

**НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК ТАДЖИКИСТАНА
ИНСТИТУТ ХИМИИ им. В.И.НИКИТИНА**

УДК 544

На правах рукописи

КУРБОНОВ Амиршо Сохибназарович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ
БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД КИСЛОТНЫМИ МЕТОДАМИ
И СПЕКАНИЕМ**

Специальность: 02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

доктора технических наук

Научный консультант: доктор
химических наук, профессор,
академик НАН Таджикистана
У.М. Мирсаидов

Душанбе – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	8
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	11
ГЛАВА 1. ПЕРЕРАБОТКА БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД (краткий обзор литературы)	14
1.1. Хлорные методы разложения борного сырья	14
1.1.1. Низкотемпературный способ хлорирования боросиликатных руд Таджикистана.....	14
1.1.2. Хлорные способы разложения борного сырья.....	16
1.1.3. Хлорирование борного сырья месторождения Ак-Архар.....	18
1.1.4. Хлорирование предварительно обожжённого данбурита в присутствии восстановителя.....	21
1.1.5. Хлорирование данбуритового концентрата.....	23
1.1.6. Разработка принципиальной технологической схемы хлорной переработки данбурита месторождения Ак-Архар.....	27
1.2. Кислотная переработка боратных руд.....	27
1.2.1. Соляно-кислотное разложение боросиликатных руд.....	32
1.2.2. Кинетика солянокислотного разложения обожжённой боросиликатной руды.....	34
1.2.3. Солянокислотное разложение борсодержащего концентрата Ак-Архарского месторождения Таджикистана.....	35
1.2.4. Кинетика солянокислотного разложения обожжённого концентрата борного сырья месторождения Ак-Архар.....	41
1.2.5. Технологические основы переработки боросиликатных руд соляной кислотой.....	41
1.3. Разложение боросиликатных руд серной кислотой.....	44
1.3.1. Разложение обожжённой борной руды серной кислотой.....	45

1.3.2. Кинетика сернокислотного разложения обожжённой боросиликатной руды.....	46
1.3.3. Сернокислотное разложение боросиликатных руд (концентрата) месторождения Ак-Архар Таджикистана.....	48
1.3.4. Сернокислотное разложение обожжённого концентрата боратного сырья.....	49
1.3.5. Кинетика сернокислотного разложения обожжённого концентрата боратной руды.....	53
1.3.6. Принципиальная технологическая схема переработки боратной руды месторождения Ак-Архара Таджикистана сернокислотным способом.....	55
1.4. Спекательные способы переработки боросиликатных руд.....	56
1.5. Борные соединения и их применение в отраслях промышленности и сельского хозяйства.....	57
1.6. Заключение по литературному обзору и задачи настоящей работы.....	59
ГЛАВА 2. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД, МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА, АНАЛИЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ РУДЫ.....	60
2.1. Краткая характеристика боросиликатных руд Ак-Архарского месторождения.....	60
2.2. Методики проведения химических и физико-химических анализов.....	60
2.3. Геологическая характеристика и химико-минералогические составы борсодержащих руд.....	62
2.4. Термодинамическая оценка разложения боросиликатных руд.....	71
2.4.1. Термодинамическая оценка разложения боросиликатных руд азотной кислотой.....	71

2.4.2. Термодинамические характеристики процесса разложения боросиликатных руд уксусной кислотой.....	73
2.4.3. Термодинамическая оценка разложения борного сырья растворами NaOH.....	77
2.4.4. Термодинамические характеристики процессов разложения борного сырья спеканием с NaOH.....	77
2.4.5. Термодинамический анализ вероятных протекающих процессов при спекании боросиликатных руд с хлоридом кальция.....	82
2.5. Стехиометрический расчёт используемых реагентов при разложении боросиликатных руд.....	86
2.5.1. Стехиометрический расчёт азотной кислоты при разложении исходной боросиликатной руды.....	86
2.5.2. Стехиометрический расчёт азотной кислоты при разложении концентрата боросиликатной руды.....	90
2.5.3. Стехиометрический расчёт уксусной кислоты при разложении борсодержащей руды.....	93
2.5.4. Стехиометрический расчёт уксусной кислоты при разложении борсодержащего концентрата.....	97
2.5.5. Стехиометрический расчёт гидроксида натрия при разложении исходной борсодержащей руды.....	100
2.5.6. Стехиометрический расчёт гидроксида натрия при разложении концентрата борсодержащей руды.....	102
ГЛАВА 3. КИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД.....	104
3.1. Азотнокислотное разложение боросиликатных руд.....	104
3.1.1. Разложение исходной и обожжённой руды азотной кислотой.....	104
3.1.2. Кинетика азотнокислотного разложения обожжённого боросиликатного сырья месторождения Ак-Архар.....	107

3.1.3. Разложение данбуритового концентрата месторождения Ак-Архар азотной кислотой.....	111
3.1.4. Азотнокислотное разложение обожжённого концентрата боратной руды.....	113
3.1.5. Кинетика азотнокислотного разложения концентрата боратной руды.....	115
3.1.6. Принципиальная технологическая схема переработки боратных руд - данбуритов азотнокислотным методом.....	118
3.1.7. Разработка технологических основ получения бор-азотных удобрений.....	119
3.2. Разложение боратных руд уксусной кислотой.....	122
3.2.1. Разложение исходной боратной руды уксусной кислотой.....	122
3.2.2. Разложение обожжённой борсодержащей руды уксусной кислотой.....	124
3.2.3. Разложение концентрата борсодержащей руды уксусной кислотой.....	127
3.2.4. Разложение обожжённого концентрата борсодержащих руд уксусной кислотой.....	130
3.2.5. Кинетика уксуснокислотного разложения обожжённой исходной борсодержащей руды.....	133
3.2.6. Кинетика уксуснокислотного разложения обожжённого борсодержащего концентрата.....	137
3.2.7. Разработка принципиальной технологической схемы переработки борсодержащих руд уксусной кислотой.....	140
ГЛАВА 4. МЕТЕДЫ СПЕКАНИЯ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД	142
4.1. Спекание боросиликатных руд с	142
4.1.1. Переработка исходной боросиликатной руды методом спекания с NaOH.....	142

4.1.2. Разложение обожжённой боросиликатной руды спеканием с NaOH.....	144
4.1.3. Спекательный способ переработки концентрата борсодержащей руды в присутствии гидроксида натрия.....	146
4.1.4. Разложение обожжённого концентрата боросиликатной руды с NaOH.....	148
4.1.5. Кинетика процесса спекания обожжённой исходной боросиликатной руды в присутствии NaOH.....	150
4.1.6. Кинетика процесса спекания обожжённого боросиликатного концентрата с NaOH.....	152
4.1.7. Разработка принципиальной технологической схемы переработки борной руды спекательным способом с NaOH.....	158
4.2. Спекательный способ переработки боросиликатных руд Таджикистана хлорсодержащими реагентами.....	159
4.2.1. Переработка исходной боросиликатной руды методом спекания с CaCl ₂	159
4.2.2. Переработка концентрата боросиликатной руды методом спекания с CaCl ₂	162
4.2.3. Переработка исходной боросиликатной руды методом спекания с NaCl.....	164
4.2.4. Переработка концентрата боросиликатной руды методом спекания с NaCl.....	166
4.2.5. Изучение кинетики процесса солянокислотного разложения спёка исходной боросиликатной руды с хлоридом кальция.....	169
4.2.6. Изучение кинетики процесса солянокислотного разложения спёка концентрата борной руды с хлоридом кальция.....	171
4.2.7. Изучение кинетики солянокислотного разложения спёка исходной боросиликатной руды и её концентрата с хлоридом натрия.....	173

4.2.8. Принципиальная технологическая схема переработки боросиликатных руд методом спекания с CaCl_2	176
4.2.9. Принципиальная технологическая схема переработки боратных руд методом спекания с хлоридом натрия.....	179
4.3. Получение борсодержащего стекла из боросиликатных руд.....	180
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	182
ВЫВОДЫ	210
ЛИТЕРАТУРА	213
ПРИЛОЖЕНИЕ	228

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Бор и борные соединения используются в различных отраслях промышленности, сельского хозяйства и медицины. Учитывая, что в Таджикистане на Памире имеются крупные месторождения борного сырья - боросиликатные руды, содержащие более 10% B_2O_3 , по содержанию бора данные месторождения являются уникальными, поэтому 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 с целью разработки технологических основ переработки сырья.

Учитывая, что месторождение Ак-Архар на Памире предложено для подготовки к промышленному освоению, целесообразны различные подходы к переработке борного сырья – кислотные, хлорные методы, а также спекание.

В районе месторождения проведена геологическая съёмка, осуществлена топографо-маркшейдерская привязка выработок, изучены условия залегания, вещественный состав, морфология рудных залегающих и т.д. Выделен и откартирован объём технолого-минералогических разновидностей руд.

Для месторождения разработана суспензионно-магнитно-флотационная схема для получения концентрата. При освоении месторождения началось решение вопросов водо-, электроснабжения и др.

При постанове НИР по борной технологии особое внимание уделено разработке и освоению безотходных технологий, которые занимают особое место и чрезвычайно важны для предприятий различных отраслей промышленности – металлургической, химической, горно-химической.

В созданной лаборатории Института химии им. В.И. Никитина основной целью явилась разработка физико-химических и технологических основ получения борной кислоты и пербората натрия, как важнейших и ключевых продуктов для многих отраслей промышленности. Однако производство в республике борных продуктов осложнено несколькими проблемами. Во-первых, месторож-

дения на Памире (Ак-Архарское месторождение) находятся в труднодоступных районах, на высотах более 4000 м над уровнем моря. Во-вторых, переработка боросиликатных руд требует создания соответствующих инфраструктур. Тем не менее, при комплексной переработке боратных руд и учитывая большие потребности в соединениях бора, переработка борного сырья является перспективной и актуальной.

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 промышленных отходов Института химии им.В.И.Никитина Национальной академии наук (НАН) Таджикистана 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 частично кислотный метод (HNO_3 и CH_3COOH) получения борных продуктов и метод спекания.

Проведённые исследования по разработке физико-химических и технологических основ переработки боросиликатного сырья позволяют найти пути преодоления трудностей, возникающих при хлорной и кислотной обработке сырья.

Способ спекания способ позволяет нахождению рациональных условий по разложению сырья, максимальному извлечению ценных компонентов одновременно с минимальным переходом кремнезёма в продукты. Для способа спекания будут подробно изучены все стадии процесса, а также кинетика процесса.

Поэтому учитывая важность борных реагентов для страны, представляется целесообразным рассмотреть комплексное использование борных продуктов кислотными методами.

При создании производств борных соединений можно включить в производство борную кислоту, которая является основным веществом для получения других реагентов. Важное значение имеет BCl_3 – трихлорид бора, который является исходным продуктом для многих промышленных товаров.

Особое значение имеет производство борных удобрений в сочетании с другими химическими удобрениями. В цикл производства бора можно включить получение пербората натрия, эмалей, борогидридов металлов, карбида бора, борного стекла и др.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Целью настоящей работы является изучение процессов, протекающих при разложении боратных руд реагентами - азотной и уксусной кислотами, разработка основ разложения боросиликатного сырья методом спекания с участием реагентов – щёлочи и хлоридов кальция, натрия. Поиск наиболее рациональных параметров для разложения, изучение кинетики протекающих процессов разложения, разработка технологических основ комплексной переработки боратных руд.

Основными задачами исследования являются:

- исследование химического и минералогического составов боросиликатного сырья месторождения Ак-Архар Республики Таджикистан и термодинамическая оценка процесса разложения боратных руд;
- исследование разложения боратного сырья азотной и уксусной кислотами и установление оптимальных параметров процесса разложения;
- исследование влияния обжига на спекание боратных руд с применением натрий- и кальцийсодержащих реагентов;
- исследование кинетических процессов, протекающих при разложении боратных руд кислотным методом и спеканием с NaOH, NaCl и CaCl₂, а также при обработке полученных спёков с NaCl, CaCl₂ кислотными методами;
- разработка физико-химических основ переработки боратных руд уксусной, азотной кислотами и спеканием;
- разработка принципиальной технологической схемы переработки боратных руд спеканием с NaOH;
- разработка технологических схем переработки боратных руд спеканием с хлоридами кальция и натрия с дальнейшей обработкой полученного спёка соляной кислотой.

Научная новизна работы.

Исследована переработка боросиликатного сырья с участием реагентов - азотной и уксусной кислот, и спекание с NaOH, а также с хлоридами кальция и натрия, раскрыты механизмы, происходящие при разложении указанных руд, по-

лученные результаты подтверждены химическими и физико-химическими методами анализа. Разработана технологическая схема по переработке борсодержащих руд с использованием различных реагентов.

Практическая значимость работы.

Результаты, полученные в настоящей диссертационной работе, возможно использовать при получении различных полезных продуктов из боросиликатного сырья, при разработке технологических основ комплексной переработки боратных руд, в стеклянной промышленности при получении борного стекла, как защиты от нейтронов (Акт испытаний от 15.09.2018), об использовании комплексных борных удобрений (Акт испытаний от 25.11.2018 г.).

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты химических, физико-химических, минералогических исследований боратных руд и продуктов их разложения с NaOH, уксусной и азотной кислотами, а также с хлоридами кальция и натрия с применением дифференциально-термического и рентгенофазового методов анализа;
- оценка термодинамических характеристик протекающих процессов при разложении борного сырья кислотными методами и спеканием;
- результаты кислотного и спекательного методов разложения боратной руды (исходной и предварительно обожжённой) с уксусной и азотной кислотами, NaOH, также с хлоридами кальция и натрия;
- оптимальные параметры, найденные для процесса кислотного разложения и метода спекания (температурный режим, время протекания процесса и соотношение реагентов);
- результаты изучения кинетики протекающих процессов при разложении боратных руд методами кислотного разложения и спекания с натрий- и кальцийсодержащими реагентами;
- физико-химические основы переработки борсодержащих руд методами кислотного разложения и спекания с натрий- и кальцийсодержащими реагентами.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 63 работы, в том числе 41 статей в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Та-

джикистан, а также 17 в материалах международных и республиканских конференций. Получены 3 Малых патента Республики Таджикистан и опубликованы 2 монография.

Апробация работы.

Основные результаты работы обсуждались на: республиканской научно-практической конференции «Материалы VI Нумановских чтений» (Душанбе, 2009); республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» (Душанбе, 2009); республиканской научно-практической конференции «Горные, геологические, экологические аспекты и развития горнорудной промышленности в XXI веке» (Душанбе, 2010); республиканской научно-практической конференции «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ» (Душанбе, 2011); республиканской конференции «Проблемы аналитического контроля объектов окружающей среды и технических материалов» (Душанбе, 2011); республиканской научно-практической конференции «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан» (Душанбе, 2015); республиканской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан» (Душанбе, 2016); IV Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования» (Душанбе, Таджикский технический университет, 2010); Международной научно-практической конференции «Бъдещето въпроси от света на науката » (Болгария, София, 2011); VII Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования» (Душанбе, Таджикский технический университет, 2016).

Объём диссертации. Диссертационная работа состоит из 4 глав, введения, литературного обзора, методики эксперимента и химического анализа разложения боросиликатных руд хлоридом кальция, представляет собой рукопись, изложенную на 234 страницах компьютерного набора, и включает 26 таблиц, 102 рисунка, а также список литературы из 146 источников.

ГЛАВА 1. ПЕРЕРАБОТКА БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД

(краткий обзор литературы)

В монографиях и работах [1-6] подробно описаны различные методы, используемые при переработке боратных руд. Исследованы физико-химические свойства природных боратов. Проведены исследования по комплексной переработке боросиликатных руд.

В настоящем обзоре кратко рассматриваются хлорный, спекательный и кислотный методы разложения боратных руд.

1.1. Хлорные методы разложения борного сырья

В Институте химии Академии наук Республики Таджикистан в течение ряда лет проводятся исследования хлорного разложения боратного сырья Таджикистана [7, 14-26].

Найдены параметры разложения боросиликатных руд с использованием реагента - хлора. Установлены наиболее оптимальные параметры процесса разложения руды хлорным методом. Определены также условия хлорного разложения концентрата борной руды с содержанием B_2O_3 более 17%. Исследована кинетика процесса хлорного разложения исходного и концентрата боросиликатного сырья.

1.1.1. Низкотемпературный способ хлорирования боросиликатных руд

Таджикистана

Низкотемпературное хлорирование природных боратных руд – данбуритов изучено на концентратах и исходном сырье в работе [7].

На установке, разработанной автором [7], хлорировалась исходная боратная руда (данбурит), хлорирующими реагентами в данном случае являлись хлорид серы и газообразный хлор. Полученные результаты отражены на рисунке 1.1.

Влияние температуры. При хлорировании данбурита данное влияние было исследовано в температурном интервале от 50 до 350°C, при этом данбурит подвергали хлорированию в течение 1 часа.

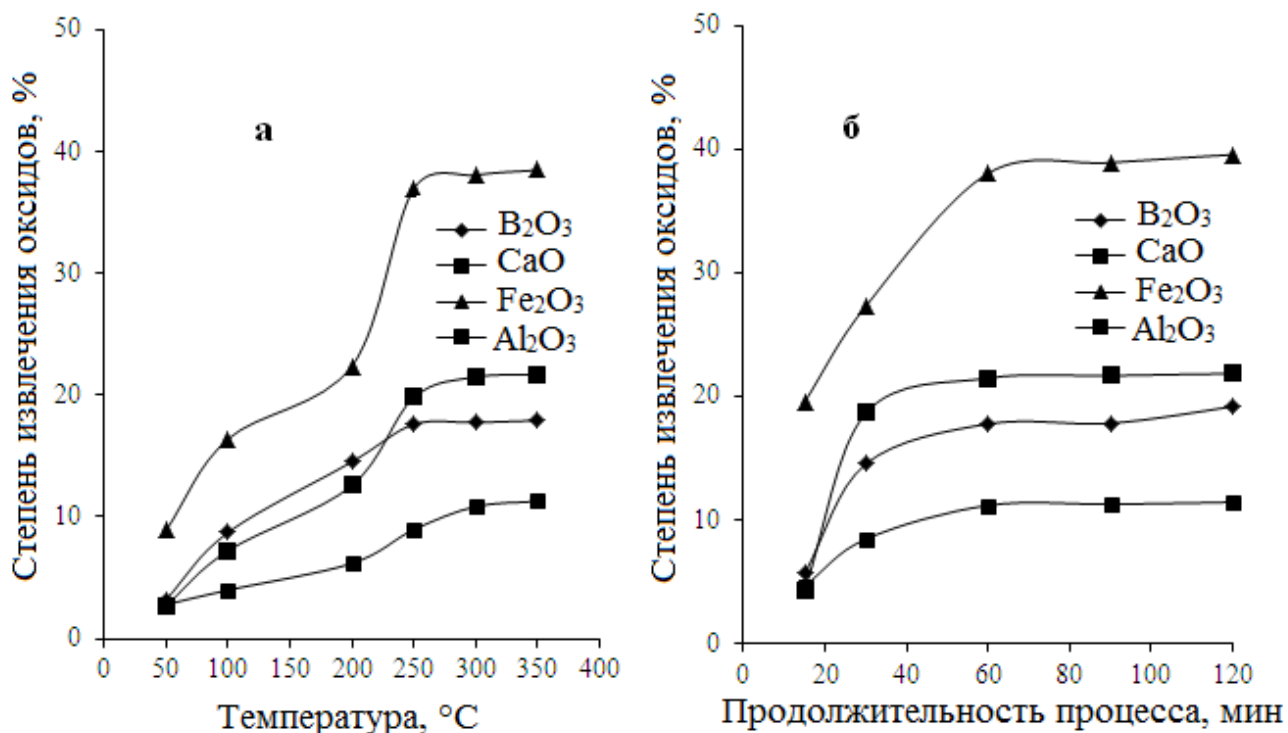


Рисунок 1.1 - Зависимость степени хлорирования оксидов (Fe_2O_3 , B_2O_3 и CaO), входящих в состав данбурита, от температуры (а) и продолжительности процесса (б) при низкотемпературном хлорировании.

При повышении температуры до 260-300°C отмечается наиболее полное извлечение оксидов бора, алюминия, железа и кальция, которое составляет, соответственно (в %): 18.7; 21.7; 38.9 и 11.29. При дальнейшем повышении температуры степени извлечения оксидов из данбурита существенно не изменяются.

Продолжительность процесса. Результаты изучения влияния длительности процесса на хлорирование основных оксидов, находящихся в составе данбуритовой руды, представлены на рисунке 1.1б. В опытах временной интервал варьировали в пределах от 0,5 часа до 2 часов. Константами оставались следующие параметры: тонкость помола частиц руды 0.1 мм, температура от 260 до 300°C. Выявлено, что уже спустя 20 минут после начала хлорирования извлечение оксидов составило (в %): Fe_2O_3 – 39.05, B_2O_3 – 19.36; Al_2O_3 - 21.4 и CaO – 10.02.

Таким образом, в результате проведённых исследований по хлорированию боратной руды автором предложены следующие параметры: хлорирование при

температуре от 260 до 300°C в течение 1 часа, тонкость помола данбуритовой руды 0.1 мм [7].

1.1.2. Хлорные способы разложения борного сырья

Хлорная технология является наиболее перспективной технологией для переработки боросиликатных руд. Она основана на получении основного продукта - трёххлористого бора (BCl_3) с дальнейшим получением на его основе целого ряда полезных продуктов, в частности – борных удобрений, буры и борной кислоты.

На основе трёххлористого бора возможно получение таких значимые энергоёмкие вещества, как борогидриды металлов и дибазол.

В монографиях и работах [8-12] подробно рассматриваются вопросы, связанные с получением трёххлористого бора на основе некоторых борсодержащих химических соединений.

Исследованы также процессы хлорирования боратных руд с участием различных восстановителей. Авторами [8, 11] изучено хлорирование боратных руд активированных углём, а также проведено сравнение влияния на процесс хлорирования таких восстановителей, как метан, кокс, оксид углерода и другие.

Кроме использования хлора в качестве хлорирующего агента, также в химических процессах используют четырёххлористый углерод, хлористый водород и другие хлорсодержащие соединения.

Для боратных руд с использованием восстановителя хорошую эффективность показали такие хлорирующие агенты, как хлориды кальция и натрия.

В Институте химии АН Республики Таджикистан начали заниматься проблемами по хлорированию боратного сырья, начиная с 2006 года. В настоящем литературном обзоре приводится ряд работ сотрудников Института, посвящённых хлорированию сырья.

В работе [13] рассмотрена переработка борсодержащего сырья с применением низкотемпературной плазмы, исследованы параметры указанной переработки.

Авторами [14-16] было исследовано разложение концентрата боратной руды Ак-Архарского месторождения хлорированием.

В работе [15] приведены результаты хлорирования боратной руды с использованием восстановителя при температурах от 600 до 800°C. По результатам исследования для процесса хлорирования данбуритового концентрата рекомендованы оптимальные условия процесса: хлорирование в температурном интервале от 650 до 700°C в течение 2 часов, тонкость помола руды 0,1 мм, количество восстановителя – от 25 до 30%.

В [14] представлены результаты изучения процесса хлорирования данбурита, где в качестве восстановителя использованы угли месторождения Зидды. Хлорирование исходного данбурита исследовано в зависимости от температурного режима и продолжительности хлорирования.

Содержание оксидов в исходном данбурите было следующим (мас%): Fe_2O_3 (FeO) – 3,59; Al_2O_3 – 1,24; SiO_2 – 59,0; B_2O_3 – 10,4; CaO – 19,9 и др.

Хлорирование проводили в две стадии. Сущность двухстадийного хлорирования данбурита заключалась в том, что на 1 стадии хлорирование проводится без привлечения восстановителя. На второй стадии идёт хлорирование с восстановителем – углём в соответствующих соотношениях. Далее шихта гранулируется, и через неё пропускают газообразный хлор.

Первая стадия - процесс хлорирования бора и железа, протекает в температурном интервале от 400 до 600°C. Если в процессе хлорирования повышать температуру до 700°C, то хлорирование бора и железа протекает более интенсивно. Однако алюминий при этом хлорируется слабо.

Вторая стадия представляет собой хлорирование кальция, алюминия и других минералов входящий в состав руды, процесс протекает в температурном интервале от 700 до 900°C и идёт с участием угля в качестве восстановителя.

Таким образом, в результате проведённых исследований были определены рациональные параметры для получения трёххлористого бора – BCl_3 – полезного компонента для нужд для химической промышленности, а также хлорида железа в температурном интервале от 500 до 700°C и продолжительности 1-2 часа. Далее проведена 2 стадия хлорирования с использованием восстановителя - угля Зиддинского месторождения, и получены борсодержащие соединения [14].

1.1.3. Хлорирование борного сырья месторождения Ак-Архар

В [7, 14] боратная руда (данбурит) изучалась методом РФА, после проведения минералогического исследования установлен минералогический состав указанной руды, в состав данбурита входят такие минералы, как гидроборацит, кварц, монтмориллонит, данбурит, гидрослюда, пироксены (или геденбергит), датолит, аксинит, гранат, кальцит.

Пустая порода состоит из минералов кварца, глинистых минералов (монтмориллонита, гидрослюда), имеется карбонат кальция, гипс. Для исходного данбурита результаты РФА представлены на рисунке 1.2.

Авторами [14-16] исследовалось хлорирование данбурита без обжига и с предварительным обжигом руды.

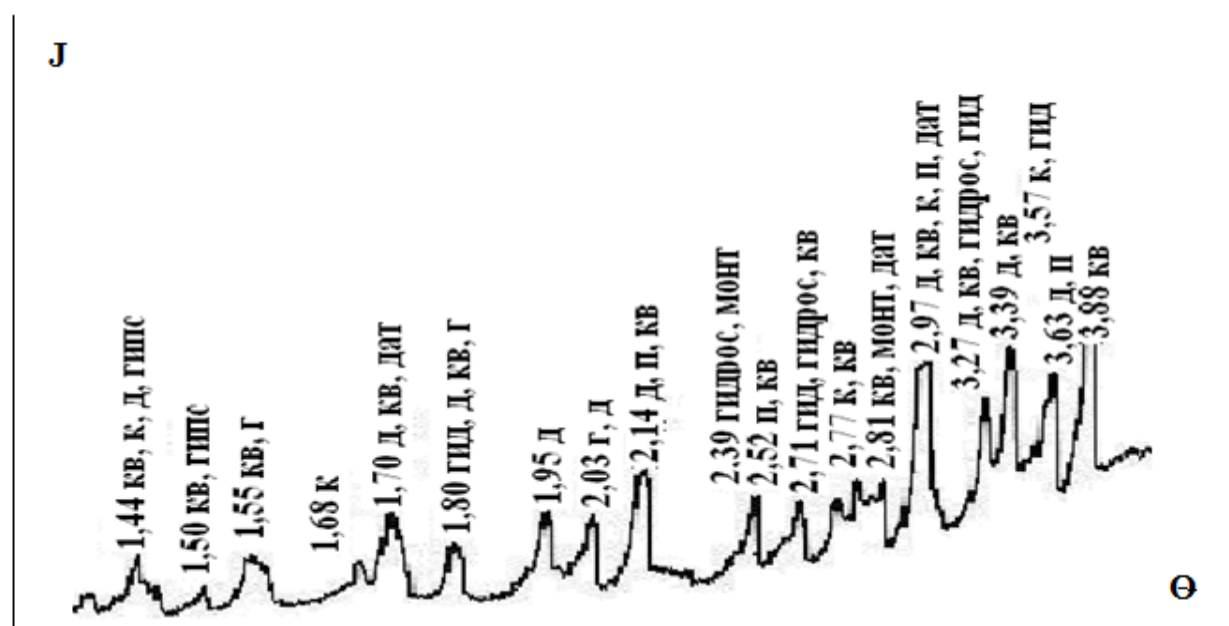


Рисунок 1.2 - Рентгенограмма исходного данбурита месторождения Ак-Архар: кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, д – данбурит, дат - датолит, а- аксинит, п – пироксены, гидрос – гидрослюда, гид – гидроборацит, монт - монтмориллонит.

Авторами в работе [14] исследовалось взаимодействие данбуритовой руды и газообразного хлора с установлением влияния на извлечение оксида бора и др. компонентов различных физико-химических параметров.

Для разложения руды данбурита количество газообразного хлора дозировали, рассчитав образование хлоридов алюминия, железа, бора и кальция. Химический состав руды - данбурита представлен в таблице 1.1.

Таблица 1.1 - Химический состав исходного данбурита месторождения Ак-Архар

Содержание, мас%	Компоненты												
	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	П.п.п.
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	

При изучении разложения данбуритовой руды без предварительного обжига результаты исследования показали, что извлечение оксида бора из данной руды составляет порядка 30%.

Тонкость помола руды в этом случае должна быть в пределах от 0.1 до 0.3 мм. Отмечается, что при более грубом помоле руда вскрывается частично, железосодержащая часть руды не разлагается.

Изучено хлорирование боратной руды (данбурита) без восстановителя – активированного угля (рисунок 1.3).

На рисунке 1.3 приведены результаты изучения хлорирования боратной руды (данбурита) в зависимости от температуры процесса. Температуру в процессе варьировали в интервале 200-800°C, процесс хлорирования проводился в течение одного часа. Показано, что при t=200-400°C извлечение оксидов из состава руды составило: оксид железа - Fe₂O₃ – 18.3-34.1%; оксид бора - 2.2-9.9% и оксид кальция - 3.8-6.8%.

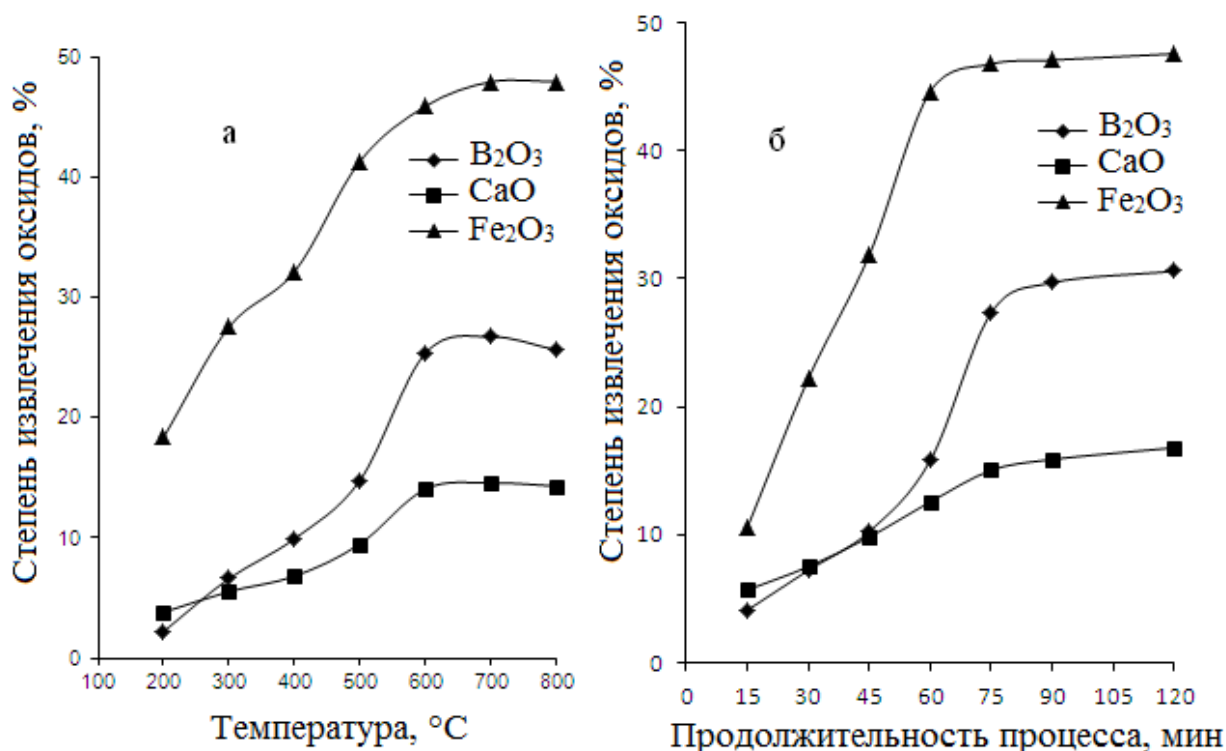


Рисунок 1.3 - Зависимость степени извлечения оксидов (Fe₂O₃, B₂O₃ и CaO) от температуры (а) и продолжительности процесса (б) в процессе хлорирования данбурита.

Также отмечено, что наибольшее извлечение оксидов из данбуритовой руды происходит в температурном интервале от 600 до 750°C, которое достигает следующих величин: B₂O₃ – 26.7%, Fe₂O₃ – 47.9%, CaO – 14.28%. При дальнейшем повышении температуры процесса разложения данбурита степени извлечения оксидов, входящих в состав руды, практически не изменяются.

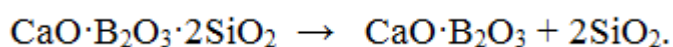
На рисунке 1.3б показаны результаты по извлечению оксидов из руды в зависимости от времени разложения. Время разложения изменяли в широких интервалах от 20 минут до двух часов. В данном эксперименте константами были: $t=650-750^{\circ}\text{C}$, тонкость помола руды не более 0.1 мм. Как видно, через 20 мин с начала хлорирования извлечение оксидов составило (в %): оксид железа – 22.3; оксид бора - 7.2 и оксид кальция - 7.6. При этом определено время хлорирования данбурита, при котором происходит наибольшее извлечение оксидов, составившее 2 часа, при этом извлечение оксидов составляет следующие величины: оксид железа – 48.0%; оксид бора – 30.6% и оксид кальция - 16.8%. Эти извлечения

достигаются при температурах от 750 до 800°C. Отмечается также, что в этом процессе не происходит разложения алюмосодержащих минералов.

1.1.4. Хлорирование предварительно обожжённого данбурита в присутствии восстановителя

Общеизвестный факт, что минералы руд существенно активизируются при термической обработке руды.

Известно, что разложение данбурита происходит в результате его термической обработки, кроме того, более быстрое разложение данбуритовой породы происходит под действием газообразного хлора по реакции [14-16]:



Также известным фактом является то, что степень извлечения оксида бора из руды зависит от таких параметров, как температура, продолжительности процесса, тонкость помола данбуритовой руды и количество восстановителя (угля). Проведённые опыты показали, что процесс предварительного обжига руды увеличивает степень извлечения B_2O_3 , которая при обжиге достигает максимальных значений – до 80%.

Отмечается, что предварительный обжиг руды способствует изменению состава руды, как химического, так и минералогического. При сравнении рентгенограмм данбуритовой руды, сделанных до обжига и после предварительного обжига, отмечено, что в составе руды происходит образование соединений с большей реакционной способностью, при этом кристаллическая структура руды остается без изменения. При прокаливании руды высокими температурами отмечается термодеструкция минералов, а также происходит перестройка кристаллической структуры минералов из α -модификаций в β - или γ -модификации, являющиеся более химически активными и лучше растворимыми. Рентгенограмма данбуритовой руды после предварительного обжига представлена на рисунке 1.4.

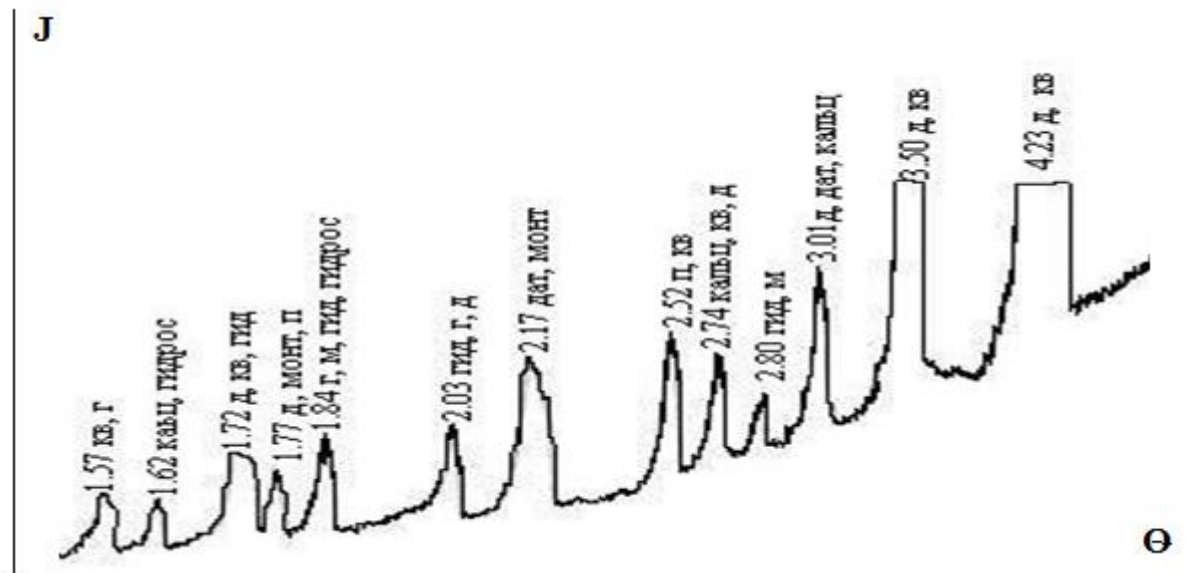


Рисунок 1.4 - Рентгенограмма данбуритовой руды после предварительного обжига: кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, д – данбурит, дат - да-толит, п – пироксены, гидрос – гидрослюда, гид – гидроборачит, монт - монтмориллонит.

Термическая обработка руды в интервале температур до 900°C не вызывает изменений состава железосодержащих минералов, однако при повышении температуры более 950°C происходит их постепенное преобразование в легковскрываемые модификации.

В [14] изучался процесс хлорирования для термически обработанной боратной руды (данбурита), в котором хлорирование проводилось при следующих параметрах: обжиг руды при $t=400-800^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа, присутствие восстановителя.

Зависимости степеней извлечения основных оксидов (B_2O_3 , Fe_2O_3 и CaO) из состава предварительно обожжённого данбурита при хлорировании от температуры процесса, его продолжительности и количества участвующего в реакции восстановителя представлены графически на рисунке 1.5 [14].

Из рисунка 1.5 видно, что наиболее рациональными условиями для хлорирования предварительно обожжённого данбурита являются следующие темпера-

турная обработка руды при 700°C в течение 2 часов, количество восстановителя в шихте не менее 30%.

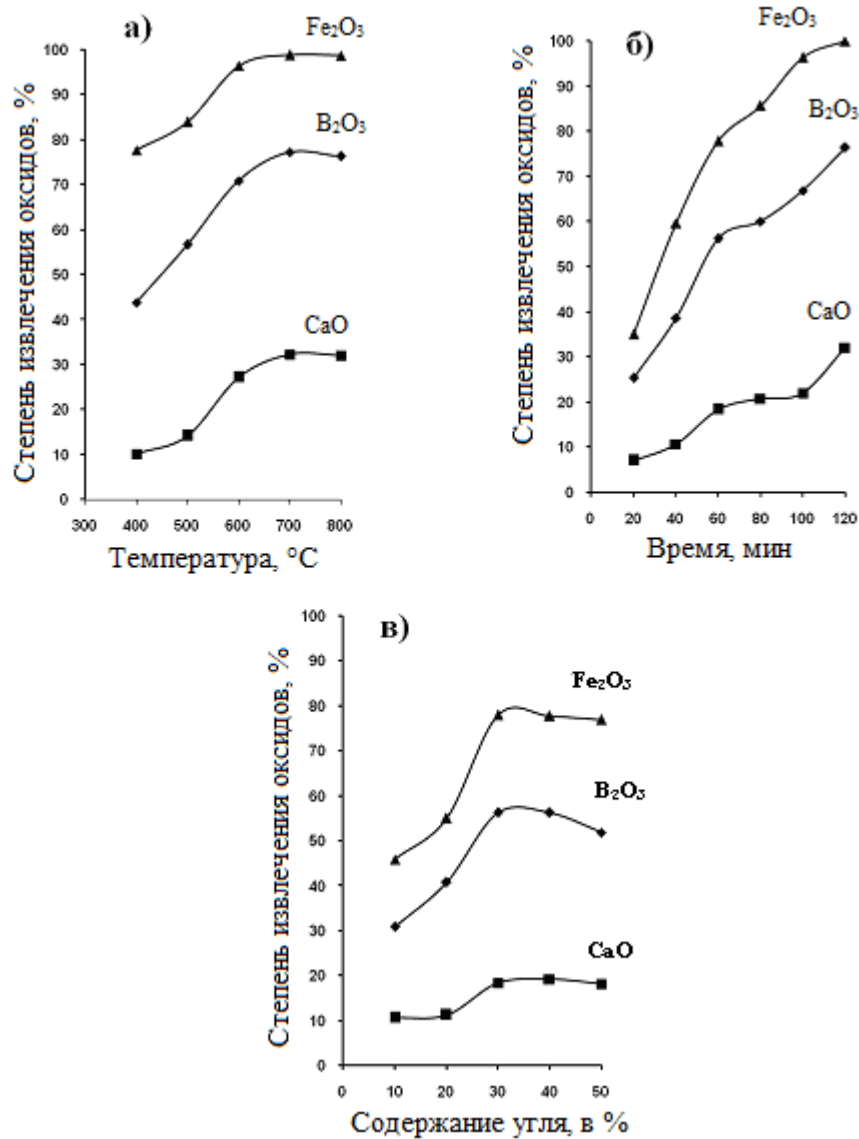


Рисунок 1.5 - Зависимость степени извлечения оксидов Fe₂O₃, B₂O₃ и CaO от температуры (а), продолжительности процесса (б) и содержания восстановителя (в) при хлорировании обожжённого данбурита.

1.1.5. Хлорирование данбуритового концентрата

В литературе приведены данные по исследованию процесса хлорирования концентрата данбуритового сырья Ак-Архарского месторождения Республики Таджикистан, в котором содержание оксида бора было не менее 17,0% [15].

Результаты рентгенофазового анализа исходного и прокалённого концентрата данбурита при температуре 950-980°С приведены на рисунках 1.6 и 1.7.

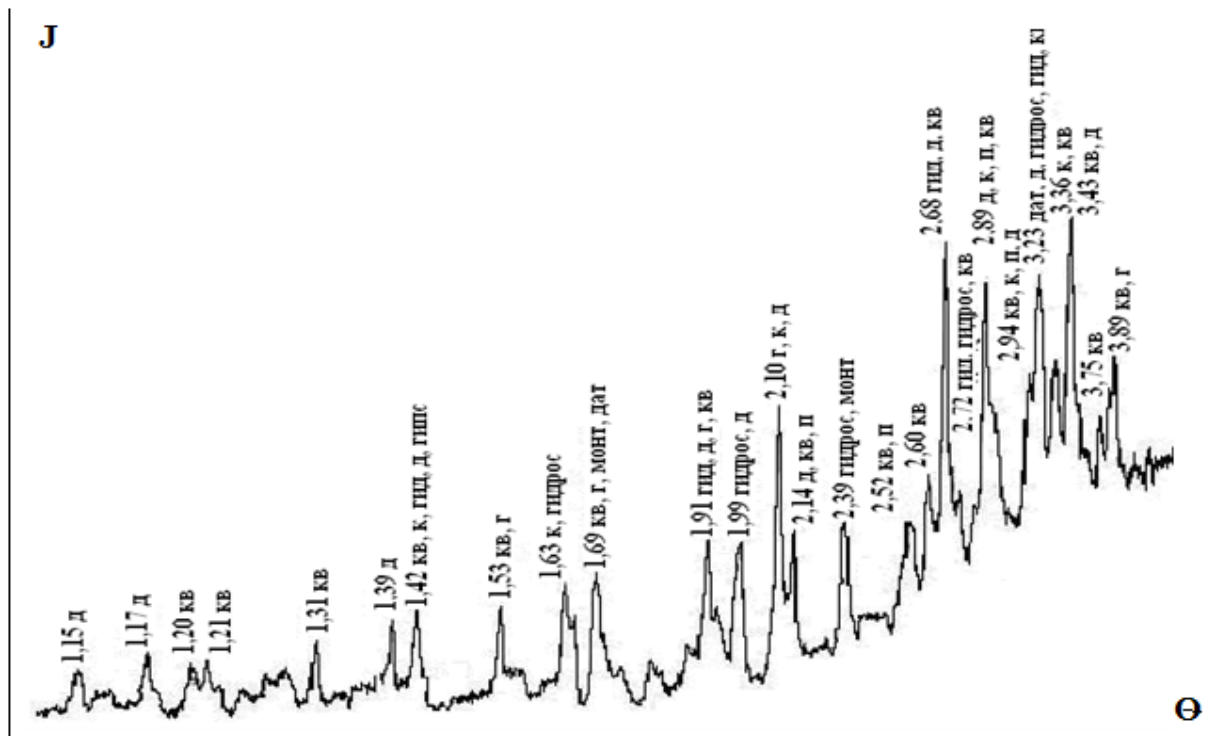


Рисунок 1.6 - Рентгенограмма исходного концентрата данбурита: кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, д – данбурит, дат - датолит, а - аксинит, п – пироксены, гидрос – гидрослюда, гид – гидроборацит, монт - монтмориллонит.

На рентгенограммах исходного концентрата данбурита (рисунок 1.6) и его концентрата после термической обработки (рисунок 1.7) видно, что пики, характеризующие бор-, алюминий-, железо- и кальцийсодержащие минералы, в исходной данбуритовой руде и её концентрате совпадают, а после предварительного обжига интенсивность пиков значительно возрастает.

Отмечается значительное увеличение степени хлорирования оксидов, входящих в состав данбуритовой руды, при увеличении содержания восстановителя – угля до 30%, составляя: Fe_2O_3 – 72.4%, B_2O_3 – 38.5%, CaO – 18.22% и Al_2O_3 – 16.78%. Таким образом, показано, что на степень хлорирования оксидов немаловажное значение оказывает содержание в шихте восстановителя – угля. При по-

вышении количества в шихте угля более 30% отмечается незначительное увеличение степени хлорирования оксидов [15, 16].

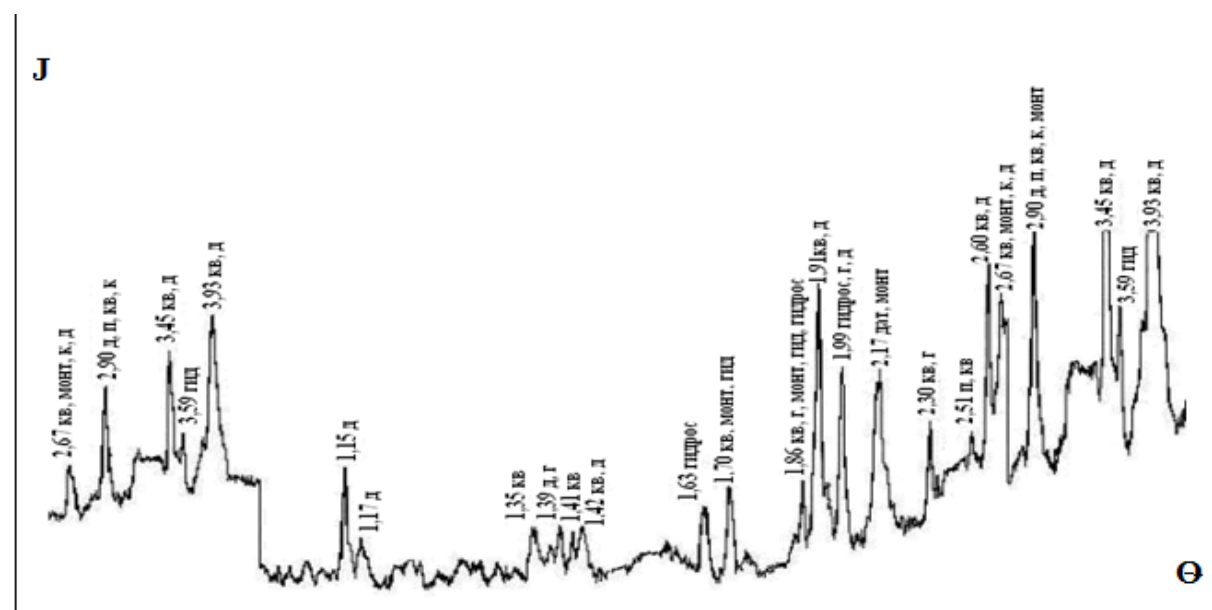


Рисунок 1.7 - Рентгенограмма концентрата данбурита после предварительного обжига: кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, д – данбурит, дат – да- толит, п – пироксены, гидрос – гидрослюда, гид – гидроборацит, монт - монтмориллонит.

На рисунке 1.8 приведены результаты по исследованию хлорирования с участием активированного угля в качестве восстановителя, где видно, что извлечение оксидов достигает максимальных значений при переработке предварительно обожжённого концентрата данбуритовой руды.

Отмечается значительное повышение извлечения ценных продуктов при хлорировании концентрата данбуритовой руды, предварительно обожжённого. На рисунке 1.8 видно, что извлечение оксида бора достигает более 80% при обжиге руды при температуре 800°C в течение 1 часа, дозировка восстановителя – активированного угля должна составлять около 30%.

П.М. Ятимовым [15] исследованы кинетические параметры хлорирования обожжённого концентрата данбуритовой руды, при оптимальных условиях про-

цесса хлорирования. Энергия активации данного процесса составила величину 16,78 кДж/моль.

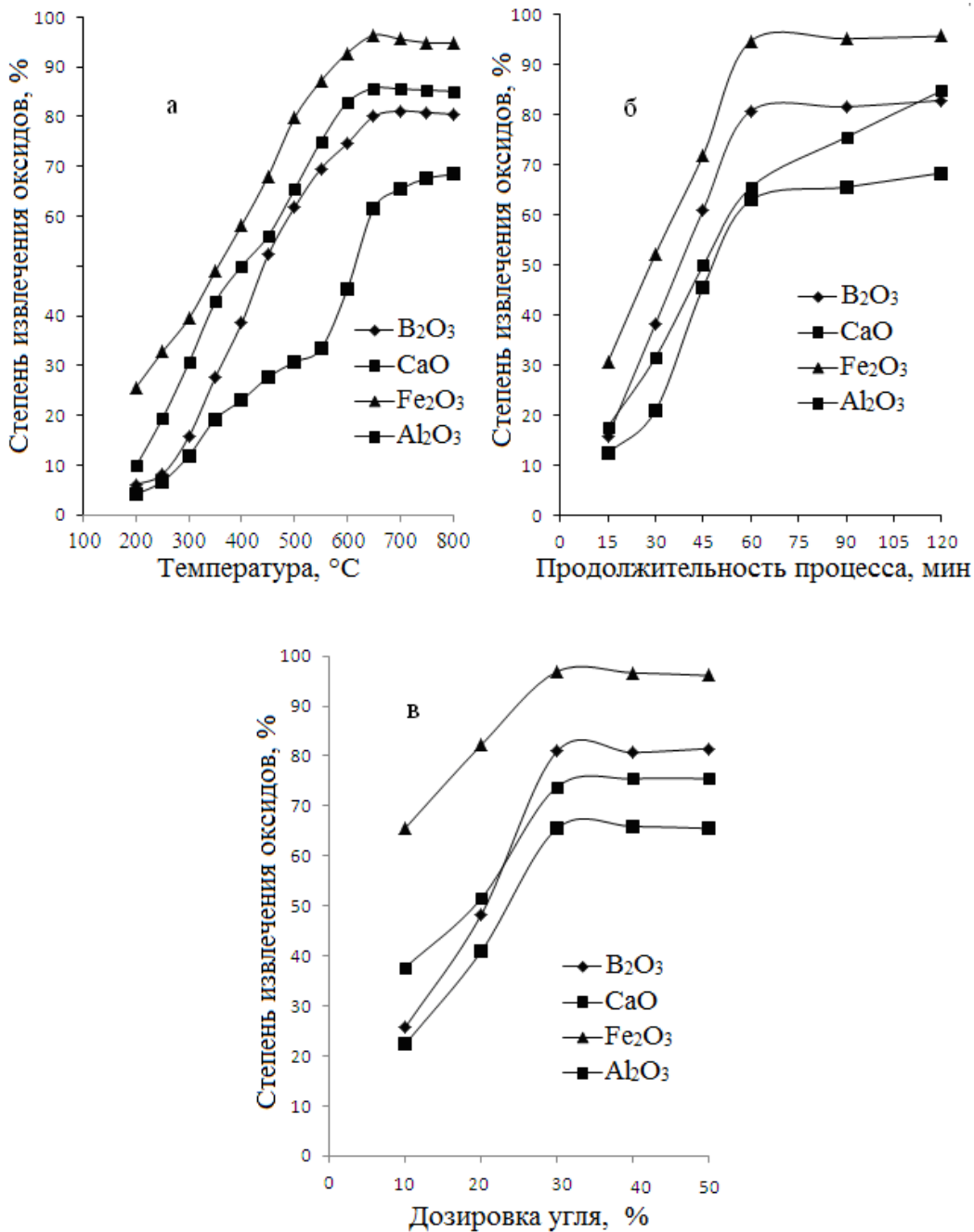


Рисунок 1.8 - Зависимость степени извлечения оксидов - B₂O₃, Al₂O₃, Fe₂O₃ и CaO от температуры (а), продолжительности процесса (б) и концентрации восстановителя (в) при хлорировании предварительно обожжённого концентрата данбурита.

1.1.6. Разработка принципиальной технологической схемы хлорной переработки данбурита месторождения Ак-Архар

Проведение ряда исследований позволило разработать принципиальную технологическую схему для получения из данбуритовой руды хлорида бора.

Предложено перед разложением руды газообразным хлором проводить предварительный обжиг данбуритовой руды. Затем для данбуритовой руды проводится термическая обработка, далее руда размалывается до определённой тонкости помола, и проводится хлорирование с использованием в качестве активатора процесса газообразного хлора и восстановителя - активированного угля.

На рисунке 1.9 приводится технологическая схема хлорирования боратной руды Ак-Архарского месторождения. Основным отличием метода хлорирования является возможность получения на каждом этапе переработки отдельно хлориды алюминия, железа и бора [6, 15].

1.2. Кислотная переработка боратных руд

Для получения продуктов, в состав которых входит бор, из боросиликатных руд перспективным представляется обработка указанных руд минеральными кислотами. Простота данного метода переработки заключается в том, что в раствор полезные компоненты переходят сразу на первом этапе переработки, остаток в основном представлен кремнезёмом. Для кислотных методов переработки характерна селективность в зависимости от условий обработки.

Переработка боросиликатных руд различными минеральными кислотами изучена в обзорах и монографиях [27-33].

Известными учёными-химиками К.Г. Годе, Ю.С. Плышевским, К.В. Ткачёвым и др. [30-32] для борных соединений подробно изучены вопросы химии и технологии. Большой вклад в разработку физико-химических и технологических основ переработки боросиликатных руд минеральными кислотами внесли учёные-исследователи Уральского научно-исследовательского химического института (УНИХИМ) [34, 35].

Авторами [34-36] также предложено перерабатывать боратные руды сначала с получением борной кислоты или буры, а затем из них получать ряд других

борсодержащих продуктов, в частности, элементарный бор, его сплавы, а также различные борорганические производные. Поэтому важной является проблема по разработке методов переработки боратных руд с получением указанных промежуточных или конечных полезных продуктов.

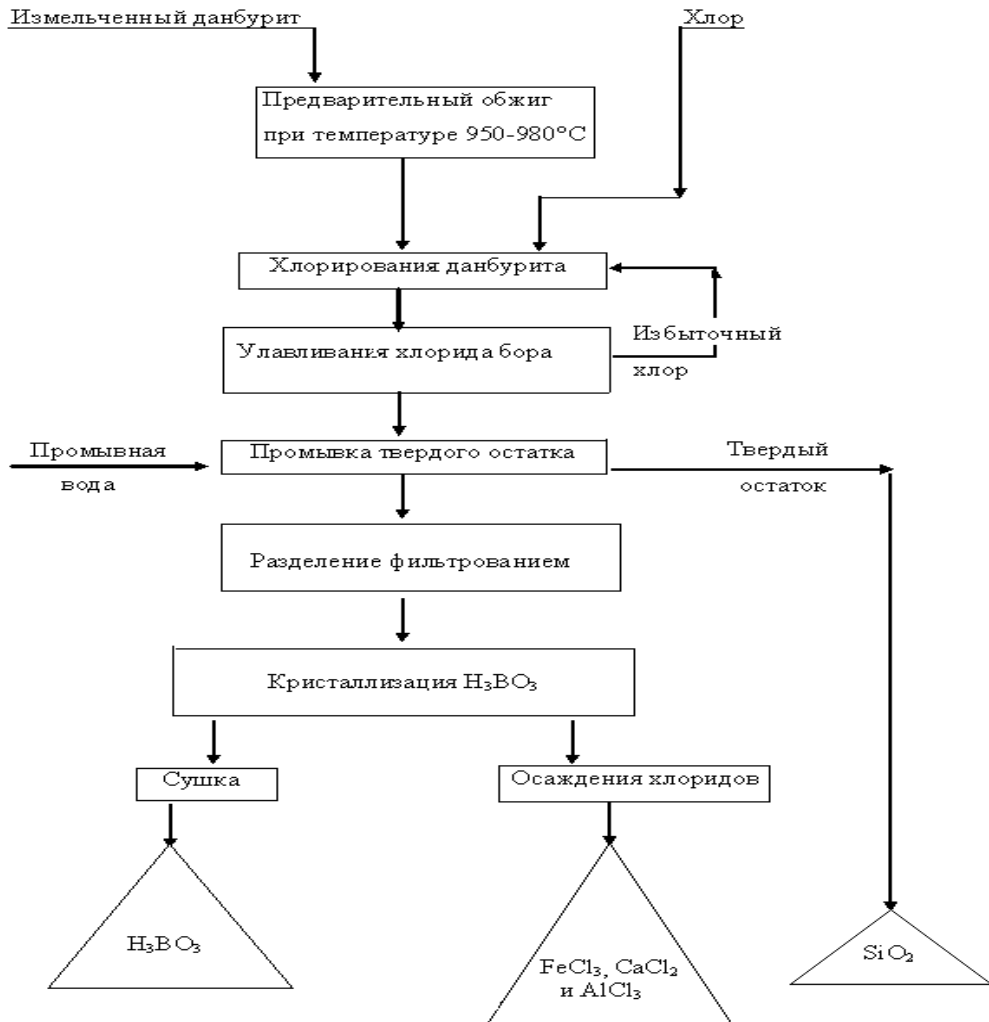


Рисунок 1.9 - Принципиальная технологическая схема переработки данбуринов хлорным методом.

Многочисленные исследования проводятся по извлечению бора из борсодержащих вод. Данные исследования являются перспективными, поскольку борсодержащие воды являются доступным видом сырья, его добыча и транспортировка не представляют трудность. Например, авторами в [37] рассматривается извлечение бора из водных систем экстракцией метилольными производными фенола.

В [38] изучена экстракция соединений бора в системах, содержащих алкилпирокатехины, определена зависимость распределения бора от pH водной фазы. Показано, что распределение бора в органическую фазу наиболее эффективно происходит из щелочных растворов. Изучена комплексная переработка рассолов с выделением из них ценных продуктов на основе бора [35].

Также проводится широкий спектр исследовательских работ, связанных с разработкой методов по избирательному извлечению борных продуктов из природных вод с высокими содержаниями бора.

В литературных источниках встречается множество различных методов по получению из природных вод борной кислоты, например, авторы [39] получали борную кислоту, используя в качестве активаторов органические растворители, методами адсорбции и соосаждения борат-ионов из растворов с дальнейшим получением бора на анионообменных смолах.

В [40] предложено извлекать бор из высокоминерализованных сточных вод различными сорбентами.

Авторами [41, 42] для извлечения из природных рассолов бора разработаны технологические схемы с использованием различных сорбентов, показавшие хорошие результаты.

В [43] разработан метод на основе сорбции бора из природных вод рядом ионитов. Также изучено извлечение бора с помощью анионитов из природных вод, содержание оксида бора B_2O_3 в которых не менее 0,85 г/л.

Авторами [36] рассмотрено разложение датолитовых руд кислотами, в частности, серной кислотой. Отмечено, что датолитовая руда, в основном представлена минералом датолитом ($HCaBSiO_3$). Среди примесей датолитовых руд известны кальцит ($CaCO_3$), гранат ($3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$) и геденберит ($CaO \cdot FeO \cdot 2SiO_2$). Процесс разложения датолитовых руд заключался в следующем: руду дробили до размера частиц примерно 50 мкм, затем разлагали серной кислотой, принимая в расчёт, что на 1 весовую часть сырья приходится 0,55 весовых частей моногидрата. Разложение проводили при температуре 95°C в течение 1 часа.

В [44] А.М. Поляк и др. изучили комплексное использование индерсных боратов, разлагая их смесями серной и азотной кислот различных концентраций. Для данного метода разработаны технико-экономические оценки и показано, что при обработке руды смесью соляной и азотной кислот выход борной кислоты составляет более 87%.

Кислотное разложение боратных руд обосновано в [45], также поведено физико-химическое исследование системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-H}_2\text{O}$ в температурном интервале 10-60°C. Разработана технологическая схема получения борной кислоты и калийной селитры [46, 47]. Разработана технология получения из магниевых боратов борной кислоты с применением методов физико-химического анализа [48].

Также исследовано разложение борсодержащего сырья с применением кислых фосфатов натрия. Для процесса разложения найдены рациональные параметры и изучены гетерогенные фосфато-боратовые системы [49].

Авторами [29] разработана простая технология получения качественной борсодержащей руды из колеманита. Колеманит добывали методом подземных разработок, которые являлись наиболее продуктивными, затем полученную руду дробили, прокачивали с целью дегидратации колеманита, после этой стадии переработки колеманит рассыпался в порошок, и далее его простым просеиванием отделяли от пустой породы.

