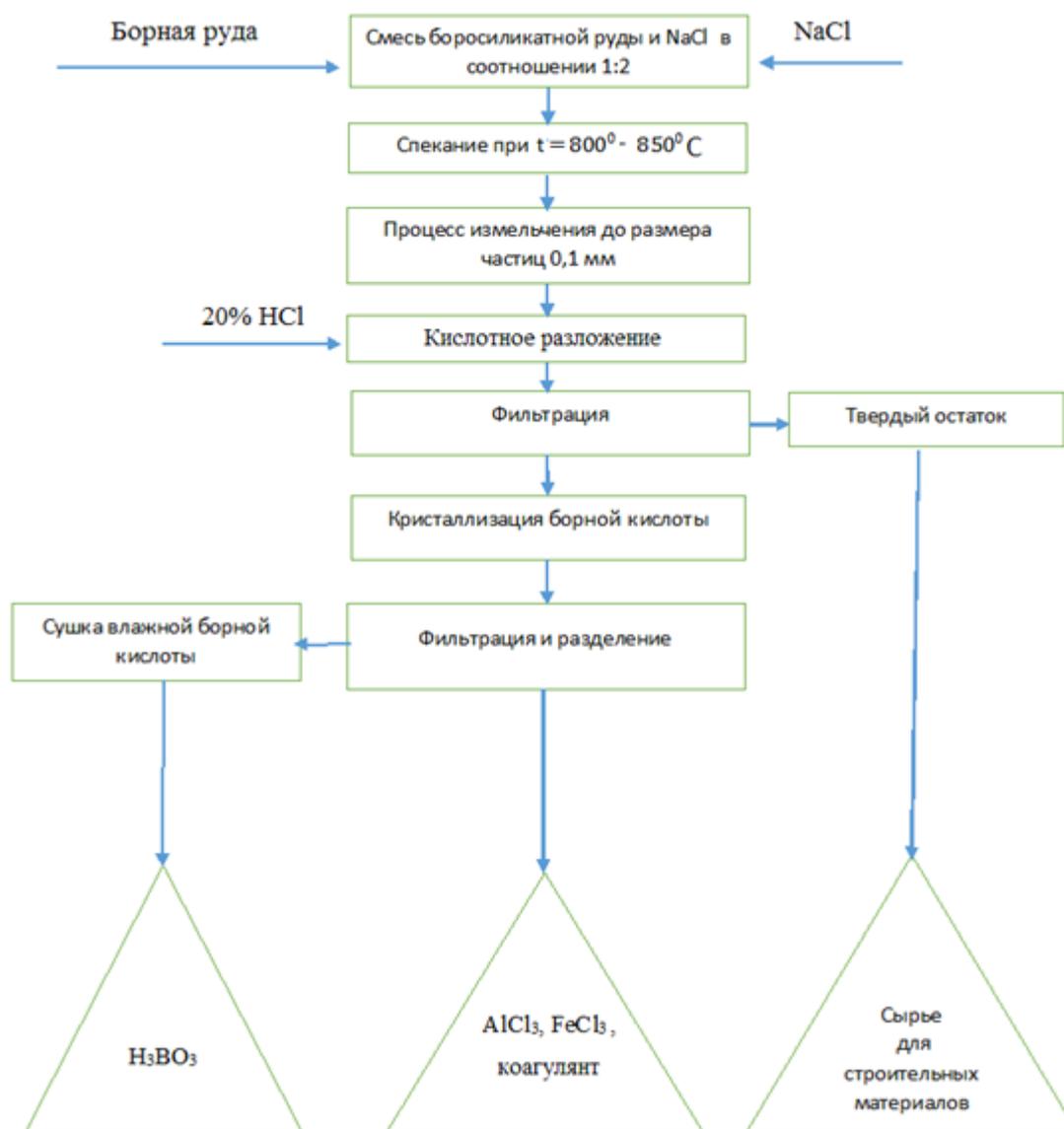


Рисунок 4 - Принципиальная технологическая схема переработки боросиликатных руд методом спекания с NaCl.

#### 4. Оценка процесса спекания боросиликатных руд с алюмосиликатным сырьём и различными реагентами

##### 4.1. Оценка процесса спекания боросиликатных руд с бор- и алюмосиликатными рудами и CaCl<sub>2</sub>

Нами изучены особенности спекания бор- и алюмосодержащих руд с CaCl<sub>2</sub>.

Для оценки спекания выбраны нефелиновые сиениты месторождения Турпи (литературные источники) и борное сырьё Ак-Архарского месторождения. Химические составы данного борсодержащего сырья (исходного и концентрата) приводятся в таблице 5.

**Таблица 5** – Химический состав боросиликатной руды Ак-Архарского месторождения (мас%)

	Компоненты												
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	MnO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	П.п.п.
Исходная руда	10.4	59.8	1.27	2.2	1.39	19.6	0.75	0.15	0.29	0.1	0.03	0.11	3.91
Концентрат	17.41	46.8	2.45	2.67	1.68	23.6	0.75	0.15	0.29	0.1	0.03	0.11	3.56

В таблице 6 приведён химический состав нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикистана.

**Таблица 6** – Химический состав нефелиновых сиенитов месторождения Турпи

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

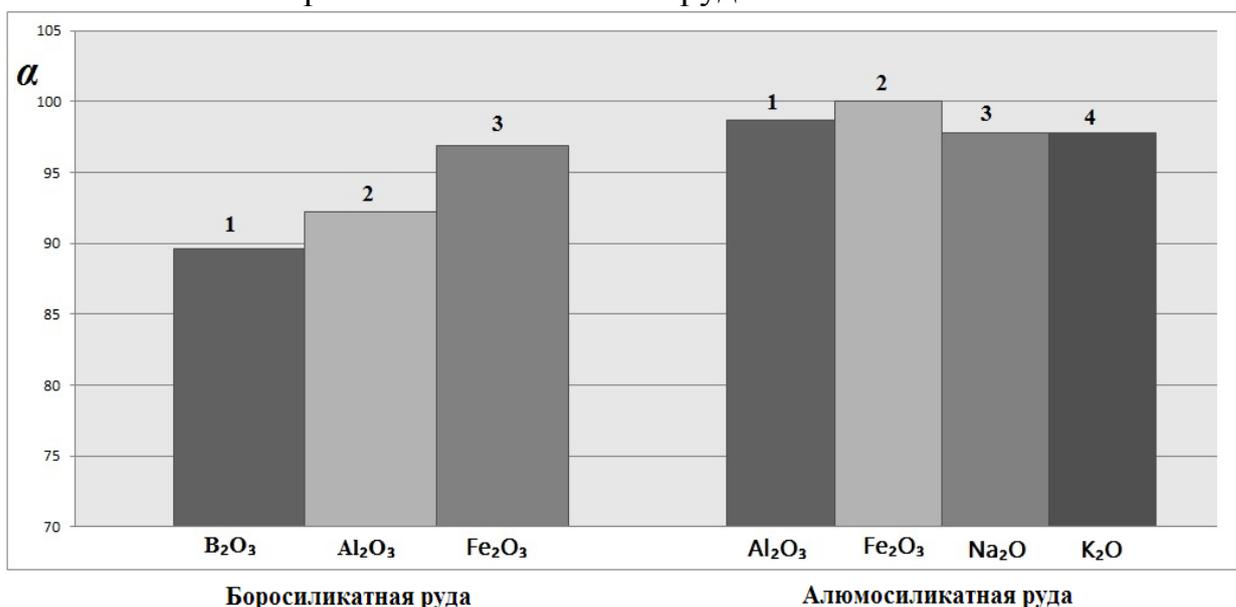
Особенности спекания бор- и алюмосиликатных руд с CaCl<sub>2</sub> заключаются в том, что для боросиликатных руд наблюдается постепенное увеличение степени извлечения в зависимости от температуры, продолжительности процесса и соотношения реагентов. Для нефелиновых сиенитов извлечение полезных компонентов мало зависит от данных параметров. Эти особенности, по-видимому, объясняются минеральным составом указанных руд. Борная руда в основном состоит из данбурита, датолита, гидроборацита, акси-

нита. Эти минералы разлагаются при более низкой температуре (300°C) при спекании с  $\text{CaCl}_2$ .