Авторы [50] использовали метод Blumenберга для переработки боратных руд. Руду дробили, затем высушивали, далее обрабатывали диоксидом серы с последующим выщелачиванием горячей водой. Полученный раствор выпаривали, и конечный продукт – борную кислоту выделяли кристаллизацией.

Г.К. Годе в работе [30] рассматривает возможность получения борной кислоты из колеманита различными минеральными кислотами, в том числе угольную кислоту, а также считает, что для получения буры оптимальными являются щелочные способы переработки боратных руд.

В промышленности широко применяются методы разложения колеманита содой и серной кислотой, как наиболее доступными и дешёвыми реагентами [30,

32]. Авторы считают технологическим преимуществом предложенных методов тот факт, что кальций способен образовывать труднорастворимые соединения (карбонаты или гипс), и в процессе дальнейшей переработки не препятствует выделению из раствора бора при кристаллизации буры и борной кислоты.

Содержащийся в боратных рудах минерал ашарит практически не возможно разложить раствором кальцинированной соды, который является более дешёвым и доступным реагентом, поэтому руды с высоким содержанием ашарита не могут быть переработаны растворами кальцинированной соды с получением товарного продукта – буры [49, 50]. Поэтому для ашаритовых руд применяют метод разложения серной кислотой, в котором в качестве первичного борного продукта получают борную а также Технология данного метода переработки боратных руд разработана в Научно-исследовательском институте по удобрениям и инсектофунгицидам (НИУИФ), а также для данного метода исследованы физико-химические параметры [50].

При разложении борсодержащих руд серной кислотой в продуктивные растворы вместе с борной кислотой возможен переход и хорошо растворимого сульфата магния. Авторы [51] разработали способ получения борной кислоты кристаллизацией, когда процесс заканчивается получением борной кислоты и сульфата магния.

В Уральском научно-исследовательском химическом институте (УНИХИМ) сернокислотный метод усовершенствовали и разработали флотационный способ получения борной кислоты [34]. Сущность способа заключается в способности флотации борной кислоты без участия реагентов флотирования, то есть при пропускании через суспензию воздуха борная кислота не переходит в пенный продукт. Данный способ даёт возможность проводить совместную кристаллизацию из продуктивного раствора сульфата магния и борной кислоты, затем разделять их флотацией и получать одновременно два полезных продукта – гептагидрат сульфата магния и борную кислоту.

Авторами [34] изучался процесс разложения датолита и показано, что при обычных условиях разложение датолита щелочами затруднено, однако он хорошо

разлагается такими минеральными кислотами, как соляная азотная, серная и фосфорная, при использовании диоксида углерода разлагается значительно сложнее, а угольная кислота и другие слабые кислоты не способны разложить датолитовую руду.

1.2.1. Солянокислотное разложение боросиликатных руд

Авторами работ [52-54] изучалось солянокислотное разложение боросиликатных руд без предварительного обжига руды. Был изучен температурный интервал в пределах 30-100°C на разложение данной руды. Предложено обрабатывать руду соляной кислотой (20%) в течение 1 часа. Показано, что при повышении температуры от 30 до 100°C извлечения оксидов бора, железа, алюминия и кальция из состава руды увеличивается и при температуре 95°C составляет, соответственно, в %: 9.3; 35.6; 28.1; 8.6.

Для боратных руд исследована зависимость степени выделения полезных компонентов от продолжительности процесса, постоянными величинами при этом являлись концентрация соляной кислоты – 20%, температура - 95°C и время разложения - от 15 минут до 1,5 часа. Показано, что с увеличением времени кислотной обработки от 15 минут до 1 часа извлечение из боратной руды компонентов растёт, достигая максимальных величин для B_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и CaO , соответственно (в %), 9.3; 35.6; 28.1 и 7.3. Концентрацию соляной кислоты варьировали в пределах 5-25%. Выявлена наиболее рациональная концентрация соляной кислоты, составившая 20%, а также оптимальная дозировка кислоты - 100-140% от стехиометрического соотношения. Для солянокислотной переработки данбуритовых руд определены наиболее рациональные параметры проведения процесса: кислотное разложение при температуре 95°C в течение 1 часа, тонкость помора руды – 0,1 мм, концентрация соляной кислоты - 20% при дозировке 100-140% от стехиометрического соотношения [52-54].

Авторы работ [52-54] определили, что при простом разложении боратного сырья соляной кислотой извлечение полезного целевого продукта - B_2O_3 низкое и не превышает 9,3%.

Поэтому в работах [55-57] предлагается увеличить степень извлечения ценных продуктов из боратной руды за счёт проведения предварительной термической обработки руды.

Предложены наиболее рациональные условия термической обработки боратной руды, которыми являются следующие: температура термической обработки от 950 до 980°C в течение от 50 минут до 1 часа.

Степени извлечения из боратного сырья оксидов при увеличении температуры обработки до 95°C увеличиваются и достигают максимальных значений, соответственно, для оксидов бора, железа, алюминия и кальция (в %): 53.2; 64.7; 42.2 и 24.5.

Зависимости степеней извлечения оксидов из данбуритовых руд от длительности разложения изучали при постоянных значениях температуры и концентрации кислоты, соответственно, 95°C и 20%. Отмечается, что с ростом продолжительности кислотной обработки данбуритовой руды от 15 минут до 1 часа степени извлечения всех исследуемых оксидов растут и достигают максимальных значений, соответственно, (в %): B_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и CaO - 53.2; 64.7; 42.2 и 24.5.

На разложение боратных руд оказывает большое влияние концентрации соляной кислоты и дозирование её количества. При увеличении концентрации соляной кислоты от 5 до 20%, степень извлечения из руды основных оксидов увеличиваются и равны, соответственно (в %): оксид бора – от 33.4 до 53.2; оксид железа – от 43.4 до 64.7; оксид алюминия – от 24.2 до 42.2 и оксид кальция – от 14.2 до 24.5.

В работах [54, 55] после проведения исследований по солянокислотному разложению предварительной обожжённой боратной руды предложены наиболее рациональные параметры проведения разложения: температура термообработки от 950 до 980°C в течение времени от 50 минут до 1 часа; дозировка соляной кислоты – 140% от стехиометрического содержания при концентрации 20 мас%; тонкость помола руды – 0.1 мм.

1.2.2. Кинетика солянокислотного разложения обоженной боросиликатной руды

Экспериментально полученные в [54] зависимости солянокислотного разложения обожженной боратной руды при температуре от 30 до 95°C и продолжительности разложения от 15 минут до 1 часа приведены на рисунке 1.10а, где видно, что согласно вышеприведённым параметрам, извлечение оксида бора возрастает от 28.9 до 53.2% .

Для расчёта констант скоростей разложения обожженной боратной руды использовали кинетическое уравнение Ерофеева-Колмогорова.

Точки графика зависимости $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени (рисунок 1.10б) располагаются практически прямолинейно, и линия имеет отрицательный наклон.

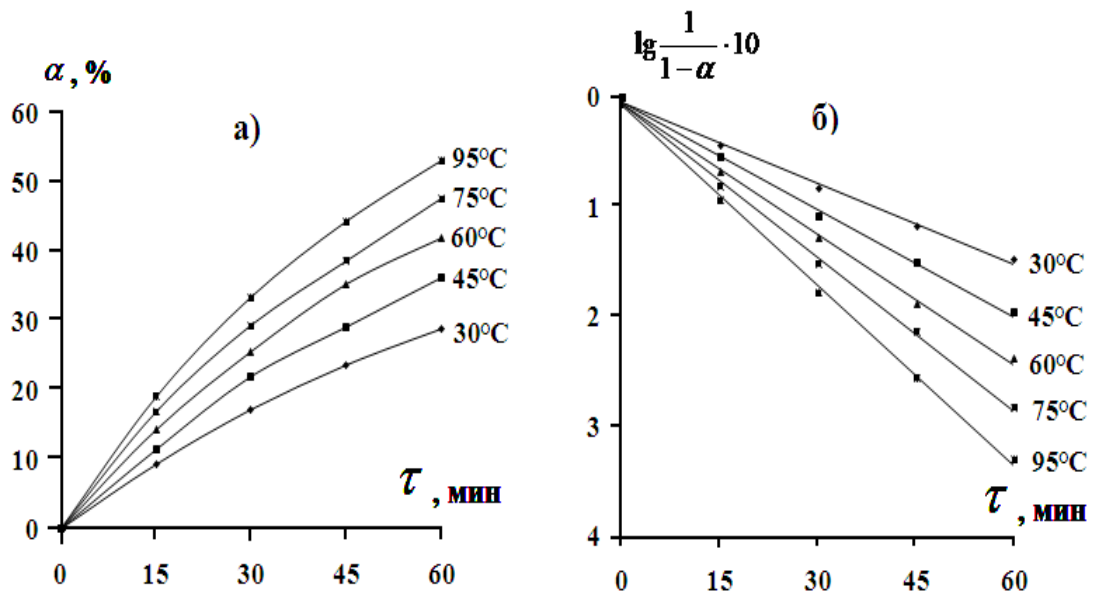


Рисунок 1.10 - Зависимость степени выделения (α) оксида бора от времени (а) и $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени (б) при солянокислотном разложении обожженной боросиликатной руды.

Как видно из рисунка 1.11, зависимость $\lg K_{\text{ср}}$ от $1/T \cdot 10^3$ также прямолинейна и подчиняется уравнению Аррениуса, то есть изменение константы

скорости солянокислотного разложения обожжённой зависит от температуры процесса.

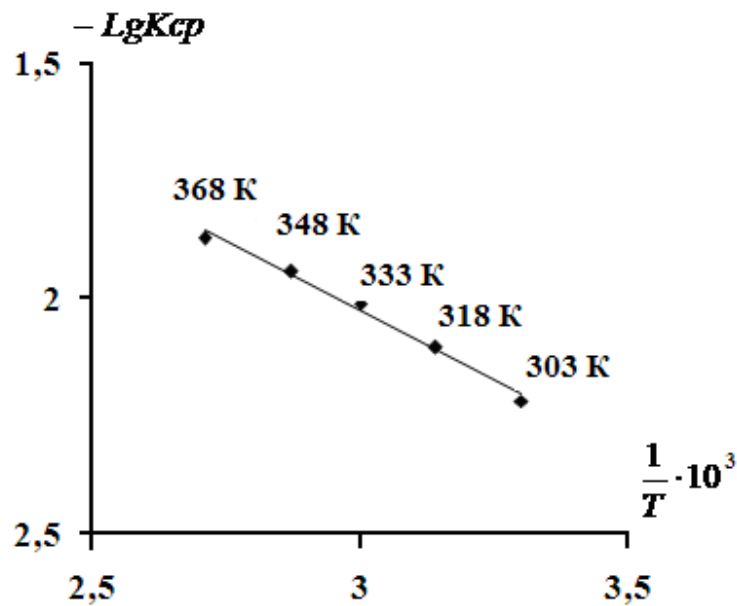


Рисунок 1.11 - Зависимость $-\lg K_{cp}$ от обратной абсолютной температуры при солянокислотном разложении обожжённой данбуритовой руды месторождения Ак-Архар.

Из рисунка 1.11 видно, что расчётные точки хорошо укладываются на прямой линии, по наклону которой авторами [58] проведён расчёт кажущейся энергии активации солянокислотного разложения исходной предварительно обожжённой данбуритовой руды, значение которой составило 11,72 кДж/моль, то есть процесс происходит под диффузионным контролем.

1.2.3. Солянокислотное разложение борсодержащего концентрата Ак-Архарского месторождения Таджикистана

Изучено разложение концентрата боратных руд с содержанием оксида бора не менее 17,4% [51, 59, 60].

На рисунке 1.12 графически приведены результаты изучения по солянокислотному разложению концентрата данбурита.

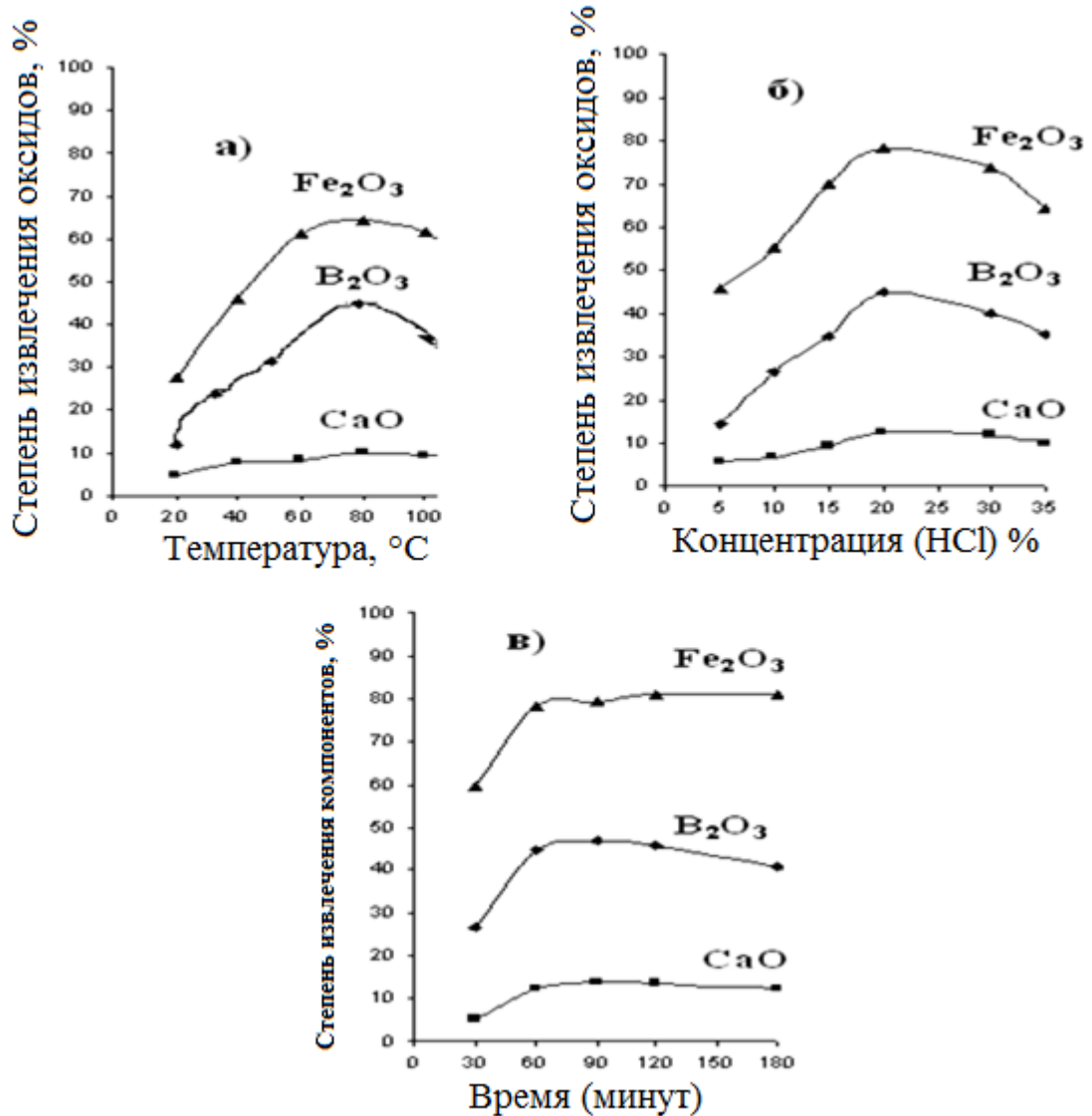


Рисунок 1.12 - Зависимость степени извлечения оксидов при соляно-кислотном разложении концентрата данбурита от: а) – температуры процесса; б) – концентрации соляной кислоты; в) – продолжительности процесса (тонкость помола руды ≥ 0.1 мм; температура – 80°C ; концентрация кислоты – 20 мас%; время – 1 час).

Показано, что вскрытие концентрата данбуритовой руды начинается уже при 20°C (рисунок 1.12а). Концентрат обрабатывали в течение 1 часа стехиометрическим соотношением соляной кислоты (20%). Отмечается увеличение степень извлечения оксидов в раствор при повышении температуры, при температуре 80°C извлечение оксидов бора, железа и кальция составило, соответственно (в %): 44.3; 64.3 и 10.1.

Таким образом, увеличение температуры почти не влияет на извлечение оксида кальция.

На рисунке 1.12б видно, что повышение концентрации HCl в пределах 5-35% способствует вскрытию концентрата руды. Определена оптимальная концентрация соляной кислоты для процесса разложения концентрата, составившая 20% и показано, что концентрация соляной кислоты в пределах от 20 до 25% способствует максимальному извлечению оксидов из концентрата боратной руды [59-60].

Из рисунка 1.12в видно, что при температуре 80°C и концентрации соляной кислоты 20% концентрат данбурита начинает вскрываться спустя 0,5 часа после добавления к руде соляной кислоты, и извлечение из концентрата данбуритовой руды основных оксидов - B_2O_3 , Fe_2O_3 и CaO , равно, соответственно (в %), 26.5; 59.7% и 5.3. С увеличением длительности кислотной обработки концентрата в пределах 0,5-1,5 часа степени извлечения основных оксидов возрастают, и соответственно, равны: оксид бора – 46.8%; оксид железа – 79.4% и оксид кальция – 13.8%.

В реакционной смеси тонкость помола руды должна составлять не более 0.1-0.3 мм. В более грубо измельчённой руде отмечается более низкая вскрываемость оксидов, особенно ее железосодержащих компонентов [59, 60].

Для процесса солянокислотного разложения предварительного обожжённого концентрата найдены наиболее рациональные условия протекания, составившие: обработка концентрата в течение 1 часа при температуре 80°C соляной кислотой концентрации от 18 до 20%; тонкость помола концентрата руды не менее 0.1-0.3 мм.

Согласно работе [60], выход оксида бора из концентрата боратной руды без использования предварительного обжига составляет около 46,8%.

Исходя из этого, авторы работ [60-62] предложили схему разложения концентрата боратной руды, используя предварительный обжиг.

Данная позиция основана на предварительном обжиге концентрата боросиликатной руды в температурном интервале от 950 до 980°C в течение 1 часа. Да-

лее руду подвергали дроблению с последующим выщелачиванием соляной кислотой. Полученная при этом пульпа промывалась дистиллированной водой, затем фильтровалась с последующим определением в растворе основных оксидов – оксидов бора, алюминия, железа, кальция.

Авторами [60] определены содержания оксидов в обожжённом концентрате борной руды после солянокислотной обработки в зависимости от температуры. Температуру варьировали в пределах 20-100°C, при этом степени извлечения оксидов составили в пределах, соответственно: оксид бора – от 22.1 до 85.3%; оксид железа – от 37.6 до 96.5%, оксид алюминия – от 28.2 до 83.8%; оксид кальция – от 14.7 до 36.1%. Как показали исследования, максимальное извлечение отмечается в температурном интервале от 60 до 80°C.

Зависимости влияния длительности солянокислотного разложения на степени извлечения основных оксидов были изучены во временном интервале от 20 минут до 3 часов обработки руды. При увеличении времени обработки до 1 часа при условиях оптимальной температуры степени извлечения оксидов из состава концентрата борной руды составляют, соответственно: оксид бора – от 25.2 до 83.8%; оксид железа – от 37.9 до 96.3%, оксид алюминия – от 30.2 до 80.9%; оксид кальция – от 15.9 до 41.3%. При длительности обработки до 2 часов отмечается, что извлечение оксидов увеличивается, составляя (в %), соответственно, для алюминия, железа и кальция - до 84.4; 99.5; 44.2, а оксида бора снижается 6-9%. Авторы [60, 61] считают, что такая закономерность зависит от химической структуры соединений, структура бора является пассивной.

Проведено изучение влияния концентрации соляной кислоты на степени разложения оксидов, входящих в состав концентрата. Концентрация соляной кислоты в опытах варьировалась в пределах 5-35%. В результате проведения опытов при концентрации соляной кислоты 5-20% получены следующие значения для оксидов бора, алюминия, кальция и железа (в %), соответственно: от 27.5 до 86.8; от 35.4 до 86.4; от 16.3 до 43.8 и от 47.5 до 96.2.

При разложении концентрата руды соляной кислотой концентрации 18-20% в течение 1 часа отмечается практически полное извлечение из концентрата основных оксидов.

Также исследовалось солянокислотное разложение концентрата боратной руды в зависимости от тонкости помола концентрата. Отмечается, что извлечение оксидов происходит более полно при более тонком помоле руды, что связано с большей поверхностью взаимодействия частиц концентрата руды с соляной кислотой. Чем тоньше помол концентрата боратной руды, тем выделение оксидов происходит быстрее и в больших количествах, поэтому оптимальным помолом для концентрата выбрана тонкость помола 0.1 мм и менее.

Далее было исследована зависимость разложения концентрата с выделением оксидов от дозирования HCl (рисунок 1.13).

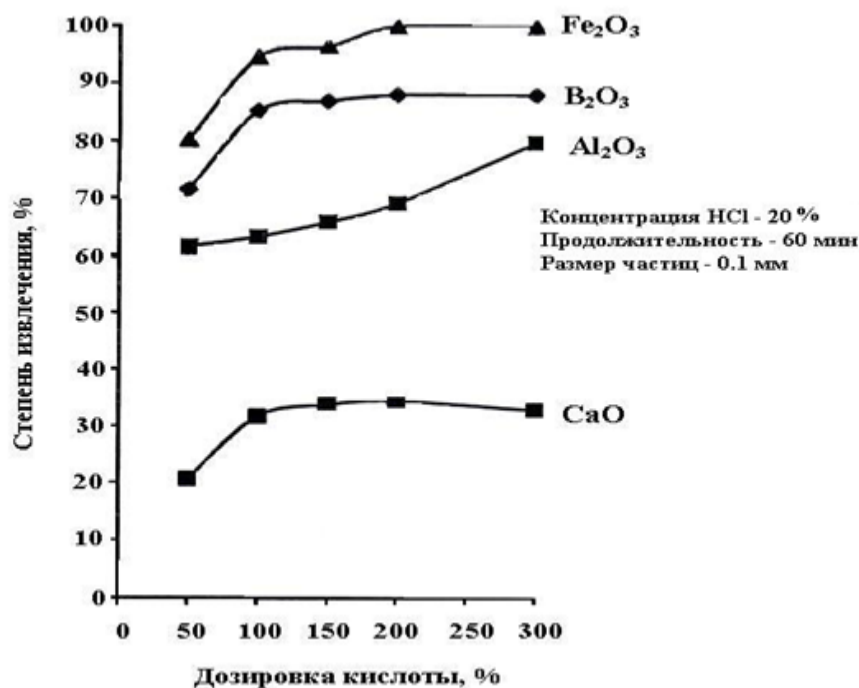


Рисунок 1.13 - Зависимость степени извлечения оксидов из состава концентрата борного сырья от дозирования соляной кислоты.

На рисунке 1.13 видно, что дозировку HCl изменяли в пределах 50-300% от стехиометрического соотношения.

В [58-60] показано, что максимальные извлечения оксидов из концентрата отмечаются при стехиометрическом соотношении 100% HCl, которые составили для оксидов бора, алюминия, кальция и железа, соответственно (в %): 87,2; 63,2; 31,7 и 96,4.

Результаты химического анализа подтверждаются рентгенограммой, снятой для остатка концентрата данбуритовой руды, который образовался в результате разложения концентрата соляной кислотой (рисунок 1.14). На рентгенограмме видно, что пики, характеризующие данбурит и железосодержащие минералы – гранат и пироксен, отсутствуют на рентгенограмме, а пики кварца становятся более проявленными. После снятия рентгенограммы данбурита, прокалённого при 980°C и обработанного соляной кислотой 18-20%, видны только пики кварца. Пики, характеризующие бор, железосодержащие минералы – данбурит, гидроборцит, пироксен и гранат, на рентгенограмме отсутствуют, что свидетельствует об их полном разложении.

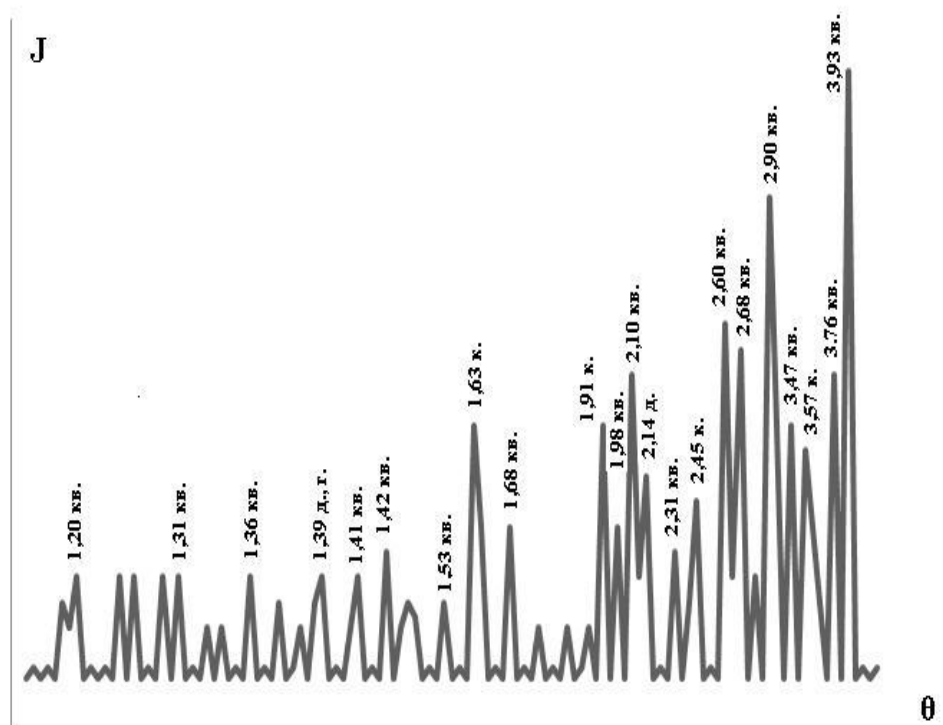


Рисунок 1.14 - Рентгенограмма остатка данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана, обработанного соляной кислотой: кв – кварц, к – кальцит, г – гипс, д – данбурит.

После проведения исследований по разложению боратной руды соляной кислотой, в работах [58-60] рекомендованы наиболее рациональные условия проведения разложения: термическая обработка в течение от 40 минут до 1 часа при 950-980°C; обработка соляной кислотой в течение 1 часа при 80°C; концентрация HCl - 18-20 мас% (с дозировкой 100% от стехиометрического количества); тонкость помола руды - 0.1 мм.

1.2.4. Кинетика солянокислотного разложения обожжённого концентрата борного сырья месторождения Ак-Архар

Авторами [60, 61] при извлечении оксида бора из концентрата боратной руды найдены зависимости процесса разложения от различных факторов. Руду разлагали HCl в течение от 15 минут до 1 часа, температуру разложения варьировали в пределах от 20 до 80°C. Показана прямая температурная зависимость при извлечении оксида бора из концентрата. В заданном температурном интервале из концентрата боратной руды возможно извлечение 24.1-86.8% оксида бора.

Для вычисления константы скорости разложения концентрата боратной руды использовали кинетическое уравнение 1-го порядка. График зависимости $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ представляет прямую линию с отрицательным наклоном.

Константа скорости солянокислотного разложения концентрата боратной руды при различных температурах подчиняется закону Аррениуса, что подтверждено прямолинейной зависимостью $\lg K$ от $1/T \cdot 10^3$. Энергия активации разложения концентрата с HCl найдена и составляет 29.44 кДж/моль, что соответствует прохождению процесса под диффузионным контролем, так как скорость диффузии и концентрация кислоты прямо пропорциональны [60, 61].

1.2.5. Технологические основы переработки боросиликатных руд соляной кислотой

Растворимость боратных руд слабыми кислотами и водой незначительна [54-57], но отмечается высокая растворимость указанных руд минеральными кислотами при высоких концентрациях кислот.

Авторами работы [54] проведено разложение боратной руды (исходной), рассчитано дозирование HCl с учётом содержания в боратной руде B_2O_3 ; Fe_2O_3 ;

Al_2O_3 и CaO и их возможного перехода в борную кислоту и хлориды основных металлов (алюминия и железа). Реакции протекают замедленно, так как имеющиеся в руде сопутствующие минералы являются ингибиторами для данного процесса, в результате оксиды бора разлагаются не полностью. Извлечению из боратной руды оксидов способствует увеличение дозировки HCl до стехиометрического количества 100-140%. При данных условиях и температурном режиме от 90 до 95°C (тонкость помола руды 0.1 мм) за 1 час после 60 мин после предварительной прокалки боратной руды отмечается, что в продуктивном растворе концентрация оксида бора составляет 53.2% (оксид бора представлен борной кислотой). Следовательно, после разложения боратных руд с предварительным обжигом, с использованием в качестве усиливающего реагента соляную кислоту, определённые количества борного ангидрида переходят в полученные продуктивные растворы достаточно легко.

Конечной стадией в переработке боросиликатного сырья с использованием в качестве реагента HCl является выделение из продуктивного раствора борной кислоты. Продуктивный раствор получен в результате разложения и в его составе присутствуют железо, алюминий и кальций в виде хлоридов этих металлов. Полученный раствор невозможно возвратить в технологический процесс, ввиду быстрого насыщения хлоридами кальция, алюминия и железа, образование которых происходит с разложением новых порций руды [54-57].

По окончанию процесса разложения отмечается образование осадка, при охлаждении которого возможно получить смесь борной кислоты с хлоридами Al , Ca и Fe . Поэтому по мере разложения руды, из технологического цикла необходимо удалять соли Al , Ca и Fe , в противном случае кристаллизация борной кислоты из маточного раствора снижается и борная кислота оказывается загрязнённой солями Al , Ca и Fe [54, 55].

В работах [54-57] разработана технологическая схема по разложению боратных руд с реагентом – соляной кислотой с получением в качестве основного продукта - борной кислоты (рисунок 1.15).

Как известно, соляная кислота не вступает в химические реакции с оксидом кремния, однако с другими составляющими боратной руды взаимодействует хорошо. Таким образом, при разложении соляной кислотой исходной боросиликатной руды уже на начальных стадиях разложения происходит отделение из состава руды кремнезёма. Оксид кремния выводится из технологического процесса, и в дальнейшем происходит извлечение из продуктивного раствора ценных продуктов, в частности, борная кислота, хлориды Fe, Ca и Al [54].

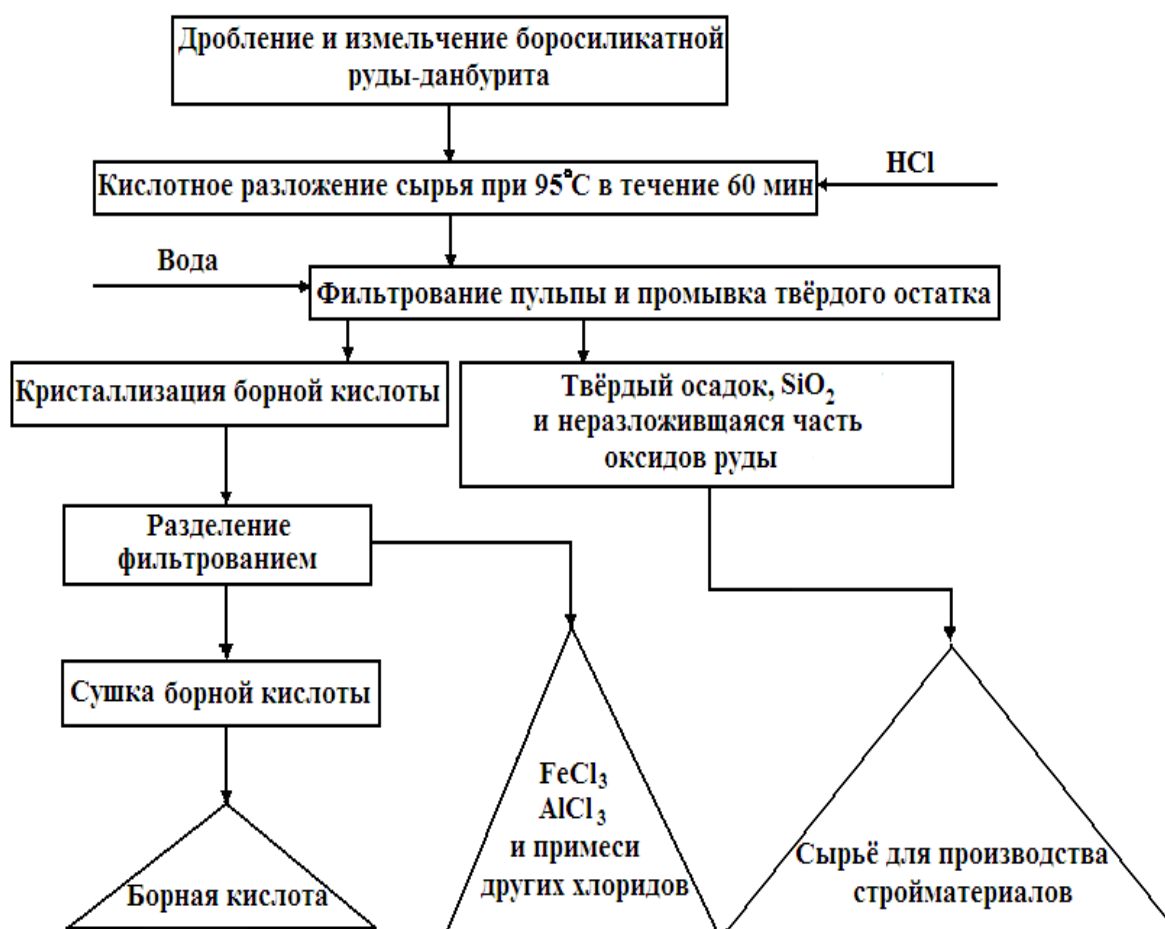


Рисунок 1.15 - Принципиальная технологическая схема получения борной кислоты из данбуритовой руды месторождения Ак-Архар солянокислотным способом.

Авторы [54, 55] разработали метод получения борной кислоты перекристаллизацией из продуктивного раствора, раствор и твёрдый остаток разделяли фильтрованием, затем сушили готовый продукт. В работах [52, 54, 60] разработан ме-

тод, в котором одновременно с получением борной кислоты из раствора получают отдельно хлориды алюминия и железа, которые можно использовать в качестве эффективных коагулянтов при очистке воды. Твёрдая фаза представлена в этом методе оксидом кремния, а также неразложившихся минералов: кварца, гидрослюда и других, которые предложены в качестве исходного сырья для производства строительных материалов.

1.3. Разложение боросиликатных руд серной кислотой

В [63-67] проведён комплекс исследований по разложению боросиликатных руд месторождения Ак-Архар серной кислотой. В [27, 62] изучено комплексное использование указанных руд.

Для разложения боратной руды варьировали условия разложения, в частности, температурный интервал 30-100°C. концентрацию H_2SO_4 в пределах 5-70%. Время обработки составляло от 15 минут до 1,5 часа. При повышении температуры разложения от 30 до 100°C отмечены следующие извлечения в продуктивный раствор оксидов Fe, Al и B: при 30°C степень извлечения оксидов B_2O_3 , Fe_2O_3 и Al_2O_3 составляла (в %), соответственно: 2.7; 13.6 и 8.6. С повышением t до 95°C отмечен значительный рост извлечения оксидов B_2O_3 , Fe_2O_3 и Al_2O_3 (в %), соответственно: 6.5; 23.6 и 17.7. В [63] авторы проводили исследования, изменяя температуру в больших пределах, однако дальнейший рост температуры не способствует повышению степени извлечения из руды.

В [54, 63] изучалось влияние на разложение боратной руды такого параметра, как продолжительность процесса. При длительности разложения 0,5 часа степени извлечения Al_2O_3 , Fe_2O_3 и B_2O_3 , соответственно, составляли: 13.6%; 19.5% и 4.6%. Серная кислота дозировалась из расчёта стехиометрического количества 100%. При увеличении времени разложения руды до 1,5 часа степени извлечения Al_2O_3 , Fe_2O_3 и B_2O_3 , соответственно, составляли (в %): 17.6; 23.6 и 6.5.

В работе [63] изучалось влияние на разложение боратной руды такого параметра, как концентрация серной кислоты, которую варьировали в пределах 5-70%. Отмечается практически полное разложение боратной руды 40% серной кислотой (остальные параметры составляли – $t=95^\circ C$, время разложения 1,5 часа.

В этом случае наиболее полное извлечение оксидов Al_2O_3 , Fe_2O_3 и B_2O_3 , соответственно, составило: 17.6%, 23.6% и 6.5%.

Также авторами [63] рекомендованы наиболее рациональные параметры разложения боратных руд серной кислотой: температура разложения в течение 1 часа 40% серной кислотой.

1.3.1. Разложение обожжённой борной руды серной кислотой

Авторами [54] изучалось взаимодействие предварительно обожжённой борной руды и серной кислоты. Изучение проводили при t , равной 30-100°C, концентрация серной кислоты варьировалась в пределах 5-70% (рисунок 1.16). На рисунке 1.16а видно, что при $t=30^\circ C$ степени извлечения Al_2O_3 , Fe_2O_3 и B_2O_3 , составили, соответственно (в %): 17.5; 38.5 и 23.9. Увеличение t процесса до 95°C увеличивает степени извлечения Al_2O_3 , Fe_2O_3 и B_2O_3 , которые, соответственно, составили: 35.3; 57.8 и 43.0. Повышение t выше указанной не увеличивает степени извлечения оксидов из боратной руды.

Во второй серии опытов по разложению предварительно обожжённой боратной руды исследовано влияние длительности разложения на извлечение оксидов из руды (рисунок 1.16б).

При разложении руды кислотой в течение 0,5 часа отмечено следующее количественное извлечение оксидов Al_2O_3 , Fe_2O_3 и B_2O_3 , соответственно: 22,1%; 47,5% и 26.2%. Серная кислота дозировалась 100% от стехиометрического количества. С увеличением времени процесса до 1,5 часа количественное извлечение оксидов Al_2O_3 , Fe_2O_3 и B_2O_3 , соответственно, составило (в %): 41,9; 56,8 и 34,1.

В третьей серии опытов по разложению предварительно обожжённой боратной руды исследовано влияние концентрации длительности разложения на извлечение оксидов из руды (рисунок 1.16в).

В [62, 63] на основании исследований предложены наиболее рациональные параметры для разложения обожжённой боратной руды серной кислотой: $t=95^\circ C$ в течение 1 часа, серная кислота концентрации 30%.

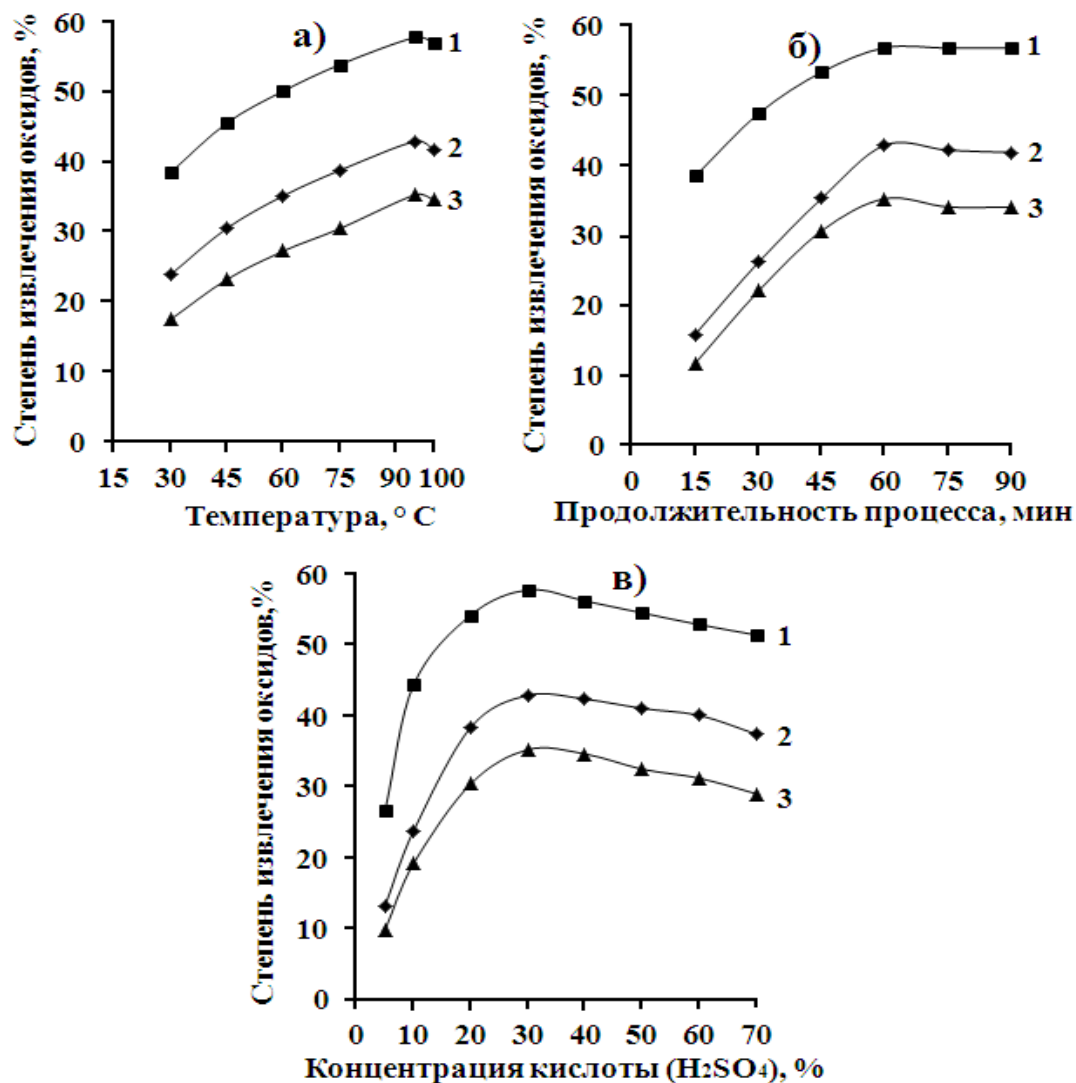


Рисунок 1.16 - Зависимость степени извлечения оксидов из состава обожжённой боросиликатной руды от: а) температуры; б) продолжительности процесса и в) концентрации H₂SO₄ (1 - Fe₂O₃; 2 - Al₂O₃; 3 - B₂O₃).

1.3.2. Кинетика сернокислотного разложения обожжённой боросиликатной руды

Кинетические данные при извлечении оксида бора из обожжённой боратной руды при её разложении серной кислотой изучались при следующих параметрах: $t =$ от 30 до 95°C, время разложения от 15 минут до 1 часа (рисунок 1.17).

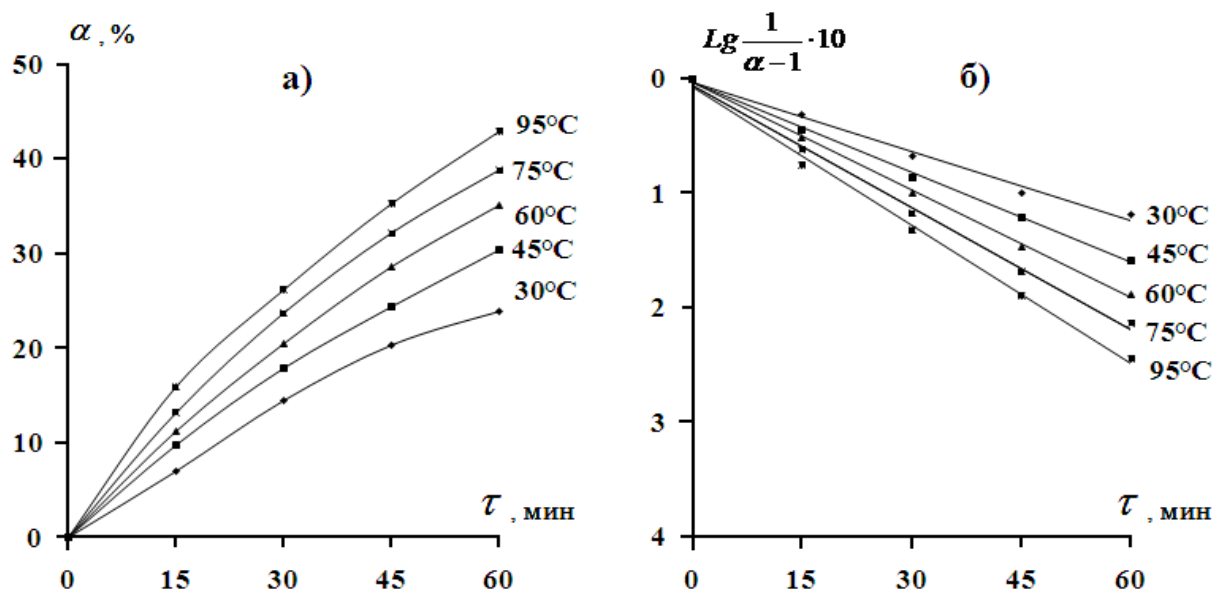


Рисунок 1.17 - Зависимость степени извлечения оксида бора от времени (а) и $\lg 1/1-\alpha$ от времени (б) при сернокислотном разложении обожжённой боратной руды.

Как видно из кинетических кривых на рисунке 1.17а, разложение боратной руды протекает быстро и за 1 час при $t=75^\circ\text{C}$ извлечение оксида бора равно 38,8%. За это же время при $t=95^\circ\text{C}$ извлечение увеличивается, составляя 42,9%.

Константы скорости разложения боратной руды рассчитывали по кинетическому уравнению 1-го порядка.

Из рисунка 1.17а видно, что извлечение оксида бора из обожжённой боратной руды с увеличением t увеличивается. Изучено извлечение оксида бора в интервале t от 30 до 95°C , показано, что при времени процесса 1 час извлечение составило 23,8-42,96%.

Изучена зависимость $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени, результаты которой графически приведены на рисунке 1.17б. Полученные при различных t экспериментальные точки составляют прямую линию с отрицательным наклоном.

Изучена зависимость логарифма константы скорости при сернокислотном разложении обожжённой боратной руды от величины обратной абсолютной температуры (рисунок 1.18). По наклону прямой линии Аррениуса эксперимен-

тально найдено значение энергии активации разложения боратной руды H_2SO_4 - 10.33 кДж/моль. Графически найденное и экспериментально вычисленное значения энергии активации практически идентичны и свидетельствуют о прохождении процесса под диффузионным контролем [68].

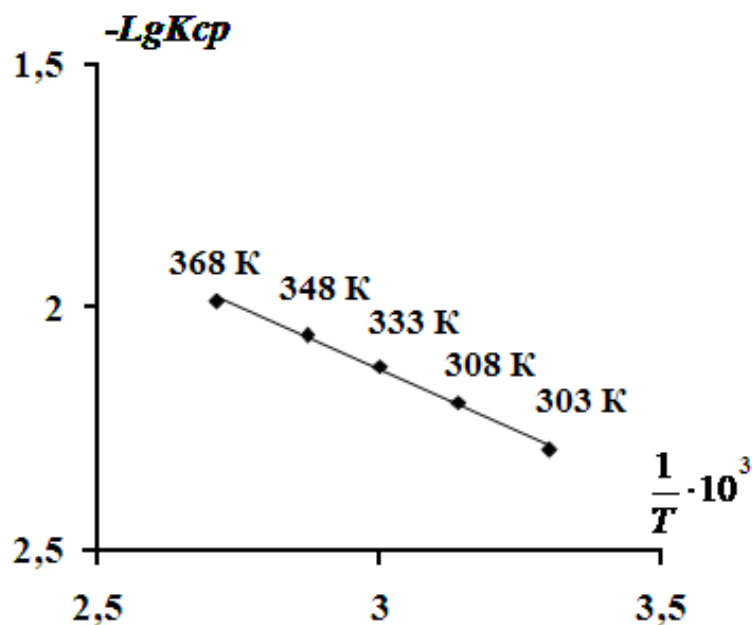


Рисунок 1.18 - Зависимость $-\lg K_{cp}$ от обратной абсолютной температуры при сернокислотном разложении обожжённой боратной руды месторождения Ак-Архар.

1.3.3. Сернокислотное разложение боратных руд (концентрата) месторождения Ак-Архар Таджикистана

Сернокислотное разложение боратных руд изучали в температурном интервале от 20 до 120°C в течение 1,5 часа, концентрация H_2SO_4 также варьировалась от 45 до 50%. При $t=20^\circ\text{C}$ извлечение Fe_2O_3 и B_2O_3 составило, соответственно, 18,6 и 8,7%. При $t=80-90^\circ\text{C}$ извлечение Fe_2O_3 и B_2O_3 увеличивается, составляя, соответственно, 50,6 и 30,0%.

Концентрацию H_2SO_4 также варьировали в пределах 10-70%. Разложение борной руды протекает легко при $t=90^\circ\text{C}$, времени разложения 1,5 часа и концентрации серной кислоты 45%. При этих параметрах извлечение Fe_2O_3 и B_2O_3 со-

ставляет, соответственно, 73.6 и 35.1%. Для остальных минералов боратной руды, видимо, необходимы более высокие значения температур.

В [60, 64, 66] предложены для сернокислотного разложения боратной руды (концентрата) наиболее рациональные параметры: разложение при $t =$ от 80 до 90°C в течение 1,5 часа, концентрация H_2SO_4 от 45 до 50%.

1.3.4. Сернокислотное разложение обожжённого концентрата боратного сырья

На рисунке 1.19 приведены результаты работ [65, 66] по изучению влияния t обжига концентрата боратной руды на извлечение основных оксидов.

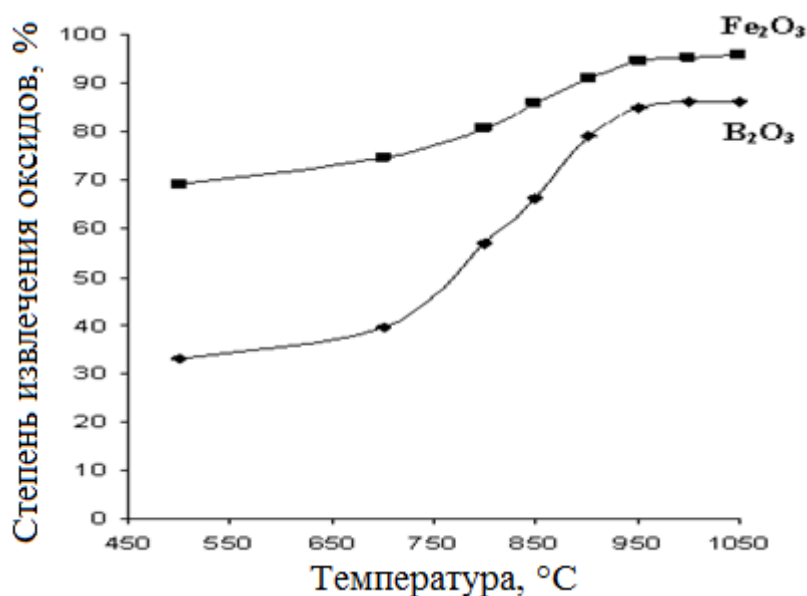


Рисунок 1.19 - Влияние температуры обжига концентрата боратной руды на степень извлечения оксидов бора и железа. Температура кислотной обработки – 80-90°C; продолжительность процесса - 1,5 часа; концентрация серной кислоты – 45-50%.

При увеличении температуры разложения более 950°C отмечается, что процесс разложения переходит в плавление боратной руды. При $t=950^\circ\text{C}$ извлечение оксидов из концентрата возрастает, составляя для оксидов железа и бора, соответственно (в %) 94.7 и 84.97.

На рисунке 1.20 показаны результаты зависимости степени извлечения оксидов бора и железа от времени обжига и дозировки серной кислоты.

Данную зависимость изучали при продолжительностях обжига от 20 минут до 1,5 часа (рисунок 1.20а). При обжиге руды в течение 1 часа температурой от 950 до 1000°C и разложении серной кислотой извлечение оксидов железа и бора составило, соответственно, 94,6% и 86,0%. Возможно, при высоких температурах происходит изменение структуры минералов боратной руды и образование двойных систем оксид кальция – оксид бора.

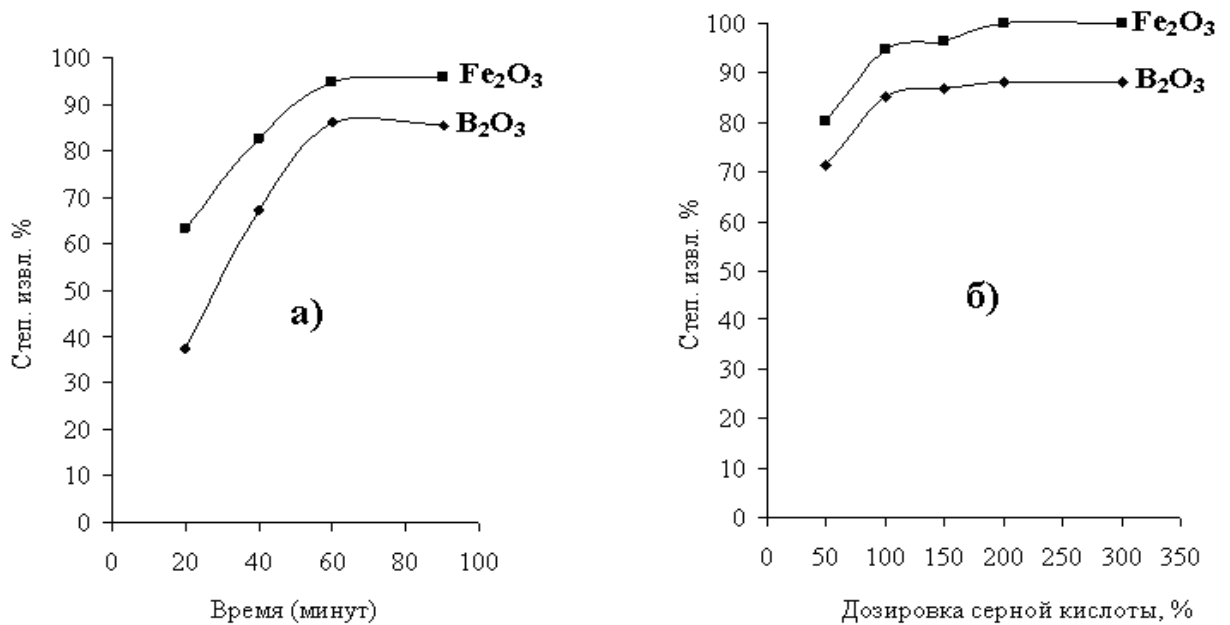


Рисунок 1.20 - Зависимость степени извлечения оксидов от: а) продолжительности процесса обжига; б) от дозирования серной кислоты. (температура – 80-90°C; продолжительность процесса - 1,5 часа; концентрация серной кислоты – 45-50%).

На рисунке 1.20б приведены результаты исследования зависимости дозирования серной кислоты на разложение боратной руды и извлечение оксидов.

Кислота дозировалась в пределах 50-300% от стехиометрического количества. Максимальные извлечения оксидов отмечены при дозировании кислоты в

пределах от 80 до 100% стехиометрического количества, которые составили, соответственно, Fe_2O_3 – 94,6% и B_2O_3 - 85,2%.

На рисунке 1.21 приведена зависимость степени извлечения Fe_2O_3 и B_2O_3 от t сернокислотной обработки, времени разложения, концентрации кислоты и тонкости помола руды.

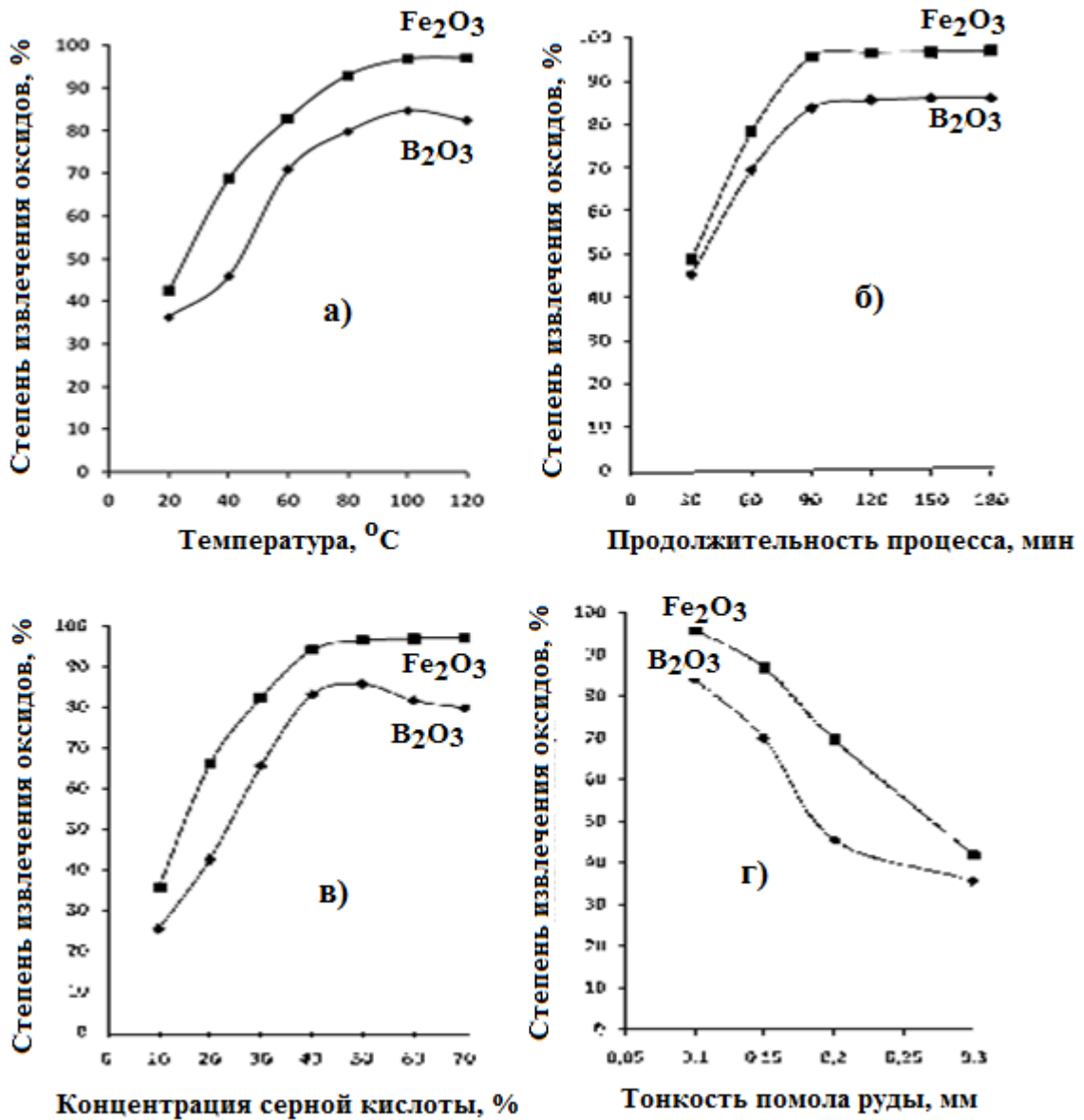


Рисунок 1.21 - Зависимость степени извлечения оксидов B_2O_3 и Fe_2O_3 из обожжённого концентрата боросиликатного сырья от: температуры кислотной обработки (а); продолжительности процесса (б); концентрации H_2SO_4 (в) и тонкости помола руды (г).

В интервале температур 20-90°C извлечение оксидов Fe_2O_3 и B_2O_3 составило, соответственно (в %), от 42.4 до 96.9 и от 36.3 до 84.2 (рисунок 1.21а).

Максимальное извлечение оксидов из боратной руды достигается при сернокислотной обработке обожжённой руды в течение 1,5 часа.

В следующей серии опытов изучалось извлечение оксидов Fe_2O_3 и B_2O_3 в зависимости от концентрации серной кислоты, которую варьировали в пределах 10-70%. При концентрации серной кислоты в пределах 10-50% борная руда вскрывается хорошо и извлечение оксидов составляет - оксида железа – 97.8% и оксида бора – 83.1%. При концентрации серной кислоты в пределах от 45 до 50% достигается максимальное извлечение оксидов из боратной руды.

В следующей серии опытов изучалось влияние тонкости помола руды на извлечение оксидов, предварительно боратную руду разделяли на фракции (рисунок 1.21г). Отмечается, что чем тоньше помол обожжённого концентрата руды, тем лучше происходит извлечение оксидов. Наилучшие результаты достигаются при тонкости помола руды 0,1 мм и $t=90^\circ\text{C}$, время обработки – 1,5 часа и составляют в течении 90 мин и извлечение Fe_2O_3 и B_2O_3 составляет, соответственно, 97.6% и 84.1%.

В работах [65, 66] была снята рентгенограмма остатка боратной руды после разложения серной кислотой (рисунок 1.22), которая подтверждает результаты исследования. На рентгенограмме видно, что пики граната, пироксена и данбурита отсутствуют по сравнению с рентгенограммой исходной руды.

В работах [65, 66] после детального изучения влияния различных параметров на сернокислотное разложение предварительно обожжённой боратной руды предложены наиболее рациональные параметры: t обжига от 950 до 1000°C в течение 1 часа, кислотное разложение при $t=90^\circ\text{C}$ в течение 1,5 часа, концентрация кислоты - 45%, дозированной в стехиометрическом количестве от 80 до 100%.