Минералы, которые содержатся в нефелиновых сиенитах, трудно разлагаются. Например, железосодержащий минерал биотит в составе нефелиновых сиенитов при спекании переходит в форму минерала гематит, который разлагается при температуре 700-900°C. Это касается и других минералов, особенно микроклина, ортоклаза и нефелина.

Для нефелиновых сиенитов, наряду с выделением  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , важное значение имеют и другие продукты –  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , которые широко используются в сельском хозяйстве.

На рисунке 5 представлена сравнительная оценка извлечения полезных компонентов из бор- и алюмосиликатных руд.



**Рисунок 5** - Сравнительная оценка извлечения полезных компонентов из бор- и алюмосиликатных руд.

Как видно из рисунка 5, при оптимальных параметрах из бор- и алюмосиликатных руд выделяется до 90% полезных компонентов, Исключение составляет  $\text{B}_2\text{O}_3$  (89.6%).

Таким образом, метод спекания для борного сырья и нефелиновых сиенитов является наиболее рациональным методом, так как использует наиболее доступный реагент  $\text{CaCl}_2$  с высоким выходом полезных продуктов.

#### 4.2. Оценка процесса спекания боросиликатной руды с различными реагентами

Проведена оценка результатов спекания борной руды Ак-Архарского месторождения Таджикистана со щёлочью и хлоридом кальция, найдены оптимальные параметры процесса спекания и предложены наиболее доступные реагенты для спекания.

Как было отмечено выше, при спекании исходной боросиликатной руды с содержанием  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 10,4% с  $\text{NaOH}$  найдены следующие оптимальные

параметры: температура спекания 800°C; продолжительность процесса 60 мин; соотношение реагентов 2:1. При этих условиях степень извлечения составила (в %):  $B_2O_3$  – 67.2;  $Al_2O_3$  – 63.3.

Для достижения более эффективных условий спекания борной руды бы изучен процесс спекания обожжённой исходной боросиликатной руды с NaOH.

Найдены наиболее эффективные условия разложения боросиликатных руд при спекании с гидроксидом натрия: температура спекания 800-850°C; продолжительность процесса спекания 60 мин; массовое соотношение руды и NaOH – 1:1. При этих условиях в раствор переходит 79.58%  $B_2O_3$  и 73.43%  $Al_2O_3$ .

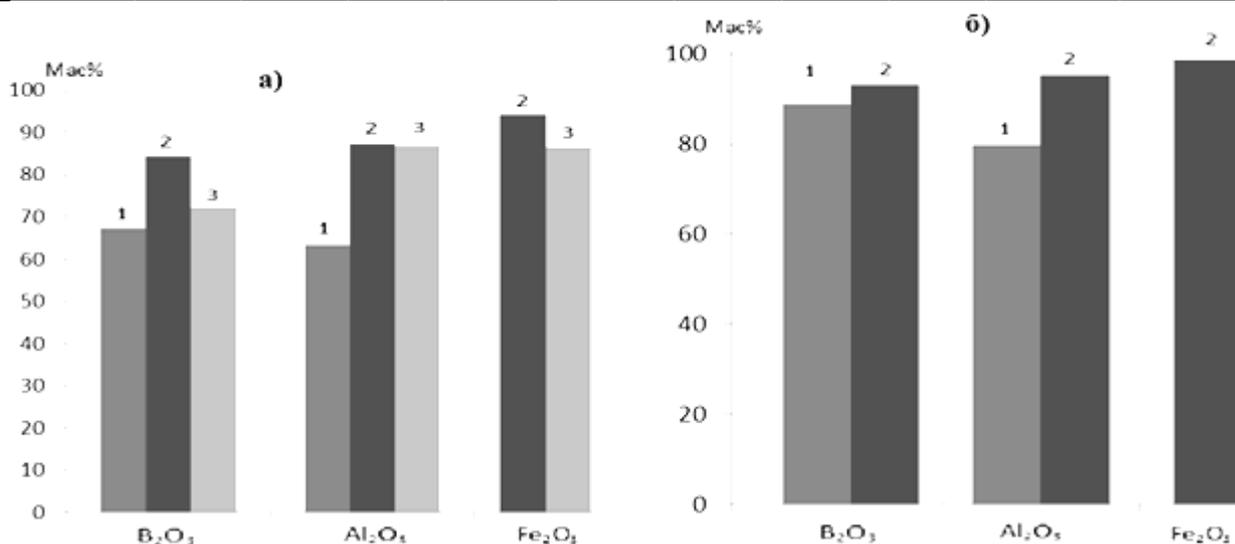
Как было отмечено (см. стр. 7-8) для оценки процесса спекания проведены исследования с участием  $CaCl_2$ . Опыты были проведены с исходной борной рудой и с её концентратом.

В таблице 7 и на рисунках 6 и 7 систематизированы полученные данные по спеканию боросиликатных руд с различными реагентами.

Как видно из таблицы 7 и рисунка 6, при спекании руды с  $CaCl_2$  степень извлечения полезных компонентов выше, и  $CaCl_2$  является наиболее дешёвым и доступным реагентом. Кроме того, при спекании наиболее подходящим сырьём является концентрат боросиликатной руды.

**Таблица 7** - Спекание боросиликатной руды с различными реагентами

Реагент	Исходная боросиликатная руда			Обожжённая боросиликатная руда		Концентрат боросиликатного сырья			Обожжённый концентрат боросиликатного сырья	
	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$B_2O_3$	$Al_2O_3$	$B_2O_3$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$B_2O_3$	$Al_2O_3$	$B_2O_3$
NaOH	63.3	-	67.2	73.4	79.2	79.8	-	88.7	85.2	92.4
$CaCl_2$	87.3	94.1	84.3	-	-	95.3	98.6	93.2	-	-
$NaNO_3$	86.8	86.5	72.2	-	-	-	-	-	-	-



**Рисунок 6** - Извлечение полезных компонентов из исходной боросиликатной руды (а) и её концентрата (б) методом спекания (1 – NaOH, 2 –  $CaCl_2$ , 3 –  $NaNO_3$ ).

### 5.3. Сравнительная оценка спекания борного сырья с известняком и содой

Для установления оптимальных параметров спекания боросиликатного сырья с  $\text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  использован концентрат борного сырья. Изучено влияние температуры, продолжительности процесса и соотношение реагентов на степень извлечения компонентов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ).

Результаты спекания концентрата боросиликатного сырья с  $\text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  приведены в таблице 8. Показано, что в при температурах 400-850°C степень извлечения  $\text{B}_2\text{O}_3$  составляет 68%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 88%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 91,0%.

Исходя из полученных результатов, предложены наиболее рациональные условия переработки концентрата боросиликатного сырья с карбонатом натрия и кальция методом спекания: температура – 850°C, время процесса – 60 мин, соотношение реагентов – сырьё : карбонаты = 1:2. При этих условиях степени извлечения оксидов составляют (в %):  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 88,0;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 91,0;  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 68,0.

Таким образом, натрий- и кальцийсодержащие соединения являются эффективными реагентами при спекании с боросиликатным сырьём. Среди выбранных реагентов наиболее доступным является  $\text{CaCl}_2$ . Как показали исследования, при использовании хлорида кальция извлечение полезных компонентов составляет более 90%.