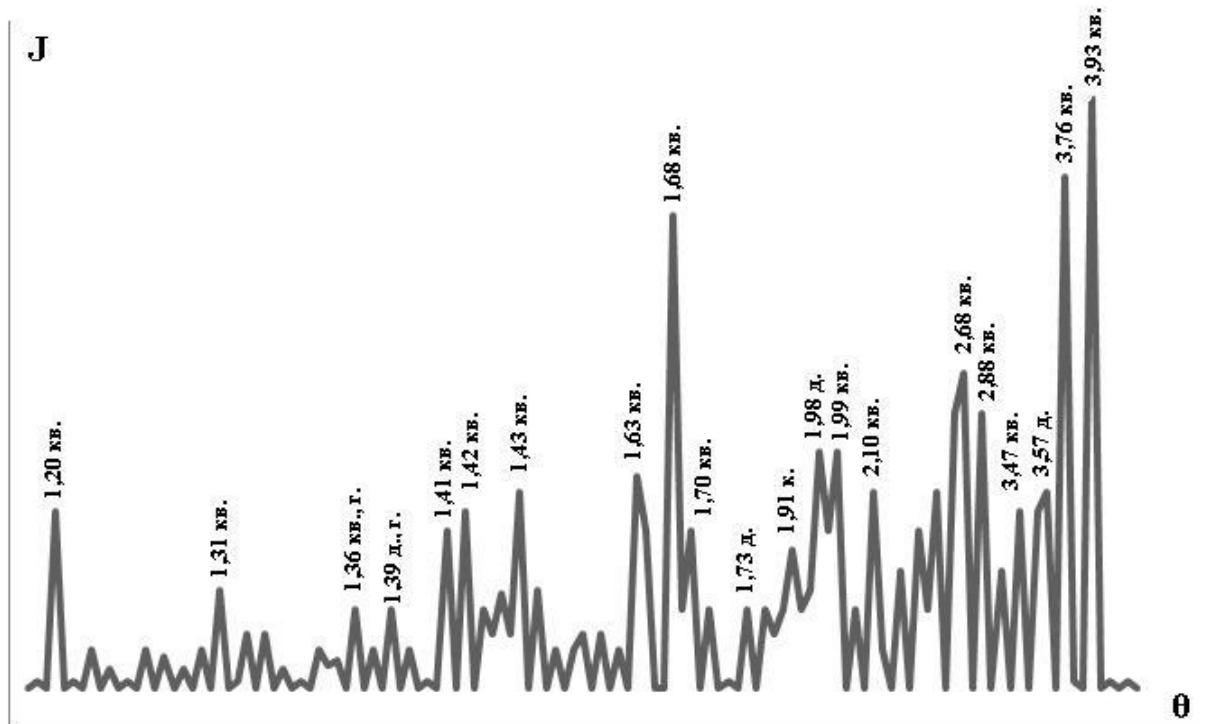


Рисунок 1.22 - Рентгенограмма остатка данбуритов месторождения Ак-Архар, обработанного серной кислотой: кв – кварц, к – кальцит, г – гипс, д – данбурит.

1.3.5. Кинетика сернокислотного разложения обожжённого концентрата боратной руды

Кинетические данные при извлечении оксида бора из обожжённого концентрата боратной руды при её разложении серной кислотой изучались при следующих параметрах: $t =$ от 20 до 90°C, время разложения от 15 минут до 1,5 часа (рисунок 1.23).

Как видно из кинетических кривых на рисунке 1.23а, разложение обожжённого концентрата боратной руды протекает относительно быстро и за 1,5 часа при $t=70^\circ\text{C}$ извлечение оксида бора равно 79,2%. За это же время при $t=90^\circ\text{C}$ извлечение увеличивается, составляя 83,9% [60, 67].

Константы скорости разложения обожжённого концентрата боратной руды рассчитывали по кинетическому уравнению 1-го порядка.

Изучена зависимость $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени, результаты которой графически приведены на рисунке 1.23б. Полученные при различных t экспериментальные точки составляют прямую линию с отрицательным наклоном.

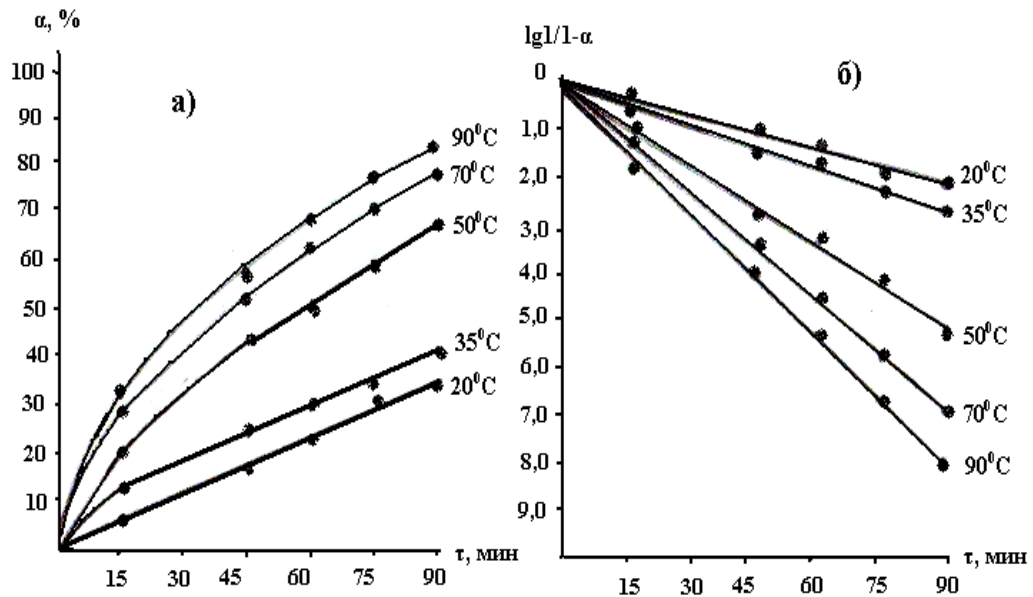


Рисунок 1.23 - Зависимость степени разложения (α) оксида бора от времени (а) и $\lg 1/1-\alpha$ от времени (б) при сернокислотном разложении обожжённого концентрата боратной руды.

Изучена зависимость логарифма константы скорости при сернокислотном разложении обожжённого концентрата боратной руды от величины обратной абсолютной температуры (рисунок 1.24). По наклону прямой линии Аррениуса экспериментально найдено значение энергии активации разложения боратной руды H_2SO_4 - 16.68 кДж/моль, что соответствует прохождению процесса под диффузионным контролем [68].

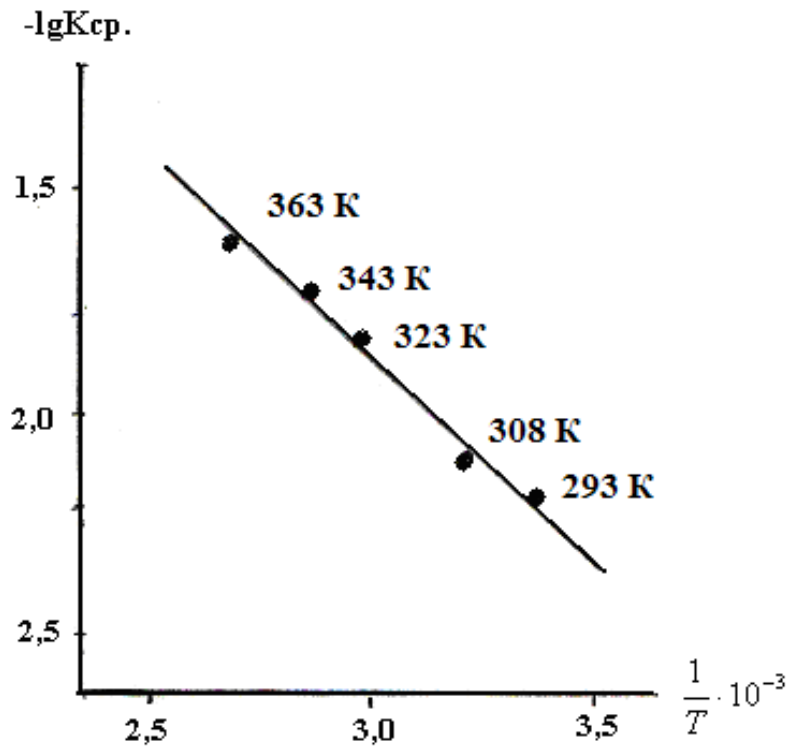


Рисунок 1.24 - Зависимость $\lg K$ от обратной абсолютной температуры при сернокислотном разложении обожжённого концентрата боратной руды месторождения Ак-Архар.

1.3.6. Принципиальная технологическая схема переработки боратной руды месторождения Ак-Архара Таджикистана сернокислотным способом

Сернокислотный способ получения борной кислоты является одним из доступных способов, так как серная кислота является дешёвым реагентом.

На рисунке 1.25 приведена разработанная авторами [60, 64-67] технологическая схема по сернокислотной переработке боратных руд Ак-Архарского месторождения с получением ценного продукта - борной кислоты.

Авторы [60, 64] с технологической схеме разделяют следующие стадии: предварительный обжиг руды при $t=950-980^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа, затем измельчение руды (тонкость помола от 0,1 до 0,3 мм). Далее кислотное разложение (серная кислота концентрации 40-50%). Затем фильтрование и промывка остатка, и кристаллизация готового продукта – борной кислоты. В данной технологической

схеме также на выходе получают сырьё для строительной промышленности, а также хлориды и сульфаты натрия, калия, алюминия и железа.

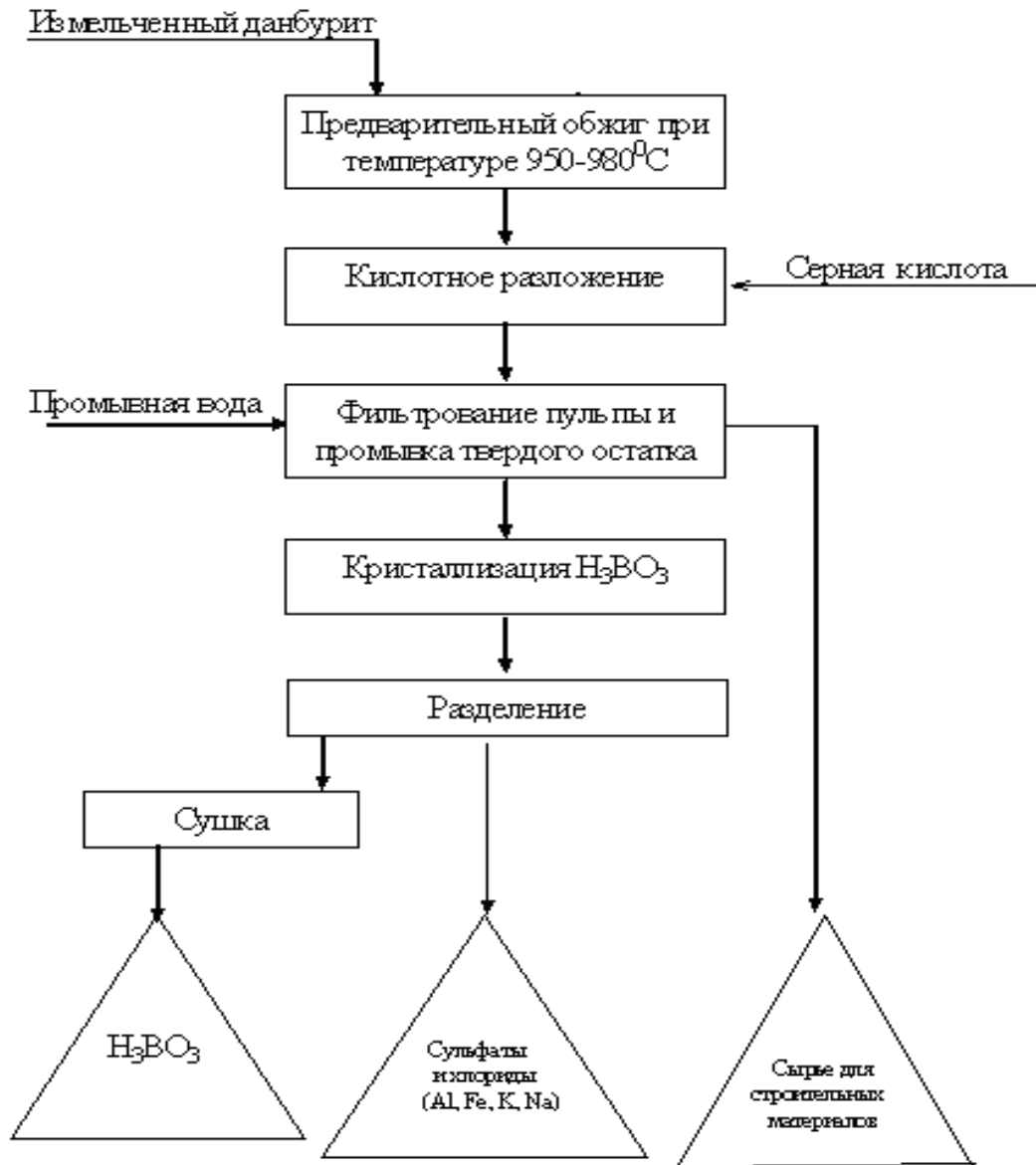


Рисунок 1.25 - Принципиальная технологическая схема получения борной кислоты из боросиликатных руд месторождения Ак-Архар сернокислотным способом.

1.4. Спекательные способы переработки боросиликатных руд

Имеется большое количество литературных данных по спеканию различных боросиликатных руд с использованием различных реагентов [8, 11, 31]. Эти же авторы считают, что при спекании указанных руд хлориды кальция и натрия являются эффективными хлорирующими агентами.

В работе [86] авторы получали золотомышьякосодержащие концентраты, полученные методом спекания с использованием различных катализаторов процесса.

Изучены физико-химические свойства спекания полученных из упорных руд флотационных концентратов, где с качестве реагента использовали хлориды кальция и натрия, и разработана технологическая схема переработки этих руд [87-91].

Разложение боратных руд спекательными методами также изучено в [22, 27]. Рассмотрены особенности процесса спекания боратных руд с нитратом натрия, а также выявлены наиболее рациональные параметры спекания боратных руд.

1.5. Борные соединения и их применение в отраслях промышленности и сельского хозяйства

Как известно, соединения бора нашли своё применение практически во всех отраслях народного хозяйства, как в промышленности, так и в сельском хозяйстве. Области их применения имеют широкий спектр: от производства стекла, керамических изделий, красок, лаков, добавок в пищевые продукты, до медицины, ядерной технике, сельском хозяйстве, текстильной промышленности. А также в металлургии - это борирование стальных изделий (поверхностное насыщение бором металлических изделий, для снижения скорости коррозионных процессов в качестве ингибиторов применяют различные соединения бора [93-98].

Авторы [99] изучили свойства соединений бора для производства антикоррозионных присадок.

Борные соединения стали широко использовать в составе удобрений для роста и развития растений – в производстве пестицидов, гербицидов, микроудобрений на основе бора. В составе микроудобрений в качестве борных соединений участвуют различные хелатные борные соединения, применяемые при обработке семян перед посадкой (опудривание). Это соединения боротартратов марганца, боротриоксиглутаратов кальция, аммиачных пентаэритритборатов меди [100, 101].

Также в качестве борных удобрений используют добавки таких соединений бора, как борная кислота, бура, боромагниевые соединения. При внесении в почву микроудобрений на основе бора повышается урожайность многих овощей (например, свёклы, картофеля и др.), увеличивается морозоустойчивость фруктов и овощей [102-106].

В работе [107] раскрыт механизм воздействия бора на ростовые и другие характеристики растений – наличие бора катализирует синтез сахарозы, реакции углеводов, многоатомных спиртов с образованием сложных комплексных соединений, повышая питательную ценность сельскохозяйственных культур.

Борная кислота, в частности, является противомикробным средством. В работах [108-111] рассмотрено применение борной кислоты в качестве добавок к лаковым покрытиям древесины и целлюлозы, способствующим защитить их от микробиологического поражения. Широко используют эфиры борной кислоты – как противонагарные добавки к дизельным горючим, этилированным бензинам и моторным маслам.

В [112-114] предложено использовать формамид и диметилформамид, как физиологические активные вещества добавки в жидкие удобрения. Также изучены полезные свойства амидов и аминов алифатического ряда. Так, выявлена возможность стимулирования роста и развития растений, сокращения срока вегетации сельскохозяйственных культур такими соединениями, как тиокарбамиды и ацетамиды.

В [115-119] отмечается, что коррозия чёрных металлов значительно замедляется при обработке их растворами диэтиламина, дибутиламина и уротропина.

Авторы [120, 121] изучили физико-химические процессы, протекающие среди амидами и аминами алифатического ряда и борными соединениями, и выявили возможность использования этих свойств в промышленности и сельском хозяйстве.

1.6. Заключение по литературному обзору и задачи настоящей работы

Представленный обзор литературы позволяет оценить проблемы переработки борного сырья. Как видно из обзора, в литературе подробно освещены проблемы хлорной переработки боросиликатных руд [14-26], кислотные методы переработки с участием соляной и серной кислот [51-68].

Однако переработка сырья более традиционными кислотами в литературе отсутствует. Переработка руды азотной кислотой является наиболее перспективным методом, так как в процессе разложения сырья образуются комплексные удобрения с участием бора.

В работе также использована уксусная кислота, которая действует эффективно и легко можно оперировать с CH_3COOH .

Как следует из литературного обзора, метод спекания борного сырья практически не изучен. В последние годы в периодической литературе появился ряд работ и монографий, где обобщены экспериментальные данные по переработке борного сырья хлорными и кислотными методами [6, 27, 31, 32, 34]. Возрастающий интерес к борным продуктам свидетельствует о всё расширяющемся их применении в промышленности и сельском хозяйстве [103-119]. В сельском хозяйстве борные продукты применяются в качестве специфических удобрений в жизни растений [103]. Наряду с бором, применение других микроэлементов играет особую роль в жизни растений [104]. Поэтому нами проведены опытные испытания в некоторых дехканских хозяйствах страны по использованию бора в качестве микроудобрений.

В целом, в настоящей работе решены следующие задачи:

- азотнокислотное разложение борного сырья месторождения Ак-Архар Таджикистана;
- уксуснокислотное разложение боратных руд указанного месторождения;
- переработка боратных руд щёлочью (NaOH);
- переработка боратных руд с хлорсодержащими реагентами.

В работе приведены результаты испытаний полученных азот- и борсодержащих продуктов для роста растений.

ГЛАВА 2.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД, МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА, АНАЛИЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ РУДЫ

2.1. Краткая характеристика боросиликатных руд Ак-Архарского месторождения

Месторождение Ак-Архар, открытое в 1955 году, расположено на Восточном Памире (южный склон Северо-Аличурского хребта) на высотах от 4500 до 4900 м над уровнем моря. Имеет состав: гранаты, пироксены, гранат-пироксены, пироксен-гранаты, аксиниты, датолиты, данбуриты. Месторождение состоит из четырёх рудных залежей. Месторождение является детально разведанным в годы Советского Союза, его запасы были подсчитаны, промышленный интерес представляют третья и четвёртая залежи, первая и вторая – являются пустыми и не представляют интереса.

Для исследования из Главного управления геологии Таджикистана нам была предоставлена исходная руда с содержанием B_2O_3 10,4% и концентрат с содержанием B_2O_3 17,1%.

Борную руду/концентрат измельчали до тонкости помола руды 0.1 мм. Пробу руды после измельчения смешивали с реагентами (NaOH, хлоридами натрия и кальция) в соотношении 1:2 и подвергали спеканию в муфельной печи. Далее спёк растворялся в горячей воде и фильтровался с дальнейшим определением бора и алюминия в растворе.

2.2. Методики проведения химических и физико-химических анализов

Существует множество различных методик проведения химических анализов для определения состава боросиликатного сырья.

Нами для изучения боратных руд использованы такие методы, как аргентометрия, перманганатометрия, комплексонометрия и фотометрия пламени.

Весовым методом и методом комплексонометрии в боратной руде определяли содержание основных металлов – железа, алюминия и других. Argentометрический метод (метод Фольгарда) использовали для определения содержания хлора. Метод фотометрии пламени (на установке ПФМ-2) применяли для определения щелочных металлов [122-127].

Исходные вещества

а) Уксусная кислота. Исследуемую боратную руду разлагали уксусной кислотой марки «хч». Уксусная кислота (CH_3COOH) – бесцветная жидкость, имеет характерный резкий запах и кислый вкус. CH_3COOH легко смешивается с различными минеральными кислотами и растворителями. При замерзании абсолютная уксусная кислота образует льдовидную массу и называется ледяной.

б) NaOH – был выбран марки «хч», изучено его влияние, как активного реагента, на разложение боратной руды в широком спектре параметров – t , время разложения, соотношение NaOH и руды.

в) хлорид кальция (CaCl_2) – марки «Кальцинированный» с содержанием основного вещества 96,5% использовали в процессе спекания с борной рудой. Марка «кальцинированный CaCl_2 » содержит примеси хлорида магния и натрия в незначительных количествах (0,5-1,0%), которые не влияют на процесс спекания.

г) хлорид натрия (NaCl) – марки «хч» с содержанием основного вещества более 98%, использован в процессе спекания борной руды.

д) азотная кислота (HNO_3) – марки «хч», концентрация не более 65%.

Дифференциально-термический анализ

Сущность дифференциально-термического анализа (ДТА) заключается в следующем. Исследуемые образцы руды нагревают или охлаждают, скорость строго фиксируется. Результат считается достигнутым, когда разница температур эталонного образца и исследуемого образца становится стабильной. При исследовании боратных руд данный метод использовался для регистрации перехода минералов руды в различные фазы и контроля разложения минералов из состава боратной руды.

Дифференциально-термический анализ проводили с использованием дериватографа Q-1000 системы Паулик-Эрдей. В процессе исследования скорость увеличения температуры (нагрева образцов) составляла 7°С/мин.

Рентгенофазовый анализ

С применением рентгенофазового анализа (РФА) проводили изучение исходных руд и продуктов переработки после разложения руды. РФА проводили на установке «Дрон-2,0», используя Cu_α излучение.

2.3. Геологическая характеристика и химико-минералогические составы борсодержащих руд

Месторождения бора различаются по основным промышленным типам: известково-скарновые, магнезиально-скарновые, вулканогенно-глинистые, вулканогенно-соленосные сульфатно-хлоридные, осадочные (морские) хлоридные, инфильтрационно-остаточные солевых куполов и др. (таблица 2.1). Наибольший интерес для разработки представляют скарновые месторождения.

Таблица 2.1 - Промышленные типы месторождений бора

Промышленный тип месторождений	Структурно-морфологический тип и комплекс вмещающих пород	Природный (минеральный) тип руд	Среднее содержание B_2O_3 в руде, %	Попутные компоненты	Промышленный (технологический) тип руд	Примеры месторождений
1	2	3	4	5	6	7
Скарновые						
Известково-скарновый	Линзо- и пластообразный в скарнах известково-силикатных руд	Датолитовый, Данбуритовый	8–12	Волластонит, поделочный камень	Химический борный силикатный (сортировочный, гравитационно-магнитно-флотационный)	Дальнегорское (Россия), Ак-Архар (Таджикистан)
Магнезиально-скарновый в абиссальной фации	Линзо- и пластообразный в доломитах и магнезитах	Суанит-ашарит-людвигитовый в магнетитовых рудах	3–20	Магнетит, строительный и поделочный камень	Химический борный солевой (сортировочный, магнитно-флотационно-гидрометаллургический)	Таежное (Россия)
Магнезиально-скарновый в гипабиссальной фации	Линзо-, столбо- и жилообразный гнездовый в доломитах	Котоитовый, суанитовый, курчатовит-людвигитовый, сахаитовый, ашаритовый	4–16	То же	Химический борный солевой (сортировочный, флотационно-гидрометаллургический)	Титовское, Наледное, Солонго
Вулканогенно-осадочные						
Вулканогенно-глинистый	Пласто- и линзообразный в озерных туфогенных глинах	Бура-тинкалкони-кернитовый, иноит-колеманитовый	20–50	Бентониты, цеолиты, лигниты, S, As, Sr, Ge	Химический борный солевой (магнитно-электростатический)	Крамер (США), Эмет и др.
Вулканогенно-соленосный	Пласто- и линзообразный в континентальных эвапоритах	Бура-тинкалкони-товый	10–40	Сода, тенардит, галит, S, Li, Sr, Sb, W, P	Химический борный солевой (магнитно-гравитационно-электростатический)	Серлс (США), Пуга (Индия)

Продолжение таблицы 2.1

Осадочные						
1	2	3	4	5	6	7
Осадочный морской сульфатно-хлоридный	Пластовый, гнездообразный в калийно-магниевых солях с прослоями ангидрита	Калиборитовый, преобразенскит-борацитовый, ашаритовый, гидроборацитовый	2-6	Галит, К, Mg, Br	Химический борный солевой (сортировочный, гравитационно-флотационно-гидрометаллургический)	Индер и Сатимола (Казахстан)
Осадочный морской хлоридный	Пластовый, гнездообразный в калийно-магниевых солях с ангидритом	Борацитовый, полиборатовый, джинорит-хильгардит-борацитовый	3-5	То же	То же	Индер и Сатимола (Казахстан)
Элювиальный						
Инфильтрационно-остаточный солевых куполов (континентальные)	Линзо-, пласто- и гнездообразный в карбонатах, глинах, гипсах	Гидроборацитовый, улекситовый, ашаритовый	3-30	Гипс, сера	Химический борный солевой (промывочно-гидрометаллургический)	Индер и Сатимола (Казахстан)

Борные месторождения - Ак-Архар в Таджикистане, Золотой Курган и Дальнегорское в Российской Федерации – представлены известково-скарновым типом. Они состоят из известковых скарн и скарноидов - гранатов, пироксенов, волластонитов. Борными минералами в указанных месторождениях являются боросиликаты (данбурит и датолит); кальциевые бораты встречаются в слабо скарнированных известняках. Отмечается зависимость распределения борных минералов от величины месторождения. Чем крупнее месторождение боратных руд, тем более равномерным является распределение боратных минералов по телу месторождения.

Крупные запасы боросиликатных руд, расположенные на территории Таджикистана, имеют существенное отличие от других борсодержащих руд, как ашариты, улеситы, иньбиты, датолиты, коллематиты и др. по химико-минералогическому составу, структуре и другим показателям.

В боратных рудах и их концентратах химические составы были определены объёмным и методом пламенной фотометрии (таблица 2.2).

Таблица 2.2 - Химический состав борной руды и её концентрата Ак-Архарского месторождения

Наименование	Компоненты												
	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	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	17.1	46.8	2.45	2.67	1.68	23.6	0.86	0.17	0.33	0.11	0.05	0.12	4.06

Содержание оксидов и минералов в составе боратной руды определялось химическими и минералогическими методами (таблица 2.3).

Таблица 2.3 - Содержание минералов в составе боросиликатных руд

№	Наименование минералов	Содержание минералов в составе руды (мас%)
1.	данбурит	20
2.	датолит	10
3.	гранат	29
4.	пироксены	10
5.	кварц	17
6.	кальцит	7

*Физико-химическое исследование боросиликатных руд
месторождения Ак-Архара*

Для исследования структурных качеств минералов применяют метод РФА (рентгенофазовый анализ). Данный метод нашёл широкое применение для исследования составов, свойств и структуры различных материалов, его отличает универсальность, точность, объективность полученных результатов, а также его используют в случаях, когда другие физико-химические методы не могут помочь. РФА позволяет определять качественный, количественный составы минералов, их минералогический и фазовый составы.

Боратная руда месторождения Ак-Архар исследовалась с применением метода РФА. Отмечается, что рудообразующими минералами боратной руды являются такие, как гидроборатит, кварц, данбурит, датолит, пироксены, гранат, кальцит, гидрослюда (геденбергит) и некоторые другие минералы в меньших количествах.

Минералогический состав боратной руды (исходной и предварительно обожжённой) изучался методом рентгенофазового анализа, и результаты приведены, соответственно, на рисунках 2.1 и 2.2.

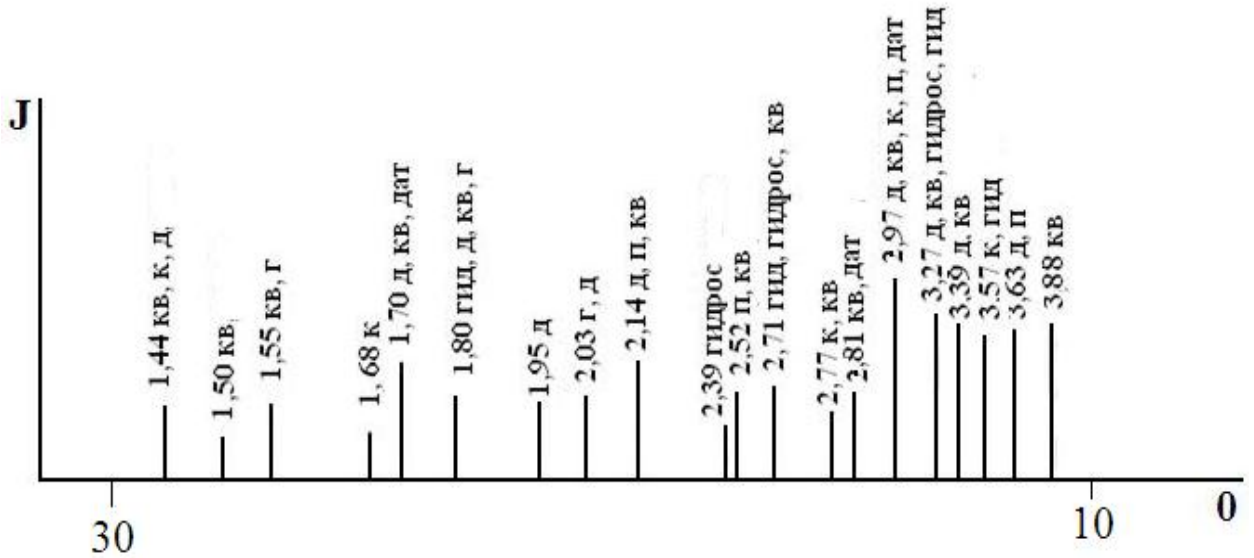


Рисунок 2.1 - Штрих-диаграмма исходной боросиликатной руды: гид – гидроборатит, дат - датолит, д – данбурит, кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, п – пироксены, г – гидрослюда.

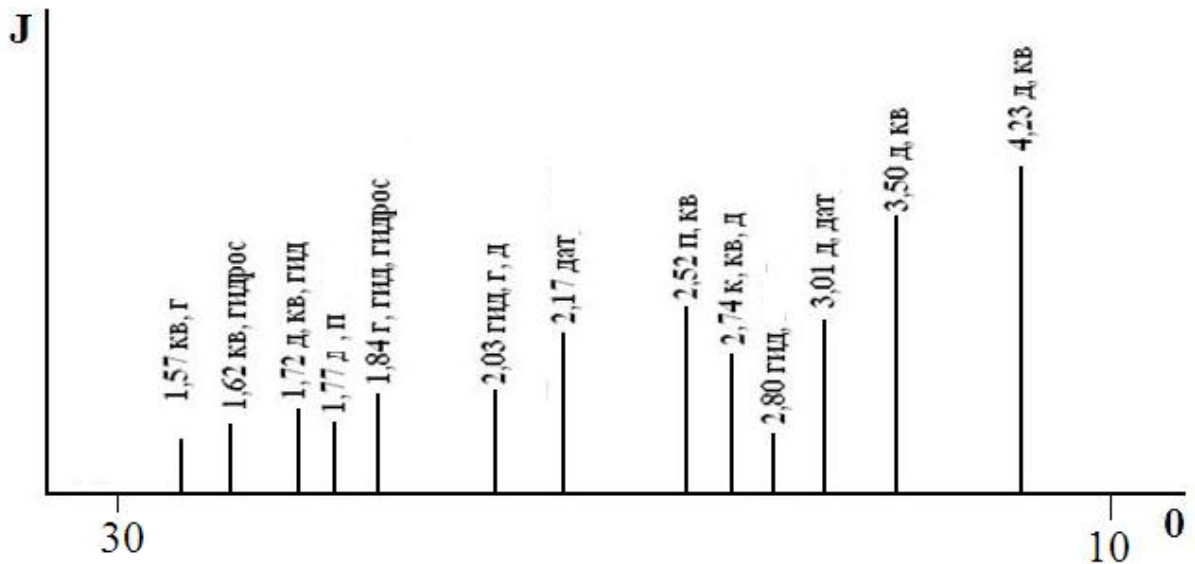


Рисунок 2.2 - Штрих-диаграмма предварительно обожжённой боросиликатной руды: гид – гидроборатит, дат - датолит, д – данбурит, кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, п – пироксены, гидрос – гидрослюда.

Также методом РФА был исследован концентрат боратной руды и предварительно прокалённый при $t=950-980^{\circ}\text{C}$ концентрат, результаты приведены, соответственно, на рисунках 2.3 и 2.4.

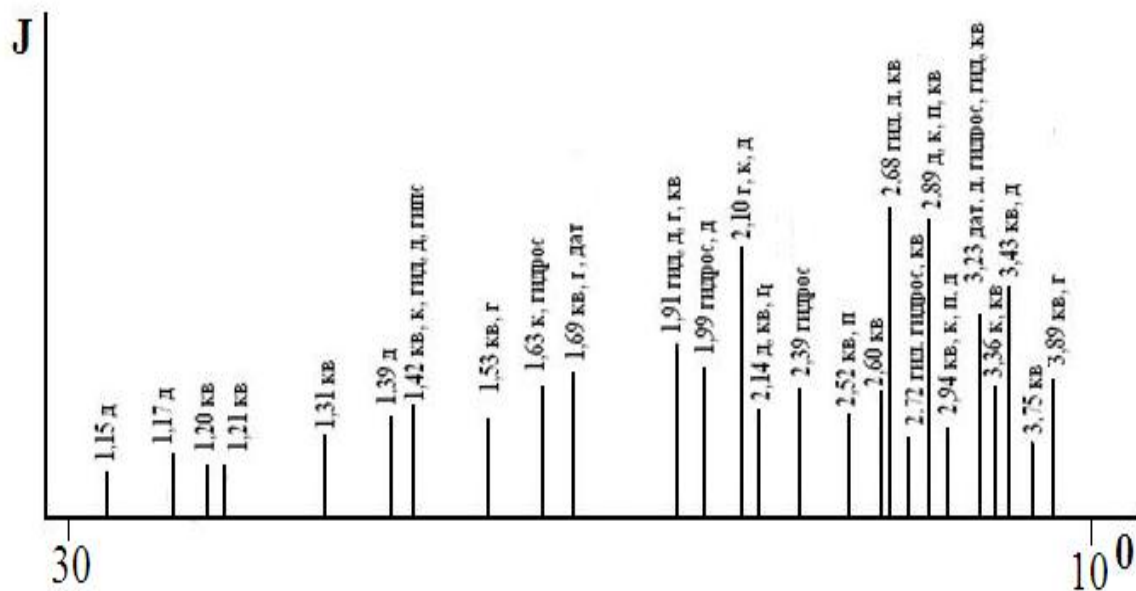


Рисунок 2.3 - Штрих-диаграмма борсодержащего концентрата: гид – гидроборатит, дат - датолит, д – данбурит, кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, п – пироксены, гидрос – гидрослюда.

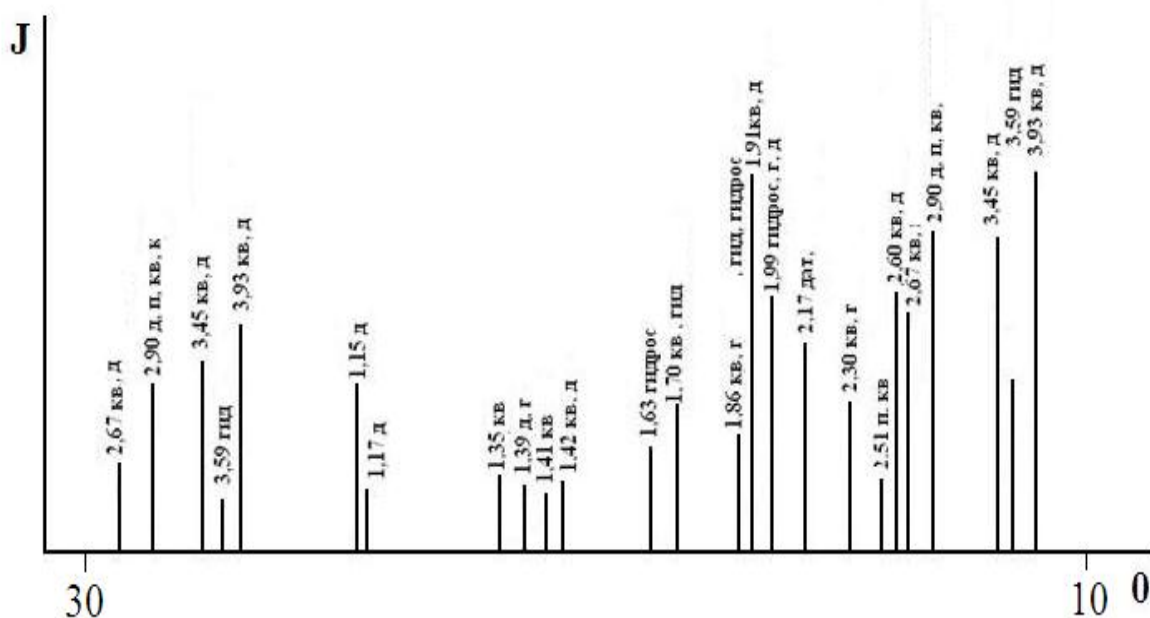


Рисунок 2.4 - Штрих-диаграмма борсодержащего концентрата после предварительного обжига: гид – гидроборатит, дат - датолит, д – данбурит, кв – кварц, г – гранат, п – пироксены, гидрос – гидрослюда.

Как видно из рисунков 2.2 и 2.4 (штрих-диаграммы исходной боратной руды и концентрата), на них имеются сходные пики, подтверждающие наличие бор-, алюминий- и железосодержащих минералов. Однако после термической обработки при высоких температурах (950-1000°С) наблюдается частичное превращение алюмосодержащих минералов из состава руды в муллит.

Отмечается, что после предварительного обжига при $t=950^{\circ}\text{C}$ состав боратной руды претерпевает значительные изменения (подтверждено проведением рентгенофазового анализа). При сравнении полученных штрих-диаграмм исходной боратной руды и после предварительного обжига можно констатировать, что при воздействии высоких температур вначале происходит удаление из руд механически и химически связанной воды. Но на данном этапе не происходит изменений в кристаллическом составе изучаемых руд. Далее после удаления воды из состава руды происходит образование более реакционноспособных соединений по сравнению с исходной рудой. Следовательно при прокаливании высокими температурами минералы руды подвергаются термодеструкции, при этом происходит превращение кристаллических структур минералов из α -модификаций в β - или γ -формы, которые имеют более выраженную растворимость.

При обжиге боратной руды термодеструкции в первую очередь подвергается минерал кварц. При воздействии на него высоких температур структура кварца из пассивной формы переходит в активную форму, и минерал легко взаимодействует с оксидами кальция.

Исходная боратная руда исследовалась методом дериватографии и на дериватограмме видно, что при $t=780^{\circ}\text{C}$ происходит удаление связанной воды (первый эндоэффект), а также заметен ещё один эндоэффект при $t=950^{\circ}\text{C}$, при котором происходит разложение минералов боратной руды (рисунок 2.5).

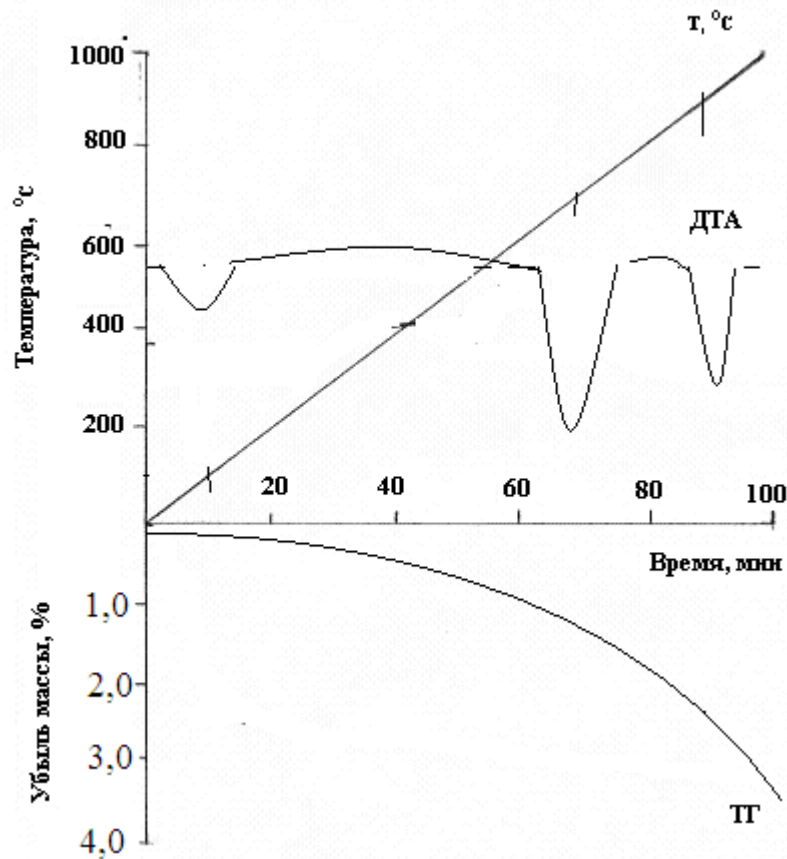


Рисунок 2.5 - Дериватограмма исходной борсодержащей руды (данбурита).

Методом дериватографии также был изучен концентрат боратной руды. При снятии дериватограммы концентрата условия были несколько изменены (скорость нагрева образца была более плавной и составляла $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) для более точного выявления эндоэффектов. Результаты исследования приведены на рисунке 2.6, где видны несколько незначительных эндоэффектов при $t=860$, 950 и 1020°C . Можно констатировать, что при $t=735^{\circ}\text{C}$ боратная руда освобождается от связанной воды, при дальнейшем повышении температуры руда расплавляется, и минералы руды претерпевают фазовые превращения.

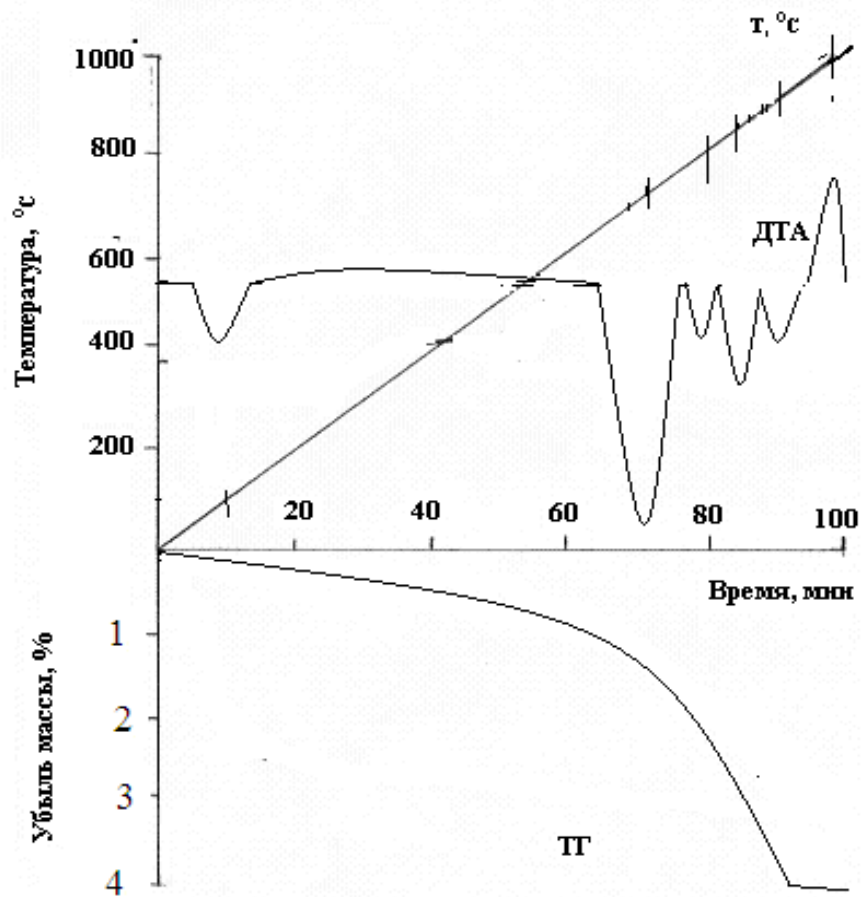


Рисунок 2.6 - Дериватограмма концентрата боратной руды.

2.4. Термодинамическая оценка разложения боросиликатных руд

2.4.1. Термодинамическая оценка разложения боросиликатных руд азотной кислотой

Новые вещества образуются в результате химических превращений, когда электронные структуры молекул, ионов и атомов претерпевают изменения, которые сопровождаются превращением химической энергии в другие виды энергии, а также образование новых веществ происходит с изменением энергетических характеристик протекающих процессов – поглощением или выделением энергии. Расчёты энергетических эффектов протекающих химических реакций позволяют рассчитать энергии межмолекулярных связей, определить реакционную способность участвующих в химической реакции веществ, а также химизмы протекающих процессов. Для выявления особенностей химических реакций, качественных

и количественных их изменений, используют такие термодинамические характеристики состояния систем, как энтропия (S – измеряется в единицах: Дж/моль·град), энтальпия (H – измеряется в единицах: кДж/моль) и энергии Гиббса (G – измеряется в единицах: кДж/моль) [1-4].

По изменению такой термодинамической функции химической реакции, как энергия Гиббса, которая является разностью термодинамических факторов – энтальпийного (ΔH) – свидетельствующего об уменьшении энтальпии в химической системе и энтропийного ($T\Delta S$), который характеризует увеличение беспорядка в химической системе в связи с повышением энтропии, по уравнению $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ можно определить - возможно ли протекание конкретного процесса или невозможно. При условии, когда $\Delta G < 0$, можно констатировать, что реакция разрешена термодинамически и химическая система стремится к равновесному состоянию, при котором процесс является обратимым, то есть $\Delta G = 0$. При достижении условия $\Delta G > 0$ процесс протекать не может.

Нами был исследован процесс разложения боратной руды азотной кислотой. По результатам изучения данного процесса найдены наиболее рациональные параметры проведения разложения: обжиг боратной руды при $t =$ от 950 до 1000°C в течение 1 часа, разложение азотной кислотой концентрацией от 15 до 20% при $t = 90^\circ\text{C}$. Также проведено изучение кинетических параметров разложения боратной руды (исходной и концентрата) азотной кислотой [69-73].

В таблице 2.4 приводятся вычисленные нами стандартные термодинамические функции, с помощью которых рассмотрена возможность протекания химических реакций между компонентами боратной руды. Как видно из таблицы 2.4, возможные реакции разложения боратной руды с азотной кислотой являются предпочтительными. В данном случае рассмотрены только оксиды веществ, которые, возможно, входят в состав борных руд.

Однако боросиликатная руда содержит различные минералы бора, а также примеси пустой породы – гранат ($3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$), геденберgit ($\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$), кальцит, волластонит, поэтому при разложении протекают

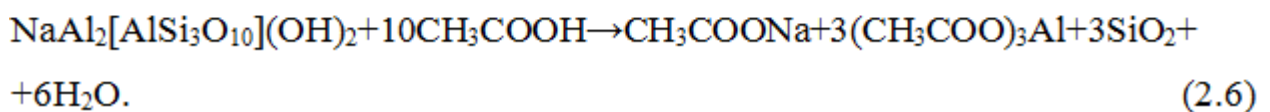
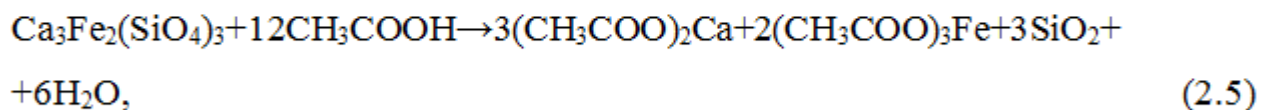
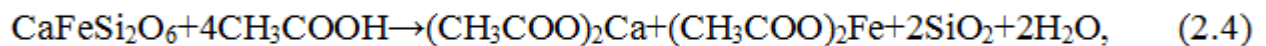
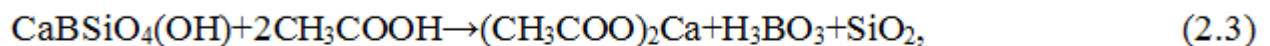
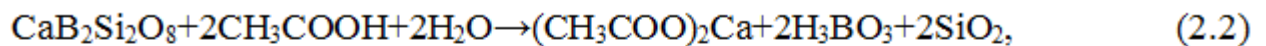
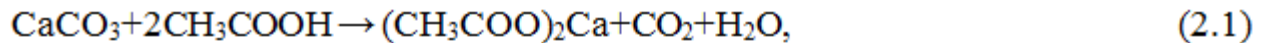
сложные гетерогенные реакции, и возможно, что для некоторых минералов ΔG будет положительно.

2.4.2. Термодинамические характеристики процесса разложения боросиликатных руд уксусной кислотой

При разложении боратной руды уксусной кислотой выявлены такие характерные особенности, как, в частности, уже в самом начале процесса разложения руда начинает вскрываться с освобождением оксидов, находящихся в составе руды. Оксид кремния, являющийся в основном ингибитором процесса разложения, выводится из схемы разложения, и в продуктивный раствор происходит извлечение таких ценных компонентов, как оксиды железа и оксиды бора.

Нами установлены оптимальные условия уксуснокислотного разложения: разложение руды CH_3COOH при $t = 90^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, концентрация CH_3COOH – от 15 до 20% (см. гл.3).

При разложении боратной руды CH_3COOH протекают реакции:



Как известно, состояние химической системы характеризуется такими термодинамическими функциями - энтальпией, энтропией и энергией Гиббса. Соответственно, вышеприведённые реакции (2.1)-(2.6) термодинамически обоснованы следующими термодинамическими уравнениями:

$$\Delta H_p = \sum \Delta H_{\text{кон}} - \sum \Delta H_{\text{нач}}, \quad (2.7)$$

$$\Delta S_p = \sum \Delta S_{\text{кон}} - \sum \Delta S_{\text{нач}}, \quad (2.8)$$

$$\Delta G_p = \Delta H_p - T\Delta S_p. \quad (2.9)$$

Для расчётов использовались справочные стандартные термодинамические характеристики, имеющиеся в литературных источниках [74]. Результаты расчётов приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Термодинамические величины веществ при разложении боратных руд уксусной кислотой [75-77]

№	Вещество	$\Delta H^0_{\text{обр}}$, кДж/моль	S^0 , Дж/моль·град
1	$\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_{8\text{кр}}$	$-3882,75 \pm 2,51$	$154,8 \pm 2,09$
2	$\text{CaBSiO}_4(\text{OH})_{\text{кр}}$	$-2465,60 \pm 1,67$	$110,0 \pm 1,25$
3	$\text{CaFeSi}_2\text{O}_{6\text{кр}}$	$-2849,30 \pm 8,37$	$166,5 \pm 8,37$
4	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_{3\text{кр}}$	$-5806,56 \pm 11,71$	$341,0 \pm 10,16$
5	$\text{NaAl}_3\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$-5932,50 \pm 6,27$	$284,5 \pm 12,52$
6	$\text{CaCO}_{3\text{кр}}$	$-1206,83 \pm 0,84$	$91,7 \pm 0,42$
7	$\text{CO}_2_{\text{газ}}$	$-393,50 \pm 0,05$	$213,6 \pm 0,04$
8	$\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$	$-285,84 \pm 0,04$	$70,0 \pm 0,21$
9	$\text{SiO}_{2\text{кр}}$	$-905,40 \pm 1,42$	$43,5 \pm 0,84$
10	$\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{р}}$	$-485,64 \pm 0,42$	$87,6 \pm 1,25$
11	$(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Fe}_{\text{р}}$	$-1503,27 \pm 1,59$	$-46,2 \pm 7,95$
12	$(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}_{\text{р}}$	$-1986,60 \pm 2,43$	$-38,5 \pm 11,29$
13	$\text{CH}_3\text{COONa}_{\text{р}}$	$-726,05 \pm 0,08$	$146,5 \pm 3,34$
14	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}_{\text{р}}$	$-1514,36 \pm 1,17$	$118,7 \pm 5,02$
15	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Fe}_{\text{р}}$	$-1058,38 \pm 1,17$	$44,3 \pm 5,44$
16	$\text{H}_3\text{BO}_3_{\text{р}}$	$-1094,00 \pm 0,84$	$88,7 \pm 0,44$

Показано, что для разложения боратной руды уксусной кислотой является температурный интервал 298-368 К, более низкие температуры замедляют скорости химических реакций, а более высокие температуры вызывают кипение раствора. В связи с тем, что реакции протекают в незначительном интервале изменения температур, обычно влияние теплоёмкости на энтальпию исследуемых соединений можно не учитывать.

Как видно из таблицы 2.4, для реакции (2.1) $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$, то есть данная реакция протекает самопроизвольно благодаря удачному сочетанию термодинамических факторов. Для остальных химических реакций доминирующим является энтропийный фактор ($\Delta S < 0$), особенно при повышении температуры процесса, исходя из формулы (2.9) вычисления энергии Гиббса.

В таблицах 2.5 и 2.6 приведены результаты расчёта изменения энергии Гиббса в температурном интервале от 298 до 368 К по формулам (2.7) и (2.8), а также построен график температурной зависимости изменения энергии Гиббса (рисунок 2.7).

Из рисунка 2.7 и таблицы 2.6 видно, что в первой реакции отрицательное значение энергии Гиббса увеличивается, за счёт повышения температуры процесса и увеличения, соответственно, значения энтальпии ($\Delta S > 0$), что положительно влияет на процесс разложения боратных руд уксусной кислотой.

Таблица 2.5 – Термодинамические характеристики рассматриваемых реакций

№ реакции	ΔH^0_{298} , кДж/моль	ΔS^0_{298} , Дж/моль·град	ΔG^0_{298} , кДж/моль
№ реакции	ΔH^0_{298} , кДж/моль	ΔS^0_{298} , Дж/моль·град	ΔG^0_{298} , кДж/моль
(2.1)	-15,59 ± 0,41	135,35 ± 2,34	-55,9243 ± 1,11
(2.2)	-87,45 ± 2,26	-86,74 ± 2,51	-61,6015 ± 1,51
(2.3)	-76,88 ± 0,91	-34,26 ± 2,51	-66,6705 ± 0,16
(2.4)	-163,36 ± 4,77	-126,96 ± 0,84	-125,526 ± 4,52
(2.5)	-346,62 ± 5,48	-578,18 ± 9,59	-174,322 ± 2,62
(2.6)	-328,19 ± 1,46	-579,11 ± 15,91	-155,615 ± 3,28

Таблица 2.6 - Изменения энергии Гиббса (ΔG^0_T , кДж/моль) при различных температурах

№ реакции	ΔG^0_{298}	ΔG^0_{308}	ΔG^0_{318}	ΔG^0_{328}	ΔG^0_{338}	ΔG^0_{348}	ΔG^0_{358}	ΔG^0_{368}
(2.1)	-55,92 ±1,11	-57,27 ±1,14	-58,63 ±1,16	-59,98 ±1,19	-61,33 ±1,21	-62,69 ±1,23	-64,04 ±1,26	-65,39 ±1,28
(2.2)	-61,60 ±1,51	-60,73 ±1,49	-59,86 ±1,47	-58,99 ±1,45	-58,13 ±1,41	-57,26 ±1,39	-56,39 ±1,37	-55,52 ±1,35
(2.3)	-66,67 ±0,16	-66,32 ±0,14	-65,98 ±0,12	-65,64 ±0,09	-65,30 ±0,06	-64,95 ±0,04	-64,61 ±0,02	-64,27 ±0,01
(2.4)	-125,52 ±4,52	-124,25 ±4,52	-122,98 ±4,51	-121,71 ±4,505	-120,44 ±4,49	-119,17 ±4,48	-117,9 ±4,48	-116,63 ±4,47
(2.5)	-174,32 ±2,62	-168,54 ±2,53	-162,75 ±2,44	-156,97 ±2,34	-151,19 ±2,24	-145,41 ±2,14	-139,63 ±2,05	-133,85 ±1,95
(2.6)	-155,61 ±3,27	-149,82 ±3,43	-144,03 ±3,59	-138,24 ±3,75	-132,45 ±3,91	-126,66 ±4,07	-120,86 ±4,22	-115,07 ±4,38

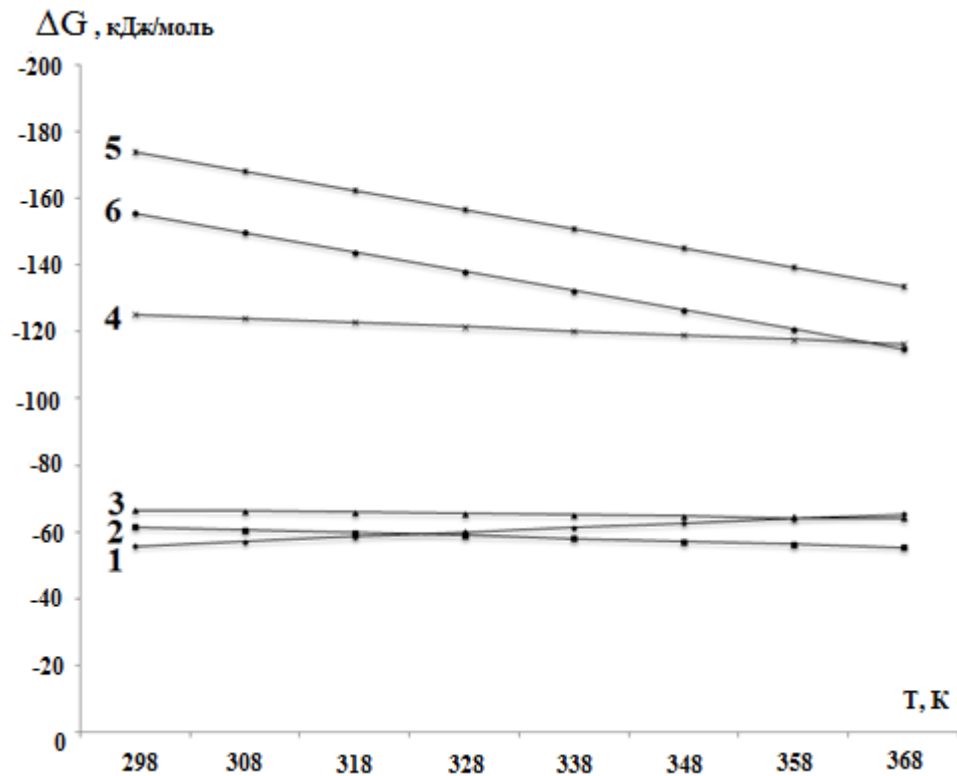


Рисунок 2.7 - Зависимости ΔG реакций от температуры (1 - кальцит, 2 - данбурит, 3 - датолит, 4 - пироксены, 5 - гранат, 6 – гидрослюда).

Остальные реакции протекают, соответственно, при более низких значениях энтропии, и происходит снижение отрицательных значений ΔG с повышением температуры. Таким образом, значительное повышение температуры процесса замедляет дальнейшее разложение руды. Более высокие температуры процесса способствуют переходу величины ΔG из отрицательных значений в положительные. Однако процессы разложения боратных руд не требуют значительно высоких температур, поэтому изменения энергии Гиббса в них являются незначительными и имеются все предпосылки к протеканию химических реакций в боратной руде с точки зрения термодинамических возможностей.

2.4.3. Термодинамическая оценка разложения борного сырья растворами NaOH

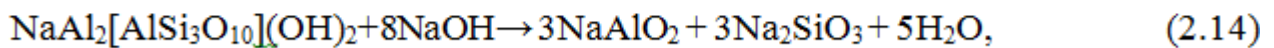
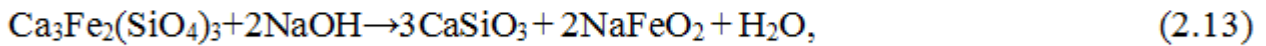
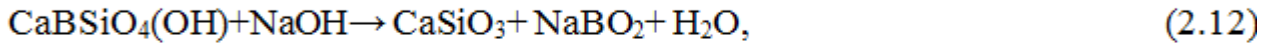
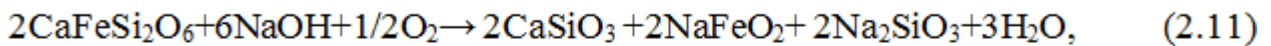
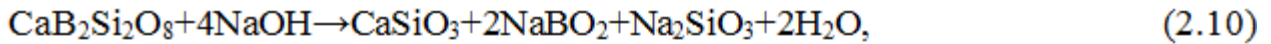
Одним из эффективных способов переработки боросиликатных руд является их разложение NaOH и содовыми растворами. В работе [83] отмечается диффузионный характер взаимодействия гидробората с содовым раствором при 90°C. Исследовано взаимодействие борных минералов – датолита, данбурита, улексита и др. с 10% растворами Na₂CO₃ при 25 и 90°C. Определено сравнительно низкое значение энергии активации разложения борных минералов содой, которое свидетельствует о диффузионном характере их разложения.

Нами в работах [78-81] рассчитаны стандартные термодинамические величины взаимодействия боратных руд со щёлочью (таблица 2.7), а также определены рациональные условия разложения борного сырья (исходного и предварительно обожжённого) щёлочью: разложение при $t=95^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, концентрация щёлочи – 20%.

2.4.4. Термодинамические характеристики процессов разложения борного сырья спеканием с NaOH

Метод спекания борного сырья с различными реагентами является перспективным методом [82-85]. Для исходного борного сырья и его концентрата определены наиболее рациональные параметры процесса разложения с использованием NaOH.