Проведена оценка процесса спекания борного сырья с  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{CaCO}_3$  с целью выявления наиболее эффективного реагента для процесса спекания.

Как было отмечено, спекание проводили в муфельной печи в течение 60 мин при соотношении реагентов – борная руда : реагент = 1:2. Температура обжига составляла 900-950°C. Степень извлечения компонентов определяли путём разложения спёка в минеральных кислотах.

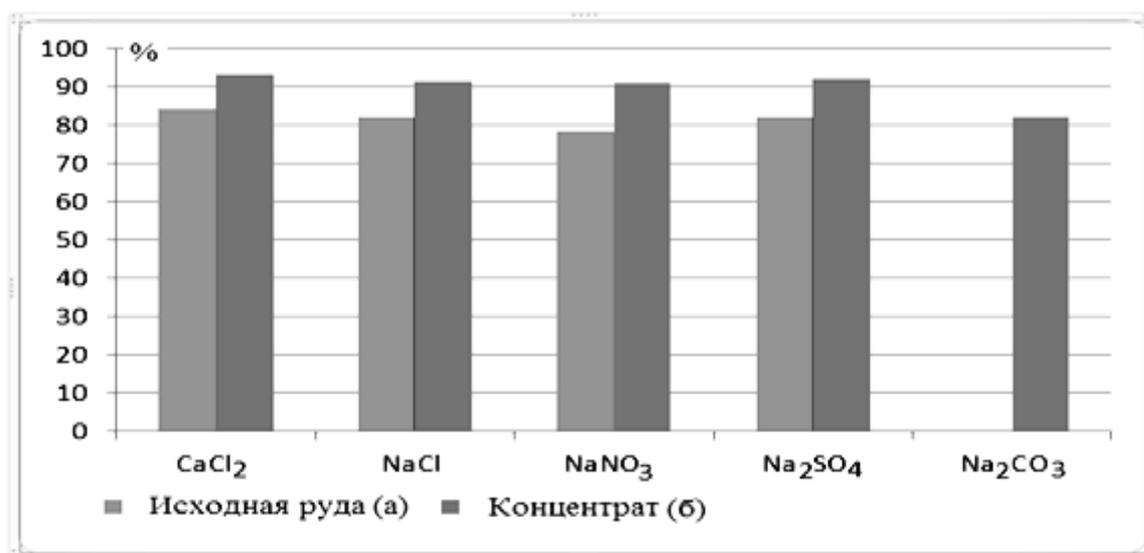
В таблицах 8-9, а также на рисунках 7-9 приведены результаты спекания исходного боросиликатного сырья и его концентрата с различными реагентами. Как видно из рисунков 7-9 и таблиц 8-9, для спекания боросиликатных руд и их концентратов наиболее перспективным является хлорид кальция.

**Таблица 8** – Извлечение полезных компонентов в процессе спекания исходного боросиликатного сырья с натрий- и кальцийсодержащими реагентами

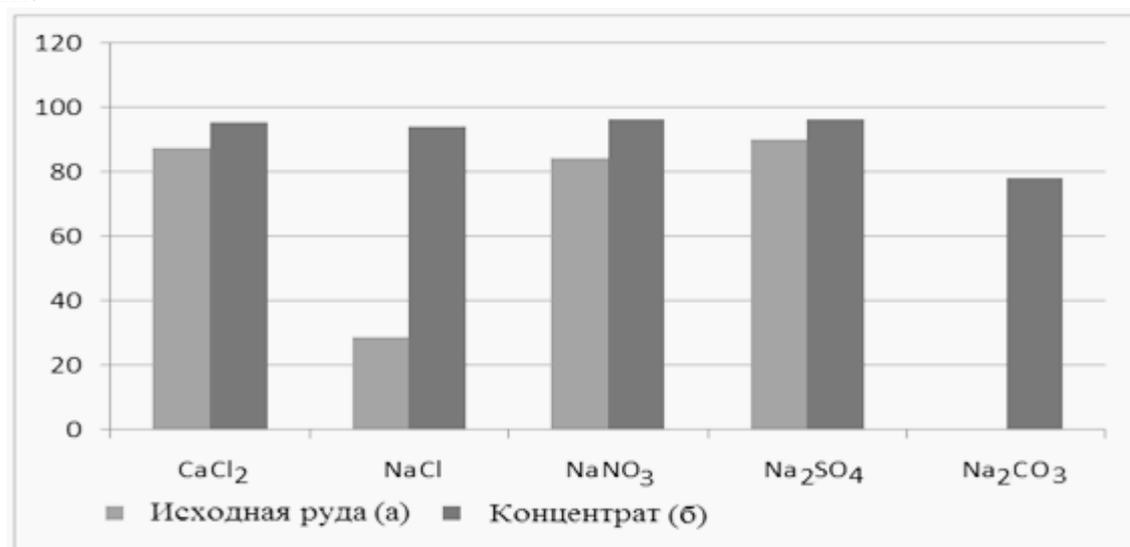
Извлечение компонентов, %	Реагенты			
	$\text{CaCl}_2$	$\text{NaCl}$	$\text{NaNO}_3$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$
$\text{B}_2\text{O}_3$	84,3	82,1	78,2	82,0
$\text{Al}_2\text{O}_3$	87,3	28,7	84,3	90,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	94,1	91,7	82,4	80,0

**Таблица 9** – Извлечение полезных компонентов в процессе спекания концентрата боросиликатного сырья с натрий- и кальцийсодержащими реагентами

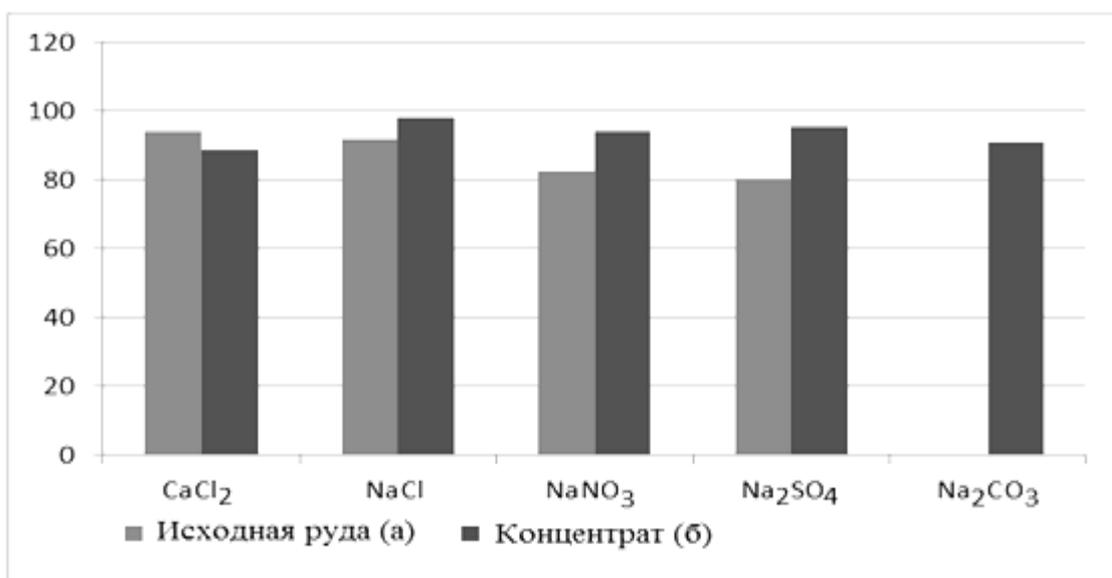
Извлечение компонентов, %	Реагенты					
	CaCl <sub>2</sub>	$\frac{CaCO_3}{NaCO_3}$	NaCl	NaNO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	93,2	68,0	91,1	91,0	82,0	92,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95,3	88,0	94,0	96,0	78,0	96,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	88,6	91,0	98,0	94,0	91,0	95,4



**Рисунок 7** – Степень извлечения оксида B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом спекания исходной боросиликатной руды (а) и её концентрата (б) с различными реагентами.