Разложение боратных руд Ак-Архарского месторождения щёлочью можно охарактеризовать протеканием следующих химических реакций между минералами руды и щёлочью:



В таблице 2.8 приводятся рассчитанные величины термодинамических функций химических реакций, протекающих при разложении боратной руды [74, 77], значения термодинамических функций рассчитаны по уравнениям:

$$\Delta H_p^0 = \sum \Delta_f H^0_{\text{кон.продукт}} - \sum \Delta_f H^0_{\text{исх.вещ-во}},$$

$$\Delta S_p^0 = \sum \Delta S^0_{\text{кон.продукт}} - \sum \Delta S^0_{\text{исх.вещ-во}},$$

$$\Delta G_p^0 = \Delta H_p^0 - T\Delta S_p^0.$$

В таблице 2.9 приводятся результаты вычисления термодинамических функций протекающих реакций (2.10)-(2.15) при разложении боратной руды щёлочью.

Таблица 2.7 - Термодинамический анализ возможности протекания химических реакций щелочного ($NaOH$) разложения оксидов, входящих в состав борсодержащих руд и их концентратов

Протекание реакций	ΔH_{298}^0		ΔS_{298}^0		ΔG_{298}^0	
	ккал/моль·К	кДж/моль·К	кал/моль·К	Дж/моль·К	ккал/моль·К	кДж/моль·К
$Fe_2O_3 + 2NaOH = 2NaFeO_2 + H_2O$	-7,1±0,51	-29,7±2,1	7,2±0,33	29,9±1,3	-9,24±0,61	-38,61±2,5
$Al_2O_3 + 2NaOH = 2NaAlO_2 + H_2O$	-3,1±0,38	-13,1±1,59	5,3±3,15	22,0±13,17	-4,68±1,32	-19,6±5,5
$B_2O_3 + 2NaOH = 2NaBO_2 + H_2O$	-291,1±1,2	-1216,9±5,2	16,6±0,04	69,3±0,18	-296,0±1,21	-1237,3±5,0
$P_2O_5 + 6NaOH = 2Na_3PO_4 + 3H_2O$	-126,4±0,3	-528,3±1,33	-74,6±3,6	-312,3±15,1	-104,17±0,79	-435,4±3,3
$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$	0,74±0,04	-3,1±0,18	10,4±0,47	43,3±1,95	-3,82±0,18	-16±0,76

Таблица 2.8 - Термодинамические характеристики веществ при разложении боратных руд щёлочью

№	Вещество	$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	S^0 , Дж/моль·град
1	$CaB_2Si_2O_{8кр}$	$-3882,75 \pm 2,51$	$154,8 \pm 2,09$
2	$CaBSiO_4(OH)_{кр}$	$-2465,60 \pm 1,67$	$110,0 \pm 1,25$
3	$CaFeSi_2O_{6кр}$	$-2849,30 \pm 8,37$	$166,5 \pm 8,37$
4	$Ca_3Fe_2(SiO_4)_{3кр}$	$-5806,56 \pm 11,71$	$341,0 \pm 10,16$
5	$NaAl_3H_2Si_3O_{12}$	$-5932,50 \pm 6,27$	$284,5 \pm 12,52$
6	$CaCO_{3кр}$	$-1206,83 \pm 0,84$	$91,7 \pm 0,42$
7	$CO_{2газ}$	$-393,50 \pm 0,05$	$213,6 \pm 0,04$
8	$H_{2Oгаз}$	$-241,80 \pm 0,04$	$188,70 \pm 0,05$
9	$SiO_{2кр}$	$-905,40 \pm 1,42$	$43,5 \pm 0,84$
10	$NaOH_{кр.}$	$-425,93 \pm 0,25$	$64,43 \pm 0,21$
11	$CaSiO_{3кр.}$	$-1635,23 \pm 1,67$	$80,75 \pm 1,46$
12	$NaBO_{2кр.}$	$-976,13 \pm 3,35$	$73,51 \pm 0,21$
13	$Na_2SiO_{3кр.}$	$-1563,56 \pm 5,02$	$113,8 \pm 0,42$
14	$NaFeO_{2кр.}$	$-698,48 \pm 1,17$	$88,28 \pm 0,84$
15	$NaAlO_{2кр.}$	$-1134 \pm 0,63$	$70,71 \pm 0,84$
16	$O_{2г}$	0	$205 \pm 0,03$

Таблица 2.9 - Термодинамические характеристики рассматриваемых реакций

№ реакции	ΔH^0_{298} , кДж/моль	ΔS^0_{298} , Дж/моль·град	ΔG^0_{298} , кДж/моль
2.10	$-136,26 \pm 9,96$	$69,05 \pm 0,22$	$-156,84 \pm 10,02$
2.11	$-397,88 \pm 2,4$	$-46,42 \pm 11,94$	$-384,04 \pm 1,15$
2.12	$-5,67 \pm 3,14$	$49,93 \pm 0,42$	$-20,52 \pm 3,29$
2.13	$69,93 \pm 4,82$	$19,81 \pm 4,31$	$64,03 \pm 3,53$
2.14	$-181,94 \pm 8,87$	$103,59 \pm 9,37$	$-212,81 \pm 11,61$
2.15	$83,17 \pm 0,53$	$159,85 \pm 0,24$	$35,53 \pm 0,46$

Как видно из данных таблицы 2.9 и величинам энергии Гиббса указанных реакций, самопроизвольно могут протекать реакции (2.10), (2.11), (2.12) и (2.14) в случае стандартных условий протекания реакций. Энтروпийный и энтальпийный факторы влияют на прохождение химических процессов (2.10) и (2.14). А в реакции (2.11) энтальпийный фактор является доминантным, энтропийный фактор тормозит прохождение реакции. На протекание реакции (2.12) оказывает влияние энтропийный фактор. То есть вероятность протекания реакции возрастает при более высоких температурах.

Вычисленные для реакций (2.13) и (2.15) величины энергии Гиббса свидетельствуют, что данные процессы при стандартных условиях не могут проходить. Для протекания этих реакций требуются высокие температуры, однако для реакции (2.15) необходима более высокая температура, потому что значения энтропии для этой реакции являются более высокими.

Для рассматриваемых процессов изучено влияние температуры на величины энергии Гиббса, результаты приведены в таблице 2.10. Также исследовано влияние температур на значения ΔG при спекательной переработке боросиликатных руд Ак-Архарского месторождения Ак-Архар с хлоридом кальция и NaOH, результаты графически представлены на рисунке 2.8.

Таблица 2.10 - Значения энергии Гиббса (ΔG^0 , кДж/моль) при различных температурах

№ реакции	ΔG^0_{473}	ΔG^0_{573}	ΔG^0_{673}	ΔG^0_{773}	ΔG^0_{873}	ΔG^0_{973}	ΔG^0_{1073}	ΔG^0_{1173}	ΔG^0_{1223}
2.10	-168,92 ±10,06	-175,82 ±10,1	-182,73 ±10,1	-189,63 ±10,13	-196,54 ±10,15	-203,44 ±10,18	-210,35 ±10,19	-217,25 ±10,22	-220,71 ±10,23
2.11	-375,92 ±3,24	-371,28 ±4,44	-366,64 ±5,64	-362 ±6,83	-357,35 ±8,02	-352,71 ±9,21	-348,07 ±10,41	-343,43 ±11,61	-341,11 ±12,2
2.12	-29,29 ±3,33	-34,28 ±3,38	-39,27 ±3,42	-44,26 ±3,47	-49,26 ±3,5	-54,25 ±3,55	-59,24 ±3,59	-64,24 ±3,63	-66,73 ±3,66
2.13	60,56 ±2,78	58,60 ±2,33	56,59 ±1,92	54,62 ±1,48	52,63 ±1,06	50,65 ±0,63	48,67 ±0,21	46,69 ±0,23	45,70 ±0,45
2.14	-230,94 ±13,3	-241,3 ±14,23	-251,66 ±15,17	-262,01 ±16,12	-272,37 ±17,05	-282,73 ±18	-293,1 ±18,91	-303,45 ±19,86	-308,63 ±20,33
2.15	7,56 ±0,42	-8,42 ±0,39	-24,41 ±0,37	-40,39 ±0,34	-56,38 ±0,32	-72,36 ±0,29	-88,35 ±0,27	-104,33 ±0,24	-112,33 ±0,23

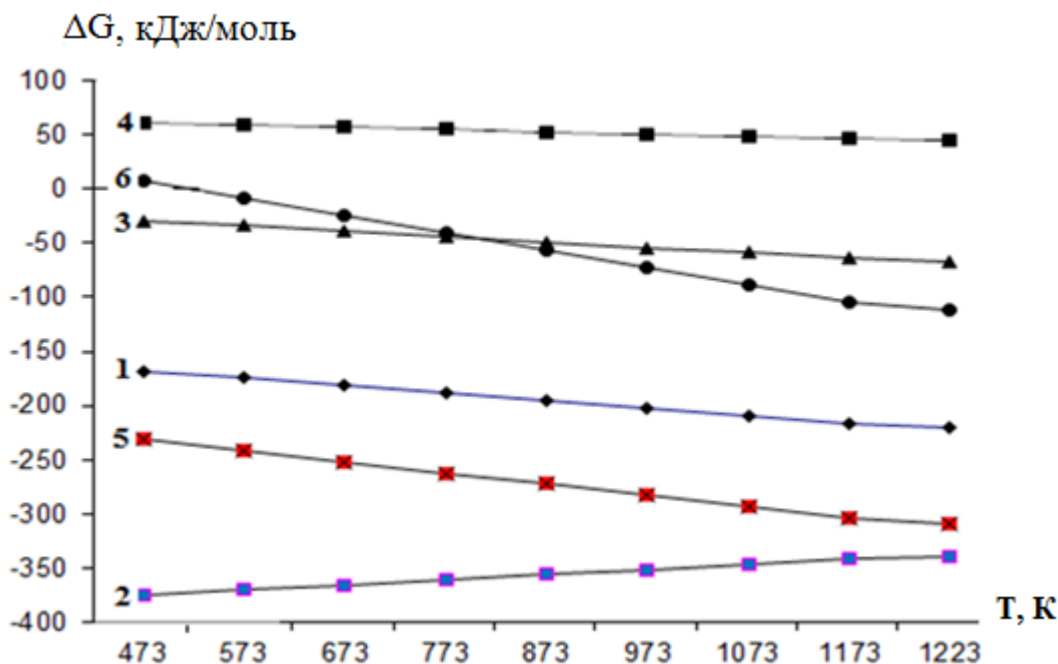


Рисунок 2.8 - Зависимости ΔG от температуры: 1 - данбурит, 2 - пироксены, 3 - датолит, 4 - гранат, 5 - гидрослюда, 6 – кальцит.

По результатам рисунка 2.8 и таблицы 2.10 можно констатировать, что увеличение температуры при разложении руды способствует протеканию процессов (2.10)-(2.15), кроме реакции (2.11), для которой повышение температуры не оказывает существенного влияния. Реакция (2.15) начинается самопроизвольно при повышении t более 573 К, величина которой рассчитана по уравнению:

$$\Delta G_p^0 = \Delta H_p^0 - T\Delta S_p^0 = 0.$$

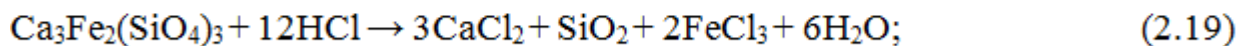
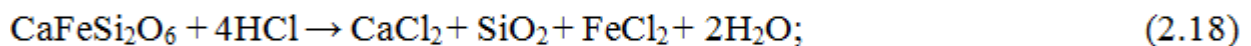
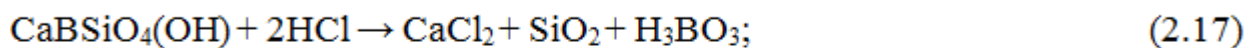
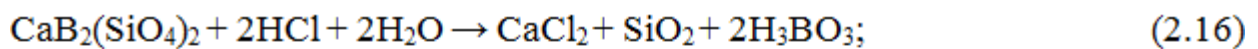
2.4.5. Термодинамический анализ вероятных протекающих процессов при спекании боросиликатных руд с хлоридом кальция

Нами при изучении спекания боратных руд Ак-Архарского месторождения с использованием в качестве активатора хлорида кальция также был проведён термодинамический анализ данного процесса.

Отмечено, что минералы, входящие в состав боратной руды, не вступают непосредственно в химические реакции с соляной кислотой, так как значения энергии Гиббса, рассчитанные для каждой реакции разложения минералов боратной руды с HCl , оказались положительными. Минералы боратной руды в соляной кислоте растворяются незначительно, поэтому рекомендуется перед кис-

лотной обработкой руды проводить её активацию для ускорения процесса разложения руды.

Нами в качестве активатора предлагается использовать активированный уголь и хлорид кальция. При разложении боратной руды с участием активаторов активированной угля и хлорида кальция кристаллические структуры минералов из состава руды разрушаются с образованием силикатов и боратов кальция, легко растворимых далее в минеральных кислотах. При разложении смеси боратной руды с активированным углём и хлоридом кальция температура обработки составляла от 800 до 850°C с протеканием следующих реакций:



В таблицах 2.11 и 2.12 приводятся термодинамические характеристики, которые были рассчитаны нами для каждой из реакций (2.16)-(2.20).

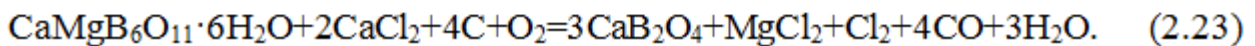
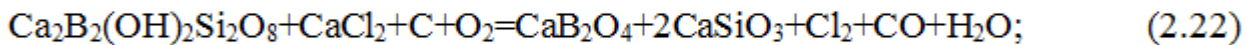
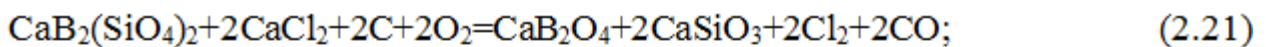
Таблица 2.11 – Расчёт термодинамических характеристик реакций, протекающих при взаимодействии минералов боратной руды с CaCl_2

№ реакции	ΔH^0_{298} , кДж/моль	ΔS^0_{298} , Дж/моль·град	ΔG^0_{298} , кДж/моль
(2.16)	1244,67±1,05	-32,36±1,64	1254,16±1,69
(2.17)	349,84±1,13	63,62±2,46	331,19±0,09
(2.18)	1236,92±5,83	59,48±2,25	1219,48±4,87
(2.19)	2763,46±7,35	98,72±4,59	2734,52±5,50
(2.20)	-43,39±0,21	135,93±2,24	-83,89±0,88

Таблица 2.12 - Значения энергии Гиббса (ΔG^0 , кДж/моль) рассматриваемых реакций при различных температурах

№ реакции	ΔG^0_{298}	ΔG^0_{308}	ΔG^0_{318}	ΔG^0_{328}	ΔG^0_{338}	ΔG^0_{348}	ΔG^0_{358}	ΔG^0_{368}
(2.16)	1254,16 ±1,69	1254,48 ±1,71	1254,80 ±1,73	1255,13 ±1,74	1255,45 ±1,76	1255,77 ±1,78	1256,09 ±1,80	1256,42 ±1,81
(2.17)	331,19 ±0,09	330,55 ±0,07	329,92 ±0,04	329,28 ±0,02	328,64 ±0,01	328,0 ±0,01	327,37 ±0,01	326,73 ±0,01
(2.18)	1219,48 ±4,87	1218,89 ±4,85	1218,29 ±4,83	1217,7 ±4,80	1217,10 ±4,78	1216,51 ±4,77	1215,9 ±4,75	1215,32 ±4,71
(2.19)	2734,52 ±5,50	2733,53 ±5,46	2732,55 ±5,40	2731,56 ±5,36	2730,57 ±5,32	2729,58 ±5,28	2728,60 ±5,22	2727,61 ±5,18
(2.20)	-83,90 ±0,88	-85,26 ±0,89	-86,61 ±0,93	-87,97 ±0,95	-89,33 ±0,97	-90,69 ±0,99	-92,05 ±1,01	-93,41 ±1,03

Спекание боратных руд с активатором - хлоридом кальция происходит с протеканием следующих химических процессов:



Для рассматриваемого процесса разложения вычислены величины термодинамических функций, которые представлены в таблице 2.13. Расчёт термодинамических функций для реакций проводился с использованием следующих уравнений:

$$\Delta H^0_p = \sum \Delta_f H^0_{\text{кон.продукт}} - \sum \Delta_f H^0_{\text{исх.вещ-во}},$$

$$\Delta S^0_p = \sum \Delta S^0_{\text{кон.продукт}} - \sum \Delta S^0_{\text{исх.вещ-во}},$$

$$\Delta G^0_p = \Delta H^0_p - T\Delta S^0_p.$$

Для реакций (2.21)-(2.23) рассчитаны величины термодинамических функций (таблица 2.14) и можно констатировать, что все реакции могут протекать самопроизвольно, судя по значениям энтальпии, энтропии и энергии Гиббса.

Следовательно, можно сделать вывод, что для протекания рассматриваемых процессов необходимо повышение температуры. Значения температур данных процессов определены по формуле: $\Delta G_p^0 = \Delta H_p^0 - T\Delta S_p^0$.

Таблица 2.13 - Термодинамические характеристики веществ при разложении боратных руд хлоридом кальция

№	Вещество	$\Delta H_{обр}^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/моль·град
1	$CaB_2Si_2O_{8кр}$	$-3882,75 \pm 2,51$	$154,8 \pm 2,1$
2	$CaBSiO_4(OH)_{кр}$	$-2465,60 \pm 1,67$	$110,0 \pm 1,25$
3	$CaMgB_6O_{11} \cdot 6H_2O_{кр}$	$-6479,73 \pm 6,36$	$366,5 \pm 3,68$
4	$C_{кр}$	0	$5,74 \pm 0,12$
5	$O_{2газ}$	0	$205,04 \pm 0,03$
6	$CO_{газ}$	$-393,50 \pm 0,54$	$91,7 \pm 0,03$
7	$H_2O_{газ}$	$-241,80 \pm 0,04$	$188,70 \pm 0,05$
8	$SiO_{2кр}$	$-905,40 \pm 1,42$	$43,5 \pm 0,84$
9	$CaCl_2_{кр}$	$-796,30 \pm 0,96$	$108,37 \pm 2,93$
10	$CaB_2O_4_{кр}$	$-2031,08 \pm 1,46$	$105,02 \pm 0,84$
11	$CaSiO_3_{кр}$	$-1635,23 \pm 1,67$	$80,75 \pm 1,46$
12	$Cl_2_{газ}$	0	$222,98 \pm 0,03$
13	$MgCl_2_{кр}$	$-644,80 \pm 0,84$	$89,54 \pm 0,84$

Таблица 2.14 - Термодинамические характеристики рассматриваемых реакций

№ реакции	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/моль·град	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
(2.21)	$-47,23 \pm 1,42$	$314,50 \pm 4,38$	$-140,95 \pm 2,72$
(2.22)	$-209,38 \pm 1,08$	$352,66 \pm 1,71$	$-314,47 \pm 1,59$
(2.23)	$-965,11 \pm 0,78$	$1172,5 \pm 6,39$	$-1314,52 \pm 6,32$

2.5. Стехиометрический расчёт используемых реагентов

при разложении боросиликатных руд

2.5.1. Стехиометрический расчёт азотной кислоты при разложении исходной боросиликатной руды

При изучении разложения боратной руды и её концентрата необходим стехиометрический расчёт азотной кислоты для определения рационального соотношения азотная кислота : борное сырьё. Стехиометрический расчёт проводился после определения химико-минералогического состава исходной боратной руды и её концентрата (см. таблицу 2.2).

Расчёты были проведены для навески боратной руды (10 г). В навеске по отдельности было определено содержание всех оксидов, входящих в состав руды:

$$\text{оксид алюминия (III) - } m(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{10 \cdot 1,27}{100} = 0,127 \text{ г;}$$

$$\text{оксид железа (III) - } m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{10 \cdot 2,2}{100} = 0,22 \text{ г;}$$

$$\text{оксид железа (II) - } m(\text{FeO}) = \frac{10 \cdot 1,39}{100} = 0,139 \text{ г;}$$

$$\text{оксид натрия - } m(\text{Na}_2\text{O}) = \frac{10 \cdot 0,03}{100} = 0,003 \text{ г;}$$

$$\text{оксид калия - } m(\text{K}_2\text{O}) = \frac{10 \cdot 0,10}{100} = 0,010 \text{ г;}$$

$$\text{оксид кальция - } m(\text{CaO}) = \frac{10 \cdot 19,6}{100} = 1,96 \text{ г;}$$

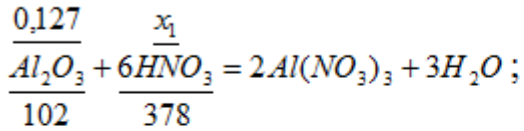
$$\text{оксид магния - } m(\text{MgO}) = \frac{10 \cdot 0,75}{100} = 0,075 \text{ г;}$$

$$\text{оксид титана (IV) - } m(\text{TiO}_2) = \frac{10 \cdot 0,15}{100} = 0,015 \text{ г;}$$

$$\text{оксид марганца (II) - } m(\text{MnO}) = \frac{10 \cdot 0,29}{100} = 0,029 \text{ г.}$$

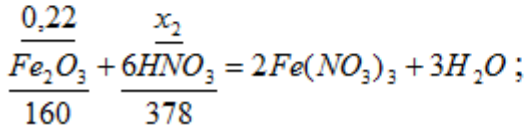
Далее по химическим реакциям каждого отдельного оксида с азотной кислотой определялось необходимое количество азотной кислоты для оксидов:

для оксида алюминия:



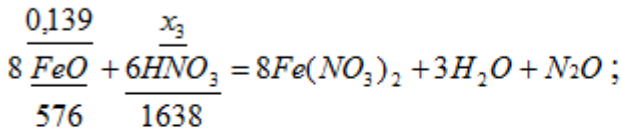
$$x_1 = \frac{0,127 \cdot 378}{102} = 0,47 \text{ г};$$

для оксида железа (III):



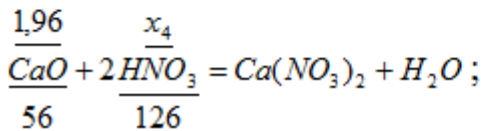
$$x_2 = \frac{0,22 \cdot 378}{160} = 0,52 \text{ г};$$

для оксида железа (II):



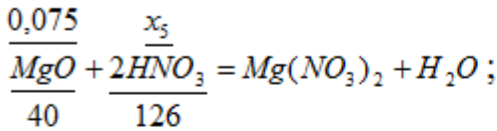
$$x_3 = \frac{0,139 \cdot 1638}{576} = 0,39 \text{ г};$$

для оксида кальция:



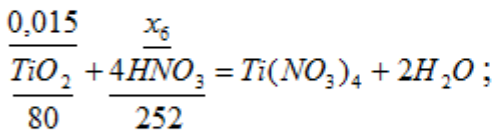
$$x_4 = \frac{1,96 \cdot 126}{56} = 4,41 \text{ г};$$

для оксида магния:



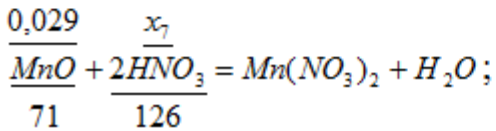
$$x_5 = \frac{0,075 \cdot 126}{40} = 0,24 \text{ г};$$

для оксида титана (IV):



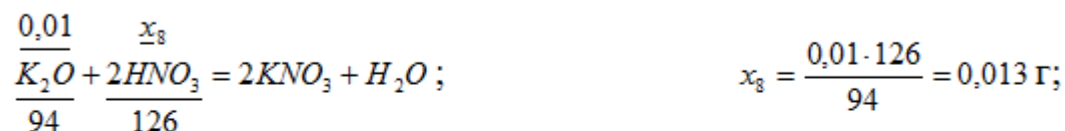
$$x_6 = \frac{0,015 \cdot 252}{80} = 0,047 \text{ г};$$

для оксида марганца (II):



$$x_7 = \frac{0,029 \cdot 126}{71} = 0,05 \text{ г};$$

для оксида калия:



и для оксида натрия:



Далее полученные значения для каждой реакции количества азотной кислоты суммируем и получаем общее количество азотной кислоты, необходимой для разложения 10 г боратной руды:

$$m(HNO_3) = 0,47 + 0,52 + 0,39 + 4,41 + 0,39 + 0,047 + 0,05 + 0,013 + 0,006 = 6,14.$$

Следовательно, для разложения 10 г боратной руды необходимо 6,14 г азотной кислоты.

Далее для изучения разложения боратной руды в зависимости от концентрации азотной кислоты проводим расчёт необходимых количеств азотной кислоты при различных концентрациях по отдельности. Интервал концентраций азотной кислоты выбран в пределах 5-60%.

$$\begin{array}{l} 100 \text{ г} - 5 \text{ г} \\ x - 6,14 \text{ г} \end{array} \quad \begin{array}{l} 5\% \text{ HNO}_3 \\ x = \frac{100 \cdot 6,14}{5} = 122,8\text{г} \end{array} \quad V = \frac{m}{\rho} = \frac{122,8}{1,026} = 119,7 \text{ мл}$$

$$\begin{array}{l} 100 \text{ г} - 10 \text{ г} \\ x - 6,14 \text{ г} \end{array} \quad \begin{array}{l} 10\% \text{ HNO}_3 \\ x = \frac{100 \cdot 6,14}{10} = 61,4\text{г} \end{array} \quad V = \frac{m}{\rho} = \frac{61,4}{1,055} = 58,2 \text{ мл}$$

$$\begin{array}{l} 100 \text{ г} - 15 \text{ г} \\ x - 6,14 \text{ г} \end{array} \quad \begin{array}{l} 15\% \text{ HNO}_3 \\ x = \frac{100 \cdot 6,14}{15} = 40,9\text{г} \end{array} \quad V = \frac{m}{\rho} = \frac{40,9}{1,084} = 37,7 \text{ мл}$$

20% HNO_3

$$100 \text{ г} - 20 \text{ г}$$

$$x - 6,14 \text{ г}$$

$$x = \frac{100 \cdot 6,14}{20} = 30,7 \text{ г}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{30,7}{1,115} = 27,5 \text{ мл}$$

25% HNO_3

$$100 \text{ г} - 25 \text{ г}$$

$$x - 6,14 \text{ г}$$

$$x = \frac{100 \cdot 6,14}{25} = 24,56 \text{ г}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{24,56}{1,148} = 21,4 \text{ мл}$$

30% HNO_3

$$100 \text{ г} - 30 \text{ г}$$

$$x - 6,14 \text{ г}$$

$$x = \frac{100 \cdot 6,14}{30} = 20,47 \text{ г}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{20,47}{1,180} = 17,3 \text{ мл}$$

40% HNO_3

$$100 \text{ г} - 40 \text{ г}$$

$$x - 6,14 \text{ г}$$

$$x = \frac{100 \cdot 6,14}{40} = 15,45 \text{ г}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{15,45}{1,246} = 12,3 \text{ мл}$$

45% HNO_3

$$100 \text{ г} - 45 \text{ г}$$

$$x - 6,14 \text{ г}$$

$$x = \frac{100 \cdot 6,14}{45} = 13,6 \text{ г}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{13,6}{1,278} = 10,7 \text{ мл}$$

50% HNO_3

$$100 \text{ г} - 50 \text{ г}$$

$$x - 6,14 \text{ г}$$

$$x = \frac{100 \cdot 6,14}{50} = 12,28 \text{ г}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{12,28}{1,310} = 9,4 \text{ мл}$$

60% HNO_3

$$100 \text{ г} - 60 \text{ г}$$

$$x - 6,14 \text{ г}$$

$$x = \frac{100 \cdot 6,14}{60} = 10,2 \text{ г}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{10,2}{1,366} = 7,5 \text{ мл}$$

Полученные результаты стехиометрических расчётов в дальнейшем использовались при проведении исследований азотнокислотного разложения боратной руды.

2.5.2. Стехиометрический расчёт азотной кислоты при разложении концентрата боросиликатной руды

Химический состав концентрата боратной (данбуритовой) руды приведён в таблице 2.2.

Расчёты были проведены для навески концентрата боратной руды (10 г). В навеске по отдельности было определено содержание всех оксидов, входящих в состав концентрата руды:

$$\text{оксид алюминия (III)} - m(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{10 \cdot 2,45}{100} = 0,245 \text{ г};$$

$$\text{оксид железа (III)} - m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{10 \cdot 2,67}{100} = 0,267 \text{ г};$$

$$\text{оксид натрия} - m(\text{Na}_2\text{O}) = \frac{10 \cdot 0,03}{100} = 0,003 \text{ г};$$

$$\text{оксид калия} - m(\text{K}_2\text{O}) = \frac{10 \cdot 0,10}{100} = 0,010 \text{ г};$$

$$\text{оксид железа (II)} - m(\text{FeO}) = \frac{10 \cdot 1,68}{100} = 0,168 \text{ г};$$

$$\text{оксид кальция} - m(\text{CaO}) = \frac{10 \cdot 23,6}{100} = 2,36 \text{ г};$$

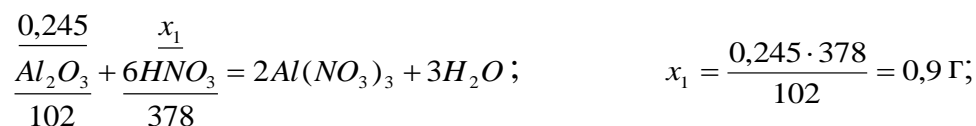
$$\text{оксид магния} - m(\text{MgO}) = \frac{10 \cdot 0,75}{100} = 0,075 \text{ г};$$

$$\text{оксид марганца (II)} - m(\text{MnO}) = \frac{10 \cdot 0,29}{100} = 0,029 \text{ г};$$

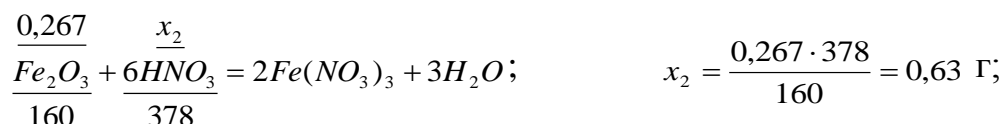
$$\text{оксид титана (IV)} - m(\text{TiO}_2) = \frac{10 \cdot 0,15}{100} = 0,015 \text{ г}.$$

Далее по химическим реакциям каждого отдельного оксида с азотной кислотой определялось необходимое количество азотной кислоты для оксидов:

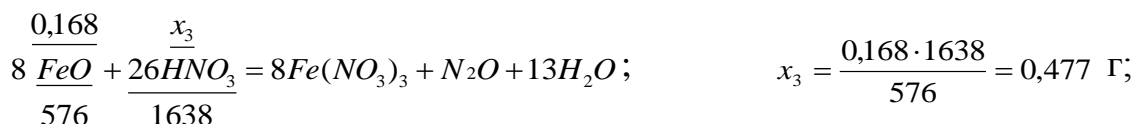
оксида алюминия:



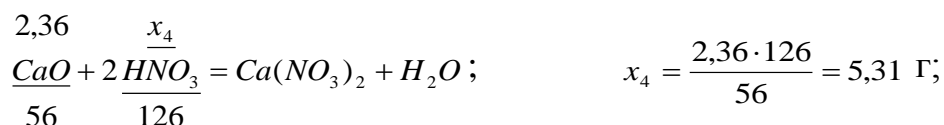
оксида железа (III):



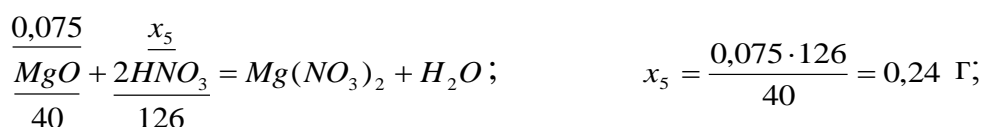
оксида железа (II):



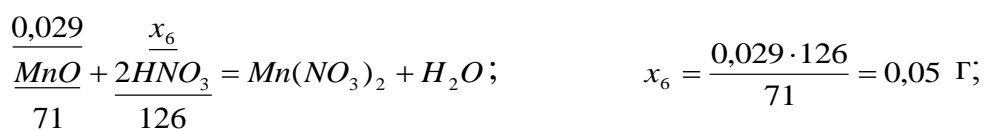
оксида кальция:



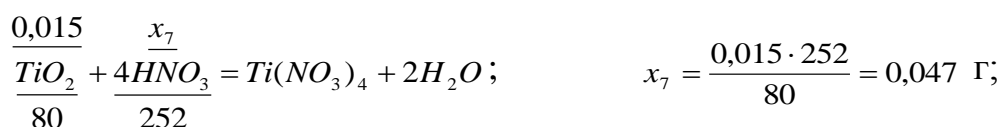
оксида магния:



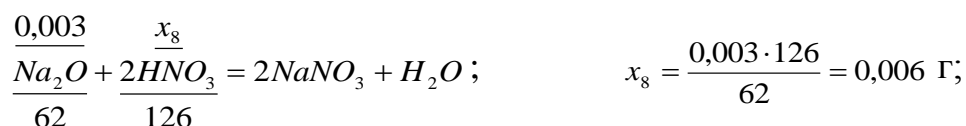
оксида марганца (II):



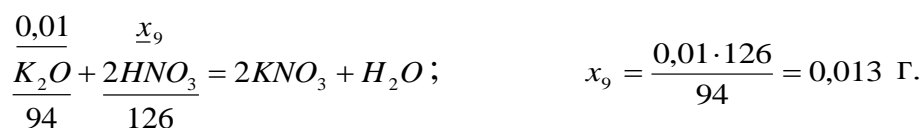
оксида титана (IV):



оксида натрия:



и оксида калия:



Далее полученные значения для каждой реакции количества азотной кислоты суммируем и получаем общее количество азотной кислоты, необходимой для разложения 10 г концентрата боратной руды:

$$m(\text{HNO}_3) = x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 + x_7 + x_8 + x_9 = \\ = 0,9 + 0,63 + 0,477 + 5,31 + 0,24 + 0,05 + 0,047 + 0,006 + 0,013 = 7,67 \text{ г.}$$

Следовательно, для разложения 10 г концентрата боратной руды необходимо 7,67 г азотной кислоты.

Далее для изучения разложения концентрата боратной руды в зависимости от концентрации азотной кислоты проводим расчёт необходимых количеств азотной кислоты при различных концентрациях по отдельности. Интервал концентраций азотной кислоты выбран в пределах 5-60%.

	HNO_3 - 5%	
100 г – 5 г x – 7,67 г	$x = \frac{100 \cdot 7,67}{5} = 153,4 \text{ г}$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{153,4}{1,026} = 149,5 \text{ мл}$
	HNO_3 - 10%	
100 г – 10 г x – 7,67 г	$x = \frac{100 \cdot 7,67}{10} = 76,7 \text{ г}$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{76,7}{1,055} = 72,2 \text{ мл}$
	HNO_3 - 15%	
100 г – 15 г x – 7,67 г	$x = \frac{100 \cdot 7,67}{15} = 51,13 \text{ г}$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{51,13}{1,084} = 47,2 \text{ мл}$
	HNO_3 - 20%	
100 г – 20 г x – 7,67 г	$x = \frac{100 \cdot 7,67}{20} = 38,35 \text{ г}$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{38,35}{1,115} = 34,4 \text{ мл}$
	HNO_3 - 25%	
100 г – 25 г x – 7,67 г	$x = \frac{100 \cdot 7,67}{25} = 30,68 \text{ г}$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{30,68}{1,148} = 26,7 \text{ мл}$

HNO_3 - 30%

$$\begin{array}{l} 100 \text{ г} - 30 \text{ г} \\ x - 7,67 \text{ г} \end{array}$$

$$x = \frac{100 \cdot 7,67}{30} = 26,72$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{26,7}{1,180} = 22,6 \text{ мл}$$

 HNO_3 - 40%

$$\begin{array}{l} 100 \text{ г} - 40 \text{ г} \\ x - 7,67 \text{ г} \end{array}$$

$$x = \frac{100 \cdot 7,67}{40} = 19,12$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{19,1}{1,246} = 15,4 \text{ мл}$$

 HNO_3 - 45%

$$\begin{array}{l} 100 \text{ г} - 45 \text{ г} \\ x - 7,67 \text{ г} \end{array}$$

$$x = \frac{100 \cdot 7,67}{45} = 17,22$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{17}{1,278} = 13,3 \text{ мл}$$

 HNO_3 - 50%

$$\begin{array}{l} 100 \text{ г} - 50 \text{ г} \\ x - 7,67 \text{ г} \end{array}$$

$$x = \frac{100 \cdot 7,67}{50} = 15,32$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{15,3}{1,310} = 11,7 \text{ мл}$$

 HNO_3 - 60%

$$\begin{array}{l} 100 \text{ г} - 60 \text{ г} \\ x - 7,67 \text{ г} \end{array}$$

$$x = \frac{100 \cdot 7,67}{60} = 12,82$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{12,8}{1,366} = 9,3 \text{ мл}$$

Полученные результаты стехиометрических расчётов в дальнейшем использовались при проведении исследований азотнокислотного разложения концентрата боратной руды.

2.5.3. Стехиометрический расчёт уксусной кислоты при разложении борсодержащей руды

При изучении уксуснокислотного разложения боратной руды необходим стехиометрический расчёт уксусной кислоты для определения рационального соотношения уксусная кислота : борное сырьё. Стехиометрический расчёт проводился после определения химико-минералогического состава исходной боратной руды (см. таблицу 2.2).

Расчёты были проведены для навески боратной руды (10 г). В навеске по отдельности было определено содержание всех оксидов, входящих в состав руды:

$$\text{оксид алюминия (III)} - m(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{10 \cdot 1,27}{100} = 0,127\text{г};$$

$$\text{оксид железа (III)} - m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{10 \cdot 2,2}{100} = 0,22\text{г};$$

$$\text{оксид железа (II)} - m(\text{FeO}) = \frac{10 \cdot 1,39}{100} = 0,139\text{г};$$

$$\text{оксид кальция} - m(\text{CaO}) = \frac{10 \cdot 19,6}{100} = 1,96\text{г};$$

$$\text{оксид магния} - m(\text{MgO}) = \frac{10 \cdot 0,75}{100} = 0,075\text{г};$$

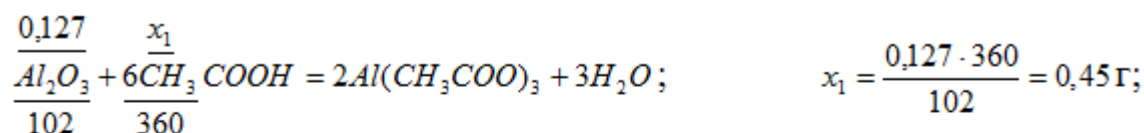
$$\text{оксид титана (IV)} - m(\text{TiO}_2) = \frac{10 \cdot 0,15}{100} = 0,015\text{г};$$

$$\text{оксид марганца (II)} - m(\text{MnO}) = \frac{10 \cdot 0,29}{100} = 0,029\text{г};$$

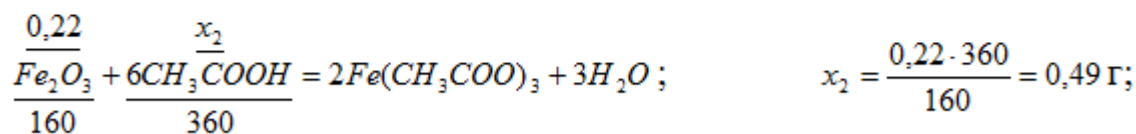
$$\text{оксид натрия} - m(\text{Na}_2\text{O}) = \frac{10 \cdot 0,03}{100} = 0,003\text{г};$$

$$\text{и оксид калия} - m(\text{K}_2\text{O}) = \frac{10 \cdot 0,10}{100} = 0,010\text{г}.$$

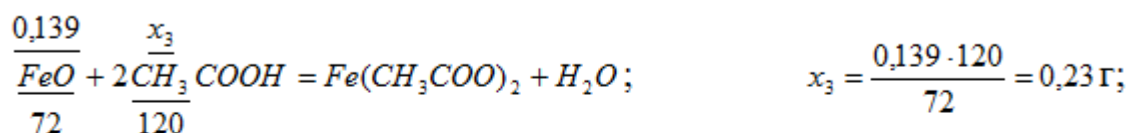
Далее по химическим реакциями каждого отдельного оксида с уксусной кислотой определялось необходимое количество уксусной кислоты для оксидов:



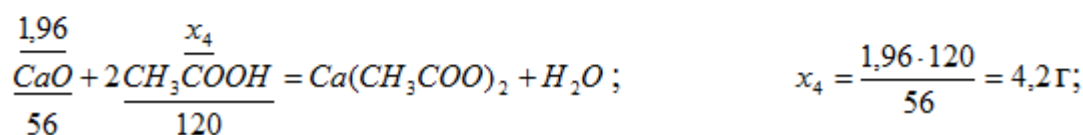
для оксида железа (III):



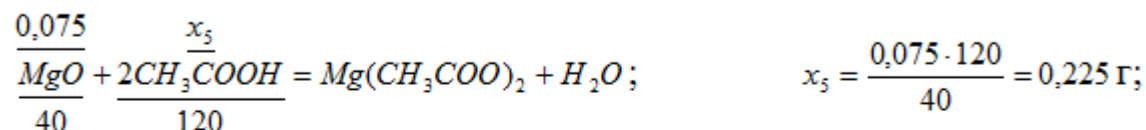
для оксида железа (II):



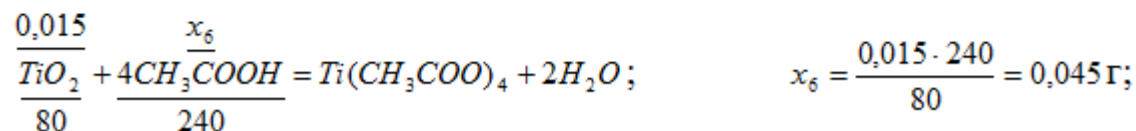
для оксида кальция:



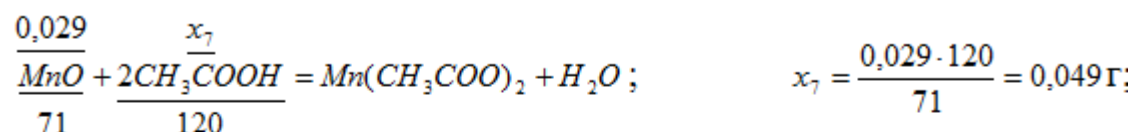
для оксида магния:



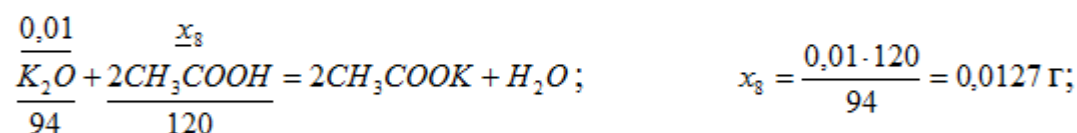
для оксида титана (IV):



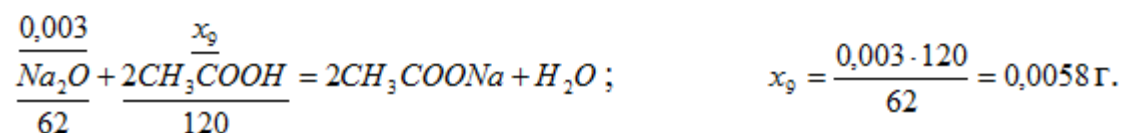
для оксида марганца (II):



для оксида калия:



и для оксида натрия:



Далее полученные значения для каждой реакции количества уксусной кислоты суммируем и получаем общее количество уксусной кислоты, необходимой для разложения 10 г боратной руды:

$$m(CH_3COOH) = 0,45 + 0,49 + 0,23 + 4,2 + 0,225 + 0,045 + 0,049 + 0,0127 + 0,0058 = 5,7075 \text{ г}.$$

Следовательно, для разложения 10 г боратной руды необходимо 5,7075 г уксусной кислоты.

Далее для изучения уксуснокислотного разложения боратной руды в зависимости от концентрации уксусной кислоты проводим расчёт необходимых количеств уксусной кислоты при различных концентрациях по отдельности. Интервал концентраций уксусной кислоты выбран в пределах 5-90%.

5% CH_3COOH

$$100 \text{ г} - 5 \text{ г}$$

$$x - 5,7075 \text{ г}$$

$$x = \frac{100 \cdot 5,7075}{5} = 114,15 \text{ г}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{114,15}{1,0055} = 113,5 \text{ мл}$$

10% CH_3COOH

$$100 \text{ г} - 10 \text{ г}$$

$$x - 5,7075 \text{ г}$$

$$x = \frac{100 \cdot 5,7075}{10} = 57,075 \text{ г}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{57,075}{1,013} = 56,34 \text{ мл}$$

20% CH_3COOH

$$100 \text{ г} - 20 \text{ г}$$

$$x - 5,7075 \text{ г}$$

$$x = \frac{100 \cdot 5,7075}{20} = 28,54 \text{ г}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{28,54}{1,026} = 27,8 \text{ мл}$$

30% CH_3COOH

$$100 \text{ г} - 30 \text{ г}$$

$$x - 5,7075 \text{ г}$$

$$x = \frac{100 \cdot 5,7075}{30} = 19,025 \text{ г}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{19,025}{1,038} = 18,33 \text{ мл}$$

40% CH_3COOH

$$100 \text{ г} - 40 \text{ г}$$

$$x - 5,7075 \text{ г}$$

$$x = \frac{100 \cdot 5,7075}{40} = 14,27 \text{ г}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{14,27}{1,049} = 13,6 \text{ мл}$$

50% CH_3COOH

$$100 \text{ г} - 50 \text{ г}$$

$$x - 5,7075 \text{ г}$$

$$x = \frac{100 \cdot 5,7075}{50} = 11,415 \text{ г}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{11,415}{1,310} = 9,4 \text{ мл}$$

60% CH_3COOH

$$100 \text{ г} - 60 \text{ г}$$

$$x - 5,7075 \text{ г}$$

$$x = \frac{100 \cdot 5,7075}{60} = 9,5125 \text{ г}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{10,2}{1,366} = 7,5 \text{ мл}$$

70% CH_3COOH

$$100 \text{ г} - 70 \text{ г}$$

$$x - 5,7075 \text{ г}$$

$$x = \frac{100 \cdot 5,7075}{70} = 8,15 \text{ г}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{8,15}{1,069} = 7,6 \text{ мл}$$

80% CH_3COOH

$$100 \text{ г} - 80 \text{ г}$$

$$x - 5,7075 \text{ г}$$

$$x = \frac{100 \cdot 5,7075}{80} = 7,13 \text{ г}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{7,13}{1,070} = 6,66 \text{ мл}$$

$$\begin{array}{l}
 100 \text{ г} - 90 \text{ г} \\
 x - 5,7075 \text{ г}
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{l}
 90\% \text{ } CH_3COOH \\
 x = \frac{100 \cdot 5,7075}{90} = 6,342
 \end{array}
 \qquad
 V = \frac{m}{\rho} = \frac{6,34}{1,066} = 5,9_{мл}$$

2.5.4. Стехиометрический расчёт уксусной кислоты при разложении борсодержащего концентрата

Расчёты были проведены для навески концентрата боратной руды (10 г). В навеске по отдельности было определено содержание всех оксидов, входящих в состав концентрата:

$$\text{оксид алюминия (III)} - m(Al_2O_3) = \frac{10 \cdot 2,45}{100} = 0,245г;$$

$$\text{оксид железа (III)} - m(Fe_2O_3) = \frac{10 \cdot 2,67}{100} = 0,267г;$$

$$\text{оксид железа (II)} - m(FeO) = \frac{10 \cdot 1,68}{100} = 0,168г;$$

$$\text{оксид кальция} - m(CaO) = \frac{10 \cdot 23,6}{100} = 2,36г;$$

$$\text{оксид магния} - m(MgO) = \frac{10 \cdot 0,75}{100} = 0,075г;$$

$$\text{оксид марганца (II)} - m(MnO) = \frac{10 \cdot 0,29}{100} = 0,029г;$$

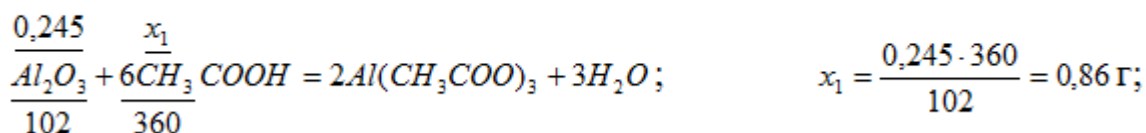
$$\text{оксид титана (IV)} - m(TiO_2) = \frac{10 \cdot 0,15}{100} = 0,015г;$$

$$\text{оксид натрия} - m(Na_2O) = \frac{10 \cdot 0,03}{100} = 0,003г;$$

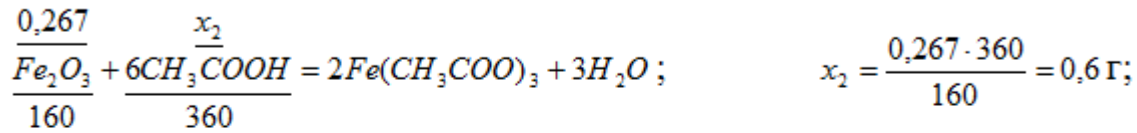
$$\text{и оксид калия} - m(K_2O) = \frac{10 \cdot 0,10}{100} = 0,010г.$$

Далее по химическим реакциям каждого отдельного оксида с уксусной кислотой определялось необходимое количество уксусной кислоты для оксидов:

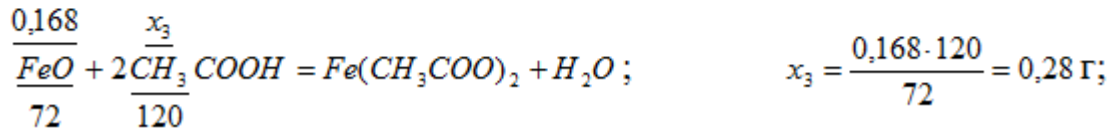
для оксида алюминия:



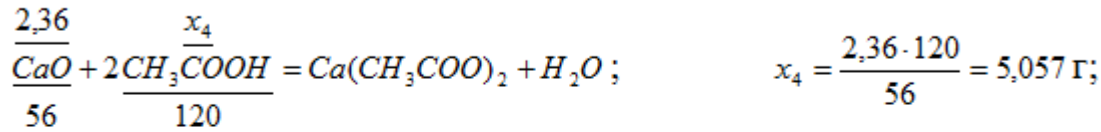
для оксида железа (III):



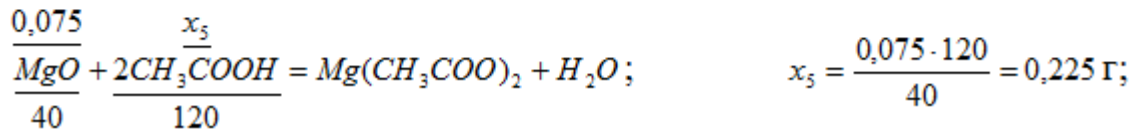
для оксида железа (II):



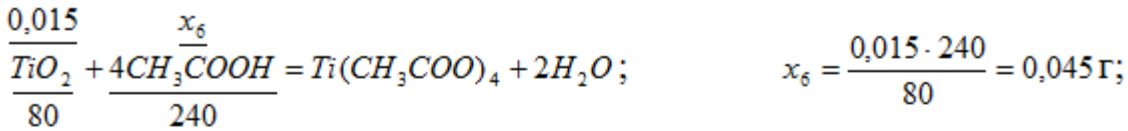
для оксида кальция:



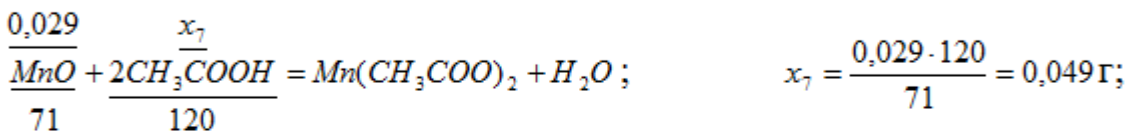
для оксида магния:



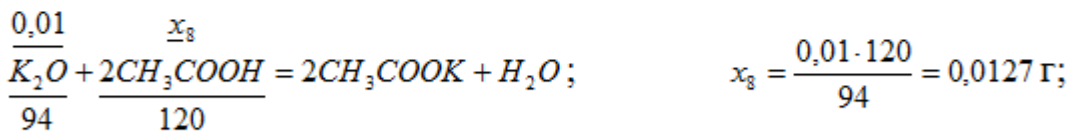
для оксида титана (IV):



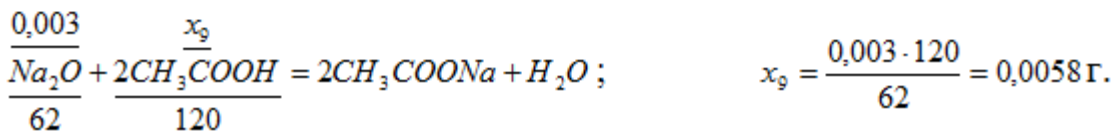
для оксида марганца (II):



для оксида калия:



и для оксида натрия:



Далее полученные значения для каждой реакции количества уксусной кислоты суммируем и получаем общее количество уксусной кислоты, необходимой для разложения 10 г концентрата боратной руды:

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 + x_7 + x_8 + x_9 = \\ = 0,86 + 0,6 + 0,28 + 5,057 + 0,225 + 0,045 + 0,049 + 0,0127 + 0,0058 = 7,1345 \text{ г.}$$

Следовательно, для разложения 10 г концентрата боратной руды необходимо 7,1345 г уксусной кислоты.

Далее для изучения уксуснокислотного разложения концентрата боратной руды в зависимости от концентрации уксусной кислоты проводим расчёт необходимых количеств уксусной кислоты при различных концентрациях по отдельности. Интервал концентраций уксусной кислоты выбран в пределах 5-100%.

5% CH_3COOH

100 г – 5 г
x – 7,1345 г

$$x = \frac{100 \cdot 7,1345}{5} = 142,69 \text{ г}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{142,69}{1,0055} = 141,9 \text{ мл}$$

10% CH_3COOH

100 г – 10 г
x – 7,1345 г

$$x = \frac{100 \cdot 7,1345}{10} = 71,345 \text{ г}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{71,345}{1,013} = 70,4 \text{ мл}$$

20% CH_3COOH

100 г – 20 г
x – 7,1345 г

$$x = \frac{100 \cdot 7,1345}{20} = 35,67 \text{ г}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{35,67}{1,026} = 34,8 \text{ мл}$$

30% CH_3COOH

100 г – 30 г
x – 7,1345 г

$$x = \frac{100 \cdot 7,1345}{30} = 23,78 \text{ г}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{23,78}{1,038} = 22,9 \text{ мл}$$

40% CH_3COOH

100 г – 40 г
x – 7,1345 г

$$x = \frac{100 \cdot 7,1345}{40} = 17,84 \text{ г}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{17,84}{1,049} = 17 \text{ мл}$$

50% CH_3COOH 100 г – 50 г
x – 7,1345 г

$$x = \frac{100 \cdot 7,1345}{50} = 14,272$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{14,27}{1,057} = 13,5 \text{ мл}$$

60% CH_3COOH 100 г – 60 г
x – 7,1345 г

$$x = \frac{100 \cdot 7,1345}{60} = 11,92$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{11,9}{1,064} = 11,2 \text{ мл}$$

70% CH_3COOH 100 г – 70 г
x – 7,1345 г

$$x = \frac{100 \cdot 7,1345}{70} = 10,2$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{10,2}{1,069} = 9,5 \text{ мл}$$

80% CH_3COOH 100 г – 80 г
x – 7,1345 г

$$x = \frac{100 \cdot 7,1345}{80} = 8,92$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{8,9}{1,070} = 8,3 \text{ мл}$$

90% CH_3COOH 100 г – 90 г
x – 7,1345 г

$$x = \frac{100 \cdot 7,1345}{90} = 7,932$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{7,93}{1,066} = 7,4 \text{ мл}$$

Полученные результаты стехиометрических расчётов в дальнейшем использовались при проведении исследований уксуснокислотного разложения концентрата боратной руды.

2.5.5. Стехиометрический расчёт гидроксида натрия при разложении исходной борсодержащей руды

В исходной борсодержащей руде и её концентрате определялся минералогический (см. таблицу 1.1) и химический (см. таблицу 2.2) составы, затем для выявления оптимального соотношения борсодержащей руды и её концентрата к гидроксиду натрия проводились стехиометрические расчёты разложения борсодержащей руды щёлочью.

Расчёты были проведены для навески боратной руды (10 г). В навеске по отдельности было определено содержание всех оксидов, входящих в состав руды:

$$\text{оксид бора} - m(B_2O_3) = \frac{10 \cdot 10,4}{100} = 0,104 \text{ г.}$$

$$\text{оксид фосфора} - m(P_2O_5) = \frac{10 \cdot 0,11}{100} = 0,011 \text{ г.}$$

$$\text{оксид алюминия (III)} - m(Al_2O_3) = \frac{10 \cdot 1,27}{100} = 0,127 \text{ г.}$$

$$\text{оксид титана (IV)} - m(TiO_2) = \frac{10 \cdot 0,15}{100} = 0,015 \text{ г.}$$

$$\text{оксид кремния} - m(SiO_2) = \frac{10 \cdot 59,6}{100} = 5,96 \text{ г.}$$

$$\text{оксид железа (III)} - m(Fe_2O_3) = \frac{10 \cdot 2,2}{100} = 0,22 \text{ г.}$$

Далее по химическим реакциям каждого отдельного оксида с гидроксидом натрия определялось необходимое количество гидроксида натрия для оксидов:

для оксида алюминия:

$$\frac{0,127}{Al_2O_3} + \frac{x_1}{2NaOH} = 2NaAlO_2 + H_2O ; \quad x_1 = \frac{0,127 \cdot 80}{102} = 0,099 \text{ Г.}$$

для оксида бора:

$$\frac{1,04}{B_2O_3} + \frac{x_2}{2NaOH} = 2NaBO_2 + H_2O ; \quad x_2 = \frac{1,04 \cdot 80}{140} = 0,5942 \text{ Г.}$$

для оксида фосфора:

$$\frac{0,011}{P_2O_5} + \frac{x_3}{6NaOH} = 2Na_3PO_4 + 3H_2O ; \quad x_3 = \frac{0,011 \cdot 240}{142} = 0,019 \text{ Г.}$$

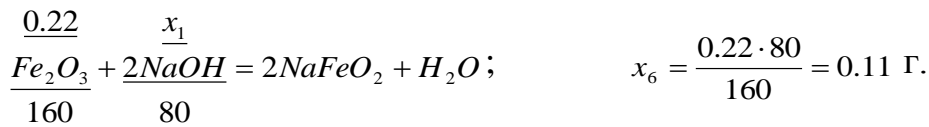
для оксида титана (IV):

$$\frac{0,015}{TiO_2} + \frac{x_4}{2NaOH} = Na_2TiO_3 + 2H_2O ; \quad x_4 = \frac{0,015 \cdot 80}{80} = 0,015 \text{ Г.}$$

для оксида кремния:

$$\frac{5,98}{SiO_2} + \frac{x_5}{2NaOH} = Na_2SiO_3 + H_2O ; \quad x_5 = \frac{5,98 \cdot 80}{60} = 7,97 \text{ Г.}$$

для оксида железа (III)



Далее полученные значения для каждой реакции количества гидроксида натрия суммируем и получаем общее количество гидроксида натрия, необходимого для разложения 10 г боратной руды:

$$m(NaOH) = x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6.$$

$$m(NaOH) = 0,099 + 0,5942 + 0,015 + 7,97 + 0,019 + 0,11 = 8,8072 \text{ г.}$$

Следовательно, для разложения 10 г боратной руды необходимо 8,8072 г гидроксида натрия.

2.5.6. Стехиометрический расчёт гидроксида натрия при разложении концентрата борсодержащей руды

Для концентрата борсодержащего сырья химический состав представлен в таблице 2.2.

Расчёты были проведены для навески концентрата боратной руды (10 г). В навеске по отдельности было определено содержание всех оксидов, входящих в состав концентрата:

$$\text{оксид бора} - m(B_2O_3) = \frac{10 \cdot 17,4}{100} = 1,74 \text{ г.}$$

$$\text{оксид фосфора} - m(P_2O_5) = \frac{10 \cdot 0,11}{100} = 0,011 \text{ г.}$$

$$\text{оксид алюминия (III)} - m(Al_2O_3) = \frac{10 \cdot 2,45}{100} = 0,245 \text{ г.}$$

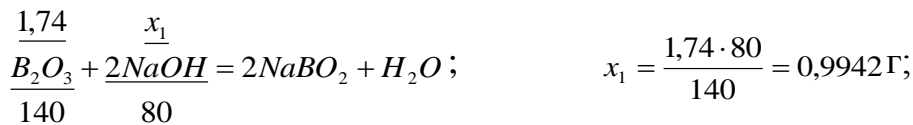
$$\text{оксид титана (IV)} - m(TiO_2) = \frac{10 \cdot 0,15}{100} = 0,015 \text{ г.}$$

$$\text{оксид кремния} - m(SiO_2) = \frac{10 \cdot 46,8}{100} = 4,68 \text{ г.}$$

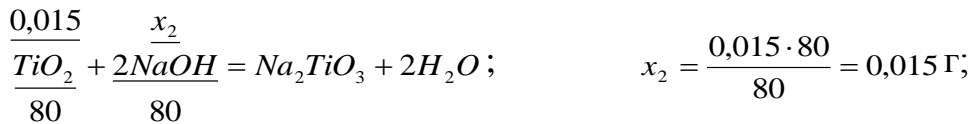
$$\text{оксид железа (III)} - m(Fe_2O_3) = \frac{10 \cdot 2,67}{100} = 0,267 \text{ г.}$$

Далее по химическим реакциям каждого отдельного оксида с гидроксидом натрия определялось необходимое количество гидроксида натрия для оксидов:

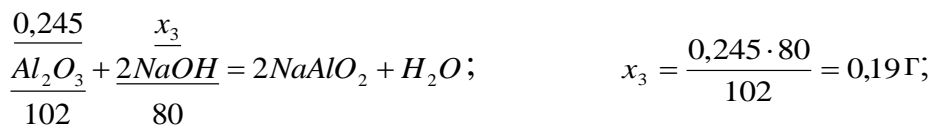
для оксида бора:



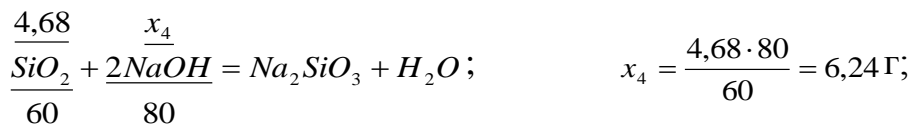
для оксида титана (IV):



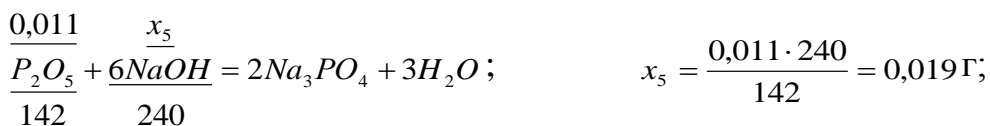
для оксида алюминия:



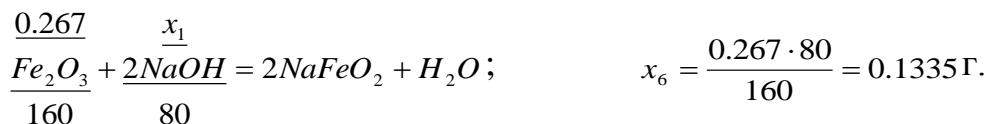
для оксида кремния:



для оксида фосфора:



для оксида железа (III)



Далее полученные значения для каждой реакции количества гидроксида натрия суммируем и получаем общее количество гидроксида натрия, необходимого для разложения 10 г концентрата боратной руды:

$$m(NaOH) = x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6,$$

$$m(NaOH) = 0,9942 + 0,55 + 0,015 + 6,24 + 0,019 + 0,1335 = 7,9517 \text{ Г}.$$

Следовательно, для разложения 10 г концентрата боратной руды необходимо 7,9517 г гидроксида натрия.

ГЛАВА 3. КИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД

3.1. Азотнокислотное разложение боросиликатных руд

3.1.1. Разложение исходной и обожжённой руды азотной кислотой

Наиболее важными соединениям, имеющими в своём составе связанный азот, являются азотная кислота (HNO_3), а также соли азотной кислоты.

Для разложения боратных руд ранее азотную кислоту практически не использовали в связи с её высокой химической агрессивности, а также выделения во время процесса оксидов азота, которые являются мощными окислителями.

Однако использование азотной кислоты в качестве реагента при разложении боратных руд имеет также положительные стороны. После азотнокислотного разложения боратных руд возможно получение не только борной кислоты, но и таких ценных конечных продуктов, как нитратов щелочных металлов, нитратов железа и алюминия. Нитраты, полученные в процессе разложения боратных руд азотной кислотой, возможно использовать в качестве удобрений в сельском хозяйстве. А также в данном процессе имеется возможность получения комплексных удобрений - на основе бора и азота.

В [44] рассмотрено разложение боратных руд смесью серной и азотной кислот, дана технико-экономическая оценка разработанного метода, а также показано, что данный метод позволяет получать борную кислоту в количестве 87,7%.

В связи с вышеизложенным, нами также исследовано азотнокислотное разложение боратных руд Таджикистана, в частности – руд месторождения АК-Архар.

На рисунке 3.1 приводятся результаты изучения разложения боратной руды азотной кислотой от различных параметров проведения процесса: температуры, времени разложения, концентрации азотной кислоты, а также тонкости помола руды. Таким образом, при $t=95^\circ\text{C}$ в течение 1 часа и концентрации HNO_3 , равной 15%, из состава руды происходит извлечение следующих оксидов - B_2O_3 , Fe_2O_3 и CaO , соответственно, 17,7%; 49,1% и 35,9%.

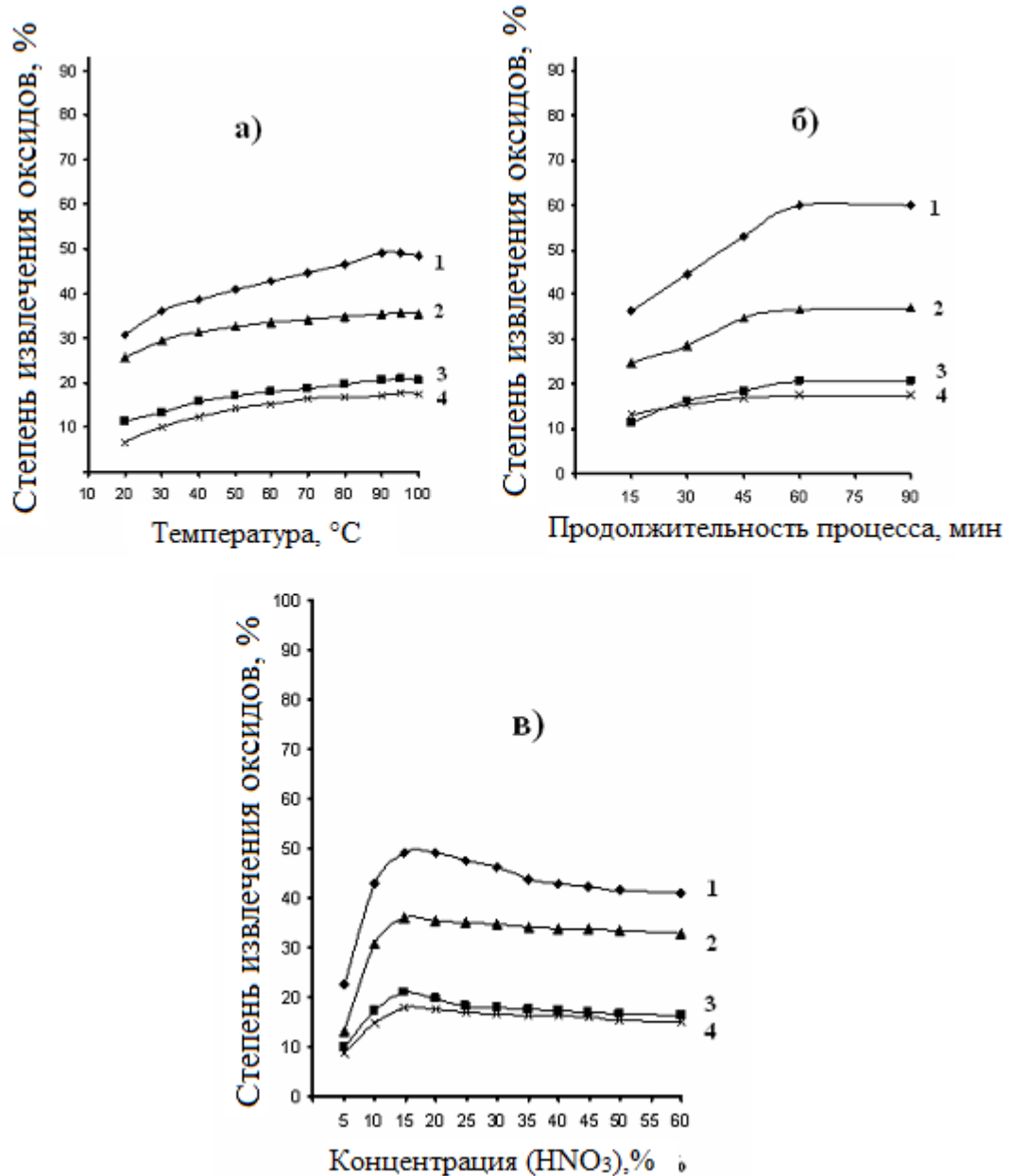


Рисунок 3.1 – Зависимости степени извлечения оксидов из состава исходной боратной руды от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HNO₃ (тонкость помола руды < 0.1 мм; температура – 95°C; продолжительность процесса – 1 час; C_{HNO₃} – 15 мас%). 1 – Fe₂O₃; 2 – CaO; 3 – Al₂O₃; 4 – B₂O₃.

Из рисунка 3.1 видно, что максимальное извлечение оксидов из руды происходит при следующих параметрах: t=95 °C время обработки кислотой в течение 1 часа, концентрация кислоты – 15% и тонкость помола руды от 0,1 до 0,3 мм.

Также изучено азотнокислотное разложение предварительно обожжённой боратной руды (рисунок 3.2).

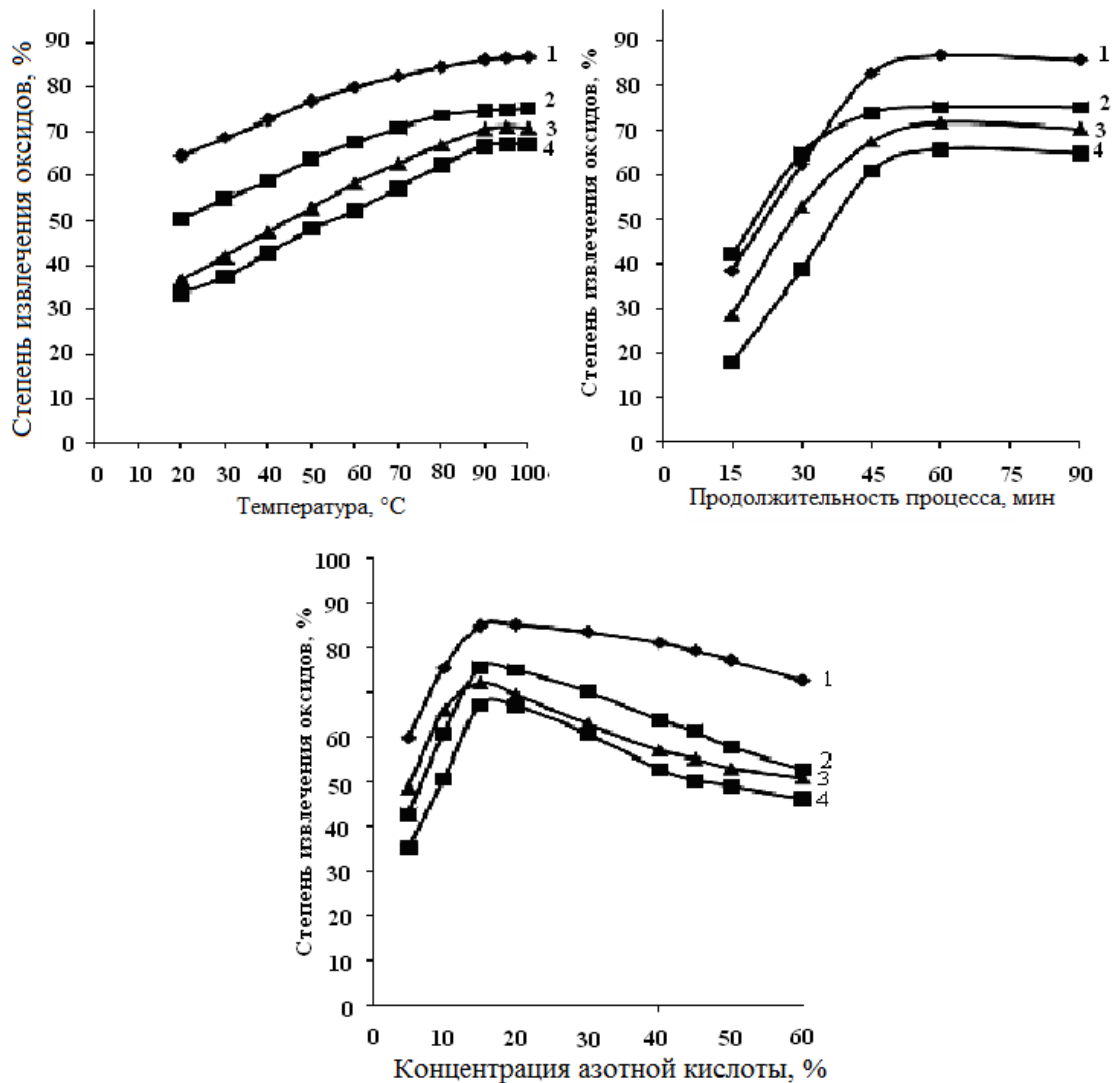


Рисунок 3.2 - Зависимости степени извлечения оксидов из состава исходной обожжённой боратной руды от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HNO_3 (тонкость помола руды <0.1 мм; температура – 95°C ; продолжительность процесса – 1 час; C_{HNO_3} – 20 мас%). 1 – Fe_2O_3 ; 2 – B_2O_3 ; 3 – CaO ; 4 – Al_2O_3 .

При повышении t до 95°C извлечение оксидов из боратной руды отмечается максимальным, составляя для оксидов бора, алюминия, железа и кальция, соответственно (в %): 75,4; 86,7; 68,9 и 72,5.

На рисунке 3.2б показана зависимость извлечения оксидов из боратной руды от времени разложения руды (константами в этом эксперименте являлись: $t=95^{\circ}\text{C}$ и концентрация кислоты – 15%). Увеличение времени обработки руды азотной кислотой в пределах от 30 минут до 1 часа способствует максимальному извлечению из руды оксидов B_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и CaO , соответственно, в %: 75,7; 86,4; 65,7 и 71,8.

После проведения серии опытов выявлено, что перед разложением боратной руды азотной кислотой желательно проводить её предварительный обжиг, тогда минералы руды вскрываются лучше и по результатам испытаний предложены наиболее рациональные условия разложения, при которых извлечение ценных компонентов достигает максимальных значений: предварительный обжиг руды при $t=950-980^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа, кислотная обработка руды при $t=95^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа, концентрация азотной кислоты 15-20 мас%, взятой из расчёта 140% от стехиометрического количества, тонкость помола руды 0,1 мм.

3.1.2. Кинетика азотнокислотного разложения обожжённого боросиликатного сырья месторождения Ак-Архар

Кинетические данные при извлечении оксида бора из обожжённой боратной руды при её разложении азотной кислотой изучались при следующих параметрах: $t =$ от 20 до 100°C , время разложения от 15 минут до 1 часа (рисунок 3.3а).

Как видно из кинетических кривых на рисунке 3.3а, разложение обожжённой боратной руды протекает быстро и за 1 час при $t=20-100^{\circ}\text{C}$ извлечение оксида бора составляет 20,8-78,6%.

Константы скорости разложения обожжённой боратной руды рассчитывали, применяя уравнение Ерофеева-Колмогорова.

Изучена зависимость $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени, результаты которой графически приведены на рисунке 3.3б. Полученные при различных t экспериментальные точки составляют прямую линию с отрицательным наклоном.

Изучена зависимость логарифма константы скорости при азотнокислотном разложении обожжённой боратной руды от величины обратной абсолютной температуры (рисунок 3.3).

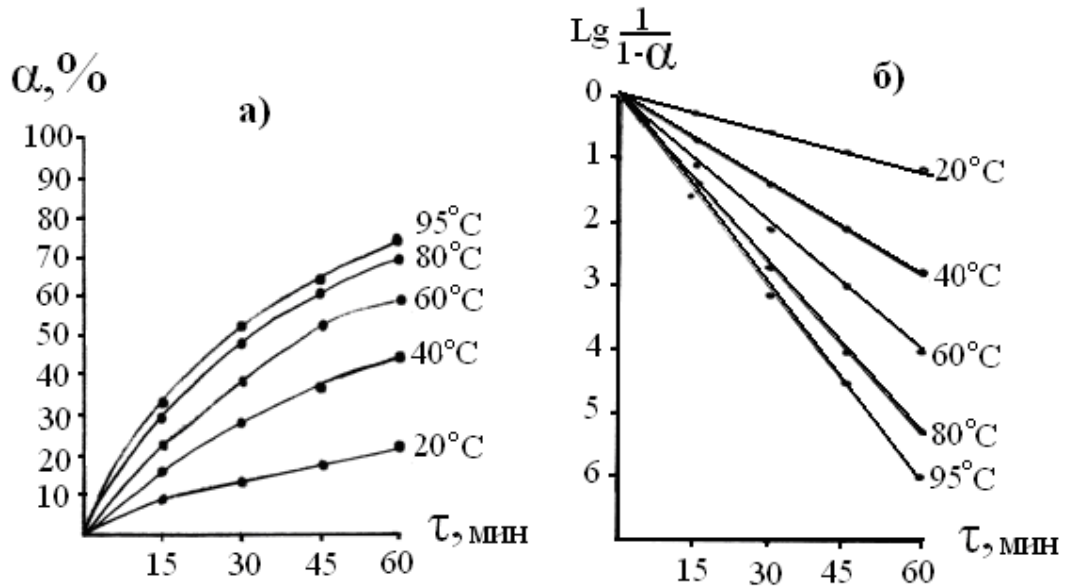


Рисунок 3.3 - Зависимость степени разложения (α) оксида бора от времени (а) и $\text{lg} 1/1-\alpha$ от времени (б) при азотнокислотном разложении обожжённой боратной руды (данбурита).

Изучена зависимость логарифма константы скорости при разложении обожжённой боратной руды азотной кислотой от абсолютной обратной температуры (рисунок 3.4).

По наклону прямой линии Аррениуса экспериментально найдено значение энергии активации разложения обожжённой боратной руды HNO_3 – 21,19 кДж/моль. Графически найденное и экспериментально вычисленное значения энергии активации практически идентичны и свидетельствуют о прохождении процесса под диффузионным контролем.

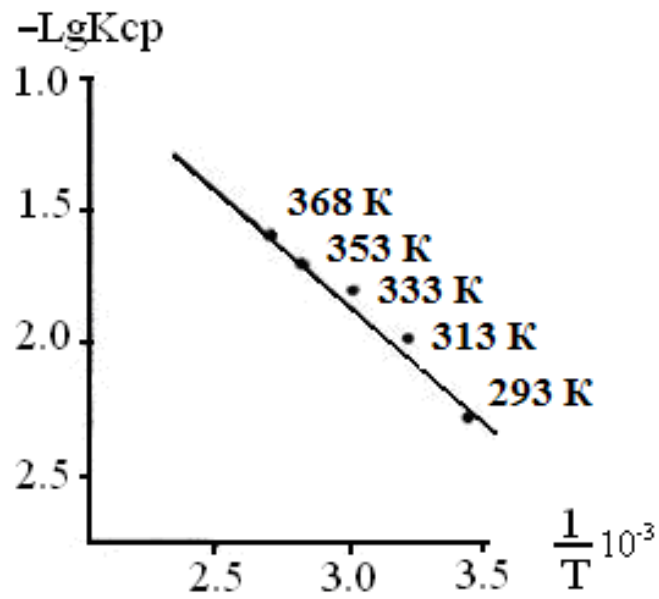


Рисунок 3.4 - Зависимость lgK от обратной абсолютной температуры при азотнокислотном разложении обожжённой боратной руды (данбурита месторождения Ак-Архар).

В таблице 3.1 приведены результаты исследования и расчётов кинетических параметров по разложению исходной боратной руды азотной кислотой.

Таблица 3.1 - Кинетика азотнокислотного разложения исходной боратной руды (данбурита)

№	τ , МИН	$\Delta m : \alpha$	$1 - \alpha$	$1/1 - \alpha$	$Lg_{1-\alpha}^1$	$Lg_{1-\alpha}^1 \cdot 10^{-3}$	$0.43 \cdot \tau$	$1/T$	$T, ^\circ C$	K	K_{cp}	LgK_{cp}
1	15	0,0963	0,9037	1,1065	0,0439	0,432	6,45	293 К $\frac{1}{293} = 0,003412$ $= 3,412 \cdot 10^{-3}$	20	0,0068	0,0049	-2,3053
2	30	0,1339	0,8661	1,546	0,0624	0,624	12,9			0,0048		
3	45	0,1765	0,8235	1,2143	0,0843	0,843	19,35			0,0043		
4	60	0,2281	0,7719	1,2955	0,1124	1,124	28,5			0,0039		
5	15	0,1625	0,8375	1,1940	0,077	0,77	6,45	313 К $\frac{1}{313} = 0,003194$ $= 3,194 \cdot 10^{-3}$	40	0,0119	0,0109	-1,9625
6	30	0,2793	0,7207	1,3875	0,1422	1,422	12,9			0,0113		
7	45	0,3811	0,6189	1,6157	0,2083	2,083	19,35			0,0108		
8	60	0,4767	0,5233	1,9109	0,2812	2,812	28,5			0,0098		
9	15	0,2294	0,7706	1,2976	0,1131	1,131	6,45	333 К $\frac{1}{333} = 0,003003$ $= 3,003 \cdot 10^{-3}$	60	0,0175	0,0159	-1,7965
10	30	0,3952	0,6048	1,6534	0,2184	2,184	12,9			0,0169		
11	45	0,5017	0,4983	2,0068	0,3025	3,025	19,35			0,0156		
12	60	0,5982	0,4018	2,4888	0,3959	3,959	28,5			0,0139		
13	15	0,02912	0,7788	1,4108	0,1494	1,494	6,45	353 К $\frac{1}{353} = 0,002832$ $= 2,832 \cdot 10^{-3}$	80	0,0232	0,0210	-1,6767
14	30	0,4715	0,5285	1,8921	0,2769	2,769	12,9			0,0214		
15	45	0,6103	0,3897	2,5660	0,4092	4,92	19,35			0,0211		
16	60	0,7045	0,2955	3,3840	0,5294	5,294	28,5			0,0186		
17	15	0,3323	0,6677	1,4976	0,1754	1,754	6,45	368 К $\frac{1}{368} = 0,002717$ $= 2,717 \cdot 10^{-3}$	95	0,0272	0,0248	-1,6055
18	30	0,5257	0,4743	2,1084	0,3239	3,239	12,9			0,0251		
19	45	0,6465	0,3535	2,8288	0,4516	4,516	19,35			0,0233		
20	60	0,7522	0,2478	4,0355	0,6059	6,059	28,5			0,0235		

3.1.3. Разложение данбуритового концентрата месторождения Ак-Архар азотной кислотой

Была проведена серия опытов по изучению разложения концентрата боратной руды азотной кислотой (рисунок 3.5).

Разложение концентрата руды проводили при $t=25-95^{\circ}\text{C}$. Из рисунка 3.5а видно, что в указанном интервале температур степени извлечения оксидов B_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и CaO составили, соответственно, в %: от 2.6 до 28.7; от 4.9 до 40.1; от 12.9 до 51.5; от 8.4 до 46.1%.

Отмечается, что при $t=95^{\circ}\text{C}$ и времени азотнокислотной обработки от 5 минут до 1 часа извлечение оксидов B_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и CaO из концентрата руды составляет, соответственно, в %: от 13.5 до 28.2; от 20.9 до 34.2; от 30.9 до 59.6; от 27.5 до 50.6 (рисунок 3.5б).

В следующей серии опытов было изучено влияние концентрации азотной кислоты, которую меняли в пределах 5-15%. При концентрации азотной кислоты, равной 15% извлечение оксидов B_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и CaO достигает максимальных величин, составляя, соответственно, в %: 28.5; 34.2; 59.6 и 50.6 (рисунок 3.5в).

Таким образом, проведена серия опытов по разложению концентрата боратной руды азотной кислотой в широком диапазоне изменения параметров и найдены наиболее рациональные условия для проведения данного процесса: разложение концентрата при $t=95^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа, концентрация азотной кислоты – 10-15 % и тонкость помола руды от 0.1 мм и менее.

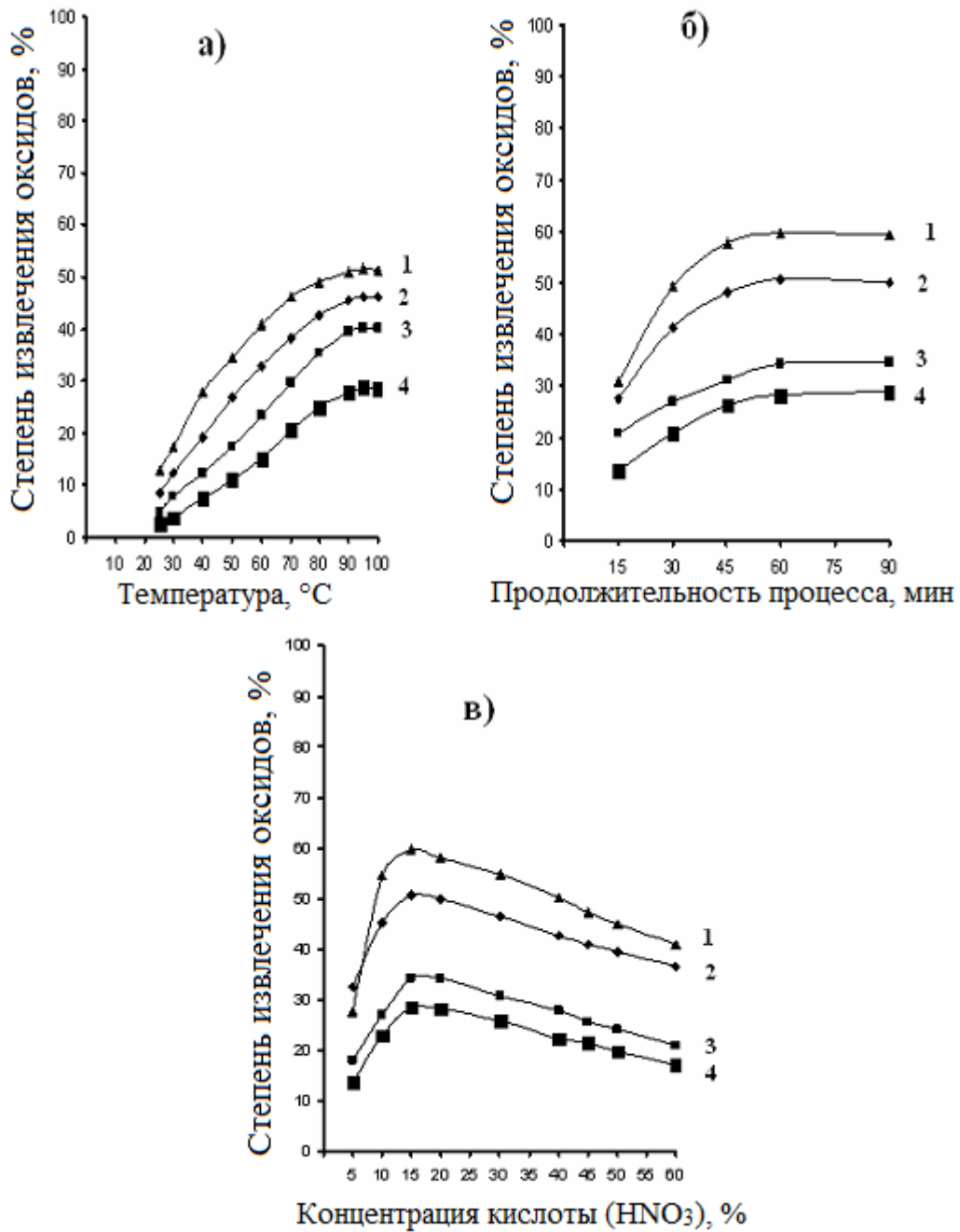


Рисунок 3.5 - Зависимости степени извлечения оксидов из состава концентрата боратной руды от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HNO₃ (тонкость помола руды < 0.1 мм; температура – 95°C; продолжительность процесса – 1 час; C_{HNO₃} – 15 мас%). 1 – Fe₂O₃; 2 – CaO; 3 – Al₂O₃; 4 – B₂O₃.

3.1.4. Азотнокислотное разложение обожжённого концентрата боратной руды

Была проведена серия опытов по разложению предварительно обожжённого концентрата боратной руды азотной кислотой (рисунок 3.6).

В первой серии опытов (рисунок 3.6а) изучалось влияние t на разложение и извлечение оксидов из концентрата. Температуру в опытах варьировали в пределах 20-100°C. Время обработки концентрата азотной кислотой (концентрация 12-15%) составляло 1 час. Отмечается, что с повышением t до 95°C извлечение оксидов B_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и CaO значительно увеличивается, достигая максимальных значений, соответственно, в %: 94.6; 98.6; 83.5 и 90.4.

Следующая серия опытов была проведена для изменения времени разложения концентрата руды азотной кислотой. Константами в этой серии опытов были $t=95^\circ C$ и концентрация азотной кислоты (12-15%) (рисунок 3.6б). Отмечается, что при увеличении времени обработки концентрата азотной кислотой от 0,5 до 1 часа извлечение оксидов B_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и CaO при часовой обработке достигает максимальных значений, составляя, соответственно, в %: 93.9; 98.2; 84.1; 98.2.

Следующая серия опытов была проведена для выявления оптимальной концентрации азотной кислоты, при которой будет достигнуто максимальное извлечение оксидов из предварительно обожжённого концентрата (рисунок 3.6в). Отмечается, что увеличение концентрации кислоты значительно увеличивает степени извлечения оксидов. Таким образом, при концентрации азотной кислоты, равной 15% наблюдается максимальное извлечение оксидов B_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и CaO , составившее, соответственно, в %: 90.8; 96.5; 83.6; 89.2.

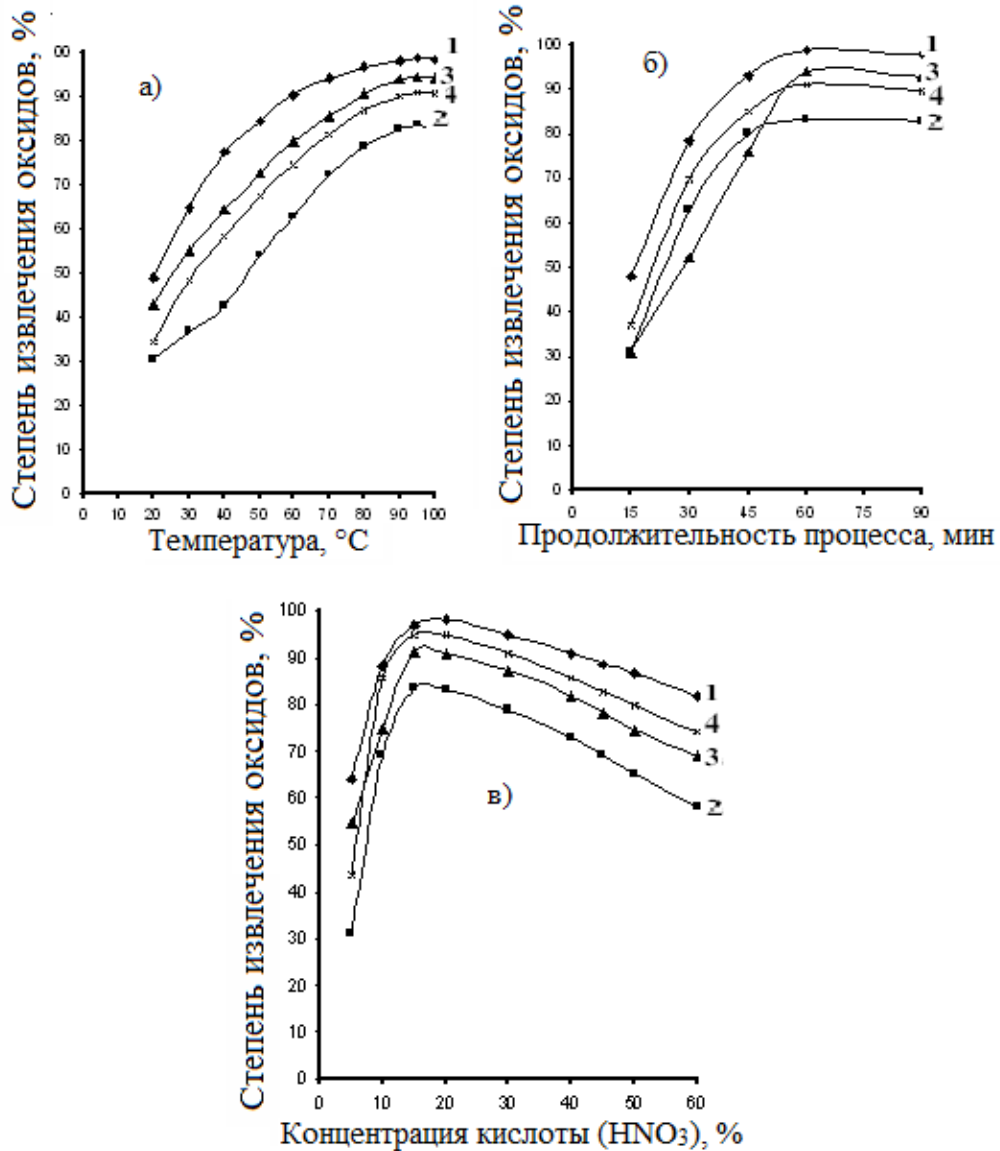


Рисунок 3.6 - Зависимости степени извлечения оксидов из состава предварительно обожжённого концентрата боратной руды (данбурита) от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HNO₃ (тонкость помола руды <0.1 мм; температура – 95°C; продолжительность процесса – 1 час; C_{HNO₃} – 15 мас%). 1 – Fe₂O₃; 2 – CaO; 3 – B₂O₃; 4 – Al₂O₃.

Таким образом, для азотнокислотного разложения предварительно обожжённого концентрата боратной руды оптимальными условиями можно рекомендовать следующие: обжиг при 950-980°C в течение 1 часа, кислотная обработка при t=95°C в течение 1 часа, концентрация кислоты 15%, взятой из расчёта 100-140% от стехиометрического количества.

3.1.5. Кинетика азотнокислотного разложения концентрата боратной руды

Кинетические данные при извлечении оксида бора из обожжённого концентрата боратной руды при его разложении азотной кислотой изучались при следующих параметрах: $t =$ от 20 до 95°C, время разложения от 15 минут до 1 часа (рисунок 3.7).

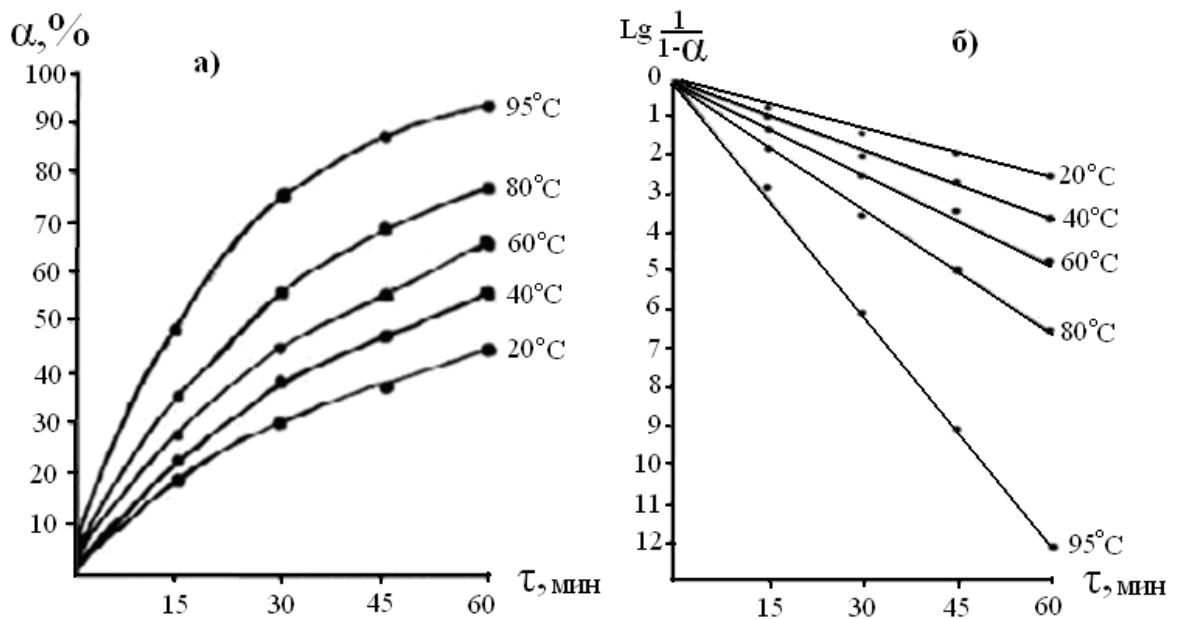


Рисунок 3.7 - Зависимость степени разложения (α) оксида бора от времени (а) и $\text{lg}1/1-\alpha$ от времени (б) при азотнокислотном разложении предварительно обожжённого концентрата боратной руды.

Как видно из кинетических кривых на рисунке 3.7а, разложение обожжённого концентрата боратной руды протекает быстро и за 1 час при $t=80^\circ\text{C}$ извлечение оксида бора составляет 75,2%. При $t=95^\circ\text{C}$ за это же время извлечение составляет 92,9%.

Изучена зависимость $\text{lg}1/(1-\alpha)$ от времени, результаты которой графически приведены на рисунке 3.7б. Полученные при различных t экспериментальные точки составляют прямую линию с отрицательным наклоном.

Изучена зависимость логарифма константы скорости при азотнокислотном разложении обожжённого концентрата боратной руды от величины обратной абсолютной температуры (рисунок 3.8).

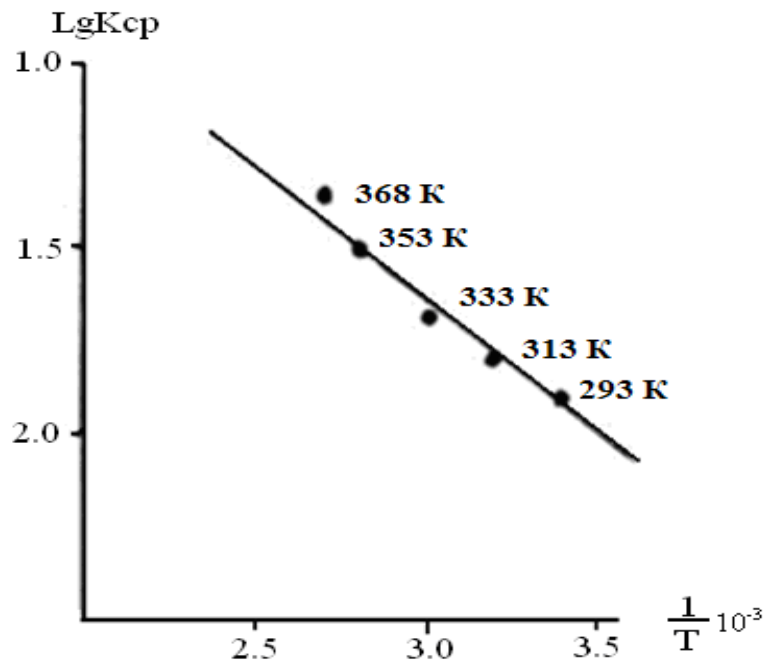


Рисунок 3.8 - Зависимость lgK от обратной абсолютной температуры при азотнокислотном разложении концентрата боратной руды.

По наклону прямой линии Аррениуса экспериментально найдено значение энергии активации разложения обожжённого концентрата боратной руды HNO_3 – 14,83 кДж/моль. Графически найденное и экспериментально вычисленное значения энергии активации практически идентичны и свидетельствуют о прохождении процесса под смешанным (диффузионным и кинетическим) контролем.

В таблице 3.2 приводится расчёт кинетических характеристик для разложения термически обработанного концентрата боратной руды азотной кислотой.

Таблица 3.2 - Кинетика азотнокислотного разложения обожжённого концентрата боратной руды

№	τ , МИН	$\Delta m : \alpha$	$1 - \alpha$	$1/1 - \alpha$	$Lg_{1-\alpha}^1$	$Lg_{1-\alpha}^1 \cdot 10^{-3} \cdot 0.43 \cdot \tau$	$1/T$	$T, ^\circ C$	K	K_{cp}	LgK_{cp}
1	15	0,1834	0,8166	1,2246	0,0879	0,879	6,45	293 К $\frac{1}{293} = 0,003412 =$ $= 3,412 \cdot 10^{-3}$	20	0,0111	-1,9527
2	30	0,2985	0,7015	1,4255	0,1539	1,539	12,9				
3	45	0,3729	0,6271	1,5946	0,2026	2,026	19,35				
4	60	0,4497	0,5503	1,8172	0,2594	2,594	28,5				
5	15	0,2217	0,7783	1,2848	0,1088	1,088	6,45	313 К $\frac{1}{313} = 0,003194 =$ $= 3,194 \cdot 10^{-3}$	40	0,0150	-1,8224
6	30	0,3815	0,6185	1,6168	0,2086	2,086	12,9				
7	45	0,4717	0,5283	1,8928	0,2771	2,771	19,35				
8	60	0,5712	0,4278	2,3375	0,3687	3,687	28,5				
9	15	0,2716	0,7284	1,3728	0,1376	1,376	6,45	333 К $\frac{1}{333} = 0,003003 =$ $= 3,003 \cdot 10^{-3}$	60	0,0192	-1,7173
10	30	0,4522	0,5478	1,8255	0,2613	2,613	12,9				
11	45	0,5567	1,443	2,2573	0,3536	3,536	19,35				
12	60	0,6711	0,3289	3,0440	0,4829	4,829	28,5				
13	15	0,3524	0,6476	1,5442	0,1885	1,885	6,45	353 К $\frac{1}{353} = 0,002832 =$ $= 2,832 \cdot 10^{-3}$	80	0,0267	-1,5735
14	30	0,5627	0,4379	2,2836	0,3586	3,586	12,9				
15	45	0,6943	0,3057	3,2712	0,5147	5,147	19,35				
16	60	0,7834	0,2166	4,6168	0,6643	6,643	28,5				
17	15	0,4834	0,5166	1,9357	0,2838	2,868	6,45	368 К $\frac{1}{368} = 0,002717 =$ $= 2,717 \cdot 10^{-3}$	95	0,0453	-1,3436
18	30	0,7538	0,2462	4,0617	0,6087	6,087	12,9				
19	45	0,8769	0,1231	8,1234	0,9097	9,097	19,35				
20	60	0,9395	0,0605	$\frac{16,528}{9}$	1,2182	12,182	28,5				

3.1.6. Принципиальная технологическая схема переработки боратных руд - данбуритов азотнокислотным методом

Итогом проведённых исследований явилась разработка технологической схемы, по которой возможно получать борную кислоту разложением азотной кислотой боратных руд (данбуритов Ак-Архарского месторождения), которая представлена на рисунке 3.9.

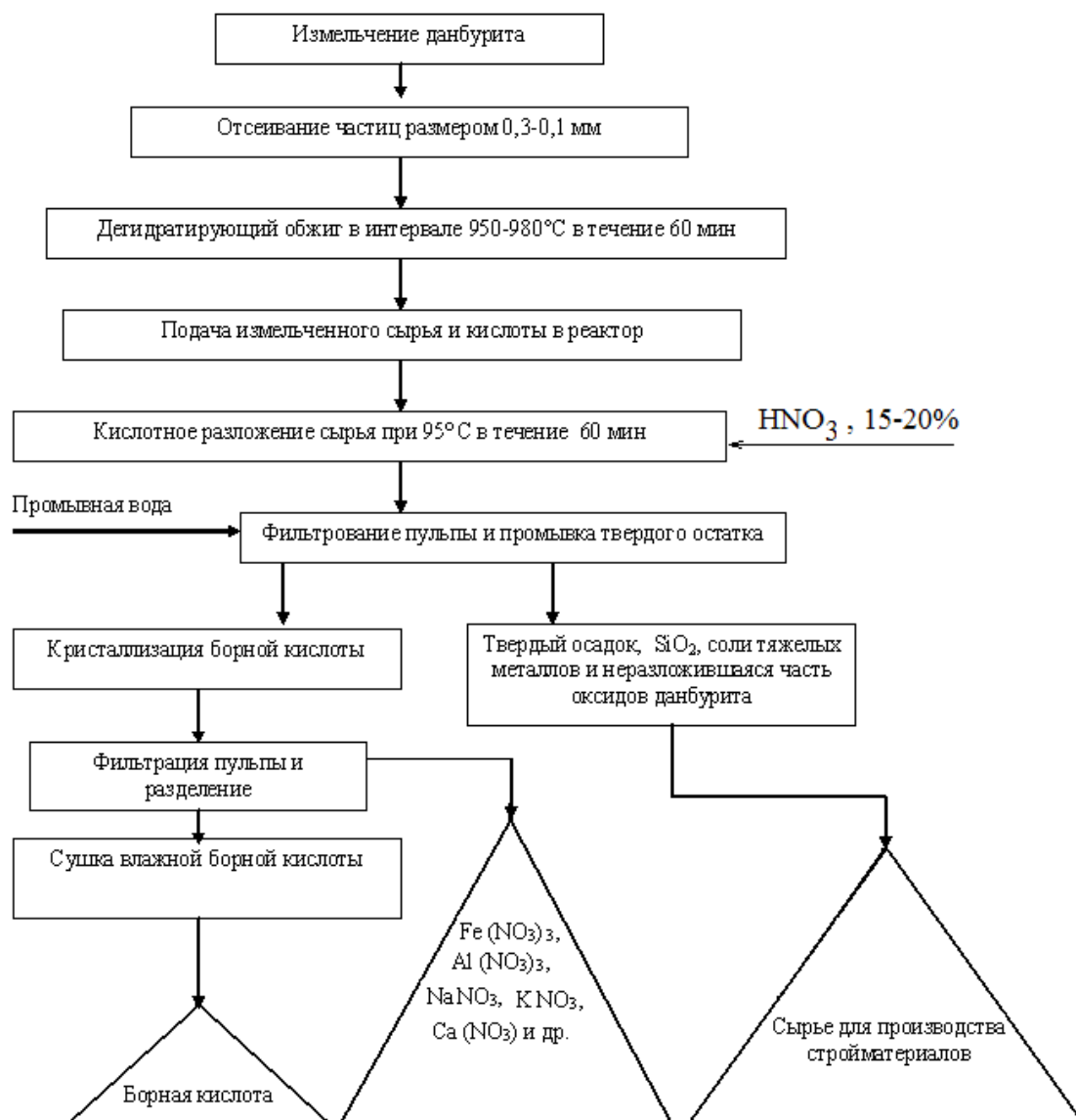


Рисунок 3.9 - Принципиальная технологическая схема получения борной кислоты из исходной боратной руды и её концентрата азотнокислотным способом.

Согласно данной технологической схемы, предлагается перед азотнокислотной обработкой предварительно обжигать руду при t от 950 до 980°C в течение 1 часа, затем измельчать (тонкость помола руды = 0,1-0,3 мм) и разлагать азотной кислотой.

Конечный продукт – борная кислота кристаллизовалась из раствора, фильтровалась и высушивалась. Параллельно в данной схеме предусматривается получение нитратных соединений - нитратов железа, алюминия, кальция. В составе твёрдого остатка находятся оксид кальция и оксид кремния, а также часть неразложившихся других минералов. Их рекомендовано использовать, как строительные материалы.

3.1.7. Разработка технологических основ получения бор-азотных удобрений

Предлагаемая технология относится к использованию боросиликатного сырья для получения борных удобрений, которые могут быть использованы в сельском хозяйстве при выращивании зерновых культур.

Известно, что бор важен для процессов жизнедеятельности растений, его добавки в удобрения значительно повышают ростовые и другие функции растений. Он является одним из необходимых важнейших элементов для жизнедеятельности многих сельскохозяйственных культур – технических, масличных, фруктовых, овощных, фуражных и других. Исключением являются растения из семейства цитрусовых, для них внесение борных удобрений подавляет практически все жизненные функции.

Добавки бора в удобрения стимулируют морозоустойчивость ряда сельскохозяйственных культур, в частности, томатов, фруктов. Его добавки также увеличивают урожайность и улучшают качество плодов и фруктов.

Бор в качестве удобрений вносится в почву параллельно с другими удобрениями – на комплексной основе, а также его можно вносить отдельно – как внекорневую подкормку.

Известен способ получения борсодержащего удобрения путём размола в порошок борсодержащих силикатных пород с последующим спеканием их с из-

вестняком [143]. Однако этот способ включает трудоёмкую операцию измельчения исходного сырья и спёка в порошок с последующей кислотной обработкой.

Кроме того, известен способ, включающий флотацию борсодержащей пульпы с последующим получением борного удобрения [144].

Задачей настоящего предложения является увеличение степени извлечения борного удобрения разложением азотной кислотой с последующим использованием продуктов разложения, как борных удобрений для сельского хозяйства.

Переработка борного сырья - руду размалывают (тонкость помола не более 0.1 мм), обжигают при $t=700-950^{\circ}\text{C}$ в течение 30-180 мин, затем обрабатывают азотной кислотой (концентрация HNO_3 10-40%) с получением борного удобрения.

Химический состав боросиликатного сырья - см. таблицу 2.2.

Переработка образцов борного сырья осуществлялась следующим образом: навеска руды в количестве 100 г после обжига смешивалась при температуре 60-95°C, с определённым количеством азотной кислоты в течение 30-180 мин, затем идёт процесс фильтрации и раствор с борной кислотой, нитратами натрия, кальция, алюминия и железа, нейтрализуют и сушат.

Преимущество предложенного способа состоит в том, что при взаимодействии используются местные сырьевые материалы Таджикистана – борная руда Ак-Архарского месторождения и технологический процесс является простым и состоит из стадий (рисунок 3.10).

Полученные борсодержащие удобрения по данному способу исключают из производства многостадийность процесса. Кроме того, одновременно получают нитратные соединения, которые также являются азотными удобрениями.

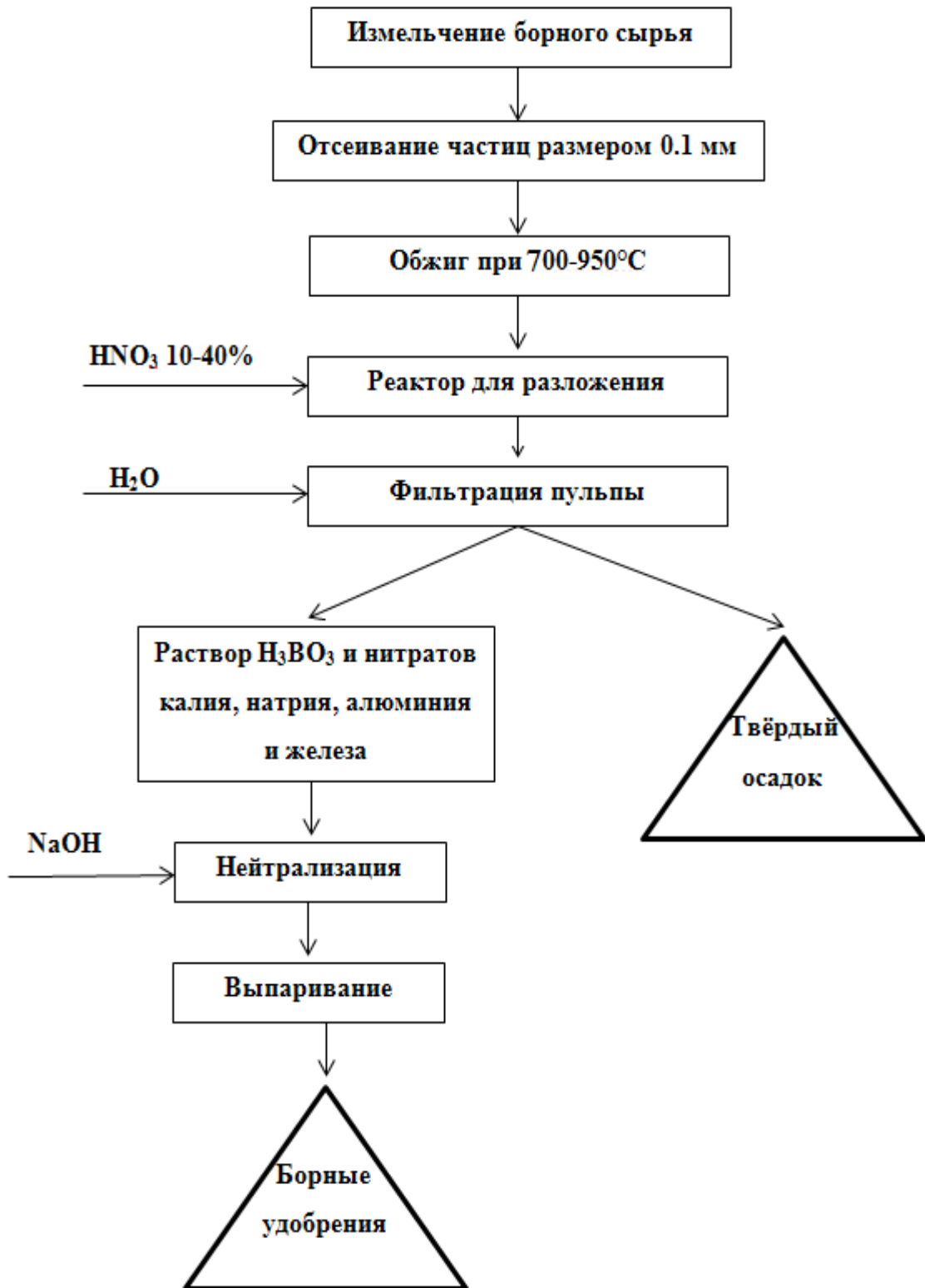


Рисунок 3.10 – Технологическая схема разложения боросиликатного сырья с получением борных удобрений.

3.2. Разложение боратных руд уксусной кислотой

3.2.1. Разложение исходной боратной руды уксусной кислотой

Был проведён комплекс опытов по изучению разложения боратных руд (исходных, предварительно обожжённых, концентратов и предварительно обожжённых концентратов) с использованием уксусной кислоты.

В серии опытов с разложением исходных руд рассчитывали дозировку кислоты, учитывая содержание в руде оксидов. Дозировка кислоты при разложении исходной борсодержащей руды была рассчитана, исходя из содержащихся в ней оксидов В, Al, Fe и Са, с учётом перехода их в ацетаты. Определено, что при $t=90^{\circ}\text{C}$, времени разложения 1 час, тонкости помола руды не более 0,1 мм и дозировке 100-150% от стехиометрического количества в продуктивный раствор отмечается переход борной кислоты более 19.5%.

Серии опытов проводились с изучением влияния на извлечение компонентов отдельных физико-химических параметров (рисунок 3.11).

В первой серии опытов было изучено влияние температуры на разложение руды (рисунок 3.11а). Температура в экспериментах варьировалась в пределах $20-100^{\circ}\text{C}$. Процесс разложения боратной руды начинается уже при комнатной температуре ($t=20-25^{\circ}\text{C}$). Исходная боратная руда обрабатывалась уксусной кислотой (15-20%) в течение 1 часа, и при $t=100^{\circ}\text{C}$ отмечается максимальное извлечение оксидов B_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , СаО, соответственно, в %: 19,0; 14,9; 10,9; 25,5.

В следующей серии опытов изучено разложение боратной руды уксусной кислотой в зависимости от времени разложения (рисунок 3.11б). Константами в данном процессе являлись $t=90^{\circ}\text{C}$, концентрация CH_3COOH от 15 до 20%. Отмечается, что через 15 минут после обработки руды уксусной кислотой извлечение оксидов B_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , СаО составляет, соответственно, в %: 8,3; 6,4; 4,9; 11,7. При увеличении времени обработки боратной руды уксусной кислотой до 1 часа 15 минут, извлечение оксидов B_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , СаО значительно увеличивается и составляет максимальные значения, соответственно, в %: 19,7; 15,4; 11,6; 26,8.

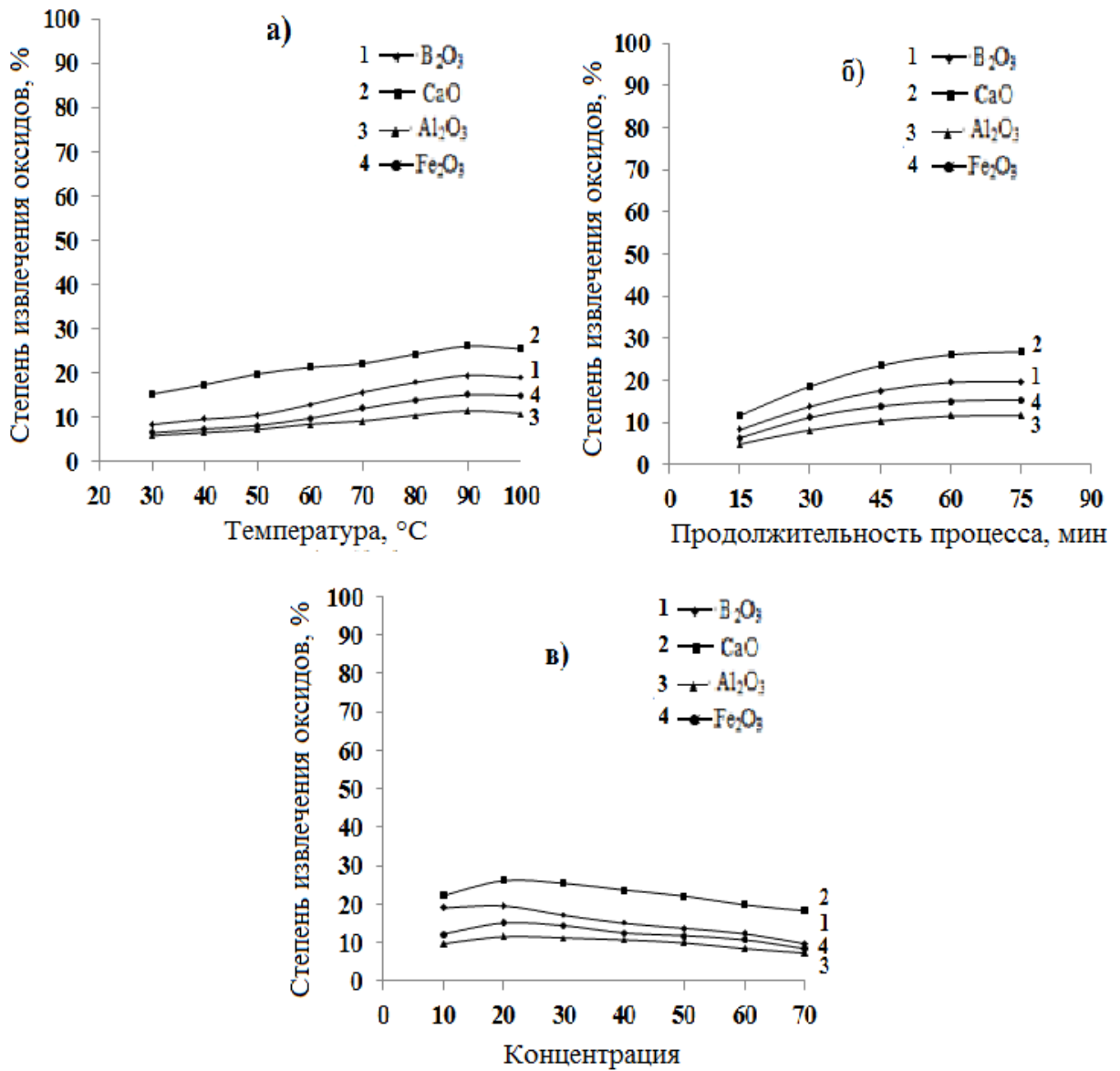


Рисунок 3.11 - Зависимости степени извлечения оксидов B_2O_3 , CaO , Al_2O_3 и Fe_2O_3 из состава исходной борсодержащей руды от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации CH_3COOH (тонкость помола руды < 0.1 мм; температура – $90^\circ C$; продолжительность процесса – 1 час).

В следующей серии опытов было изучено влияние концентрации уксусной кислоты, которую меняли в пределах 10-70%. При концентрации уксусной кислоты, равной 20% извлечение оксидов B_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и CaO достигает

максимальных величин, составляя, соответственно, в %: 19,7; 11,6; 15,4; 26,8 (рисунок 3.11в).

Таким образом, проведена серия опытов по разложению исходной боратной руды уксусной кислотой в широком диапазоне изменения параметров и найдены наиболее рациональные условия для проведения данного процесса: разложение руды при $t=90-95^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа, концентрация уксусной кислоты – 15-20% и тонкость помола руды от 0,1 мм и менее.

3.2.2. Разложение обожжённой борсодержащей руды уксусной кислотой

Обожжённую боратную руду готовили термической обработкой исходной руды при $t=900-1050^{\circ}\text{C}$ в течение 50 минут – 1 часа. Под воздействием высоких температур структура минералов руды изменяется, и разложение происходит быстрее с большим процентным выходом полезных продуктов.

В серии опытов с разложением термически обработанной боратной руды рассчитывали дозировку кислоты, учитывая содержание в обожжённой руде оксидов. Дозировка кислоты при разложении предварительно обожжённой исходной боратной руды была рассчитана, исходя из содержащихся в ней оксидов В, Al, Fe и Ca, с учётом перехода их в ацетаты. Определено, что при $t=100^{\circ}\text{C}$, времени разложения от 40 минут до 1 часа, тонкости помола руды не более 0,1 мм и дозировке 100-150% от стехиометрического количества в продуктивный раствор в течение 40 минут – 1 часа отмечается переход борной кислоты более 78,2%.

Серии опытов проводились с изучением влияния на извлечение компонентов отдельных физико-химических параметров (рисунок 3.12).