**Рисунок 8** – Степень извлечения оксида Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом спекания исходной боросиликатной руды (а) и её концентрата (б) с различными реагентами.



**Рисунок 9** - Степень извлечения оксида  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  методом спекания исходной боросиликатной руды (а) и её концентрата (б) с различными реагентами.

Таким образом, спекание борного сырья с натрий- и кальцийсодержащими реагентами выгодно отличается от спекания с другими реагентами простым оперированием процесса и возможностью увеличения степени извлечения полезных компонентов.

## ВЫВОДЫ

1. Дан литературный анализ соединений бора и их применения в различных областях промышленности и сельского хозяйства, а также проведён анализ методов разложения боросиликатных руд и показано преимущество использования хлоридов кальция и натрия для спекания борного сырья.
2. Проведены химический и минералогический анализы исходного борного сырья и его концентрата физико-химическими методами (РФА, ДТА).
3. Найдены оптимальные параметры спекания исходной боросиликатной руды с использованием  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NaCl}$ :
  - при спекании руды с  $\text{CaCl}_2$  найдены оптимальные параметры: температура – 800-850°C; продолжительность процесса 1 час; соотношение реагентов – руда :  $\text{CaCl}_2 = 1:2$ . При этом степень извлечения составляет (в %):  $\text{B}_2\text{O}_3 - 84,7$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 87,3$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 94,2$ ,  $\text{CaO} - 90,6$ ;
  - при спекании руды с  $\text{NaCl}$  найдены оптимальные параметры: температура - 800-850°C; продолжительность процесса 1 час; соотношение реагентов – руда :  $\text{NaCl} = 1:2$ . При этих параметрах степень извлечения оксидов составляет (в %):  $\text{B}_2\text{O}_3 - 82,7$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 91,5$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 84,1$ ;  $\text{CaO} - 86,8$ .
4. Найдены оптимальные параметры спекания концентрата боросиликатной руды с использованием  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NaCl}$ : температура 800-850°C, продолжительность процесса – 1 час; соотношение концентрат руды : натрийсодержащие (кальцийсодержащие) реагенты – 1:2.
5. Исследованы кинетические процессы спекания боросиликатной руды и её концентрата с  $\text{CaCl}_2$ , найдены числовые величины энергии активации и определено, что процесс протекает в диффузионно контролируемой области.
6. Разработана принципиальная технологическая схема по переработке боросиликатных руд и их концентратов методом спекания с кальций- и натрийсодержащими реагентами по отдельности, включающая следующие этапы: спекание сырья при температуре 800-850°C, водно-кислотное выщелачивание после процесса спекания, фильтрация пульпы, разделение и кристаллизация полезных компонентов.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### *Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации*