В первой серии опытов было изучено влияние t на разложение руды (рисунок 3.12а). Температура в экспериментах варьировалась в пределах $20-100^{\circ}\text{C}$. Процесс разложения предварительно обожжённой боратной руды начинается уже при комнатной температуре ($t=20-25^{\circ}\text{C}$). Термически обработанная исходная боратная руда обрабатывалась уксусной кислотой (18-20%) в течение 1 часа, и при $t=100^{\circ}\text{C}$ отмечается максимальное извлечение оксидов B_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , соответственно, в %: 76,5; 85,1; 73,4; 88,4.

На рисунке 3.12б показана зависимость извлечения оксидов из предварительно обожжённой боратной руды от времени разложения руды (константами в этом эксперименте являлись: $t=90^{\circ}\text{C}$ и концентрация кислоты – 15%). Отмечается, что уже через 15 минут после начала обработки руды CH_3COOH извлечение оксидов V_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и CaO , соответственно, составляло, в %: 33,5; 50,6; 27,9; 56,9 (рисунок 3.12б). Увеличение времени обработки руды уксусной кислотой до 1 часа 15 минут способствует максимальному извлечению из руды оксидов V_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и CaO , соответственно, в %: 78,8; 88,9; 76,7; 91,0. Дальнейшее увеличение времени обработки руды в данной серии опытов не показало положительных результатов, извлечение оксидов, более чем указано при обработке в течение 1 часа 15 минут, не отмечается.

Следующая серия опытов была проведена для выявления оптимальной концентрации уксусной кислоты, при которой будет достигнуто максимальное извлечение оксидов из предварительно обожжённой боратной руды (рисунок 3.12в). Отмечается, что увеличение концентрации кислоты в пределах 10-70% значительно увеличивает степени извлечения оксидов. Таким образом, при концентрации уксусной кислоты, равной 20% наблюдается максимальное извлечение оксидов V_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и CaO , составившее, соответственно, в %: 78,2; 86,7; 75,5; 89,7. Дальнейшее увеличение концентрации CH_3COOH в данной серии опытов не показало положительных результатов, извлечение оксидов, более чем указано при обработке 20% CH_3COOH , не отмечается.

Таким образом, для уксуснокислотного разложения предварительно обожжённой боратной руды оптимальными условиями можно рекомендовать следующие: обжиг при $950-980^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа, кислотная обработка при $t=90^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа, концентрация кислоты от 15 до 20%, взятой из расчёта 140-150% от стехиометрического количества. При разложении руды уксусной кислотой происходит химическое обогащение руды, из технологической схемы удаляются балластные примеси, и в раствор извлекаются ценные продукты.

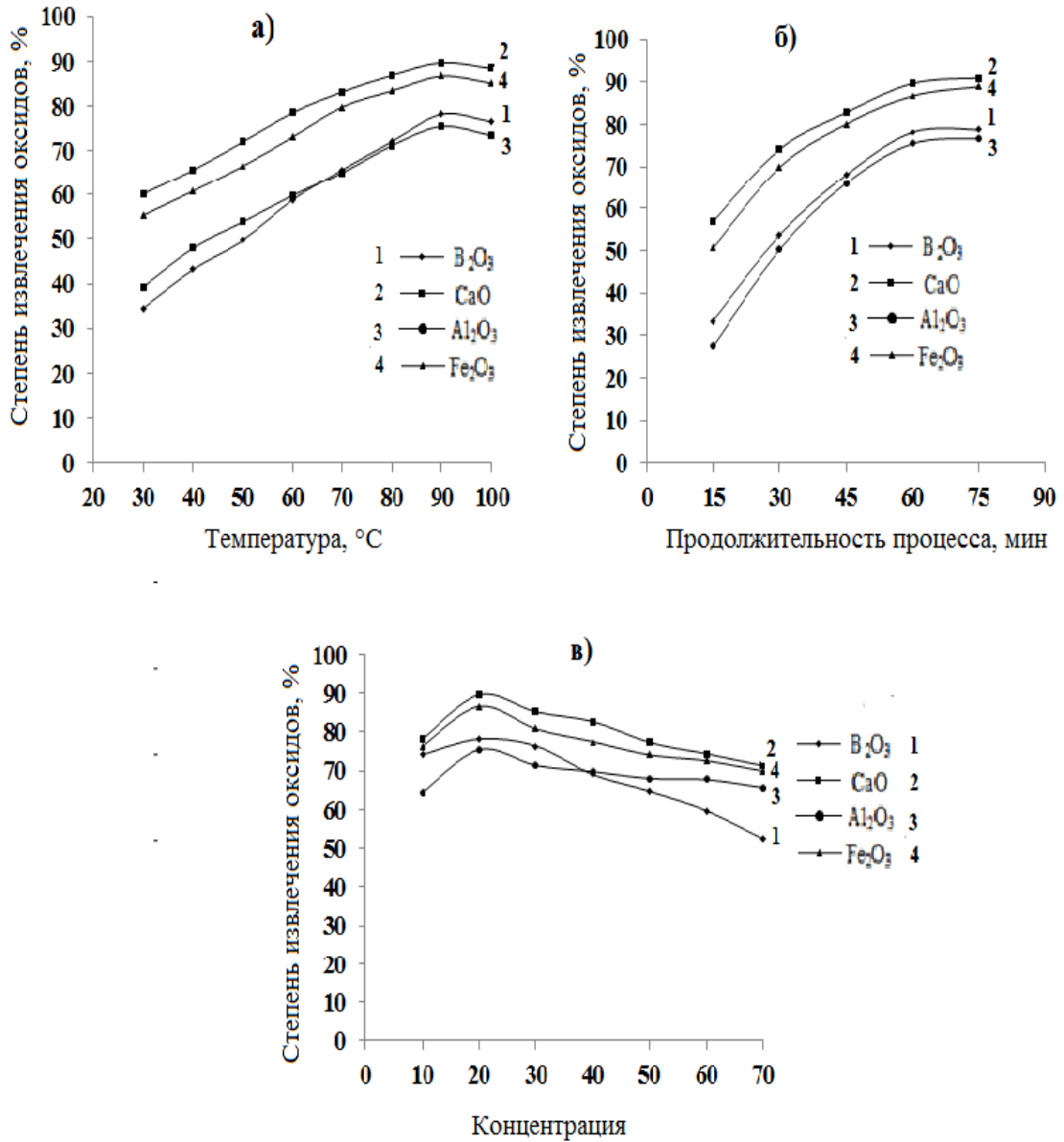


Рисунок 3.12 - Зависимости степени извлечения оксидов B_2O_3, Fe_2O_3, Al_2O_3 и CaO из состава обожжённой боратной руды от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации CH_3COOH (тонкость помола руды < 0.1 мм; температура – $90^\circ C$; продолжительность процесса – 1 час).

Таким образом, в данном случае при уксуснокислотном разложении происходит практически полное извлечение оксидов кальция, железа и бора из руды, что подтверждается штрих-диаграммой, снятой для остатка боратной руды после разложения с использованием CH_3COOH (рисунок 3.13).

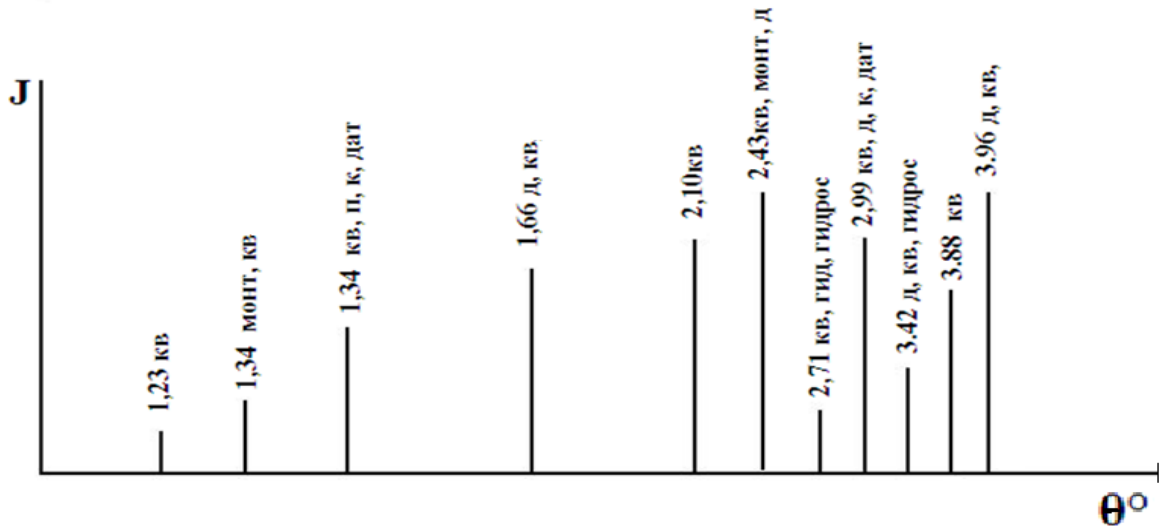


Рисунок 3.13 - Штрих-диаграмма остатка борсодержащей руды после уксуснокислотного разложения исходной обожжённой борсодержащей руды: кв – кварц, д - данбурит, дат – датолит, к - кальцит, п - пироксен, гид - гидроборцит, гидрос – гидрослюда, м –монтмориллонит.

3.2.3. Разложение концентрата борсодержащей руды уксусной кислотой

В серии опытов с разложением концентрата боратной руды рассчитывали дозировку кислоты, учитывая содержание в руде оксидов. Дозировка CH_3COOH при разложении концентрата борсодержащей руды была рассчитана, исходя из содержащихся в ней оксидов В, Al, Fe и Са, с учётом перехода их в ацетаты.

Определено, что разложение пустой породы происходит не полностью, поэтому CH_3COOH достаточно дозировать в количестве 100-150% от стехиометрического количества. При $t=90^\circ\text{C}$, времени разложения 1 час, тонкости помола руды не более 0,1 мм в продуктивный раствор отмечается переход борной кислоты более 20,1%.

Серии опытов проводились с изучением влияния на извлечение компонентов отдельных физико-химических параметров (рисунок 3.14).

В первой серии опытов было изучено влияние температуры на разложение концентрата руды (рисунок 3.14а). Температура в экспериментах варьировалась в пределах $20-100^\circ\text{C}$. Процесс разложения концентрата боратной руды начинается

уже при комнатной температуре ($t=20-25^{\circ}\text{C}$). Исходная боратная руда обрабатывалась уксусной кислотой (10-15%) в течение 1 часа, и при $t=100^{\circ}\text{C}$ отмечается максимальное извлечение оксидов B_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , соответственно, в %: 20.1; 17,2; 12.5; 30.4.

В следующей серии опытов изучено разложение концентрата боратной руды уксусной кислотой в зависимости от времени разложения (рисунок 3.14б). Константами в данном процессе являлись $t=100^{\circ}\text{C}$, концентрация CH_3COOH от 15 до 20%. Отмечается, что через 15 минут после обработки концентрата руды уксусной кислотой извлечение оксидов B_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO составляет, соответственно, в %: 9.1; 8,8; 5,2; 14,8 (рисунок 3.14б). При увеличении времени обработки концентрата боратной руды уксусной кислотой до 1 часа извлечение оксидов B_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO значительно увеличивается и составляет максимальные значения, соответственно, в %: 20.1; 17,6; 11,5; 30.2. При увеличении времени обработки свыше 1 часа степени извлечения оксидов не увеличиваются, следовательно, обработка концентрата уксусной кислотой в течение 1 часа является оптимальным параметром.

В следующей серии опытов было изучено влияние концентрации уксусной кислоты, которую меняли в пределах 5-90%. При концентрации уксусной кислоты, равной 15% извлечение оксидов B_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и CaO достигает максимальных величин, составляя, соответственно, в %: 20.9; 12.9; 17,5; 29,2 (рисунок 3.14в). При увеличении концентрации CH_3COOH свыше 15% степени извлечения оксидов не увеличиваются, следовательно, обработка концентрата 15% уксусной кислотой является оптимальным параметром.

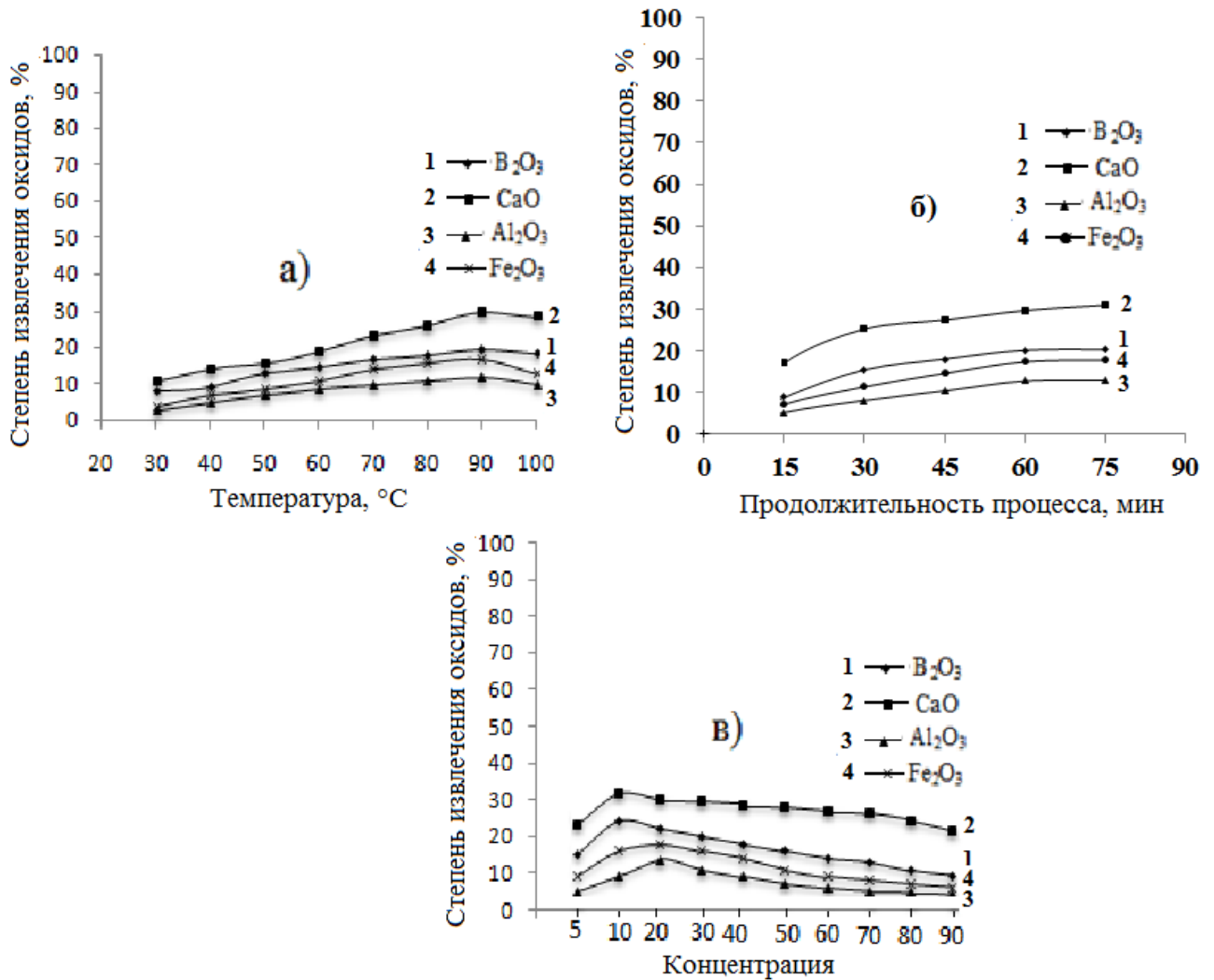


Рисунок 3.14 - Зависимости степени извлечения оксидов B_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и CaO из состава концентрата боратной руды от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации CH_3COOH (тонкость помола руды < 0.1 мм; температура – $90^\circ C$; продолжительность процесса – 1 час; 1 – B_2O_3 ; 2 – CaO ; 3 – Al_2O_3 ; 4 – Fe_2O_3).

Таким образом, проведена серия опытов по разложению концентрата боратной руды уксусной кислотой в широком диапазоне изменения параметров и найдены наиболее рациональные условия для проведения данного процесса: разложение концентрата при $t=90-95^\circ C$ в течение 1 часа, концентрация уксусной кислоты – 10-15 % и тонкость помола руды от 0.1 мм и менее.

3.2.4 Разложение обожжённого концентрата борсодержащих руд уксусной кислотой

Обожжённый концентрат боратной руды готовили термической обработкой исходного концентрата руды при $t=900-1050^{\circ}\text{C}$ в течение 50 минут – 1 часа. Под воздействием высоких температур структура минералов руды изменяется, и разложение происходит быстрее с большим процентным выходом полезных продуктов.

В серии опытов с разложением термически обработанного концентрата боратной руды рассчитывали дозировку уксусной кислоты, учитывая содержание в обожжённом концентрате оксидов. Дозировка кислоты при разложении предварительно обожжённого концентрата боратной руды была рассчитана, исходя из содержащихся в нём оксидов В, Al, Fe и Са, с учётом перехода их в ацетаты. Определено, что при $t=100^{\circ}\text{C}$, времени разложения от 35 до 45 минут, тонкости помола руды не более 0,1 мм и дозировке 100-150% от стехиометрического количества в продуктивный раствор отмечается переход борной кислоты более 91,5%.

Серии опытов проводились с изучением влияния на извлечение компонентов отдельных физико-химических параметров (рисунок 3.15).

В первой серии опытов было изучено влияние t на разложение обожжённого концентрата руды (рисунок 3.15а). Температура в экспериментах варьировалась в пределах $20-100^{\circ}\text{C}$. Процесс разложения предварительно обожжённого концентрата боратной руды начинается уже при комнатной температуре ($t=20-25^{\circ}\text{C}$). Термически обработанный концентрат боратной руды обрабатывался уксусной кислотой (18-20%) в течение 45 минут, и при $t=100^{\circ}\text{C}$ отмечается максимальное извлечение оксидов B_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , СаО, соответственно, в %: 90.1; 88,2; 93.5;95.4.

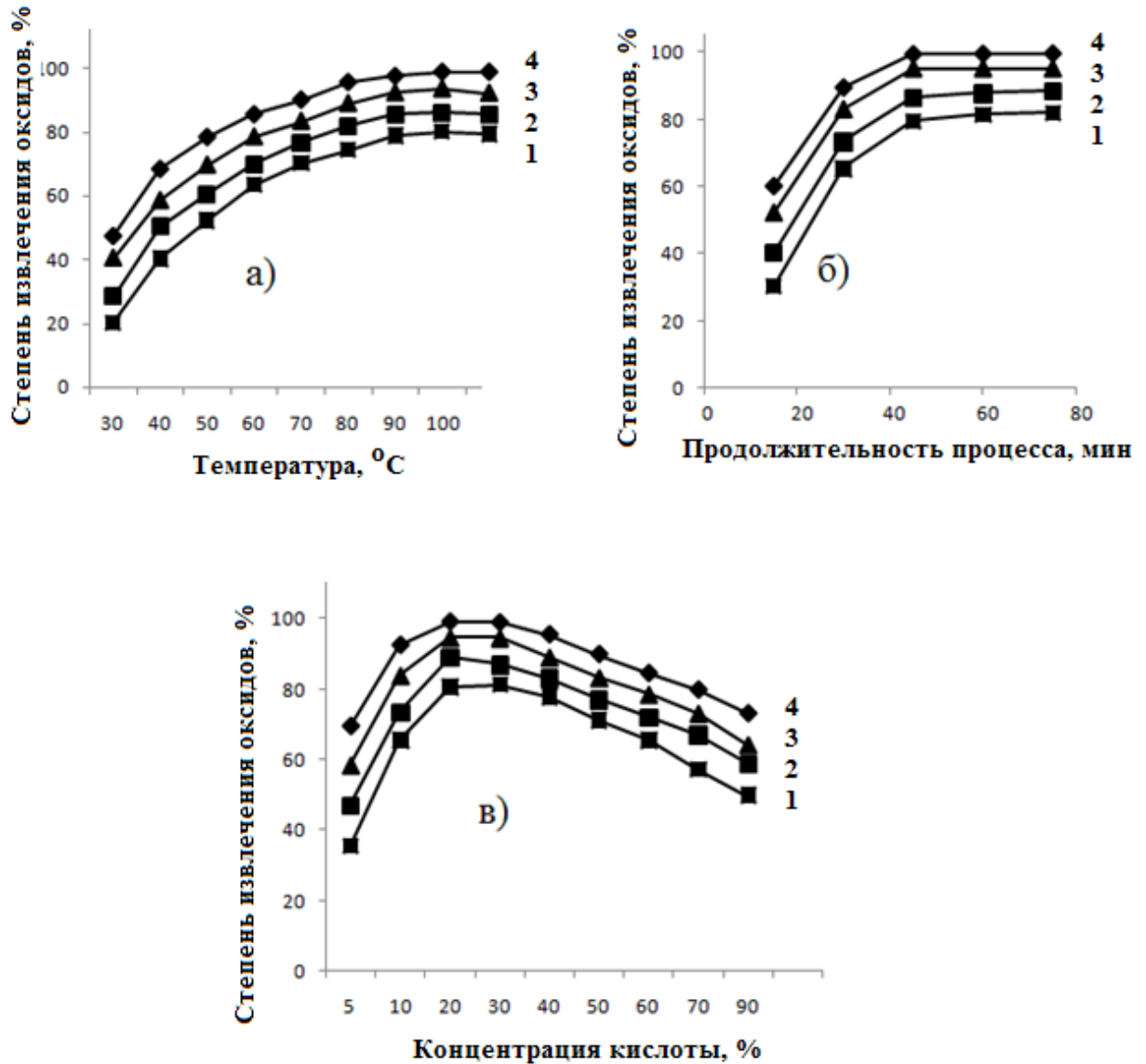


Рисунок 3.15 - Зависимости степени извлечения оксидов из состава обожжённого концентрата борсодержащей руды от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации CH_3COOH (тонкость помола руды < 0.1 мм; температура – 100°C ; продолжительность процесса – 45 мин) (1 - Fe_2O_3 , 2 - V_2O_5 , 3 - Al_2O_3 , 4 - CaO).

На рисунке 3.15б показана зависимость извлечения оксидов из предварительно обожжённого концентрата боратной руды от времени его разложения (константами в этом эксперименте являлись: $t=100^\circ\text{C}$ и концентрация CH_3COOH – 15-20%). Отмечается, что уже через 15 минут после начала обработки концентрата руды CH_3COOH извлечение оксидов V_2O_5 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и CaO , соответственно,

составляло: 45,4%; 40,9%; 56,2%; 61,8%. Увеличение времени обработки концентрата уксусной кислотой до 1 часа способствует максимальному извлечению из руды оксидов B_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и CaO , соответственно: 90,1%; 88,6%; 93,5%; 95,2%. Дальнейшее увеличение времени обработки руды в данной серии опытов не показало положительных результатов; извлечение оксидов, более чем указано при обработке в течение 1 часа, не отмечается.

Следующая серия опытов была проведена для выявления оптимальной концентрации уксусной кислоты, при которой будет достигнуто максимальное извлечение оксидов из предварительно обожжённого концентрата (рисунок 3.15в). Отмечается, что увеличение концентрации кислоты в пределах 5-93% значительно увеличивает степени извлечения оксидов. Таким образом, при концентрации уксусной кислоты, равной 20%, наблюдается максимальное извлечение оксидов B_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и CaO , составившее, соответственно: 90,1%; 87,5%; 93,9%; 94,2% (рисунок 3.15в). Дальнейшее увеличение концентрации CH_3COOH в данной серии опытов не показало положительных результатов, извлечение оксидов, более чем указано при обработке 20% CH_3COOH , не отмечается.

Таким образом, для уксуснокислотного разложения предварительно обожжённого концентрата руды оптимальными условиями можно рекомендовать следующие: обжиг при 950-980°C в течение 45 минут, кислотная обработка при $t=100^\circ C$ в течение 1 часа, концентрация кислоты от 15 до 20%, взятой из расчёта 140-150% от стехиометрического количества. При разложении концентрата руды уксусной кислотой происходит его химическое обогащение, из технологической схемы удаляются балластные примеси, и в раствор извлекаются ценные продукты.

Таким образом, в данном случае при уксуснокислотном разложении происходит практически полное извлечение оксидов кальция, железа и бора из руды, что подтверждается штрих-диаграммой, снятой для остатка концентрата боратной руды после разложения с использованием CH_3COOH (рисунок 3.16). На штрих-диаграмме видно, что пики железосодержащих минералов - граната, данбурита, пироксена, исчезают, и проявляются четко пики кварца. Следовательно,

происходит переход в раствор железосодержащих и борсодержащих минералов (данбурита, гидроборацита, граната, пироксена.

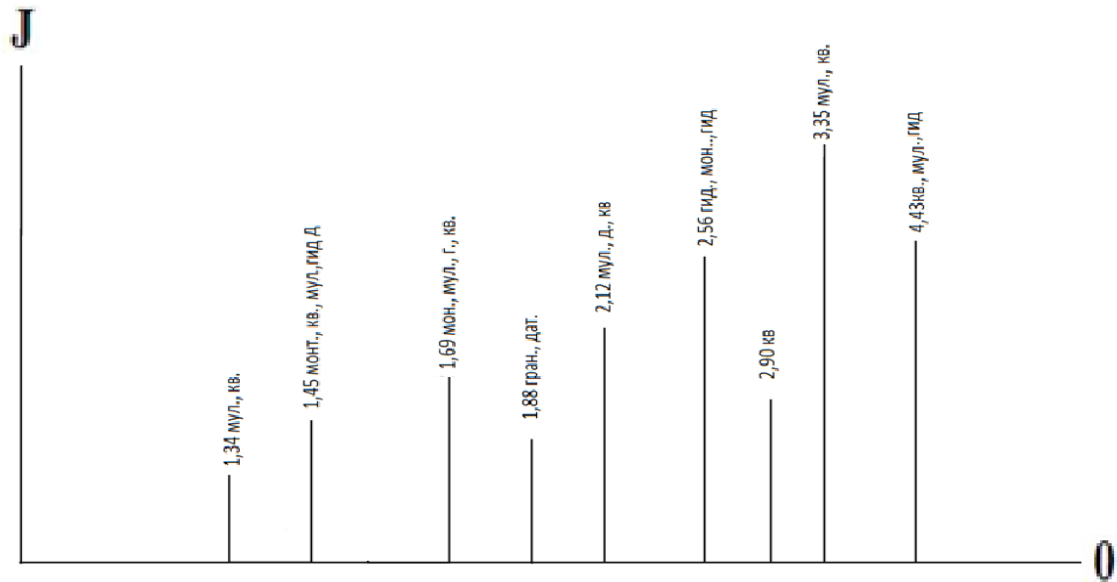


Рисунок 3.16 - Штрих-диаграмма остатка борсодержащего концентрата после уксуснокислотного разложения: кв – кварц, д – данбурит, дат – датолит, к – кальцит, гидрос – гидрослюда, мул - монтмориллонит, мул - муллит.

3.2.5. Кинетика уксуснокислотного разложения обожжённой исходной борсодержащей руды

Кинетические данные при извлечении оксида бора из обожжённой боратной руды при её разложении уксусной кислотой изучались при следующих параметрах: $t =$ от 80 до 90°C, время разложения 1 час (рисунок 3.17).

Как видно из кинетических кривых на рисунке 3.17а, разложение обожжённой боратной руды протекает быстро и за 1 час при $t=80^\circ\text{C}$ извлечение оксида бора составляет 72,1%. При $t=90^\circ\text{C}$ за это же время извлечение составляет 78,8%.

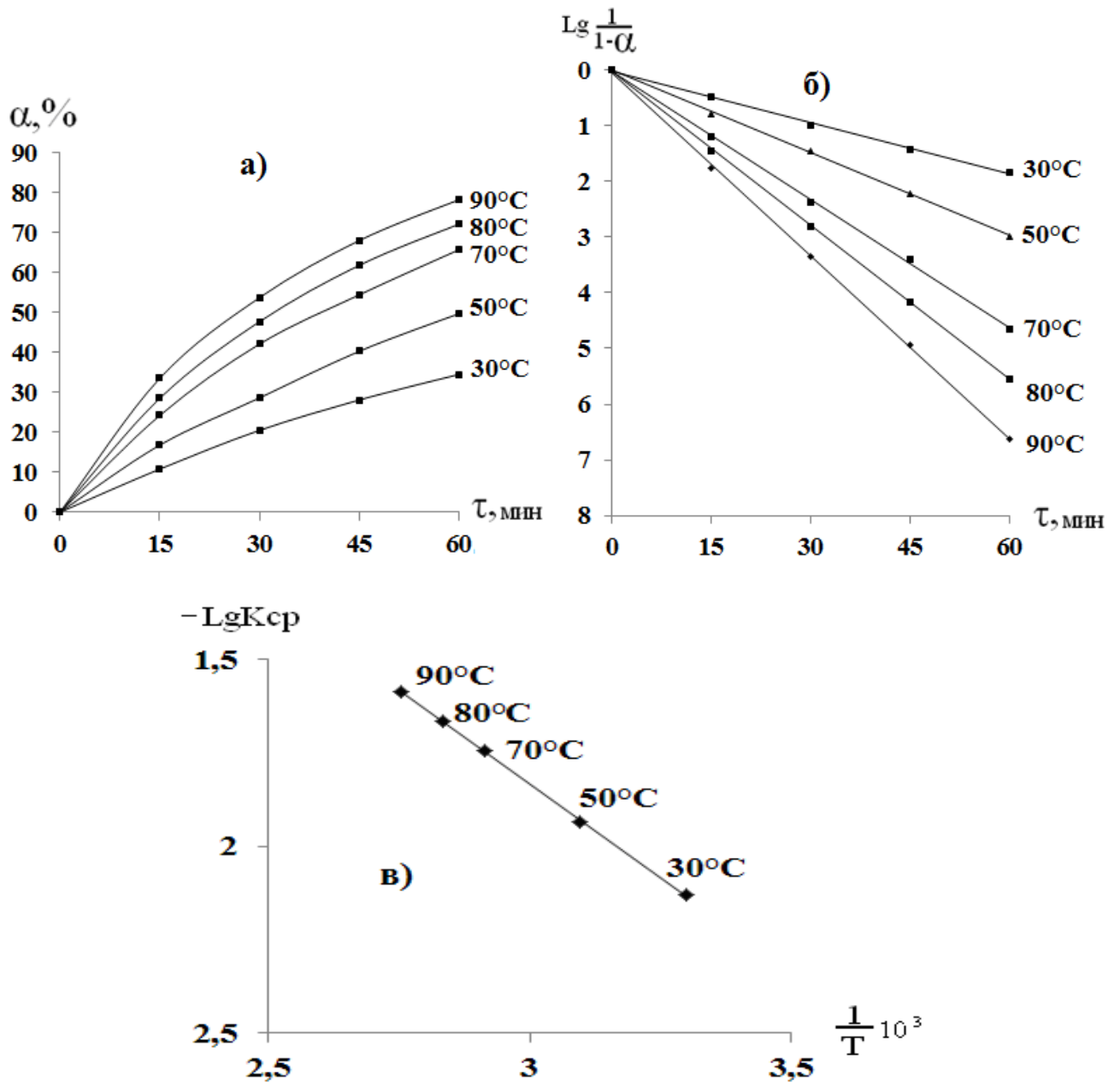


Рисунок 3.17 - Зависимости степени извлечения V_2O_5 от: продолжительности процесса разложения (а), зависимости $\text{lg} 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени (б) и зависимость $\text{lg} K_{\text{ср}}$ от обратной абсолютной температуры $1/T \cdot 10^3$ (в) при извлечении V_2O_5 в раствор в результате обработки обожжённой исходной борсодержащей руды 20% CH_3COOH .

Изучена зависимость $\text{lg} 1/(1-\alpha)$ от времени, результаты которой графически приведены на рисунке 3.17б. Полученные при различных t экспериментальные точки составляют прямую линию с отрицательным наклоном.

Изучена зависимость логарифма константы скорости при уксуснокислотном разложении обожжённой боратной руды от величины обратной абсолютной температуры (рисунок 3.17в).

По наклону прямой линии Аррениуса экспериментально найдено значение энергии активации разложения обожжённой боратной руды уксусной кислотой – 19,0 кДж/моль. Графически найденное и экспериментально вычисленное значения энергии активации практически идентичны и свидетельствуют о прохождении процесса под диффузионным контролем.

В таблице 3.3 приводится расчёт кинетических характеристик для разложения термически обработанной боратной руды уксусной кислотой.

Таблица 3.3 - Кинетика уксуснокислотного разложения обожжённой боратной руды

$\tau_{\text{мин}}$	A	1- α	$\ln(1/1-\alpha)$	$k = \ln(1/1-\alpha) / \tau_{\text{мин}}$	$k_{\text{ср}}$	$-\lg k_{\text{ср}}$	t, °C	T, K	$(1/T) \cdot 10^3$	$\lg(1/1-\alpha) \cdot 10$	E_a
15	0,108	0,892	0,114289	0,007619	0,007412	2,13004	30	303	3,30033	0,496351	18,22639
30	0,205	0,795	0,220413	0,007647						0,996329	
45	0,281	0,719	0,329894	0,007331						1,432711	
60	0,345	0,655	0,42312	0,007052						1,837587	
15	0,168	0,832	0,183923	0,012262	0,011602	1,93548	50	323	3,095975	0,798787	20,20983
30	0,286	0,714	0,336872	0,011229						1,463018	
45	0,403	0,597	0,515838	0,011463						2,240257	
60	0,497	0,503	0,687165	0,011453						2,984320	
15	0,242	0,758	0,277072	0,018471	0,017993	1,74491	70	343	2,915452	1,203308	18,66402
30	0,421	0,579	0,546453	0,018215						2,373214	
45	0,544	0,456	0,785262	0,01745						3,410352	
60	0,657	0,343	1,070025	0,017834						4,647059	
15	0,285	0,715	0,335473	0,022365	0,021658	1,66438	80	353	2,832861	1,45694	19,02936
30	0,477	0,523	0,648174	0,021606						2,814983	
45	0,618	0,382	0,962335	0,021385						4,179366	
60	0,721	0,279	1,276543	0,021276						5,543958	
15	0,335	0,665	0,407968	0,027198	0,025893	1,58681	90	363	2,754821	1,771784	19,0387 $E_{a \text{ ср.}} = 19,0387$
30	0,537	0,463	0,770028	0,025668						3,34419	
45	0,680	0,320	1,139434	0,025321						4,9485	
60	0,782	0,218	1,523260	0,025388						6,615435	

3.2.6. Кинетика уксуснокислотного разложения обожжённого борсодержащего концентрата

Кинетические данные при извлечении оксида бора из обожжённого концентрата боратной руды при его разложении уксусной кислотой изучались при следующих параметрах: $t =$ от 30 до 90°C, время разложения от 15 минут до 1 часа (рисунок 3.18).

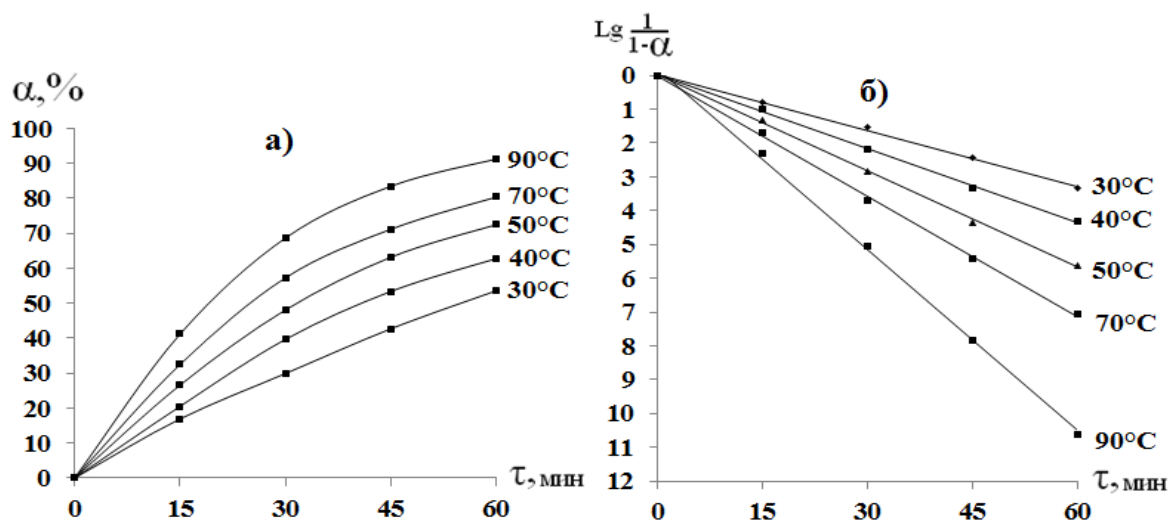


Рисунок 3.18 - Зависимость степени разложения (α) оксида бора от времени (а) и $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени (б) при уксуснокислотном разложении обожжённого концентрата борсодержащей руды.

Как видно из кинетических кривых на рисунке 3.18а, разложение обожжённого концентрата боратной руды протекает быстро и за 1 час при $t=90^\circ\text{C}$ извлечение оксида бора составляет 90,1%.

Изучена зависимость $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени, результаты которой графически приведены на рисунке 3.18б. Полученные при различных t экспериментальные точки составляют прямую линию с отрицательным наклоном.

Изучена зависимость логарифма константы скорости при уксуснокислотном разложении обожжённого концентрата боратной руды от величины обратной абсолютной температуры (рисунок 3.19).

По наклону прямой линии Аррениуса экспериментально найдено значение энергии активации разложения обожжённого концентрата боратной руды уксус-

ной кислотой – 18,36 кДж/моль. Графически найденное и экспериментально вычисленное значения энергии активации практически идентичны и свидетельствуют о прохождении процесса под диффузионным контролем.

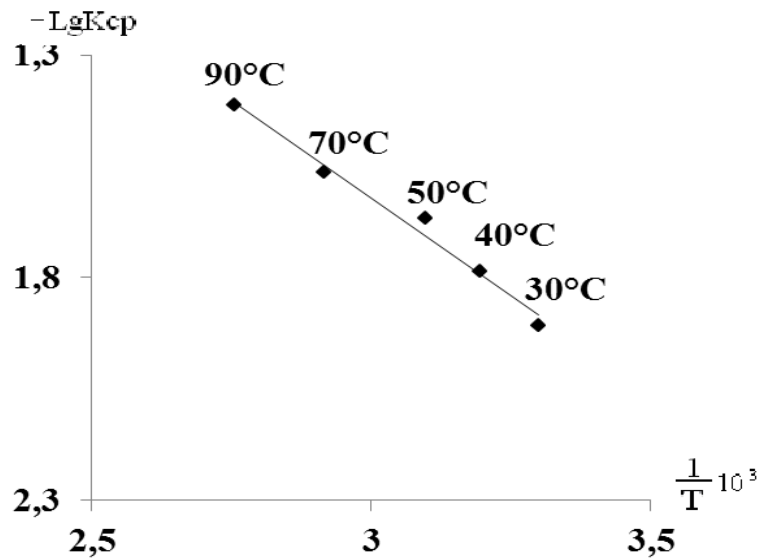


Рисунок 3.19 - Зависимость lgK от обратной абсолютной температуры при уксуснокислотном разложении концентрата борсодержащей руды.

В таблице 3.4 приводятся результаты расчётов кинетических параметров разложения термически обработанного концентрата боратной руды уксусной кислотой.

Таблица 3.4 - Кинетика уксуснокислотного разложения обожжённого борного концентрата

$\tau_{\text{мин}}$	A	1- α	$\ln(1/1-\alpha)$	$k = \ln(1/1-\alpha) / \tau_{\text{мин}}$	$k_{\text{ср}}$	$-\lg k_{\text{ср}}$	t, °C	T, K	$(1/T) \cdot 10^3$	$\lg(1/1-\alpha) \cdot 10$	E_a
15	0,169	0,831	0,185125	0,012342	0,012339	1,90872	30	303	3,30033	0,80399	22,43954
30	0,299	0,701	0,355247	0,011842						1,54282	
45	0,427	0,573	0,556870	0,012375						2,418454	
60	0,536	0,464	0,767871	0,012798						3,33482	
15	0,205	0,795	0,229413	0,015294	0,016401	1,785125	40	313	3,194888	0,996329	22,9578
30	0,397	0,603	0,505838	0,016861						2,196827	
45	0,534	0,466	0,763570	0,016968						3,316141	
60	0,628	0,372	0,988861	0,016481						4,294571	
15	0,266	0,734	0,309246	0,020616	0,021552	1,666505	50	323	3,095975	1,343039	10,96807
30	0,481	0,519	0,655851	0,021862						2,848326	
45	0,632	0,368	0,999672	0,022215						4,341522	
60	0,725	0,275	1,290984	0,021516						5,606673	
15	0,325	0,675	0,393043	0,026203	0,027348	1,563077	70	343	2,915452	1,706962	17,99001
30	0,573	0,427	0,850971	0,028366						3,695721	
45	0,712	0,288	1,244795	0,027662						5,406075	
60	0,804	0,196	1,629641	0,027161						7,077439	
15	0,412	0,588	0,531028	0,035402	0,038714	1,412126	90	363	2,754821	2,306227	17,42709 $E_{\text{ср.}} = 18,3565$
30	0,687	0,313	1,161552	0,038718						5,044557	
45	0,835	0,165	1,801810	0,040040						7,825161	

3.2.7. Разработка принципиальной технологической схемы переработки борсодержащих руд уксусной кислотой

Щелочные методы переработки боратных руд в основном используют для получения буры, а кислотные методы – для получения борной кислоты. Однако предложенный нами метод получения борной кислоты разложением боратных руд уксусной кислотой позволяет его внедрение в производство для получения борной кислоты в промышленных масштабах, потому что уксусная кислота является относительно доступной и для ее использования в процессе разложения требуются довольно низкие концентрации (15-20%).

После проведения серии исследований разработана технологическая схема по получению борной кислоты из боратной руды (исходной и концентрата) Ак-Архарского месторождения с применением уксусной кислоты (рисунок 3.20).

В данном методе предложено до проведения кислотной обработки руды проводить предварительный обжиг при $t=950-980^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа. Далее пробу руды дробили – тонкость помола руды не более 0,1-0,3 мм, затем проводили разложение в термостатированном реакторе с мешалкой уксусной кислотой (концентрация 15-20%). В реакционную смесь затем добавляли слабый раствор соляной кислоты, которым растворяли гидролизованные ацетаты. Получали пульпу, которая затем фильтровалась и промывалась водой. Продуктивный раствор подвергали кристаллизации для отделения борной кислоты, которую затем из раствора выделяли фильтрованием.

Данный метод является комплексным методом, так как позволяет получать кроме борной кислоты также хлориды Al, Fe и Ca. А такие неразложившиеся минералы, как кальцит, кварц и другие можно использовать в качестве сырья для строительных материалов.

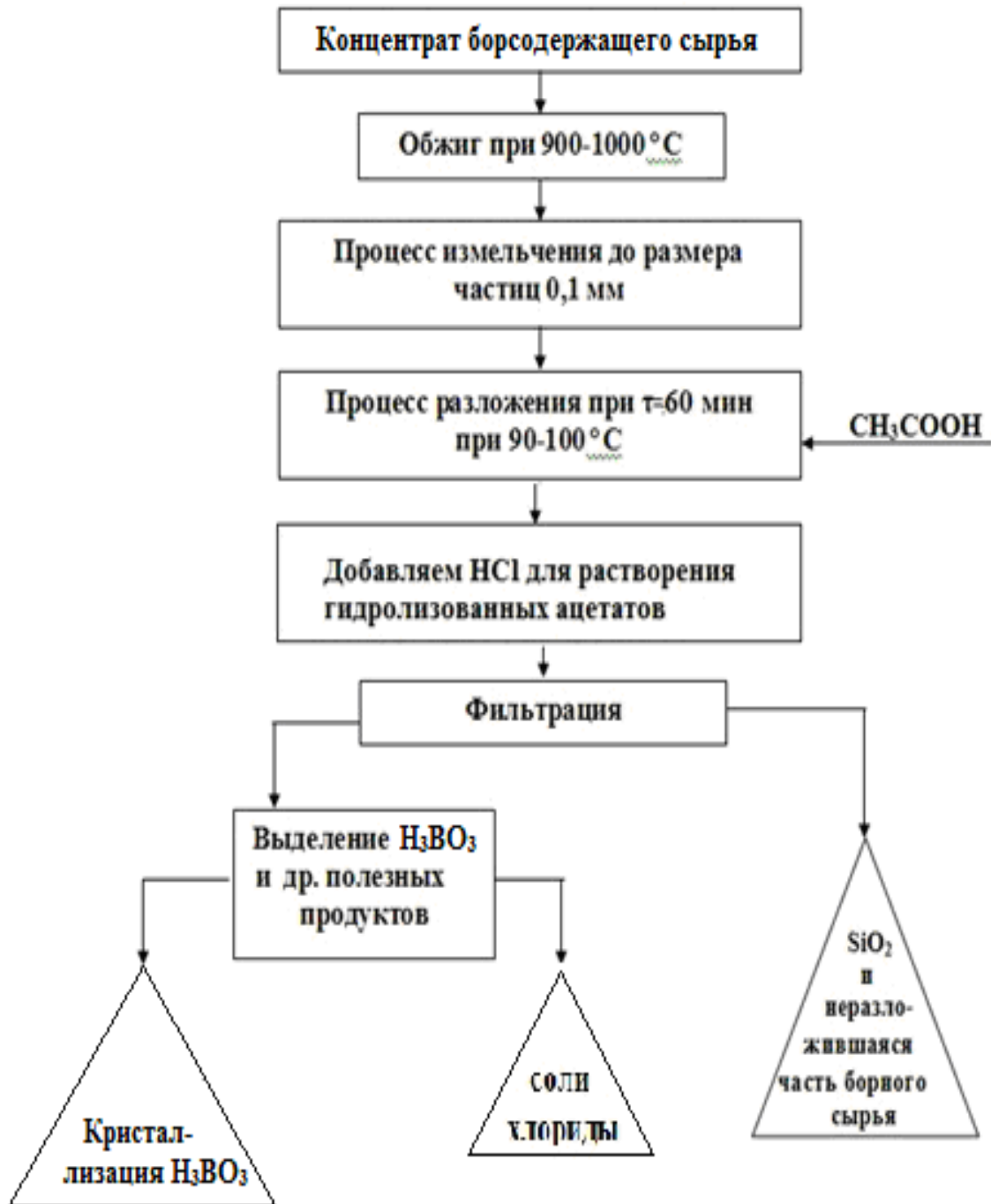


Рисунок 3.20 - Принципиальная технологическая схема переработки борсодержащих руд уксуснокислотным способом.

ГЛАВА 4. МЕТЕДЫ СПЕКАНИЯ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД

4.1. Спекание боросиликатных руд с NaOH

4.1.1. Переработка исходной боросиликатной руды методом спекания с NaOH

Нами изучено разложение боратной руды с использованием активатора – NaOH. В серии опытов было изучено извлечение полезных компонентов из руды в зависимости от различных параметров проведения процесса: температуры, времени разложения, массового соотношения руды и щёлочи (рисунок 4.1).

В первой серии опытов изучалось влияние t на процесс спекания. Температуру процесса варьировали в пределах от 200 до 1000°C. Константами в данной серии опытов являлись: время спекания – 1 час и массовое соотношение руда : NaOH = 1:2. Из рисунка 4.1а видно, что при повышении t процесса извлечение оксидов из состава руды увеличивается и при $t=800^\circ\text{C}$ извлечение оксидов B_2O_3 и Al_2O_3 достигает максимальных величин, составляя, соответственно, в %: 67.8; 63.5.

В следующей серии опытов изучалось влияние длительности разложения на процесс спекания. Время протекания процесса варьировали в пределах от 15 минут до 1 часа. Константами в данной серии опытов являлись: $t=800^\circ\text{C}$ и массовое соотношение руда : NaOH = 1:2. Из рисунка 4.1б видно, что уже через 15 минут от начала реагирования руды с NaOH извлечение оксидов B_2O_3 и Al_2O_3 из состава руды составляет, соответственно, в %: 20.1 и 15.2. Увеличение времени спекания до 1 часа способствует максимальному извлечению оксидов бора и алюминия из руд, составляя, соответственно, 68.1% и 63.5%. Дальнейшее увеличение времени обработки руды в данной серии опытов не показало положительных результатов, извлечение оксидов, более чем указано при обработке в течение 1 часа, не отмечается.

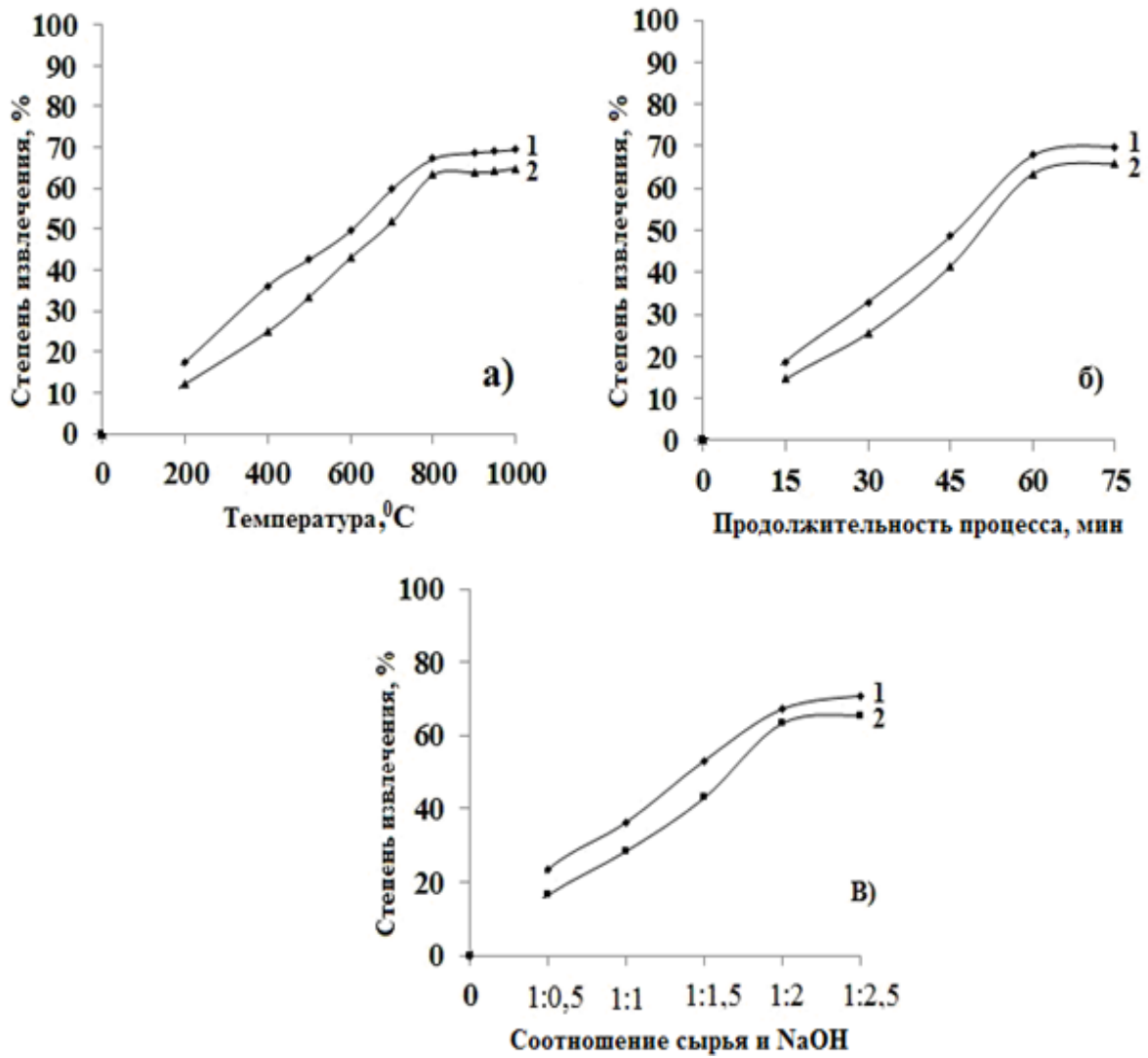


Рисунок 4.1 - Зависимости степени извлечения оксидов V_2O_5 (1) и Al_2O_3 (2) из состава исходной боросиликатной руды от: а) температуры; б) времени процесса; в) соотношения руды и NaOH.

Следующая серия опытов была проведена для выявления оптимального соотношения щёлочи и руды, при котором будет достигнуто максимальное извлечение оксидов из боратной руды (рисунок 4.1в). Отмечается, что при изменении массового соотношения в пределах 0,5-2,5 значительно увеличивает степени извлечения оксидов. Таким образом, оптимальным соотношением щёлочь : руда является 2:1, при котором наблюдается максимальное извлечение оксидов V_2O_5 и Al_2O_3 , составившее, соответственно, в %: 67.2; 63.3.

Таким образом, для спекания исходной боратной руды со щёлочью оптимальными условиями можно рекомендовать следующие: спекание при $t=800^\circ\text{C}$ в

течение 1 часа, соотношение щёлочь : руда = 2:1, при которых извлечение оксидов V_2O_3 и Al_2O_3 составляет, соответственно, 68.1% и 63.5%.

4.1.2. Разложение обожжённой боросиликатной руды спеканием с NaOH

Исходя из того, что из предварительно обожжённой руды спеканием с NaOH возможно более полное извлечение полезных продуктов, нами проведена серия опытов по спеканию боратных руд с их предварительной термической обработкой (рисунок 4.2).

Обожжённую боратную руду готовили термической обработкой исходной руды при $t=900-1050^\circ C$ в течение 50 минут – 1 часа. Под воздействием высоких температур структура минералов руды изменяется, и разложение происходит быстрее с большим процентным выходом полезных продуктов.

В первой серии опытов было изучено влияние t на спекание руды (рисунок 4.2а). Температура в экспериментах варьировалась в пределах от 200 до $1000^\circ C$. Термически обработанная исходная боратная руда обрабатывалась щёлочью в течение 1 часа, и при $t=800-850^\circ C$ отмечается максимальное извлечение оксидов V_2O_3 и Al_2O_3 , соответственно, 79.2% и 77.6%.

В другой серии опытов изучалось извлечение оксидов из термически обработанной боратной руды от времени разложения руды (константами в этом эксперименте являлись: $t=800^\circ C$ и соотношение щёлочь : руда = 1:1. Отмечается, что уже через 15 минут после начала обработки руды NaOH извлечение оксидов превышало более 20% (рисунок 4.2б). Увеличение времени щелочной обработки руды до 1 часа способствует максимальному извлечению из руды оксидов V_2O_3 и Al_2O_3 , соответственно составляя, 81.2% и 78.8 %. Дальнейшее увеличение времени обработки руды в данной серии опытов не показало положительных результатов, извлечение оксидов, более чем указано при обработке в течение 1 часа, не отмечается.

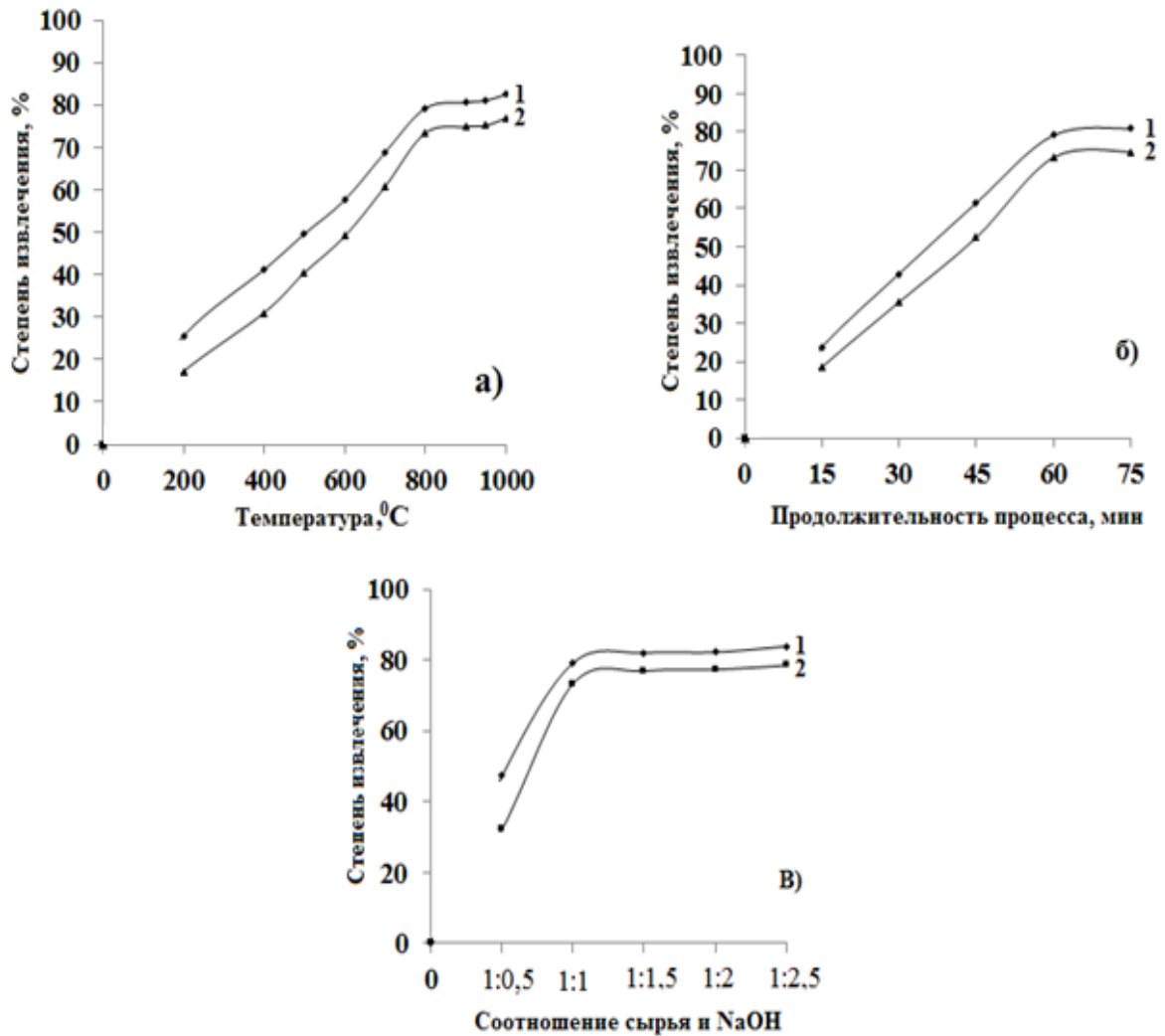


Рисунок 4.2 - Зависимости степени извлечения оксидов V_2O_5 (1) и Al_2O_3 (2) из состава обожжённой исходной боратной от: а) температуры; б) времени разложения; в) соотношения руды и NaOH.

Следующая серия опытов была проведена для выявления оптимального соотношения NaOH : боратная руда, при котором будет достигнуто максимальное извлечение оксидов из термически обработанной боратной руды (рисунок 4.2в). Отмечается, что оптимальным соотношением, при котором извлечение оксидов из руды является максимальным, является следующее: NaOH : руда = 1:1. При данном соотношении наблюдается максимальное извлечение оксидов V_2O_5 и Al_2O_3 , составившее, соответственно, в %: 80.1; 78.5.

Таким образом, для спекания предварительно обожжённой боратной руды со щёлочью оптимальными условиями можно рекомендовать следующие: обжиг

при $t=800-859^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа, массовое соотношение руда : $\text{NaOH} = 1:1$, при которых достигается извлечение из руды оксидов бора и алюминия, соответственно, в %: 79.6 и 78.4.

4.1.3. Спекательный способ переработки концентрата борсодержащей руды в присутствии гидроксида натрия

Были проведены серии опытов по переработке концентрата боратной руды с активатором – гидроксидом натрия. Серии опытов проводились с изучением влияния на извлечение компонентов отдельных физико-химических параметров (рисунок 4.3).

В первой серии опытов было изучено влияние t на спекание концентрата руды (рисунок 4.3а). Температура в экспериментах варьировалась в пределах от 200 до 950°C . Концентрат руды спекали с гидроксидом натрия в течение 1 часа, и при $t=950^{\circ}\text{C}$ отмечается максимальное извлечение оксидов бора и алюминия, соответственно, в %: 88.7 и 78.5. Дальнейшее увеличение t спекания руды в данной серии опытов не показало положительных результатов, извлечение оксидов, более чем указано при обработке при $t=950^{\circ}\text{C}$, не отмечается.

Следующая серия опытов была проведена для выявления оптимального времени спекания концентрата руды с NaOH , при котором будет достигнуто максимальное извлечение оксидов из концентрата боратной руды (рисунок 4.3б). В опытах интервал спекания варьировался в пределах от 15 до 75 минут. Константой в данной серии опытов являлась $t=950^{\circ}\text{C}$. Отмечается, что увеличение времени щелочной обработки до 1 часа значительно увеличивает степени извлечения оксидов, при котором наблюдается максимальное извлечение оксидов бора и алюминия, составившее, соответственно, в %: 89.9; 79.8. Дальнейшее увеличение времени обработки концентрата руды в данной серии опытов не показало положительных результатов, извлечение оксидов, более чем указано при обработке 1 час, не отмечается.

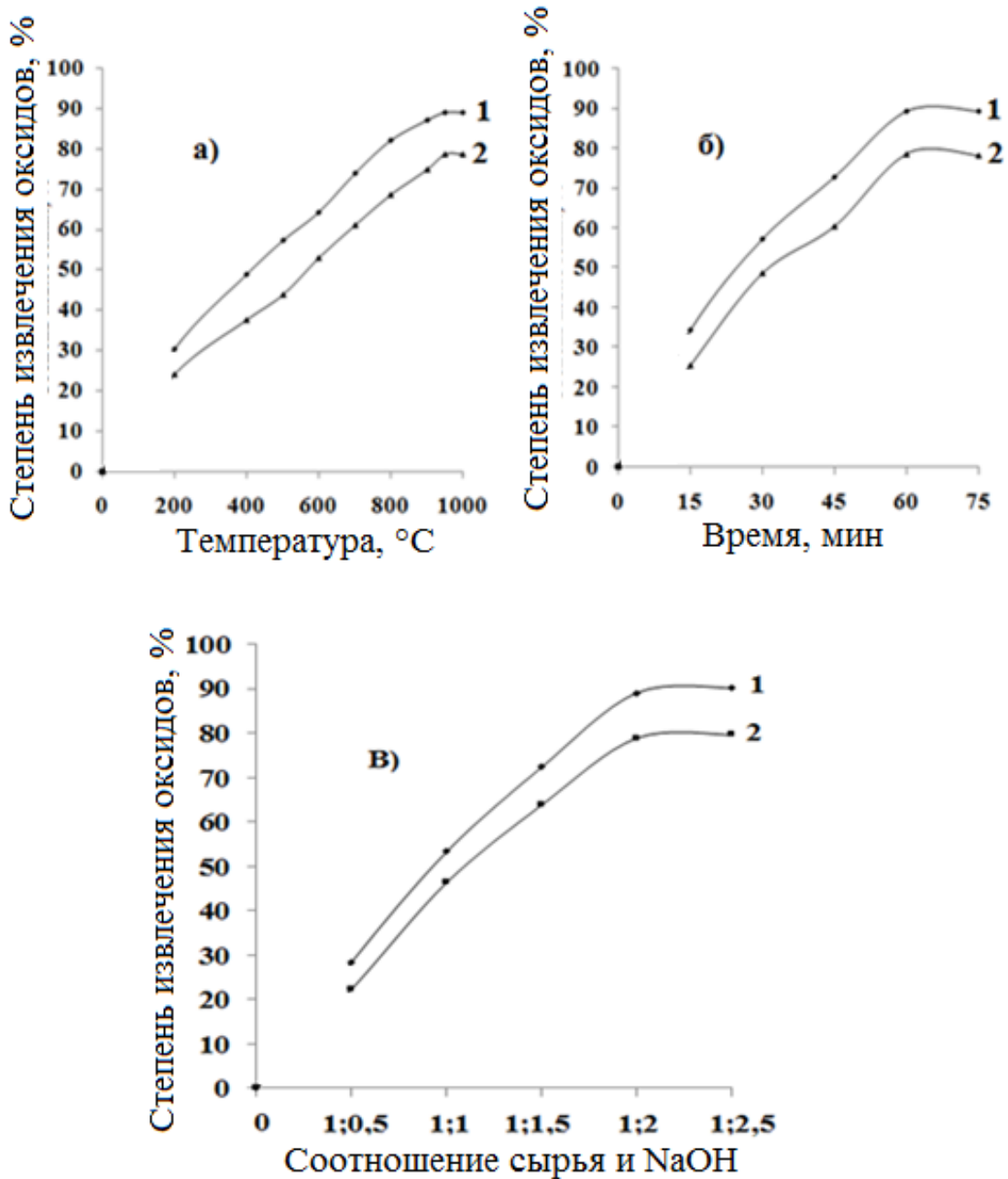


Рисунок 4.3 - Зависимости степени извлечения оксидов из состава концентрата боратной руды от: а) температуры; б) времени спекания; в) соотношения концентрата руды и NaOH (1 - B₂O₃, 2 - Al₂O₃).

В следующей серии опытов изучено влияние на спекание концентрата со щёлочью такого важного фактора, как соотношение щелочи и концентрата руды (рисунок 4.3в). Константами в данном процессе являлись $t=950^{\circ}\text{C}$, время спекания 1 час. Отмечается, что при массовом соотношении щёлочи и концентрата руды = 1:1, извлечение оксидов составляет не более 40-50%. При изменении мас-

сового соотношения щёлочь : концентрат, равном 2:1, извлечение оксидов бора и алюминия значительно увеличивается и составляет максимальные значения – 88% и более.

Таким образом, проведена серия опытов по спеканию концентрата боратной руды со щёлочью в широком диапазоне изменения параметров и найдены наиболее рациональные условия для проведения данного процесса: спекание концентрата при $t=950^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа, соотношение NaOH : концентрат руды = 2:1.

4.1.4. Спекание обожжённого концентрата боросиликатной руды с NaOH

Следующие серии опытов проводились с изучением спекания термически обработанного концентрата боратной руды со щёлочью в широком диапазоне физико-химических параметров (рисунок 4.4).

Необходимо отметить, что при спекании термически обожжённого концентрата руды расход щёлочи значительно ниже, чем при спекании необожжённого концентрата. Несколько ниже отмечены и температуры спекания (от 750 до 800°C).

В первой серии опытов было изучено влияние температуры на спекание концентрата руды (рисунок 4.4а). Температура в экспериментах варьировалась в пределах $200-800^{\circ}\text{C}$. Константами в этой серии опытов являлись время спекания = 1 час и массовое соотношение (NaOH : концентрат) = 1:1. Максимальное извлечение оксидов бора и алюминия отмечается при температуре 800°C и составляет, соответственно, в %: 93.1; 84.9. При увеличении t спекания более 800°C степени извлечения оксидов не увеличиваются, следовательно, обработка концентрата при $t=800^{\circ}\text{C}$ является оптимальным параметром.

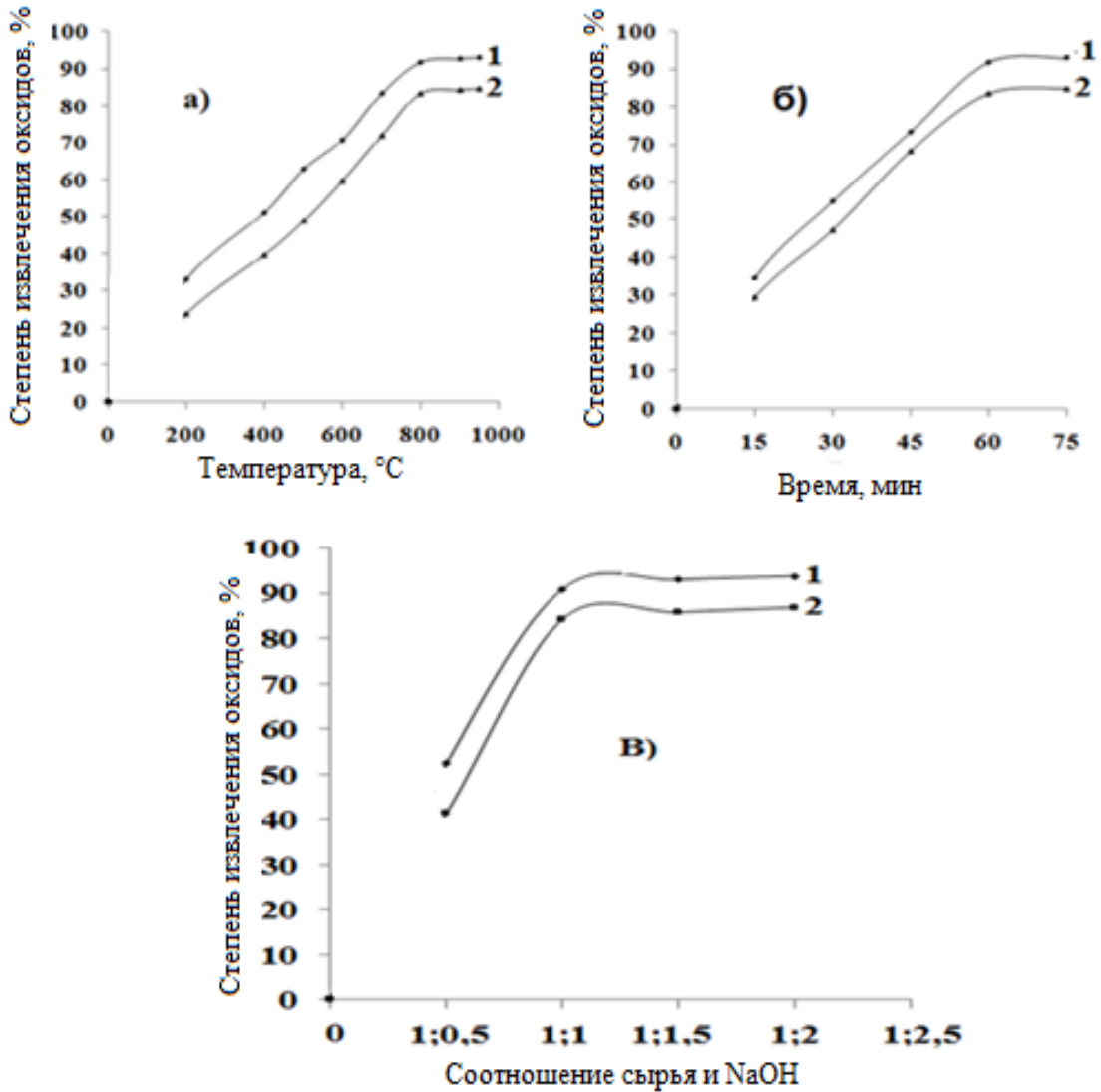


Рисунок 4.4 - Зависимости степени извлечения оксидов из обожжённого концентрата борного сырья от: а) температуры; б) времени спекания; в) соотношения руды и NaOH (1- B₂O₃, 2 - Al₂O₃).

В следующей серии опытов изучено разложение концентрата боратной руды в зависимости от времени спекания (рисунок 4.4б). Константами в данном процессе являлись $t=750-800^{\circ}\text{C}$ и массовое соотношение NaOH к концентрату, равное 1:1. Время спекания варьировали в пределах от 15 минут до 1 часа. Отмечается, что при спекании обожжённого концентрата боратной руды в течение 1 часа извлечение оксидов B₂O₃ и Al₂O₃, CaO значительно увеличивается и составляет максимальные значения, соответственно, 92.9% и 84.9%. При увеличении

времени обработки свыше 1 часа степени извлечения оксидов не увеличиваются, следовательно, спекание в течение 1 часа является оптимальным параметром.

В следующей серии опытов изучено разложение концентрата боратной руды в зависимости от массового соотношения NaOH : концентрат (рисунок 4.4в). Константами в данном процессе являлись $t=750-800^{\circ}\text{C}$ и время спекания 1 час. Отмечается, что при этих параметрах и соотношении щёлочь : концентрат = 1:1 извлечение оксидов бора и алюминия составляет более 90%.

Таким образом, проведена серия опытов по спеканию термически обработанного концентрата боратной щёлочью в широком диапазоне изменения параметров и найдены наиболее рациональные условия для проведения данного процесса: спекание при $t=750-800^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа, массовое соотношение концентрата и NaOH = 1:1, при которых достигается максимальное извлечение из концентрата боратной руды оксидов бора и алюминия, составляющее, соответственно, в %: 91.6; 85.2.

4.1.5. Кинетика процесса спекания обожжённой исходной боросиликатной руды в присутствии NaOH

Кинетические данные при извлечении оксида бора из обожжённой боратной руды при её спекании с NaOH изучались при следующих параметрах: t = от 400 до 800°C , время разложения от 15 минут до 1 часа 15 минут (рисунок 4.5).

Как видно из кинетических кривых на рисунке 4.5а, спекание обожжённой руды протекает быстро и за 1 час при $t=800^{\circ}\text{C}$ извлечение оксида бора составляет 75,2%. При $t=95^{\circ}\text{C}$ за это же время извлечение составляет 79,2,9%.

Изучена зависимость $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени, результаты которой графически приведены на рисунке 4.5б. Полученные при различных t экспериментальные точки составляют прямую линию с отрицательным наклоном.

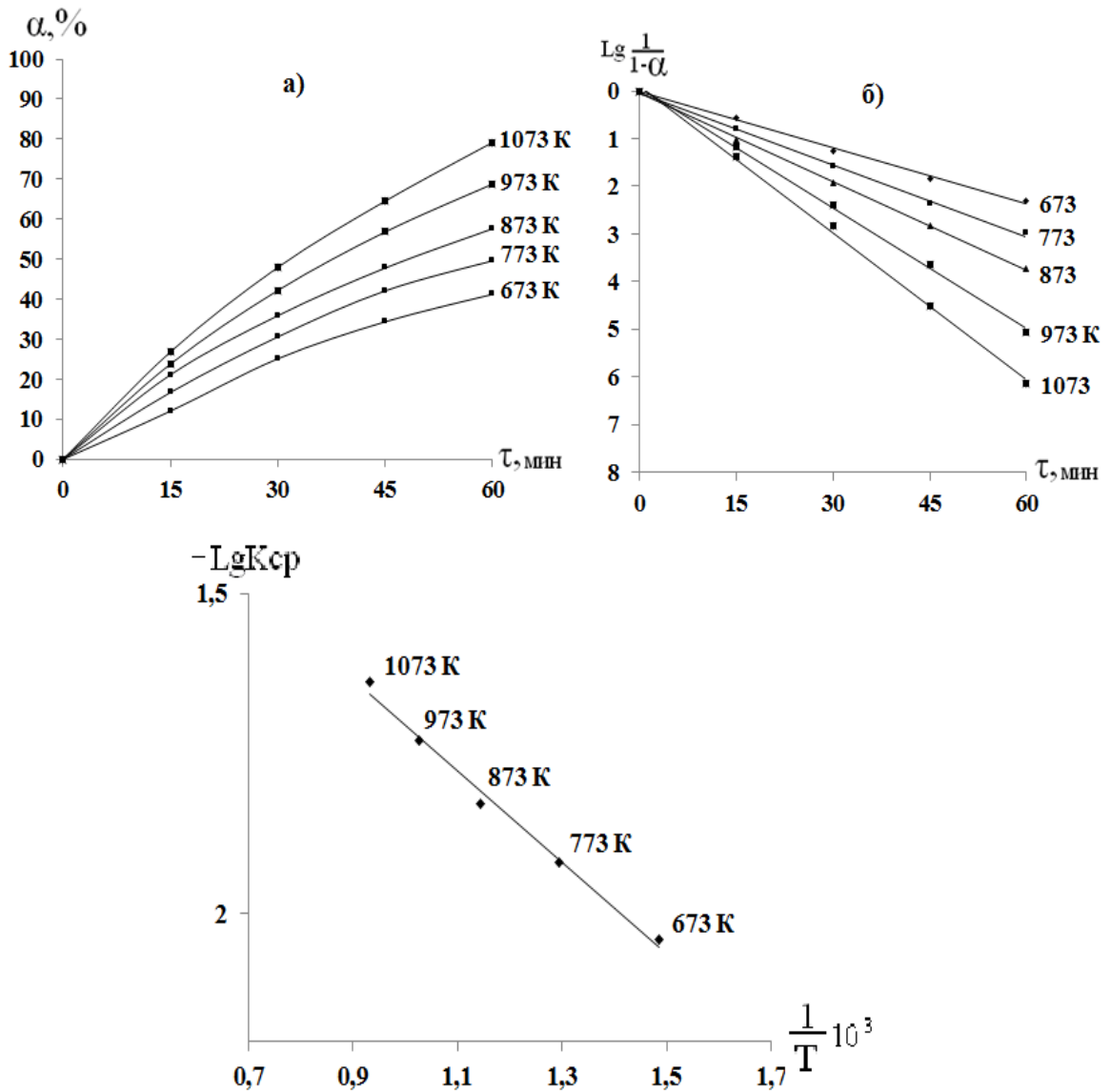


Рисунок 4.5 - Зависимость степени извлечения V_2O_5 от: времени спекания (а), зависимости $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени (б) и зависимость $\lg K_{cp}$ от обратной абсолютной температуры $1/T \cdot 10^3$ (в) при извлечении V_2O_5 в раствор в результате спекания обожжённой исходной боросиликатной руды с NaOH.

Изучена зависимость логарифма константы скорости при спекании термически обработанной руды от величины обратной абсолютной температуры (рисунок 4.5в). По наклону прямой линии Аррениуса экспериментально найдено значение энергии активации спекания термически обработанной руды с NaOH – 14,39 кДж/моль. Графически найденное и экспериментально вычисленное значе-

ния энергии активации практически идентичны и свидетельствуют о прохождении процесса под кинетическим контролем.

В таблице 4.1 приводится расчёт кинетических параметров для спекания термически обработанной исходной боратной руды с NaOH.

4.1.6. Кинетика процесса спекания обожжённого боросиликатного концентрата с NaOH

Кинетические данные при извлечении оксида бора из обожжённого концентрата боратной руды при её спекании с NaOH изучались при следующих параметрах: $t =$ от 400 до 850°C, время разложения от 15 минут до 1 часа (рисунок 4.6).

Как видно из кинетических кривых на рисунке 4.6а, разложение обожжённого концентрата боратной руды протекает быстро. Отмечается, что до $t=700^\circ\text{C}$ кинетические кривые имеют прямолинейный ход, при увеличении t до 850°C – прямолинейный, с переходом в параболический. При времени спекания 1 час отмечается максимальное извлечение из состава изучаемого термически обработанного концентрата оксида бора.

Изучена зависимость $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени, результаты которой графически приведены на рисунке 4.6б. Полученные при различных t экспериментальные точки составляют прямую линию с отрицательным наклоном.

Таблица 4.1 - Кинетика спекания предварительно обожжённой исходной боратной руды в присутствии NaOH

τ , мин	A	1- α	$\ln(1/1-\alpha)$	$k = \ln(1/1-\alpha)/\tau$	k_{cp}	$-\lg k_{cp}$	t, °C	T, K	$(1/T) \cdot 10^3$	$\lg(1/1-\alpha) \cdot 10$	E_a
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
15	0,1203	0,8797	0,128174	0,008545	0,0091	2,040959	400	673	1,485884	0,556654	11,8973
30	0,2512	0,7488	0,289283	0,009643						1,256342	
45	0,3436	0,6564	0,420985	0,009355						1,828314	
60	0,4122	0,5878	0,531369	0,008856						2,307704	
15	0,167	0,833	0,182722	0,012181	0,011981	1,921507	500	773	1,293661	0,79355	12,02024
30	0,306	0,694	0,365283	0,012176						1,586405	
45	0,421	0,579	0,546453	0,012143						2,373214	
60	0,4961	0,5039	0,685377	0,011423						2,976556	
15	0,211	0,789	0,236989	0,015799	0,014844	1,828449	600	873	1,145475	1,02923	15,97653
30	0,359	0,641	0,444726	0,014824						1,93142	
45	0,478	0,522	0,650088	0,014446						2,823295	
60	0,5761	0,4239	0,858258	0,014304						3,727366	

Продолжение таблицы 4.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
15	0,238	0,762	0,271809	0,018121	0,018612	1,730207	700	973	1,027749	1,18045	18,2024
30	0,422	0,578	0,548181	0,018273						2,380722	
45	0,568	0,432	0,83933	0,018652						3,645163	
60	0,6878	0,3122	1,164111	0,019402						5,055671	
15	0,2684	0,7316	0,312521	0,020835	0,022954	1,639142	800	1073	0,931966	1,3789	13,88744 E _{а.ср} = 14,39678
30	0,4797	0,5203	0,65335	0,021778						2,837462	
45	0,6453	0,3547	1,036483	0,023033						4,501388	
60	0,792	0,208	1,570217	0,02617						6,15234	

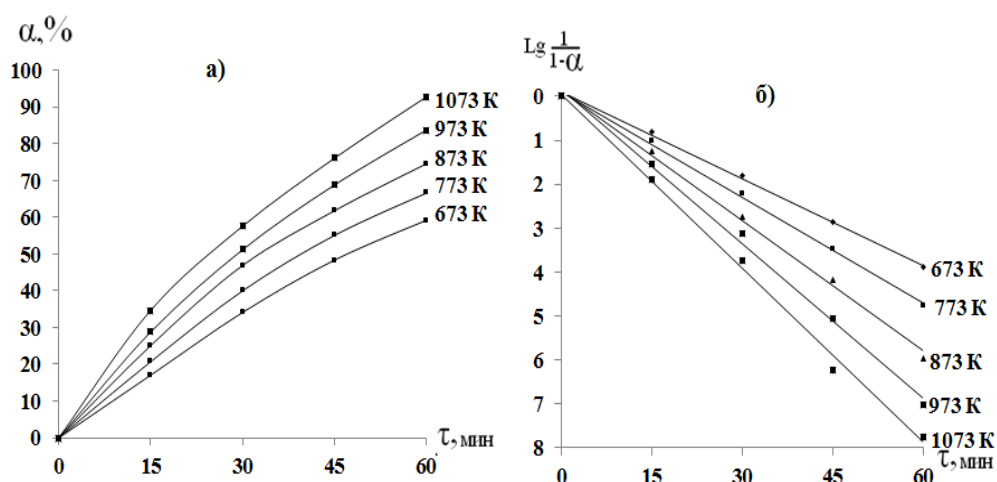


Рисунок 4.6 - Зависимость степени извлечения оксида бора от времени (а) и $\text{lg}1/1-\alpha$ от времени (б) при спекании обожжённого концентрата боратной руды с NaOH.

По наклону прямой линии Аррениуса (рисунок 4.7) экспериментально найдено значение энергии активации при спекании обожжённого концентрата боратной руды со щёлочью – 14,11 кДж/моль. Графически найденное и экспериментально вычисленное значения энергии активации практически идентичны и свидетельствуют о прохождении процесса под диффузионным контролем.

В таблице 4.2 приводится расчёт кинетических характеристик для спекания термически обработанного концентрата боратной руды с NaOH.

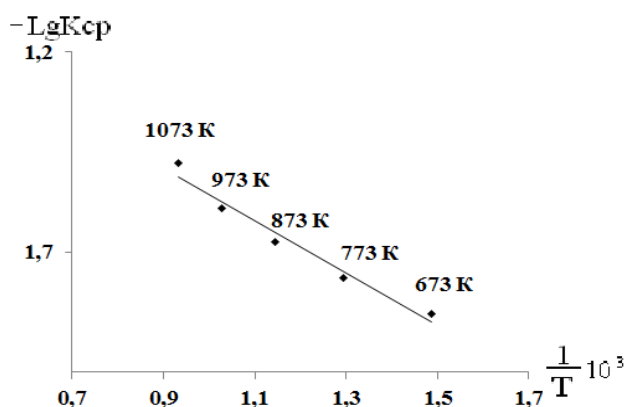


Рисунок 4.7 - Зависимость $\text{lg}K$ от обратной абсолютной температуры при спекании обожжённого концентрата боросиликатной руды с NaOH.

Таблица 4.2 - Кинетика спекания термически обработанного концентрата боратной руды с NaOH

τ , МИН	A	1- α	$\ln(1/1-\alpha)$	$k = \ln(1/1-\alpha)/\tau$	k_{cp}	$-\lg k_{cp}$	t, °C	T, K	$(1/T) \cdot 10^3$	$\lg(1/1-\alpha) \cdot 10$	E_a
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
15	0,1703	0,8297	0,186691	0,012446	0,013998	1,853934	400	673	1,485884	0,810789	
30	0,3412	0,6588	0,417335	0,013911						1,812464	
45	0,4836	0,5164	0,660874	0,014686						2,870138	
60	0,5922	0,4078	0,896978	0,01495						3,895528	
15	0,207	0,793	0,231932	0,015462	0,017141	1,765964	500	773	1,293661	1,007268	8,761305
30	0,400	0,6	0,510826	0,017028						2,218487	
45	0,551	0,449	0,800732	0,017794						3,477537	
60	0,6661	0,3339	1,096914	0,018282						4,763836	
15	0,251	0,749	0,289016	0,019268	0,021148	1,674731	600	873	1,145475	1,255182	11,78556
30	0,469	0,531	0,632993	0,0211						2,749055	
45	0,618	0,382	0,962335	0,021385						4,179366	
60	0,746	0,254	1,370421	0,02284						5,951663	

Продолжение таблицы 4.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
15	0,288	0,712	0,339677	0,022645	0,02569	1,590236	700	973	1,027749	1,5454	13,73801
30	0,512	0,488	0,71744	0,023915						3,115802	
45	0,688	0,312	1,164752	0,025883						5,058454	
60	0,8378	0,1622	1,818925	0,030315						7,02	
15	0,347	0,653	0,426178	0,028412	0,033168	1,479281	800	1073	0,931966	1,8789	22,17637 Е_{агр} = 14,11531
30	0,576	0,424	0,858022	0,028601						3,726341	
45	0,761	0,239	1,431292	0,031806						6,216021	
60	0,928	0,072	2,631089	0,043851						7,75234	

4.1.7. Разработка принципиальной технологической схемы переработки борной руды спекательным способом с NaOH

После проведения серии опытов по спеканию боратных руд с реагентом – гидроксидом натрия (NaOH) нами разработана технологическая схема метода спекания боратных руд с NaOH (рисунок 4.8).

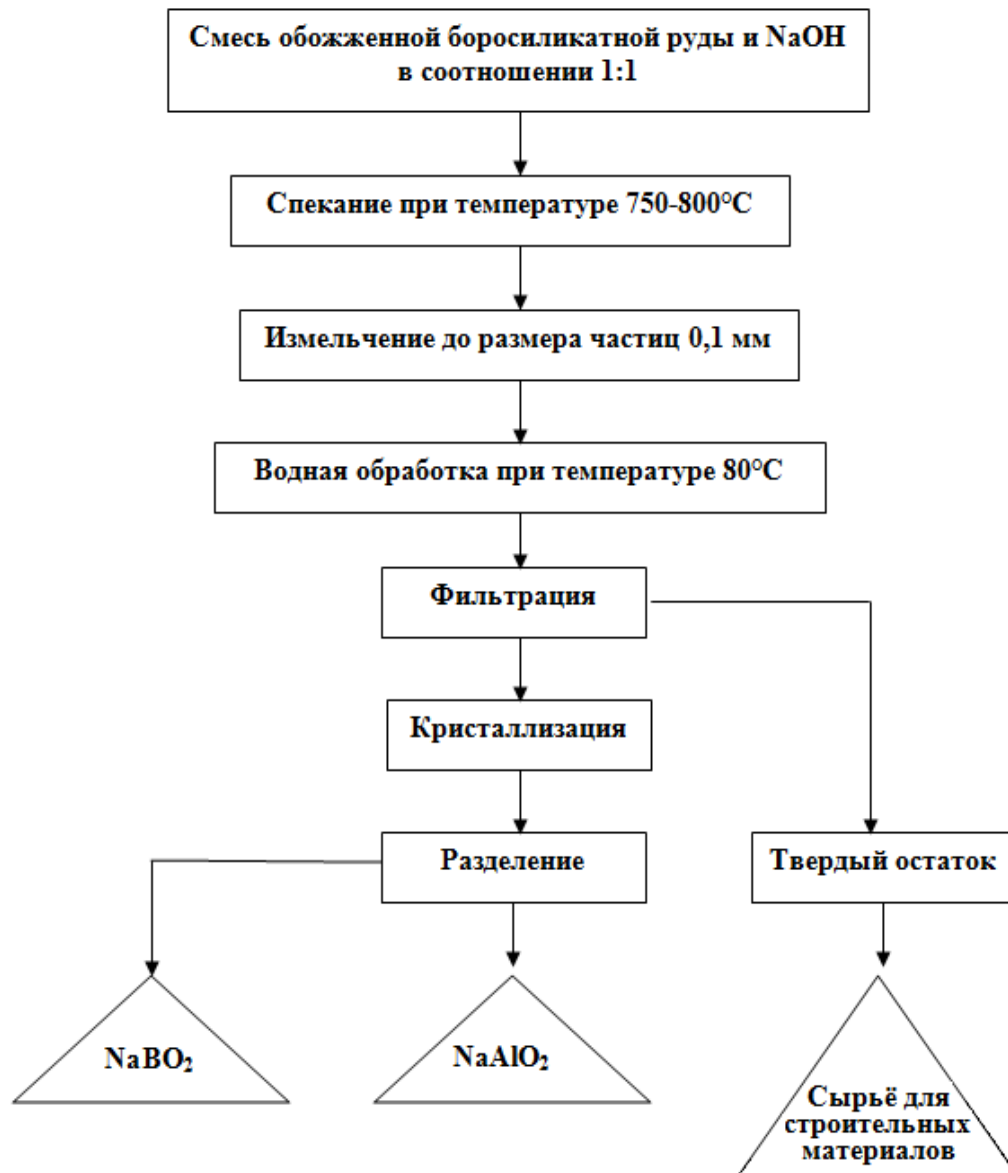


Рисунок 4.8 – Принципиальная технологическая схема переработки боратной руды методом спекания с NaOH.

Разработанный метод включает несколько стадий и не является трудоёмким и затратоёмким.

Термически обработанную боратную руду и гидроксид смешивают в массовом соотношении 1:1, далее с помощью ленточного транспортёра направляют в реактор, где происходит спекание руды с NaOH. Спекание руды проводят при $t = 750-800^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа, далее смесь после спекания направляют на измельчение до тонкости помола руды 0,1 мм.

Далее полученный спёк промывают водой с целью разделения образовавшихся при спекании полезных продуктов. Водная обработка проводится при $t=80^{\circ}\text{C}$, при этом в раствор переходят полезные продукты, в осадке остаётся большое количество кремнезёма, способствующего переработке раствора, его кристаллизации и разделению, параллельно образуются с получением метаборатов натрия - NaBO_2 и более сложных соединений типа NaAl_2O_3 .

Кроме того, спёк при водной обработке подвергался дроблению с тонкостью помола руды не более 0,1 мм, а соотношение Ж:Т составляло (3:1)-(4:1). Полученную пульпу перекачивали на нучт-фильтр для отделения жидкой фазы от твёрдой. Извлечение полезных компонентов по данному методу обуславливается оптимальными параметрами спекания.

4.2. Спекательный способ переработки боросиликатных руд

Таджикистана хлорсодержащими реагентами

4.2.1. Переработка исходной боросиликатной руды

методом спекания с CaCl_2

Нами была проведена серия опытов по спеканию боратных руд с хлорсодержащими реагентами, использующимися в процессе переработки руды в качестве активаторов процесса.

Так как минералы боратной руды в минеральных кислотах растворяются незначительно, предлагается предварительно активировать боратную руду.

В качестве активаторов нами при разложении исходного боратной руды были использованы хлорид кальция и активированный уголь. Спекание боратных руд с указанными активаторами способствует разрушению молекулярных

связей в минералах руды, с образованием силикатов или боратов, более легко растворяющихся в минеральных кислотах. Спекание боратной руды с активаторами – активированным углём и хлоридом кальция проводили при $t =$ от 800 до 850°C.

Спёк, полученный в результате спекания промывали водой при $t=80^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, с целью удаления избыточных количеств CaCl_2 . Затем следовали стадии фильтрования пульпы, высушивания и обработки соляной кислотой слабой концентрации (не более 20%).

Были проведены опыты с изучением влияния на извлечение компонентов из руды отдельных физико-химических параметров, влияющих на солянокислотную обработку полученного спёка (рисунок 4.9).

В первой серии опытов было изучено влияние t на разложение руды хлоридом кальция с последующей обработкой HCl (рисунок 4.9а). Температура в экспериментах варьировалась в пределах 30-90°C. Процесс разложения боратной руды начинается уже при $t=25-30^\circ\text{C}$, при этом извлечения оксидов B_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и CaO из состава руды составляют, соответственно, в %: 30,8; 33,6; 44,4; 37,5. Увеличение температуры обработки руды до $t=90^\circ\text{C}$ способствует максимальному извлечению из руды оксидов B_2O_3 ; Al_2O_3 ; Fe_2O_3 ; CaO , соответственно, в %: 84,7; 87,1; 94,2; 90,6. Дальнейшее увеличение t обработки руды в данной серии опытов не показало положительных результатов, извлечение оксидов, более чем указано при $t=90^\circ\text{C}$, не отмечается.

Следующая серия опытов была проведена для выявления оптимального времени, в течение которого из состава спёка боратной руды с хлоридом кальция происходило максимальное извлечение оксидов (рисунок 4.9б). Время разложения руды варьировали в пределах от 15 минут до 1,5 часа. Константами в этом эксперименте являлись: $t=90^\circ\text{C}$ и концентрация кислоты – 20%).

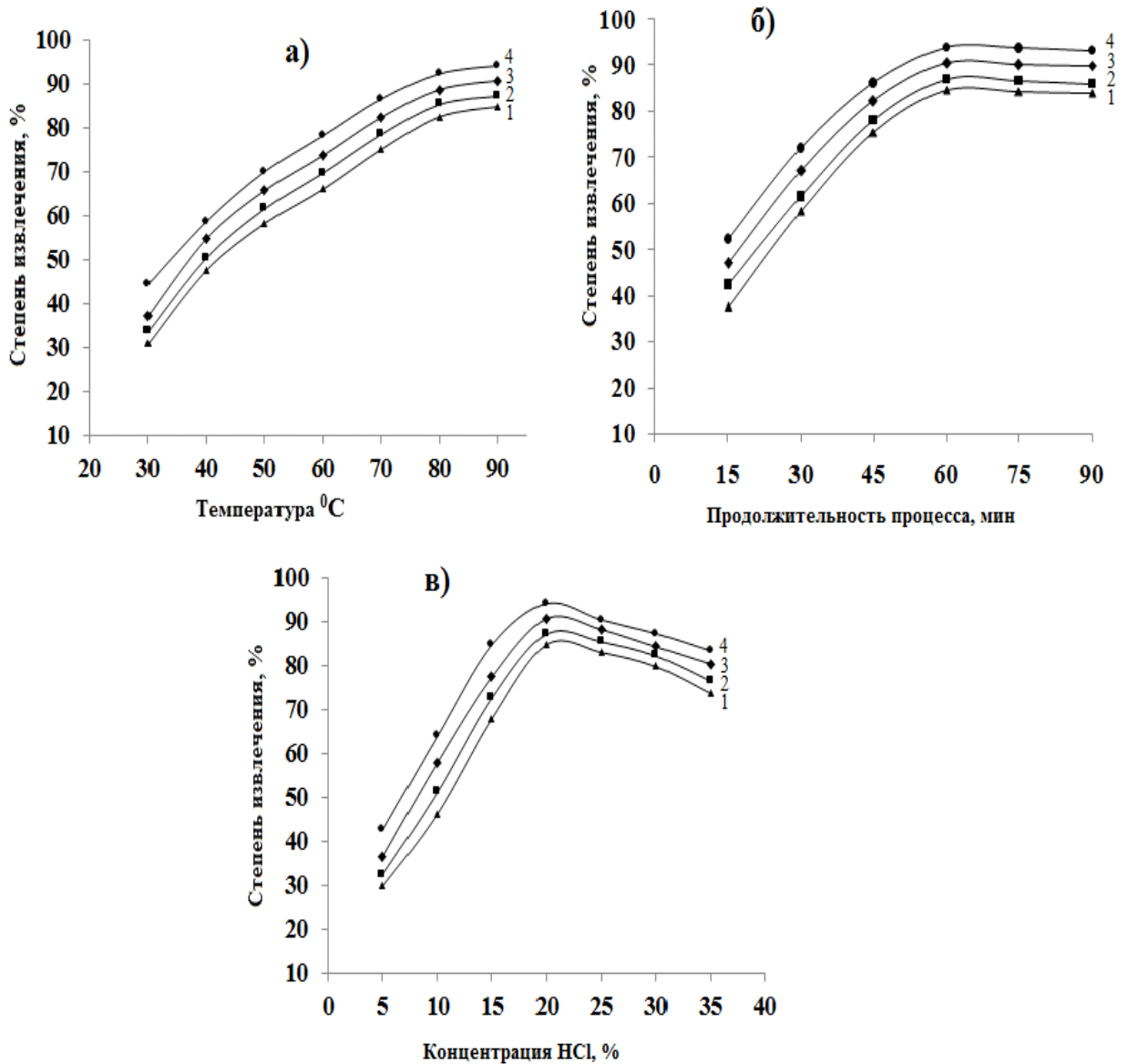


Рисунок 4.9 – Зависимость степени извлечения оксидов из спёка исходной боратной руды с $CaCl_2$ от: а) температуры; б) времени процесса; в) концентрации HCl (1 – V_2O_5 ; 2 – Al_2O_3 ; 3 – CaO ; 4 – Fe_2O_3).

Увеличение времени обработки спёка до 1,5 часа способствует максимальному извлечению из спёка оксидов V_2O_5 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и CaO , соответственно, в %: 84,7; 94,2; 87,3; 90,6. Дальнейшее увеличение времени обработки спёка в данной серии опытов не показало положительных результатов, извлечение оксидов, более чем указано при обработке в течение 1,5 часа, не отмечается.

Следующая серия опытов была проведена для выявления оптимальной концентрации соляной кислоты, при которой будет достигнуто максимальное извлечение оксидов из спёка боратной руды с хлоридом кальция (рисунок 4.9в). Концентрацию HCl варьировали в пределах от 5 до 35%. Константами в этом эксперименте являлись: $t=90^{\circ}\text{C}$ и время разложения спёка 1,5 часа. Отмечается, что увеличение концентрации кислоты до 20% значительно увеличивает степени извлечения оксидов, достигая максимальных значений.

4.2.2. Переработка концентрата боросиликатной руды методом спекания с CaCl_2

Серии опытов были проведены для изучения разложения спёка концентрата боратной руды с хлоридом кальция и дальнейшей обработкой соляной кислотой (рисунок 4.10).

В первой серии опытов было изучено влияние t на разложение концентрата боратной руды (рисунок 4.10а). Температура в экспериментах варьировалась в пределах $20-100^{\circ}\text{C}$. Максимальное извлечение оксидов B_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , было достигнуто при $t=90^{\circ}\text{C}$ и составляло, соответственно, 93,2%; 98,6%; 95,3%; 96,6%.

Дальнейшее увеличение t обработки концентрата руды в данной серии опытов не показало положительных результатов, извлечение оксидов, более чем указано при обработке при $t=90^{\circ}\text{C}$, не отмечается.

В следующей серии опытов было изучено влияние времени обработки на разложение концентрата боратной руды хлоридом кальция (рисунок 4.10б). Время обработки варьировалось от 15 минут до 1 часа. Константами в этом эксперименте являлись: $t=90^{\circ}\text{C}$ и концентрация кислоты – 20%. Отмечается, что при времени обработки концентрата руды в течение 1 часа извлечение оксидов составляет более 90%.

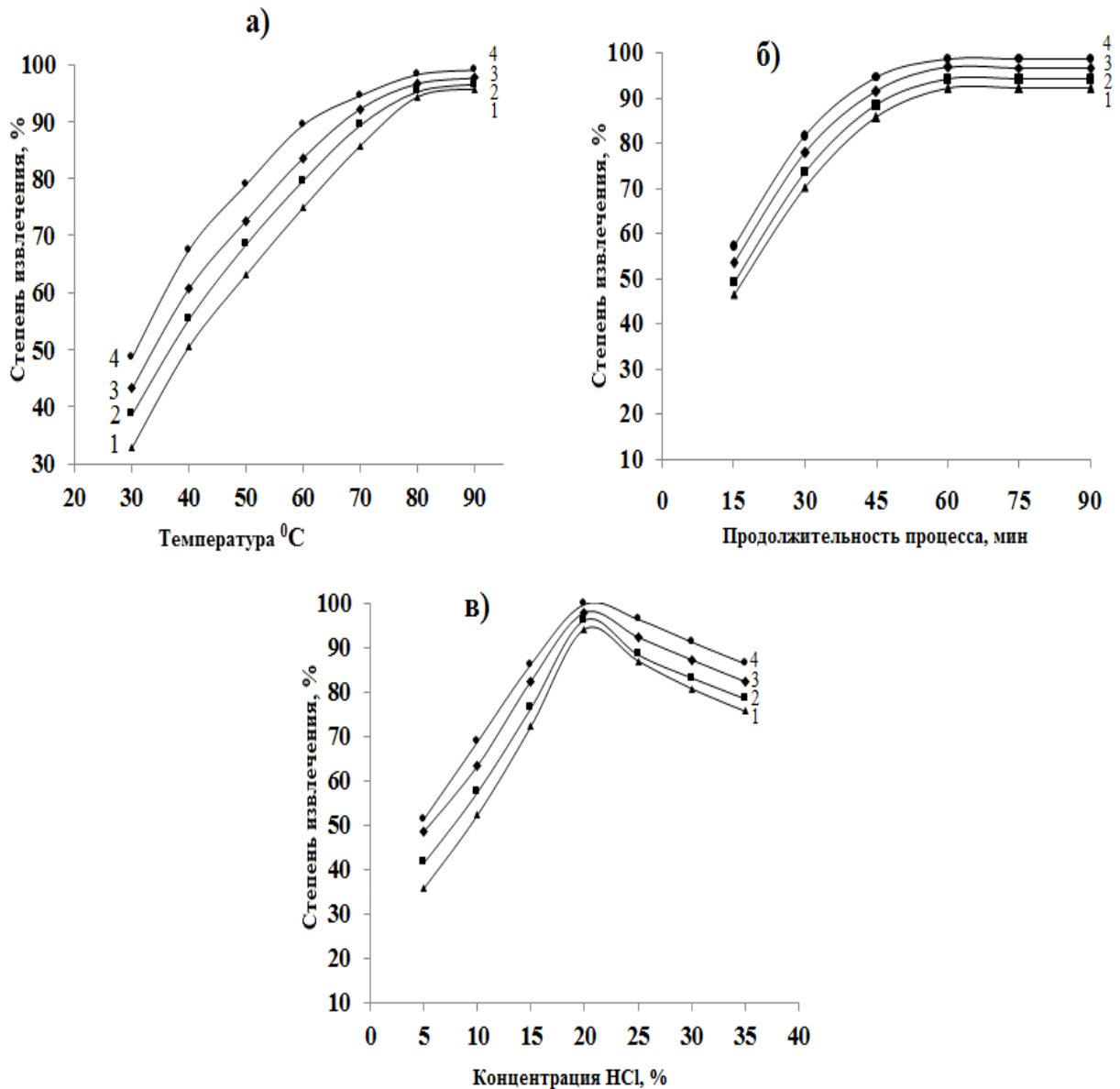


Рисунок 4.10 - Зависимость степени извлечения оксидов из слёка концентрата боратной руды с CaCl_2 от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HCl (1 – V_2O_5 ; 2 – Al_2O_3 ; 3 – CaO ; 4 – Fe_2O_3).

Следующая серия опытов была проведена для выявления оптимальной концентрации соляной кислоты, при которой будет достигнуто максимальное извлечение оксидов из слёка концентрата руды с хлоридом кальция (рисунок 4.10в). В опытах концентрацию кислоты варьировали от 5 до 35%, константами в этом эксперименте являлись: $t=90^{\circ}\text{C}$ и время разложения 1 час.

Отмечается, что при концентрации HCl, равной 5%, извлечение оксидов B_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и CaO, соответственно, составляло, в %: 35.7; 51.5; 41.4; 48.2.

Увеличение концентрации HCl до 20% способствует максимальному извлечению из руды оксидов B_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и CaO, соответственно, в %: 94.2; 99.2; 96.1; 98.8. Дальнейшее увеличение концентрации HCl в данной серии опытов не показало положительных результатов, извлечение оксидов, более чем указано при обработке 20% HCl, не отмечается.

Таким образом, для спекания концентрата боратной руды с хлоридом кальция оптимальными условиями можно рекомендовать следующие: спекание при $t=950-980^\circ C$ в течение 1,5 часа, соотношение концентрат руды : хлорид кальция = 1:2, при которых извлечение оксидов B_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 составляет, соответственно, в %: 93.6; 95.2; 98.9.

4.2.3. Переработка исходной боросиликатной руды методом спекания с NaCl

Нами была проведена серия опытов по спеканию боратных руд с хлорсодержащими реагентами, в частности, с хлоридом натрия и последующей обработкой соляной кислотой.

Спекание боратной руды с хлоридом натрия проводили при $t=$ от 800 до $850^\circ C$ в течение 1 часа. Полученный спёк обрабатывали соляной кислотой (концентрация HCl = 20%).

Были проведены опыты с изучением влияния на извлечение компонентов из руды отдельных физико-химических параметров, влияющих на солянокислотную обработку полученного спёка (рисунок 4.11).

В первой серии опытов было изучено влияние t на разложение руды с хлоридом натрия с последующей обработкой HCl (рисунок 4.11а). Температура в экспериментах варьировалась в пределах $20-90^\circ C$. Константами в данной серии опытов являлись время разложения 1 час и концентрация HCl= 20%. Процесс разложения боратной руды начинается уже при $t=20^\circ C$, при этом извлечения оксидов B_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и CaO из состава руды составляют, соответственно, в %: 23,9; 27,4; 35,7; 30,2. Увеличение температуры обработки руды до $t=90^\circ C$ спо-

способствует максимальному извлечению из руды оксидов B_2O_3 ; Al_2O_3 ; Fe_2O_3 ; CaO , соответственно, в %: 82,7; 84,1; 91,5; 86,8.

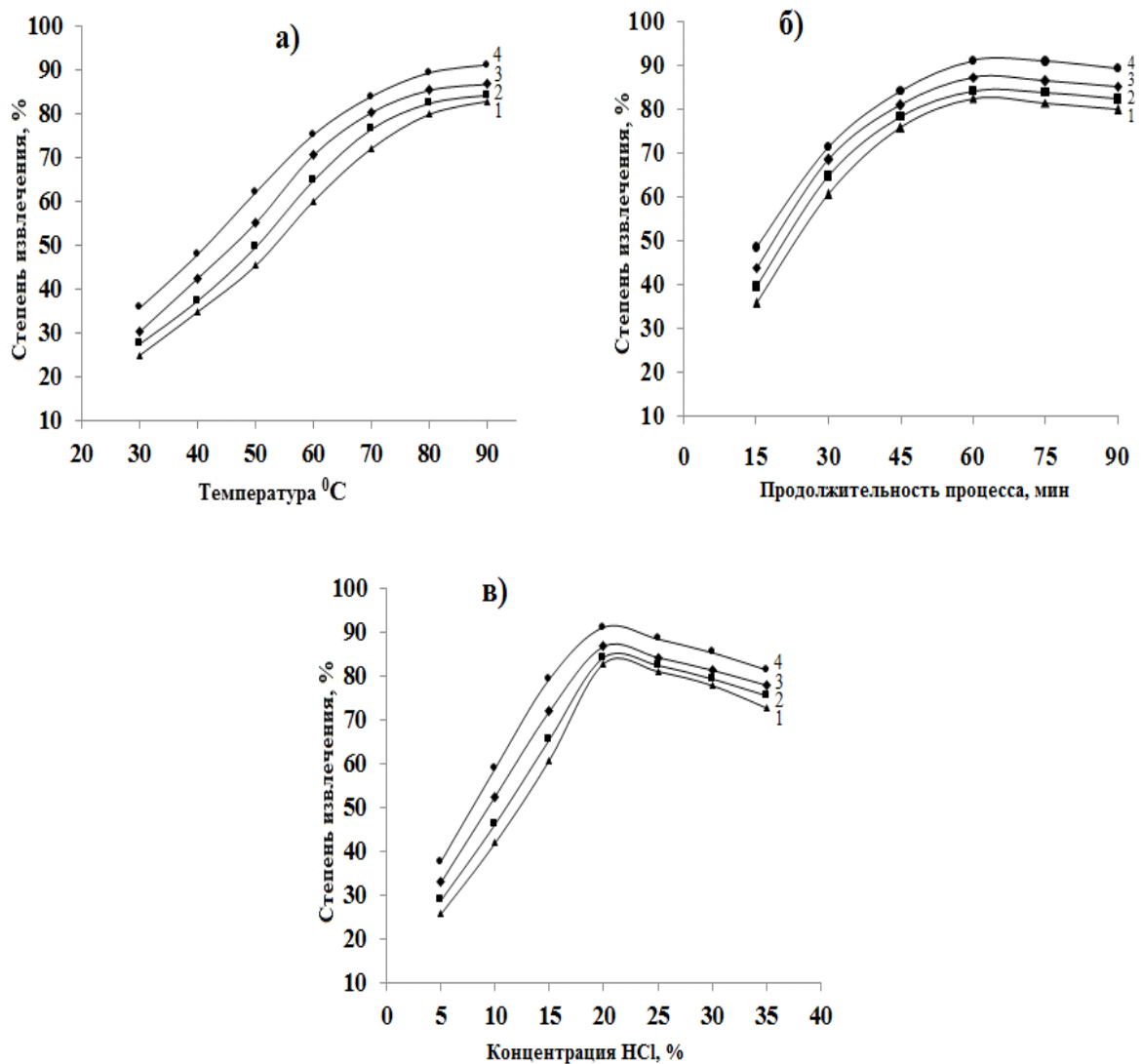


Рисунок 4.11 - Зависимость степени извлечения оксидов из спёка исходной боросиликатной руды с NaCl от: а) температуры; б) времени разложения; в) концентрации HCl (1 – B_2O_3 ; 2 – Al_2O_3 ; 3 – CaO ; 4 – Fe_2O_3).

Следующая серия опытов была проведена для выявления оптимального времени, в течение которого из состава спёка боратной руды с хлоридом натрия происходило максимальное извлечение оксидов (рисунок 4.11б). Время разложения руды варьировали в пределах от 15 минут до 1,5 часа. Константами в этом эксперименте являлись: $t=90^{\circ}C$ и концентрация кислоты – 20%). Процесс разложения боратной руды начинается уже через 15 минут после взаимодействия руды

и хлорида натрия, при этом извлечения оксидов B_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и CaO из состава руды составляют, соответственно, в %: 35,5; 39,4; 48,3; 43,6. Увеличение времени обработки спёка до 1 часа способствует максимальному извлечению из спёка оксидов B_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и CaO , соответственно, в %: 82,7; 91,5; 84,1; 86,8. Дальнейшее увеличение времени обработки спёка до 1,5 часа в данной серии опытов не показало положительных результатов, извлечение оксидов, более чем указано при обработке в течение 1 часа, не отмечается.

Следующая серия опытов была проведена для выявления оптимальной концентрации соляной кислоты, при которой будет достигнуто максимальное извлечение оксидов из спёка боратной руды с хлоридом натрия (рисунок 4.11в). Концентрацию HCl варьировали в пределах от 5 до 35%. Константами в этом эксперименте являлись: $t=90^\circ C$ и время разложения спёка 1 час.

Процесс разложения боратной руды начинается уже при введении в реакционную массу соляной кислоты концентрации 5%, при этом извлечения оксидов B_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и CaO из состава руды составляют, соответственно, в %: 25,6; 28,7; 37,8; 32,6. Отмечается, что увеличение концентрации кислоты до 20% значительно увеличивает степени извлечения оксидов B_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и CaO , достигая максимальных значений, соответственно, в %: 82,1; 84,2; 91,7; 86,3. Дальнейшее увеличение концентрации кислоты выше 20% в данной серии опытов не показало положительных результатов, извлечение оксидов, наоборот, начинает снижаться при увеличении концентрации HCl от 20 до 35%, это зависит, видимо, от увеличения вязкости пульпы и уменьшения соотношения жидкой и твёрдой фаз.

4.2.4. Переработка концентрата боросиликатной руды методом спекания с $NaCl$

Также была проведена серия опытов по спеканию концентрата боратных руд с хлорсодержащими реагентами, в частности, с хлоридом натрия и последующей обработкой соляной кислотой (рисунок 4.12).

В первой серии опытов было изучено влияние t на разложение концентрата руды с хлоридом натрия с последующей обработкой HCl (рисунок 4.12а).

Температура в экспериментах варьировалась в пределах от 30 до 90 °С. Константами в данной серии опытов являлись время разложения 1 час и концентрация $\text{HCl} = 20\%$. Увеличение температуры обработки концентрата руды до $t = 90^\circ\text{C}$ способствует максимальному извлечению из руды оксидов V_2O_5 ; Al_2O_3 ; Fe_2O_3 ; CaO , соответственно, в %: 90,2; 92,2; 97,4; 94,5.

Дальнейшее увеличение t обработки концентрата более $t = 90^\circ\text{C}$ в данной серии опытов не показало положительных результатов, извлечение оксидов, более чем указано при обработке при $t = 90^\circ\text{C}$, не отмечается.

Следующая серия опытов была проведена для выявления оптимального времени, в течение которого из состава спёка концентрата боратной руды с хлоридом натрия происходило максимальное извлечение оксидов (рисунок 4.12б). Время разложения руды варьировали в пределах от 15 минут до 1 часа. Константами в этом эксперименте являлись: $t = 90^\circ\text{C}$ и концентрация кислоты – 20%). Увеличение времени обработки спёка до 1 часа способствует максимальному извлечению из спёка оксидов V_2O_5 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и CaO , соответственно, в %: 91,1; 97,9; 92,6; 94,6. Дальнейшее увеличение времени обработки спёка до 1,5 часа в данной серии опытов не показало положительных результатов, извлечение оксидов, более чем указано при обработке в течение 1 часа, не отмечается.

Следующая серия опытов была проведена для выявления оптимальной концентрации соляной кислоты, при которой будет достигнуто максимальное извлечение оксидов из спёка концентрата боратной руды с хлоридом натрия (рисунок 4.12в). Концентрацию HCl варьировали в пределах от 5 до 25%. Константами в этом эксперименте являлись: $t = 90^\circ\text{C}$ и время разложения спёка 1 час.

Отмечается, что увеличение концентрации кислоты до 20% значительно увеличивает степени извлечения оксидов V_2O_5 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и CaO , достигая максимальных значений, соответственно, в %: 90,2; 92,2; 97,7; 94,5. Дальнейшее увеличение концентрации кислоты выше 20% в данной серии опытов не показало положительных результатов, извлечение оксидов, наоборот, начинает снижаться при увеличении концентрации HCl от 20 до 35%, это зависит, видимо, от увеличения вязкости пульпы и уменьшения соотношения жидкой и твёрдой фаз.

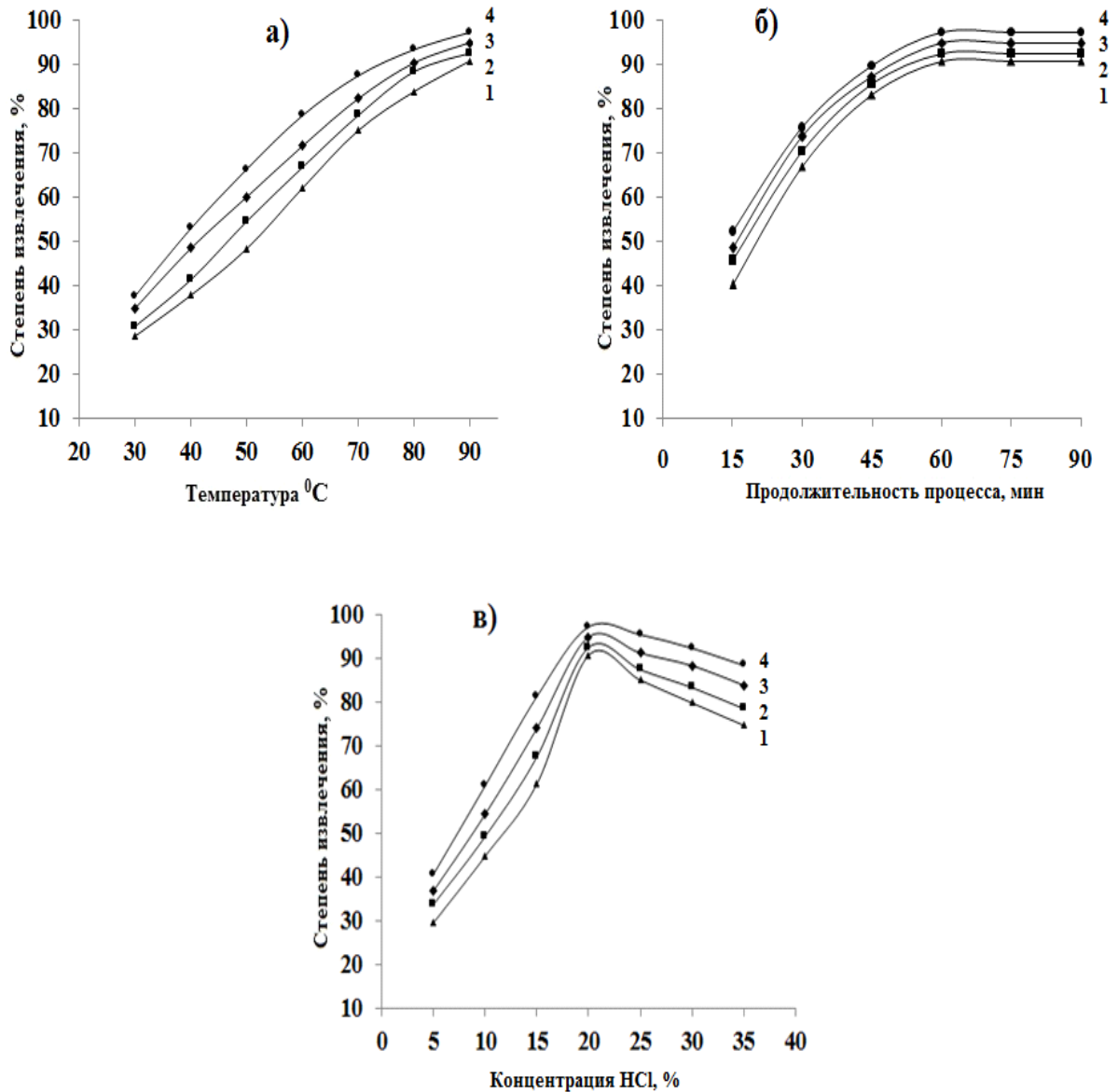


Рисунок 4.12 - Зависимости степени извлечения оксидов из спека концентрата боратной руды с NaCl от: а) температуры; б) времени разложения; в) концентрации HCl (1 – B_2O_3 ; 2 – Al_2O_3 ; 3 – CaO ; 4 – Fe_2O_3).

Концентрат руды перед разложением необходимо измельчать до тонкости помола руды не крупнее 0.1-0.3 мм. Более грубый помол концентрата руды замедляет вскрытие концентрата и, соответственно, снижет извлечение оксидов.

Таким образом, для спекания концентрата боратной руды с хлоридом натрия оптимальными условиями можно рекомендовать следующие: спекание при $t =$ от 800 до 850 $^{\circ}C$ в течение 1 часа, концентрация соляной кислоты – 20%, тонкость помола руды 0,1-0,3 мм.

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

Кинетические данные при извлечении оксида бора из спёка боратной руды с хлоридом кальция при его разложении соляной кислотой изучались при следующих параметрах: $t =$ от 30 до 95°C, время разложения от 15 минут до 1 часа (рисунок 4.13). Спёк боратной руды с хлоридом кальция подвергался измельчению и обработке горячей водой с целью удаления избыточных количеств CaCl_2 , затем пульпу фильтровали, высушивали и подвергали обработке соляной кислотой с концентрацией не более 20%.

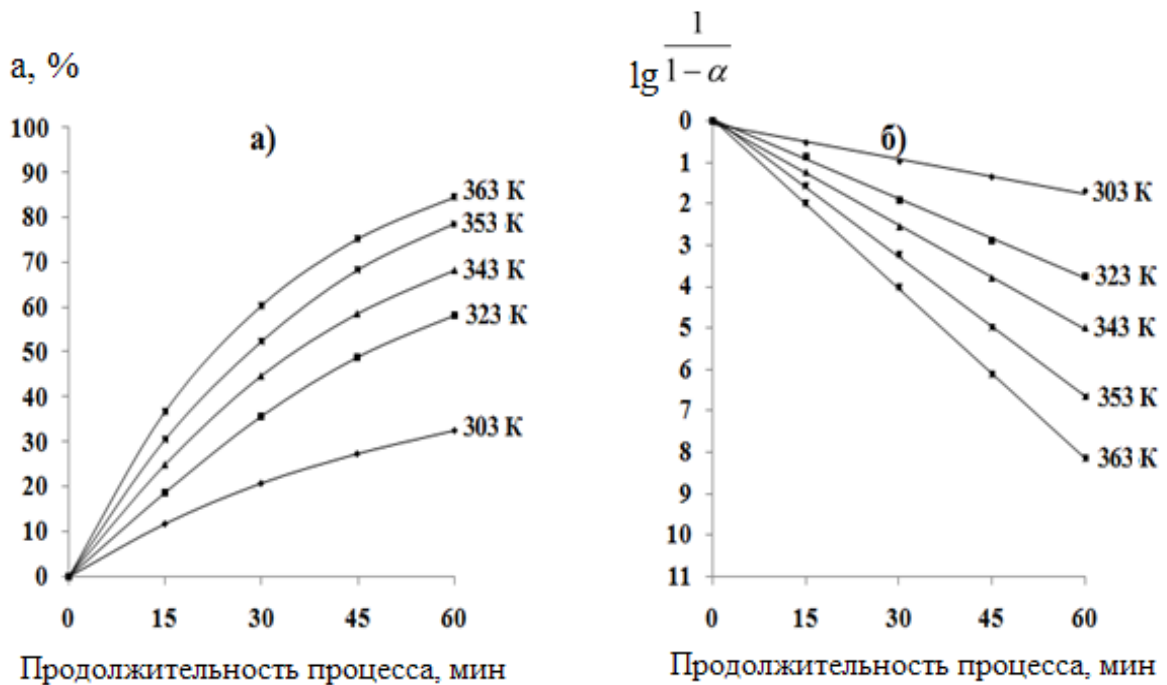


Рисунок 4.13 - Зависимость степени извлечения (α) оксида бора от времени (а) и $\lg 1/1-\alpha$ от времени (б) при солянокислотном разложении спёка исходной боратной руды с хлоридом кальция.

Как видно из кинетических кривых на рисунке 4.13а, увеличение t процесса способствует разложению спёка и лучшему извлечению из него оксида бора. До $t=50^\circ\text{C}$ отмечается прямолинейный вид кинетических кривых, а при $t=$ более 90°C – параболический. Таким образом, из рисунка 4.13 видно, что на извлечение

оксида бора из спёка боратной руды с хлоридом кальция оказывает больше влияние t спекания (рисунок 4.13а) и время спекания.