1. Баротов, А.М. Кинетика уксуснокислотного обожжённого данбуритового концентрата / У.М. Мирсаидов, А.С. Курбонов, Ф.А. Назаров, З.Т. Якубов, **А.М. Баротов** / Известия АН РТ. – 2014. - №4(157). – С.73-77.
  2. Баротов, А.М. Переработка боросиликатной руды с гидроксидом натрия / Д.Н. Худоёров, **А.М. Баротов**, А.С. Курбонов, Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов // Известия АН РТ. – 2015. - №2(159). – С.12-16.
  3. Баротов, А.М. Сравнительная оценка процесса разложения обожжённого боросиликатного концентрата уксусной кислотой и щёлочью / А.С. Курбонов, Д.Н. Худоёров, З.Т. Якубов, **А.М. Баротов**, У.М. Мирсаидов // Известия АН РТ. – 2015. - №2(159). – С.29-32.
  4. Баротов, А.М. Кинетика разложения обожжённой исходной борсодержащей руды с гидроксидом натрия / Д.Н. Худоёров, **А.М. Баротов**, А.С. Курбонов, Э.Д. Маматов // Известия АН РТ. – 2015. - №2(159). – С.55-58.
  5. Баротов, А.М. Уксуснокислотное разложение обожжённого данбуритового концентрата / А.С. Курбонов, **А.М. Баротов**, З.Т. Якубов и др. // ДАН РТ. – 2015. –Т.58. -№5. –С.395-398.
  6. Баротов, А.М. Сравнительная оценка хлорного и уксуснокислотного разложения данбуритового концентрата / А.С. Курбонов, П.М. Ятимов, З.Т. Якубов, Э.Д. Маматов, **А.М. Баротов** // Известия АН РТ. – 2016. - №2(163). – С.76-80.
  7. Баротов, А.М. Разложение концентрата боросиликатной руды методом спекания с хлоридом кальция / А.С. Курбонов, **А.М. Баротов**, Ф.А. Назаров, У.М. Мирсаидов // ДАН РТ. – 2016. –Т.59. -№1-2. – С.53-57.
  8. Баротов, А.М. Переработка боросиликатной руды методом спекания / У.М. Мирсаидов, Ф.А. Назаров, А.С. Курбонов, **А.М. Баротов**, Ж.А. Мисратов, Ш.Б. Назаров // ДАН РТ. – 2017. –Т.60. -№7-8. – С.329-332.
  9. Баротов, А.М. Изучение особенности разложения бор- и алюмосиликатных руд с  $\text{CaCl}_2$  / А.С. Курбонов, **А.М. Баротов**, Ж.А. Мисратов, У.М. Мирсаидов // Известия АН РТ. – 2017. - №2. –С.36-40.
  10. Баротов, А.М. Солянокислотное разложение спёка, полученного после совместного спекания исходной боросиликатной руды и её концентрата с хлоридом натрия / **А.М. Баротов**, А.С. Курбонов, Ж.А. Мисратов, Ф.А. Назаров, У.М. Мирсаидов // ДАН РТ. – 2018. –Т.61. -№2. – С.167-172.
- Публикации в материалах конференций и патенты на изобретение*
11. Баротов, А.М. Спекание борного концентрата с хлоридом кальция / **А.М. Баротов**, З.Т. Якубов, Д.Дж. Джураев, У.М. Мирсаидов // Международ-

- ная научно-практическая конференция «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан». – Душанбе, 2016. – С.126-127.
12. Баротов, А.М. Спекательно-щелочная переработка боросиликатных руд / Ф.А. Назаров, **А.М. Баротов**, А.С. Курбонов // Материалы Нумановских чтений. – Душанбе, 2017. –С.31-33.
  13. Баротов, А.М. Солянокислотное разложение спёка от переработки алюмосиликатного сырья на смешанные алюможелезистые коагулянты / **А.М. Баротов**, Б.Ш. Назаров, М.М. Тагоев, Ш.Б. Назаров, У.М. Мирсаидов // Международная научно-практическая конференция «Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии, в промышленности Республики Таджикистан. – Душанбе, 2018. –С.87-89.
  14. Патент ТД №749. Способ получения трёххлористого бора из данбурита / У.М. Мирсаидов, **А.М. Баротов**, М.З. Ахмедов, П.М. Ятимов, З.Т. Якубов. – Выдан 23.01.2015.
  15. Патент ТД №848. Способ переработки боросиликатного сырья / А.С. Курбонов, **А.М. Баротов**, Ф.А. Назаров, Д.О. Давлатов, У.М. Мирсаидов. – Выдан 03.10.2017.