Изучена зависимость $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени, результаты которой графически приведены на рисунке 4.13б. Полученные при различных t экспериментальные точки составляют прямую линию с отрицательным наклоном.

Изучена зависимость логарифма константы скорости при разложении спёка боратной руды с хлоридом кальция от величины обратной абсолютной температуры (рисунок 4.14).

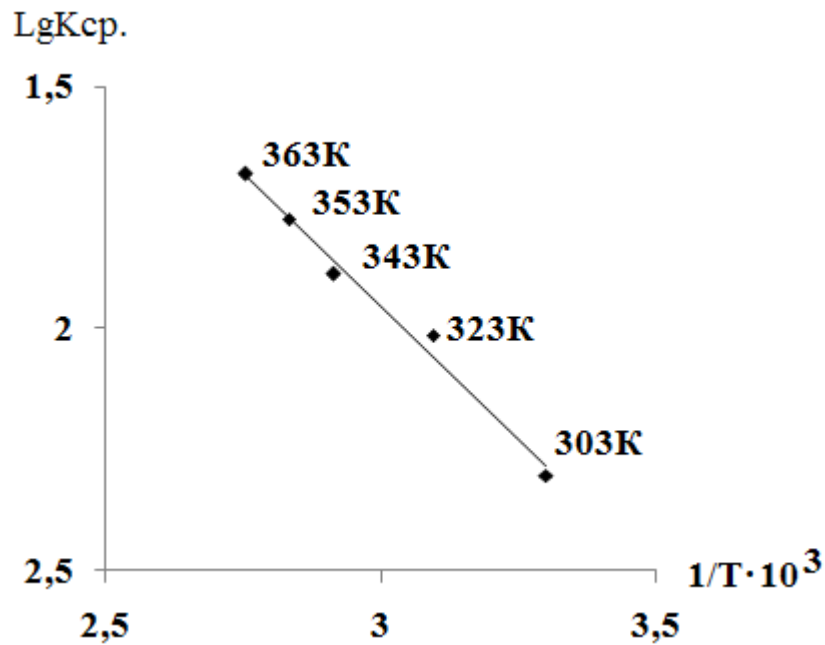


Рисунок 4.14 - Зависимость $\lg K$ от обратной абсолютной температуры при солянокислотном разложении спёка боратной руды с хлоридом кальция.

По наклону прямой линии Аррениуса экспериментально найдено значение энергии активации разложения спёка боратной руды с хлоридом кальция. На рисунке 4.14 видно, что прямая линия состоит из трёх отрезков, то есть на каждом отдельном отрезке протекают различные реакции. Исходя из этого, энергия активации была рассчитана для каждого отрезка отдельно, и составила: для первого отрезка - 27,82 кДж/моль, t протекания реакций составляла 30-50°C; для второго

отрезка - 21,55 кДж/моль, t протекания реакций составляла 70-80°C; для третьего отрезка - 19,85 кДж/моль, t протекания реакций составляла 80-90°C. На основании полученных энергий активаций для каждого отрезка по отдельности, было рассчитано среднее значение кажущейся энергии активации для всего процесса в целом, которое составило величину 23,07 кДж/моль.

Таким образом, растворение составных частей спёка боратной руды с хлоридом кальция проходит в несколько ступеней и зависит от t стадий разложения и времени разложения спёка. Графически найденное и экспериментально вычисленное значения энергии активации практически идентичны и свидетельствуют о прохождении процесса под диффузионным контролем.

4.2.6. Изучение кинетики процесса солянокислотного разложения спёка концентрата боратной руды с хлоридом кальция

Кинетические данные при извлечении оксида бора из спёка концентрата боратной руды с хлоридом кальция изучались при следующих параметрах: t = от 30 до 95°C, время разложения от 15 минут до 1 часа (рисунок 4.15).

Как видно из кинетических кривых на рисунке 4.15а, разложение спёка концентрата боратной руды с хлоридом кальция протекает быстро и максимальное извлечение оксида бора отмечается при разложении в течение 1 часа.

Изучена зависимость $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени, результаты которой графически приведены на рисунке 4.15б. Полученные при различных t экспериментальные точки составляют прямую линию с отрицательным наклоном.

Изучена зависимость логарифма константы скорости при солянокислотном разложении спёка концентрата боратной руды с хлоридом кальция от величины обратной абсолютной температуры (рисунок 4.16).

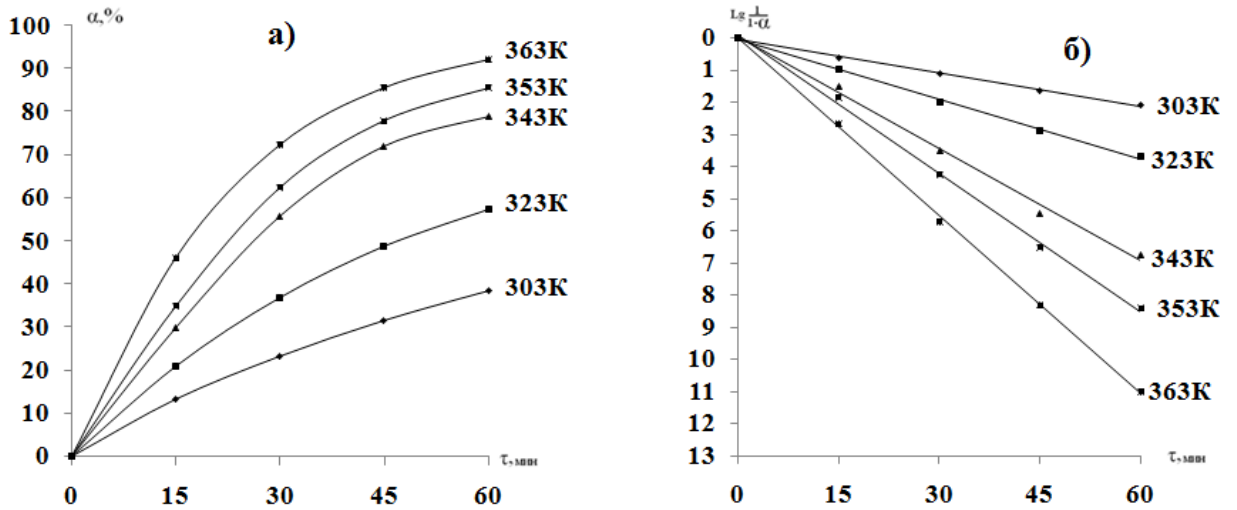


Рисунок 4.15 - Зависимость степени извлечения оксида бора от времени (а) и $\lg 1/1-\alpha$ от времени (б) при солянокислотном способе разложения слёка концентрата боратной руды.

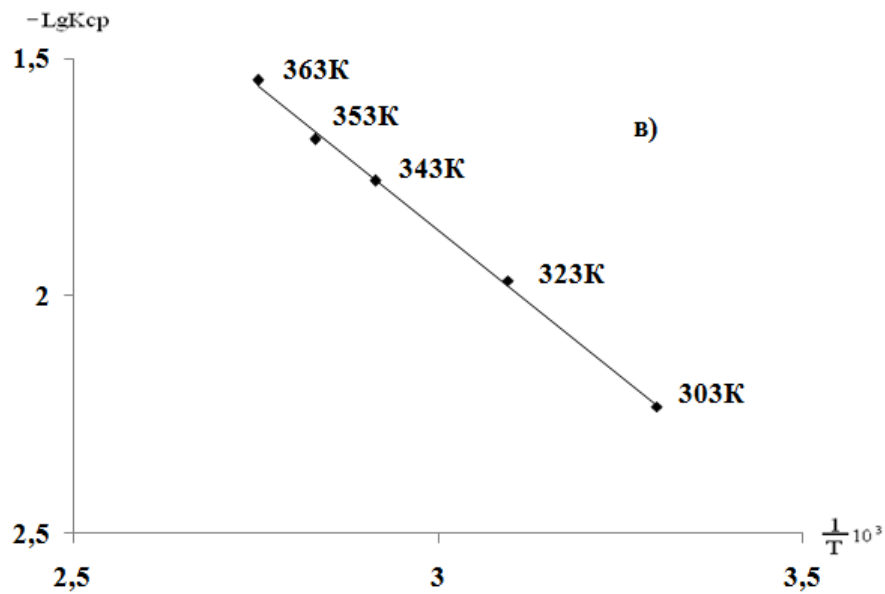


Рисунок 4.16 - Зависимость $\lg K$ от обратной абсолютной температуры при солянокислотном разложении слёка концентрата боратной руды с хлоридом кальция.

По наклону прямой линии Аррениуса экспериментально найдено значение энергии активации разложения спёка концентрата боратной руды с хлоридом кальция – 21,9 кДж/моль. Графически найденное и экспериментально вычисленное значения энергии активации практически идентичны и свидетельствуют о прохождении процесса под диффузионным контролем.

4.2.7. Изучение кинетики солянокислотного разложения спёка исходной боросиликатной руды и её концентрата с хлоридом натрия

Кинетические данные при извлечении оксида бора из спёка исходной боратной руды с реагентом – хлоридом натрия при его разложении HCl изучались при следующих параметрах: $t =$ от 30 до 90°C, время разложения от 15 минут до 1 часа, концентрация HCl – 20%/ (рисунок 4.17).

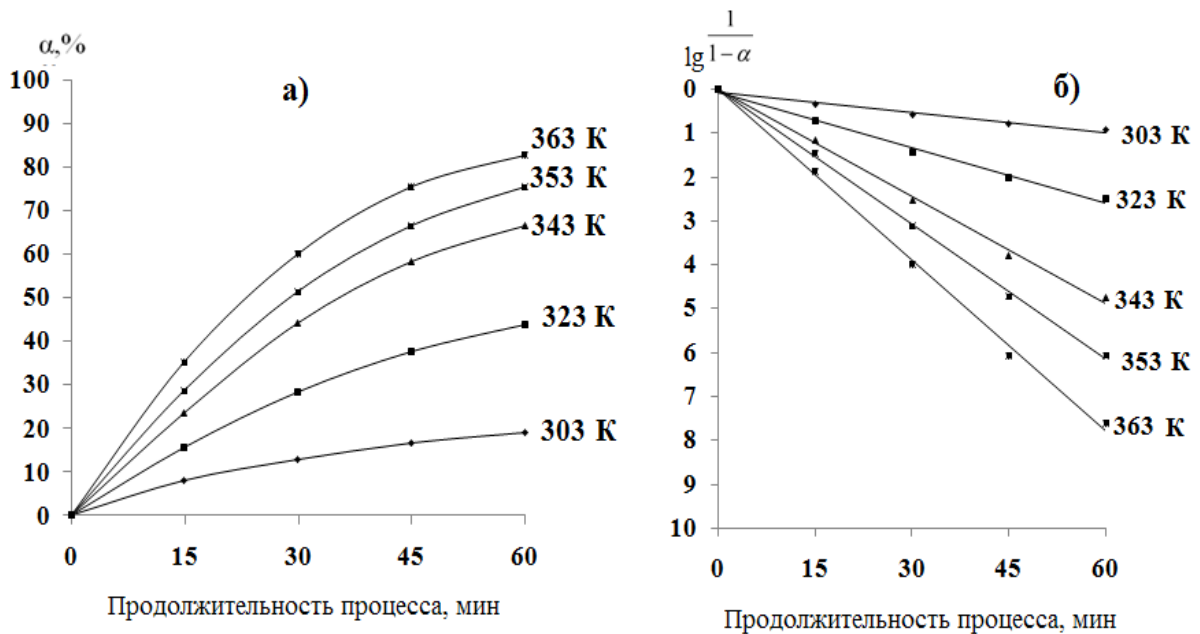


Рисунок 4.17 - Зависимости степени извлечения оксида бора от времени (а) и $\lg(1/1-\alpha)$ от времени (б) при солянокислотном разложении спёка исходной боратной руды с хлоридом натрия.

Как видно из кинетических кривых на рисунке 4.17а, разложение спёка боратной руды с хлоридом натрия протекает быстро, и максимальное извлечение оксида бора отмечается при разложении в течение 1 часа.

Изучена зависимость $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени, результаты которой графически приведены на рисунке 4.17б. Полученные при различных t экспериментальные точки составляют прямую линию с отрицательным наклоном.

Изучена зависимость логарифма константы скорости при разложении спёка боратной руды с хлоридом натрия от величины обратной абсолютной температуры (рисунок 4.18).

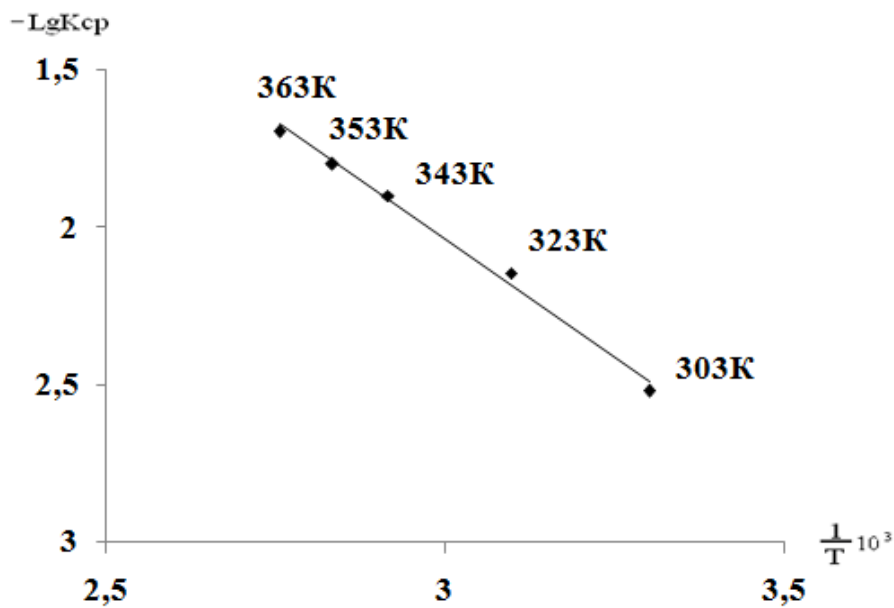


Рисунок 4.18 - Зависимость $\lg K$ от обратной абсолютной температуры при солянокислотном разложении спёка боросиликатной руды с хлоридом натрия.

По наклону прямой линии Аррениуса экспериментально найдено значение энергии активации разложения спёка боратной руды с хлоридом натрия – 27,0 кДж/моль. Графически найденное и экспериментально вычисленное значения энергии активации практически идентичны и свидетельствуют о прохождении процесса под диффузионным контролем.

Изучена кинетика извлечения оксида бора из спёка концентрата боратной руды с NaCl.

Кинетические данные при извлечении оксида бора из спёка концентрата боратной руды с хлоридом натрия его разложении HCl также были изучены при следующих параметрах: $t =$ от 30 до 90°C , время разложения от 15 минут до 1 часа (рисунок 4.19).

Как видно из кинетических кривых на рисунке 4.19а, разложение спёка концентрата боратной руды с NaCl протекает быстро и за 1 час при $t=90^\circ\text{C}$ извлечение оксида бора составляет 90,6%.

Изучена зависимость $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени, результаты которой графически приведены на рисунке 4.19б. Полученные при различных t экспериментальные точки составляют прямую линию с отрицательным наклоном.

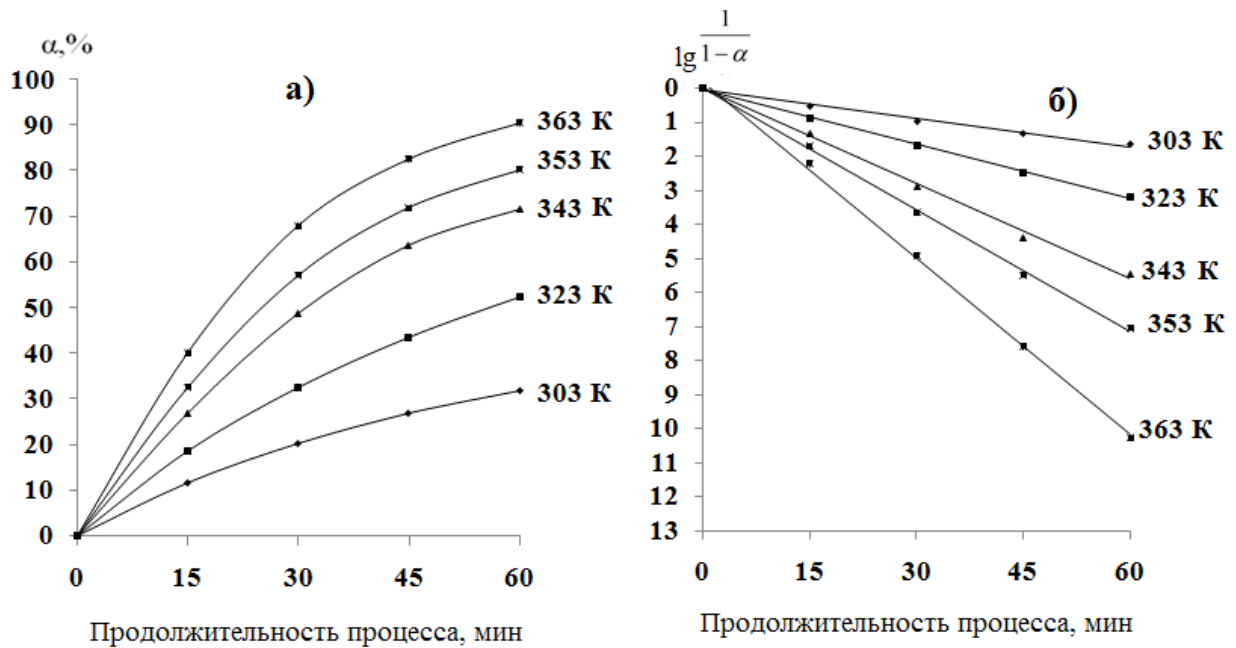


Рисунок 4.19 - Зависимость степени извлечения оксида бора от времени (а) и $\lg 1/1-\alpha$ от времени (б) при солянокислотном разложении спёка концентрата боросиликатной руды с хлоридом натрия.

Изучена зависимость логарифма константы скорости при разложении спёка концентрата боратной руды с NaCl от величины обратной абсолютной температуры (рисунок 4.20).

По наклону прямой линии Аррениуса экспериментально найдено значение энергии активации разложения спека концентрата боратной руды с хлоридом натрия – 22,07 кДж/моль. Графически найденное и экспериментально вычисленное значения энергии активации практически идентичны и свидетельствуют о прохождении процесса под диффузионным контролем.

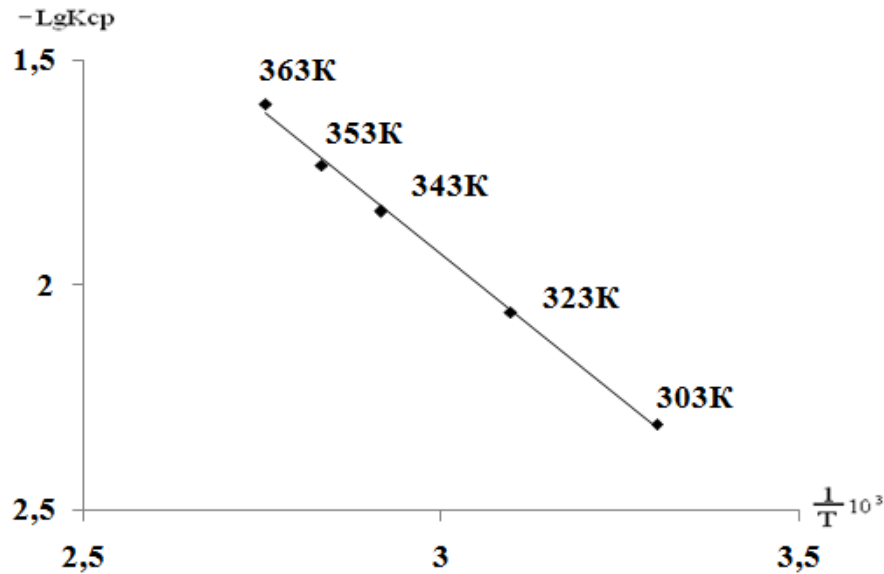


Рисунок 4.20 - Зависимость $\lg K$ от абсолютной обратной температуры при разложении спека концентрата боросиликатной руды с хлоридом натрия и последующей солянокислотной обработкой.

4.2.8. Принципиальная технологическая схема переработки боросиликатных руд методом спекания с $CaCl_2$

Спекательный метод переработки боратных руд широко используется в промышленных масштабах, так как для его применения не требуется сложного дорогостоящего оборудования, а также реагенты, используемые в данном методе – хлориды кальция и натрия – являются доступными. Применение спекательного метода при переработке боратных руд способствует снижению себестоимости получаемых конечных продуктов.

Таким образом, спекательный метод переработки боратных руд с реагентами – хлоридами кальция и натрия, является комплексным, он состоит из нескольких стадий:

- подготовка смеси боратной руды и хлорида кальция – измельчение и перемешивание;
- спекание полученной смеси из руды и хлоридов при $t =$ от 750 до 850°C;
- дробление полученного спека;
- промывание водой с целью удаления избыточных количеств хлоридов;
- фильтрация;
- разложение HCl;
- получение комплекса полезных продуктов (борной кислоты, хлоридов алюминия и железа);
- возвращение остаточных количеств хлорида кальция в повторный цикл.

Нами после проведения цикла исследований разработана технологическая схема, включающая переработку боратной руды (исходной и её концентрата) методом спекания с реагентом хлоридом кальция, основными стадиями которой являются: спекание руды и хлорида кальция при $t=800-850^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа, Измельчение спека до тонкости помола руды не более 0,1 мм, обработка горячей водой (температура воды $t=80^{\circ}\text{C}$) с целью устранения избыточных количеств реагента.

Далее идёт стадия фильтрации пульпы, ее высушивание, затем высушенную пульпу обрабатывают HCl с концентрацией 20%. Затем из солянокислого раствора выделяют борную кислоту методом кристаллизации, а раствор фильтруют и сушат. Данная схема переработки является комплексной, так как кроме борной кислоты получают побочные продукты - хлориды алюминия, железа и кальция.

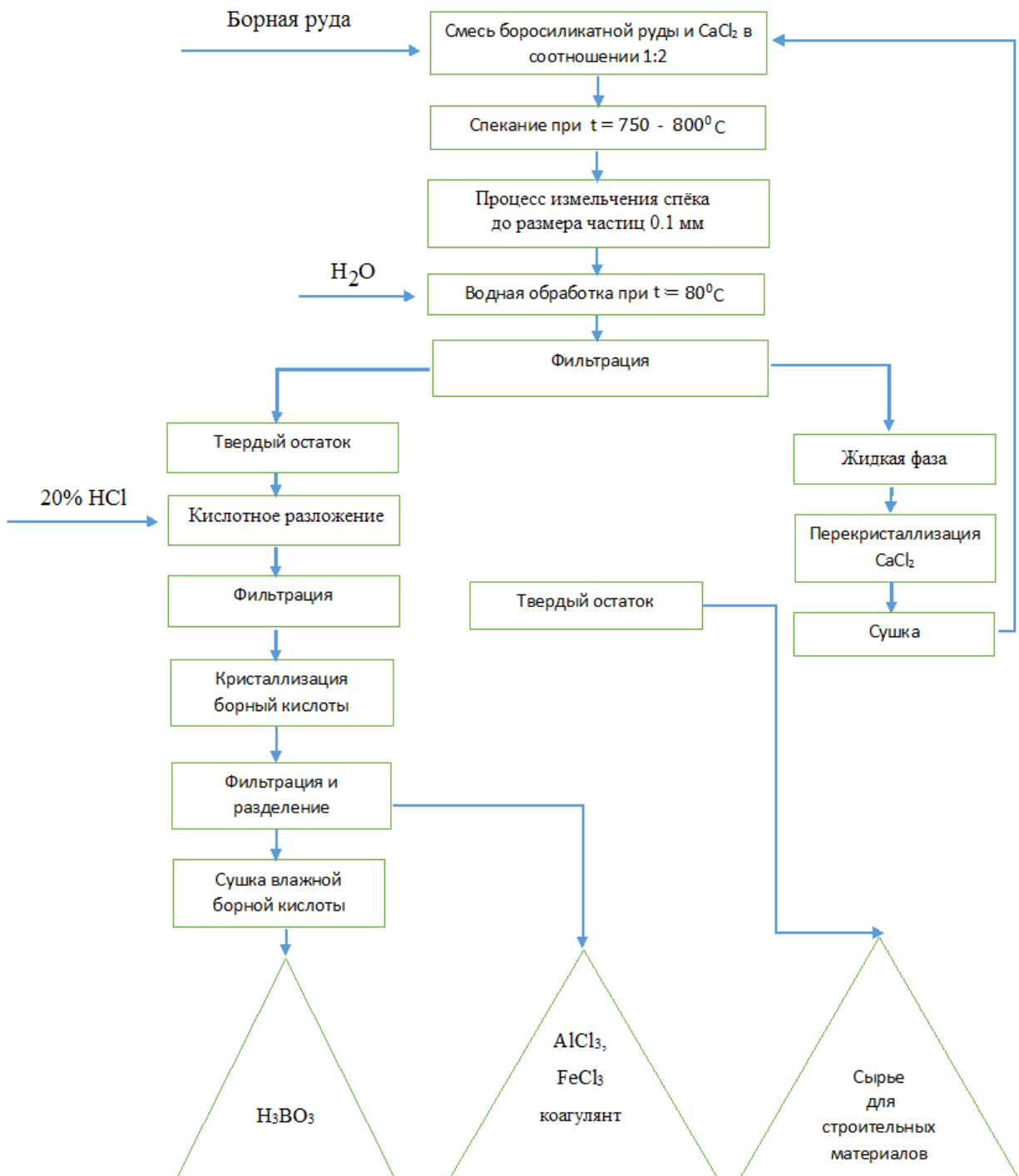


Рисунок 4.21 – Принципиальная технологическая схема по переработке боратных руд спеканием с хлоридом кальция.

4.2.9. Принципиальная технологическая схема переработки боратных руд методом спекания с хлоридом натрия

После проведения цикла исследований разработана технологическая схема по разложению боратных руд с реагентом – хлоридом натрия (рисунок 4.22).

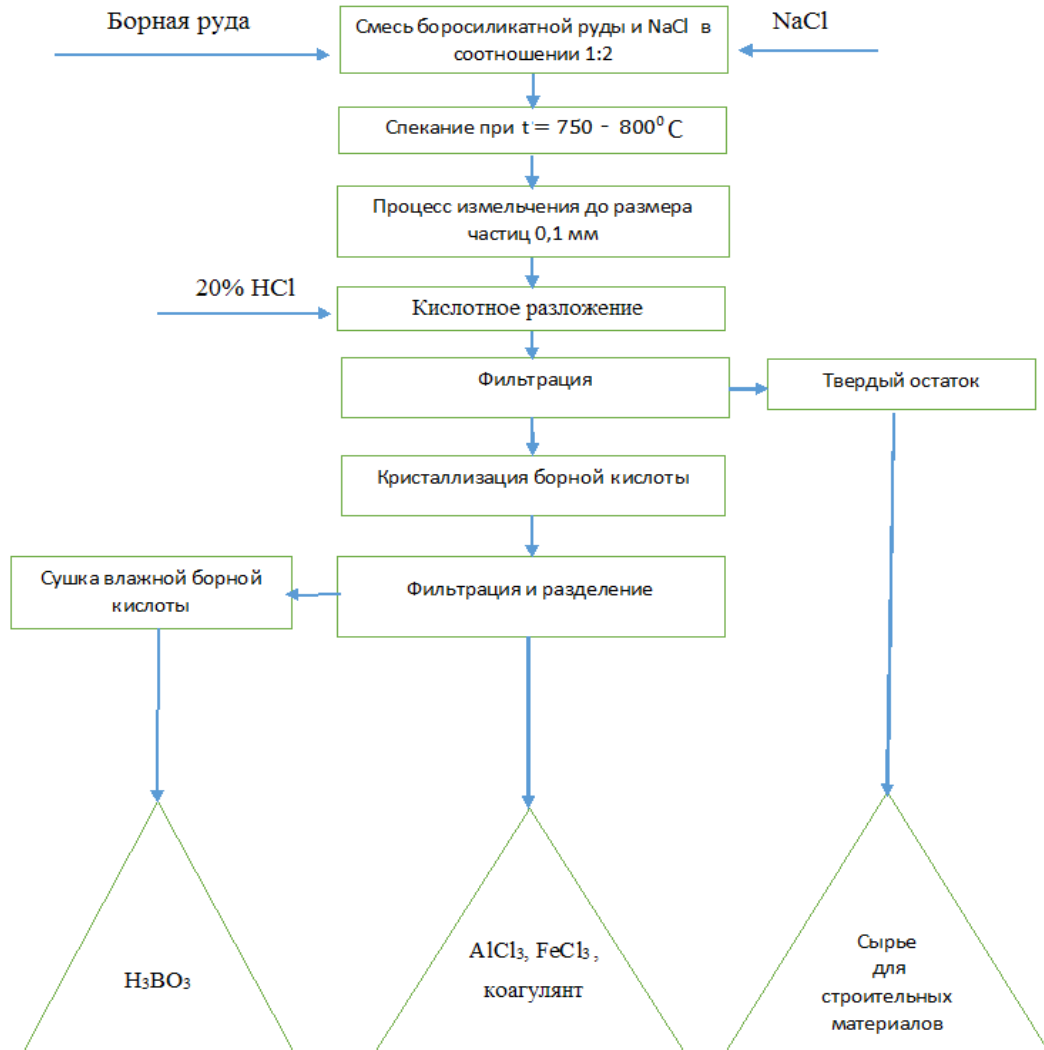


Рисунок 4.22 - Принципиальная технологическая схема переработки боратных руд методом спекания с хлоридом натрия.

Предложенный метод является комплексным, так как конечными продуктами в данном процессе являются борная кислота, а также хлориды железа и алюминия, которые можно широко использовать, как смешанные коагулянты, обладающие сильными коагулирующими свойствами.

Следовательно, спекательный метод разложения боратных руд с применением в качестве катализаторов процесса хлоридов кальция или натрия является перспективным и позволяет получать помимо борной кислоты целый ряд полезных и ценных продуктов, включая смешанные коагулянты.

4.3. Получение борсодержащего стекла из боросиликатных руд

Предложение относится к получению боросиликатных стёкол из боратных руд. Разработана технологическая схема, в которой исходным сырьём является боросиликатная руда месторождения Ак-Архар (см. таблицу 2.2). Руду обрабатывают соляной или серной кислотой для удаления железа, сухой остаток нагревают (варка стекла) в печи до 1200-1500°C, гомогенизируют и охлаждают. Получают борсодержащее стекло.

Известен способ получения стекла, заключающийся в том, что сырьевые материалы состава, в %:

- SiO₂ (кремнезём) в количестве от 65 до 70;
- кальцинированная сода – от 20 до 25;
- сульфат натрия – от 0,1 до 1,0;
- каменный уголь – от 0,5 до 2,1;
- полевошпатовые минералы – от 5 до 10;
- мел – от 9 до 135; - доломит – от 5 до 85;
- борная кислота – 1-3%

подготавливают для варки стекла. Компоненты смешивают и плавят при температуре 1450-1550°C [145].

В работе [146] авторами разработан метод получения стекла, в котором исходными материалами являются доменные шламы, а технологическая схема включает такие стадии, как расплав шихты, а также варку при 1450-1500°C

Недостатком известных в литературе способов является трудность получения однородной стекломассы, стекло получается не высокого качества, а также стекло обладает низкой химической и термической устойчивостью.

Технической задачей предложенного способа получения стекла из боратной руды являлось повышение однородности и, следовательно, качественных ха-

рактических характеристик получаемого стекла, а также увеличение сфер применения. Поставленная задача достигается тем, что в способе получения борсодержащего стекла используют местные сырьевые материалы Таджикистана – боросиликатное сырьё, состав которого совпадает с составами для получения стекла.

Руду обрабатывают соляной кислотой концентрацией 20% для удаления железа и по следующей технологической схеме (рисунок 4.23) получают борсодержащее стекло.

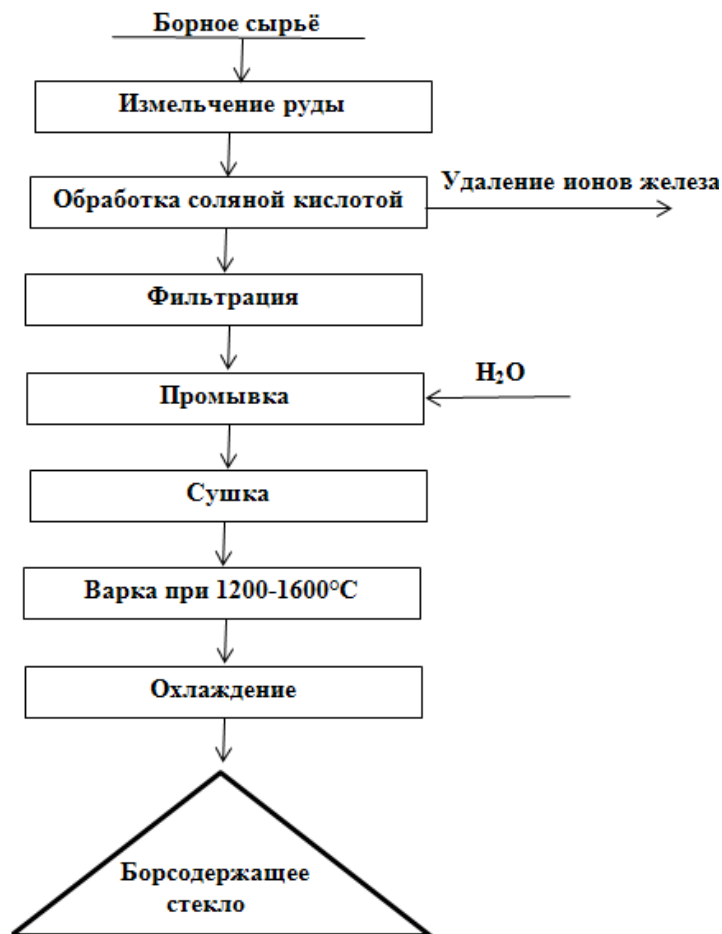


Рисунок 4.23 – Технологическая схема получения борсодержащего стекла.

Таким образом, способ получения борсодержащего стекла, включающий варку шихты определённого состава, отличающийся от известных в литературе тем, что для получения борсодержащего стекла непосредственно используют борсодержащую руду с предварительным удалением соединений железа кислотой и варку шихты при 1200-1500°C с последующей гомогенизацией и охлаждением.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как известно, научно-технический прогресс невозможен без применения новых материалов, в том числе, бора и его соединений.

Бор обладает большим количеством полезных свойств - химической стойкостью, тугоплавкостью, высокой твёрдостью, способностью поглощения нейтронов, дезинфицирующими и легирующими свойствами, повышает урожайность целого ряда сельскохозяйственных культур и др. Благодаря этим свойствам, он широко применяется в промышленности, сельском хозяйстве, науке, технике, медицине.

Месторождения бора встречаются по всему миру. В странах СНГ сырьевая база бора представлена месторождениями в России, Казахстане, Узбекистане и др. Крупным месторождением является Дальнегорское в Приморском крае и Индерская группа месторождений (Индер, Казахстан).

Ак-Архарское месторождение Таджикистана является крупной сырьевой базой этого вида минерального сырья, занимает третье место по запасам среди месторождений СНГ. Как было отмечено в тексте диссертации, месторождение находится на территории Мургабского района Горно-Бадахшанской автономной области Таджикистана и расположено на восточном Памире на южных склонах Базардаринского хребта.

Восточный Памир представляет собой высокогорную пустыню. Климат его резко континентальный. Уникальность месторождения заключается в том, что содержание бора в нем колеблется от 7,5 до 15,0% B_2O_3 и является наиболее богатым по содержанию бора.

В 1975 году Государственной комиссией по запасам полезных ископаемых (ГКЗ) СССР были утверждены задачи месторождения по состоянию на 01.08.1975 г. Было предложено изучение технологических особенностей процесса выделения бора с целью дальнейшего промышленного освоения.

В районе месторождения выявлено и предварительно изучено месторождение известняков, сырьё которого пригодно для использования в технологическом

процессе переработки руд. Определены площадки для размещения объектов производственного и жилищно-гражданского назначения, отвалов пустых пород и забалансовых руд. В непосредственной близости от промплощадок и жилого посёлка выявлены месторождения различных строительных материалов. Изучены сейсмичность района и особенности функционирования человеческих организмов в условиях высокогорья. Разработаны меры, исключаящие негативное влияние освоения месторождения на окружающую среду. На основании изложенного, по мнению специалистов проектных институтов Уралгипрохим и Госгорлимпроект Министерства по производству минеральных удобрений СССР, месторождение было подготовлено к промышленному освоению.

Однако, после распада Советского Союза, все работы по освоению месторождения Ак-Архар были приостановлены.

В связи с приобретением независимости Республики Таджикистан и переходу к рыночной экономике, возникла необходимость разработки технологических основ минеральных ресурсов страны. Для этого необходимо расширить спектр научно-исследовательских работ, изучающих комплексную переработку минеральных ресурсов Таджикистана, в частности, комплексную переработку борсодержащих руд, учитывая их значительные запасы в республике и потребности в борных соединениях. Поэтому разработка технологических основ местных сырьевых ресурсов для нужд республики является актуальной задачей.

В настоящее время Таджикистан нуждается в получении борных соединений, необходимых для промышленного и сельскохозяйственного секторов.

Поэтому научно-исследовательские работы, изучающие комплексную переработку боратных руд, являются одним из важнейших и перспективных направлений в науке, способствуют расширению в республике производства широкого ассортимента борных соединений, а также экспортировать часть борных соединений, например, борных удобрений, за пределы страны.

Но проблемы по производству борных продуктов невозможно решать индивидуально, данная проблема решается комплексно, так производство отдель-

ных борных продуктов влечёт за собой развитие производства минеральных кислот и т.д.

Среди производства соединений на основе бора можно отметить следующие:

- а) получение ангидрида бора, которое возможно в комплексе с получением трихлорида бора – BCl_3 ;
- б) получение буры и пербората натрия;
- в) получение микроудобрений;
- г) получение тетрагидридоборатов металлов, карборанов, комплексных гидридов;
- д) получение ацетилена;
- е) получение карбидов, нитратов бора и др.

Мы приводим обобщение результатов, полученных в ходе проведения спекательного и кислотного методов разложения боратных руд.

В работах ряда авторов [6, 14-20, 54-66] была рассмотрена переработка боратных руд хлорным способом и кислотным способом с использованием минеральных кислот.

В настоящей работе приведены результаты цикла исследований по переработке боратных руд Таджикистана азотной и уксусной кислотами. Разложение боратных руд и их концентратов изучалось в широком диапазоне изменения таких параметров, как температура разложения и спекания, концентрация кислот, время разложения, а также тонкость помола руды и массовое соотношение руды и реагентов.

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

При спекании и разложении боратных руд и их концентратов исследовано влияние на ход процессов так их показателей, как температура, время спекания

или разложения, дозирование и концентрация кислот, являющиеся важными показателями, влияющими на разложение или спекание боратных руд.

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

В таблице 5.1 сведены результаты изучения по разложению боратных руд кислотами, в частности, соляной, серной, азотной и уксусной при оптимальных параметрах. Из результатов таблицы 5.1 видно, что азотная кислота является самой перспективной для разложения боратных руд, при её использовании отмечаются максимальные извлечения оксида бора (93,9%). При азотнокислотном разложении оптимальными параметрами являются следующие: разложение руды при $t = 95^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, концентрация HNO_3 составляла 15%. Отмечается, что максимальные выходы оксида бора были получены из предварительно обожжённой при $t = 950^\circ\text{C}$ боратной руды.

Авторами работ [33, 54] для разложения боратных руд и их концентратов использовалась соляная кислота. Для солянокислотного разложения руд и их концентратов авторами в качестве оптимальных условий рекомендованы следующие: разложение руды при $t = 95^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, концентрация соляной кислоты = 20%. Максимальные извлечения оксидов при этих условиях были отмечены при разложении предварительно обожжённой руды, при которых достигается максимальное извлечение из руды оксидов бора, железа и алюминия, соответственно, в %: 53,9; 64,7; 42,2.

Авторами [54, 64, 65] определены условия сернокислотного разложения исходной и термически обработанной боратной руды и найдены оптимальные параметры процесса: $t = 95^\circ\text{C}$, $\tau = 1$ час, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ - 30-40%.

Авторами [54, 67] определены условия солянокислотного разложения для концентрата боратной руды с содержанием $B_2O_3=17,4\%$, которыми являются следующие: $t=85-90^\circ C$, $\tau - 1$ час, $C_{HCl} - 18-20\%$. При этих условиях извлечение оксида бора составляет более 85%.

В [54, 67] для серно- и солянокислотного разложения боратных руд найдены кинетические параметры и показано, что данные процессы протекают под диффузионным контролем.

Полученные нами в процессе изучения разложения боратных руд минеральными кислотами (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , а также уксусной кислотой) экспериментальные данные систематизированы на рисунках 5.1 и 5.2, а также в таблице 5.1.

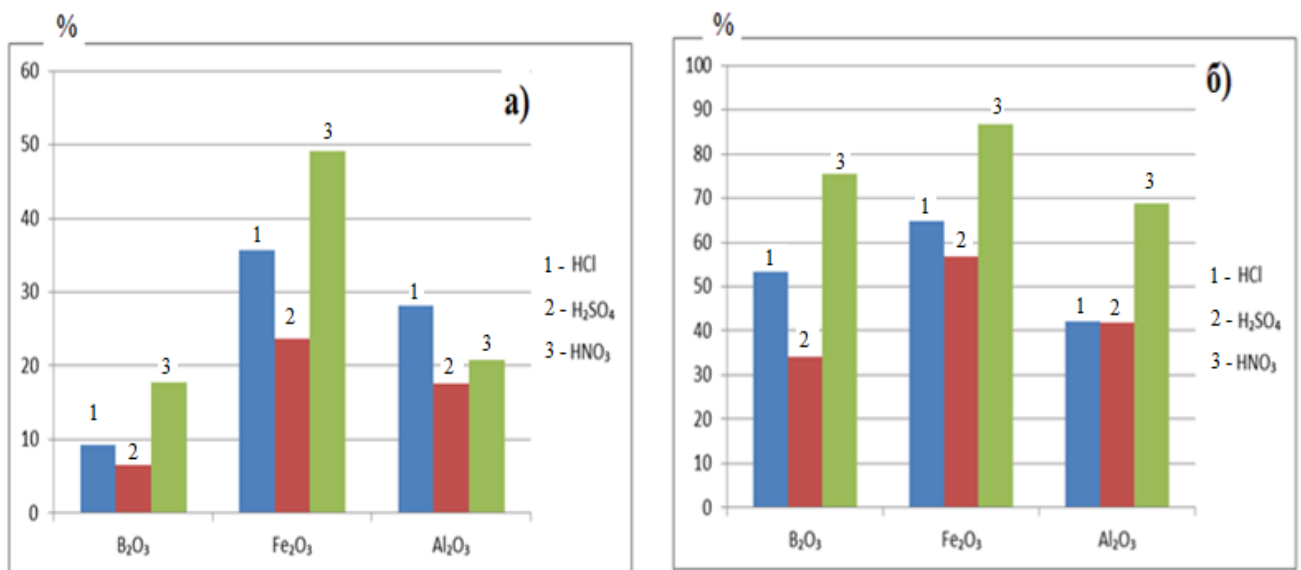


Рисунок 5.1 – Извлечение полезных компонентов из боратных руд: а) исходная руда; б) обожжённая исходная руда.

Таблица 5.1 - Разложение боросиликатных руд кислотами при оптимальных параметрах

Кислоты	Боросиликатная руда											
	исходная боросиликатная руда			обоженная боросиликатная руда			концентрат боросиликатного сырья			обоженный концентрат боросиликатного сырья		
	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
HCl , оптимальные параметры разложения: t=80-90 °С, τ=60 мин, C _{HCl} =20%	9.28	35.6	28.1	53.2	64.7	42.2	48.6	79.4	-	86.7	96.2	86.4
H₂SO₄ , оптимальные параметры разложения: t=90-95 °С, τ=60 мин, C _{H₂SO₄} =30-40%	6.5	23.6	17.6	34.1	56.8	41.9	35.1	73.6	-	85.2	94.6	-
HNO₃ , оптимальные параметры разложения: t=95 °С, τ=60 мин, C _{HNO₃} =15%	17.7	49.1	20.8	75.4	86.7	68.9	28.5	59.6	34.2	93.9	98.2	84.1
CH₃COOH , оптимальные параметры разложения: t=100 °С, τ=45 мин, C _{CH₃COOH} =20%	19,7	15,4	11,6	76,5	85,1	73,4	20,9	17,6	12,5	90,1	88,2	93,5

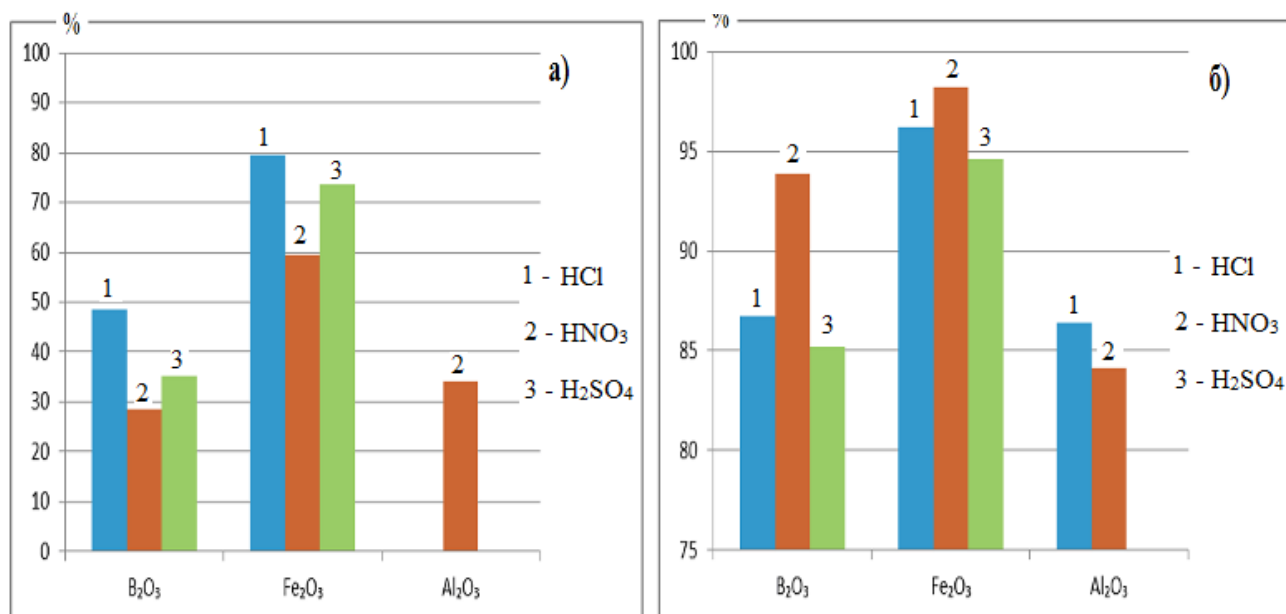


Рисунок 5.2 – Извлечение полезных компонентов из концентрата боросиликатной руды: а) концентрат; б) обожжённый концентрат.

Из таблицы 5.1 можно сделать вывод, что наиболее подходящими кислотами являются уксусная и азотная кислоты. HNO_3 и CH_3COOH потому что в случае их применения для разложения боратных руд, в частности для концентрата и обожжённого концентрата, извлечение оксида бора составляет более 90% (при оптимальных параметрах: $t=95^\circ C$ в течение 1 часа).

Таким образом, после изучения разложения боратных руд, можно констатировать, что для переработки с извлечением полезных компонентов более перспективным является предварительно обожжённый концентрат боратной руды, с максимальным выходом ценных продуктов.

Изучено извлечение борного ангидрида из боросиликатных руд. Извлечение борного ангидрида в зависимости от температуры изучено при соляно-, серно- и азотнокислотном разложении боросиликатной руды и графически представлено на рисунках 5.3-5.5.

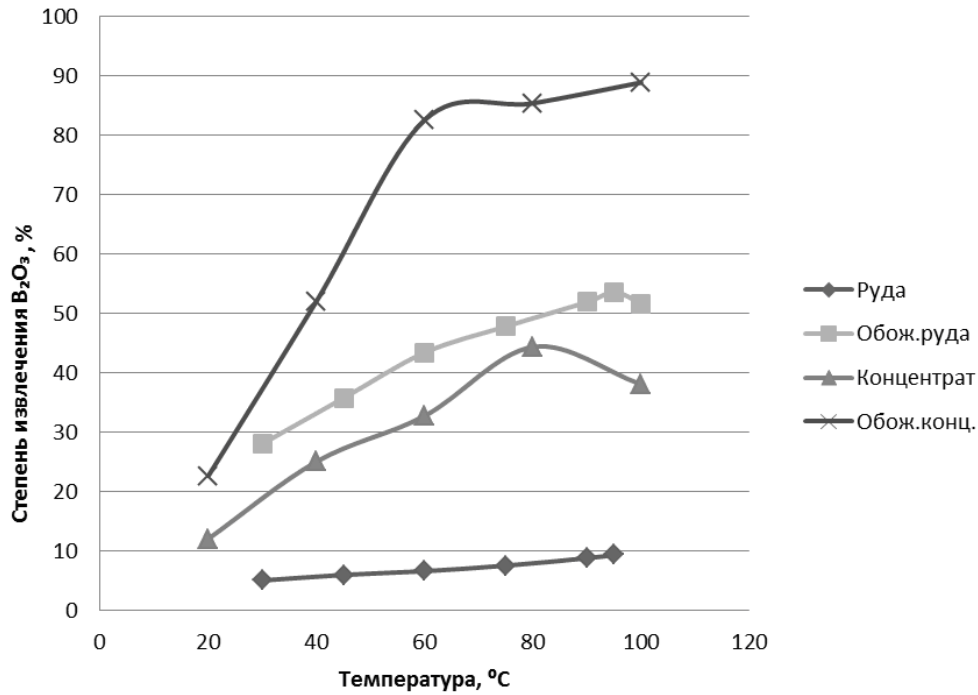


Рисунок 5.3 - Извлечение борного ангидрида при солянокислотном разложении боратной руды в зависимости от температуры.

Как видно из рисунков 5.3-5.5, при изучении извлечения руд в зависимости от такого параметра, как температура разложения, степени извлечения борного ангидрида из исходной боратной руды (без предварительной термической обработки) являются незначительными, в пределах от 8 до 10%.

Поэтому предлагается для получения борного ангидрида использовать концентрат боратной руды, предварительно обожжённый, которая максимально разлагается азотной кислотой.

Азотная кислота при разложении боратных руд является очень перспективной, так как даёт возможность получать целый спектр нитратных соединений, в частности, нитраты калия, алюминия, железа и др., которые широко используются в различных отраслях наряду с борным ангидридом.

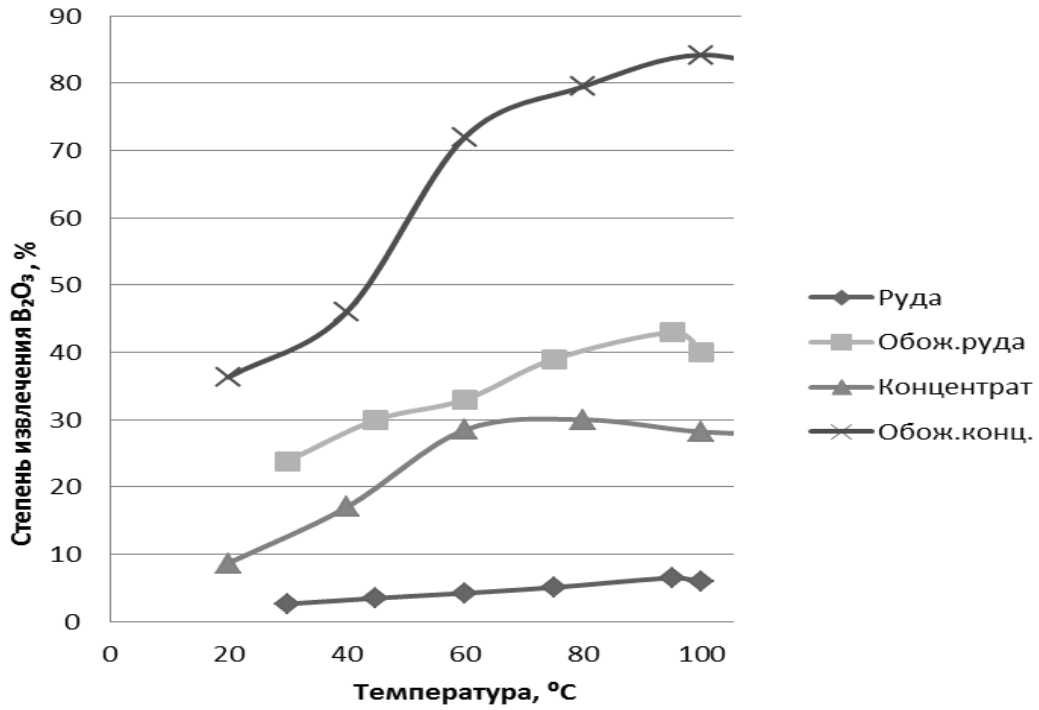


Рисунок 5.4 - Извлечение борного ангидрида при сернокислотном разложении боратной руды в зависимости от температуры.

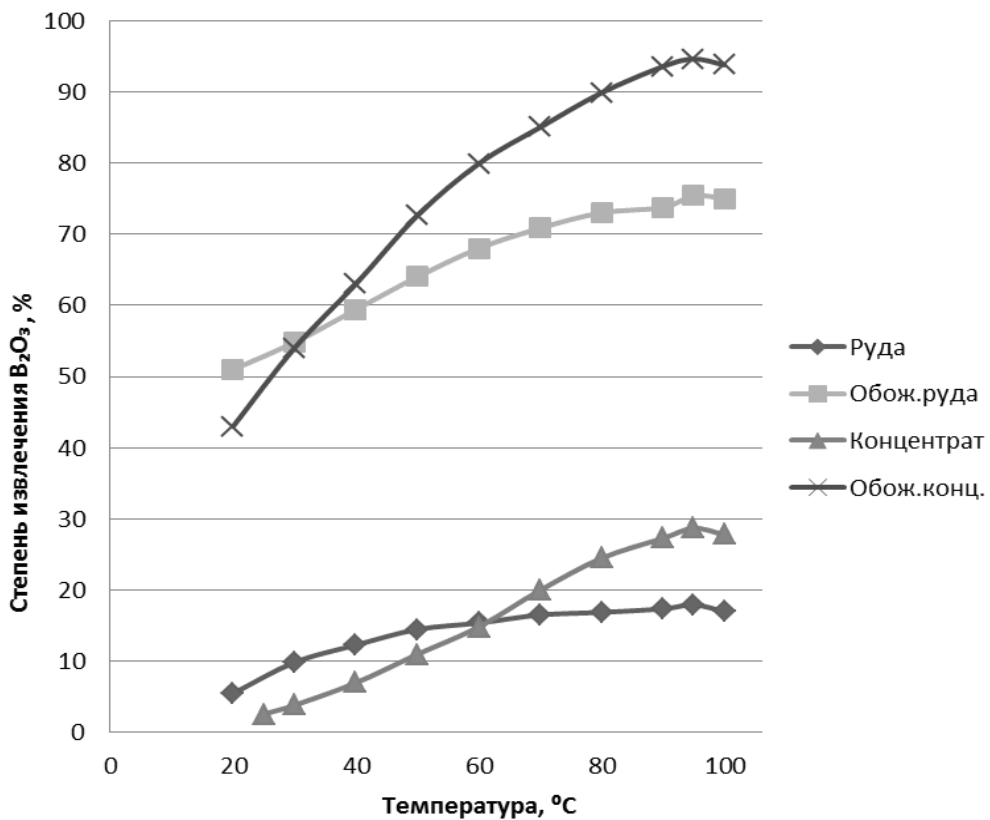


Рисунок 5.5 - Извлечение борного ангидрида при азотнокислотном разложении боратной руды в зависимости от температуры.

Таким образом, проведением серии исследований показано, что для извлечения борного ангидрида наиболее рационально использовать обожжённый концентрат боратной руды при $t =$ от 90 до 100°, из которого наблюдаются максимальные степени извлечения B_2O_3 .

В серии опытов были получены результаты зависимости извлечения B_2O_3 от таких параметров, как время разложения и концентрация минеральных кислот, которые представлены на рисунках 5.6-5.11. Отмечается, что извлечение B_2O_3 из предварительного концентрата боратной руды при времени обработки 1 час является максимальным и достигает для HCl - 86,7%, для H_2SO_4 - 85,2%, для HNO_3 - 93,9% (рисунки 5.6-5.8).

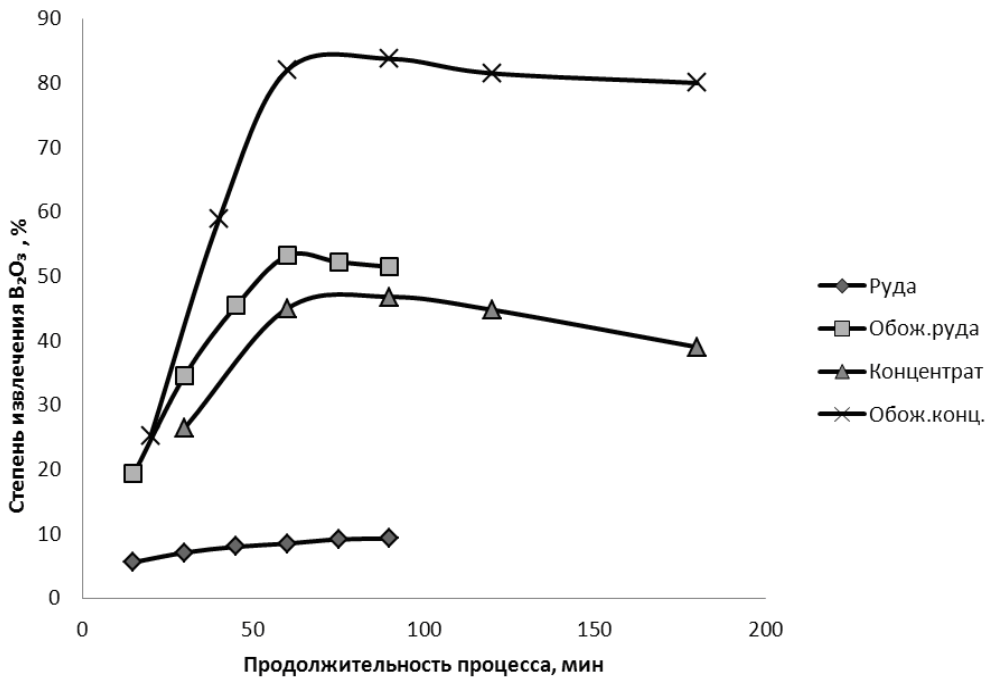


Рисунок 5.6 - Извлечение борного ангидрида при солянокислотном разложении боратных руд в зависимости от продолжительности процесса.

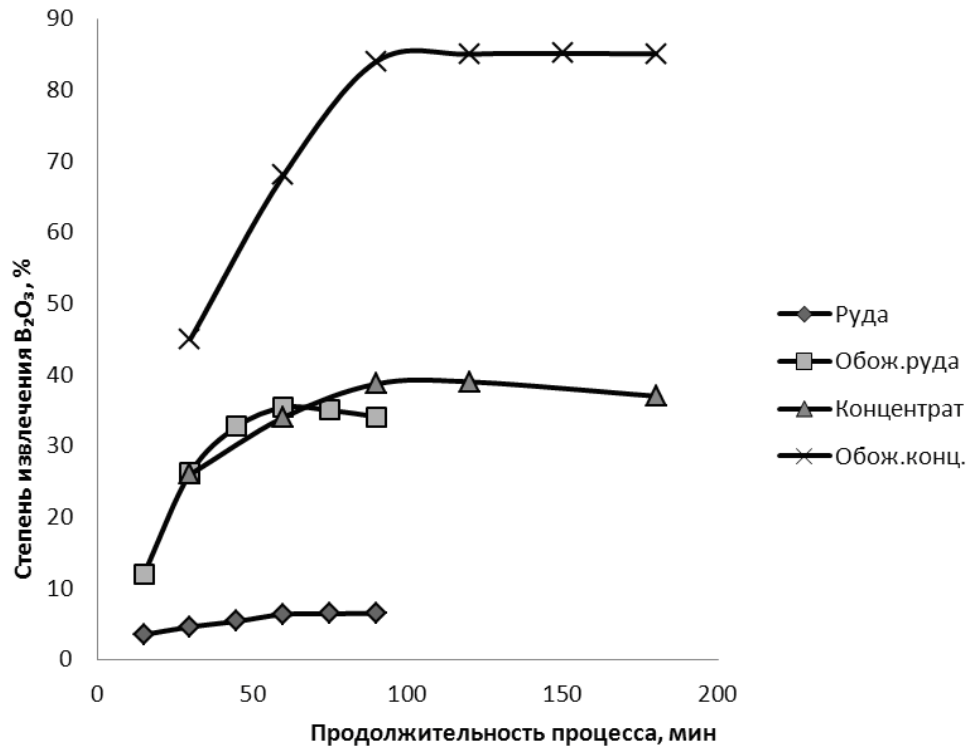


Рисунок 5.7 - Извлечение борного ангидрида при сернокислотном разложении боратных руд в зависимости от продолжительности процесса.

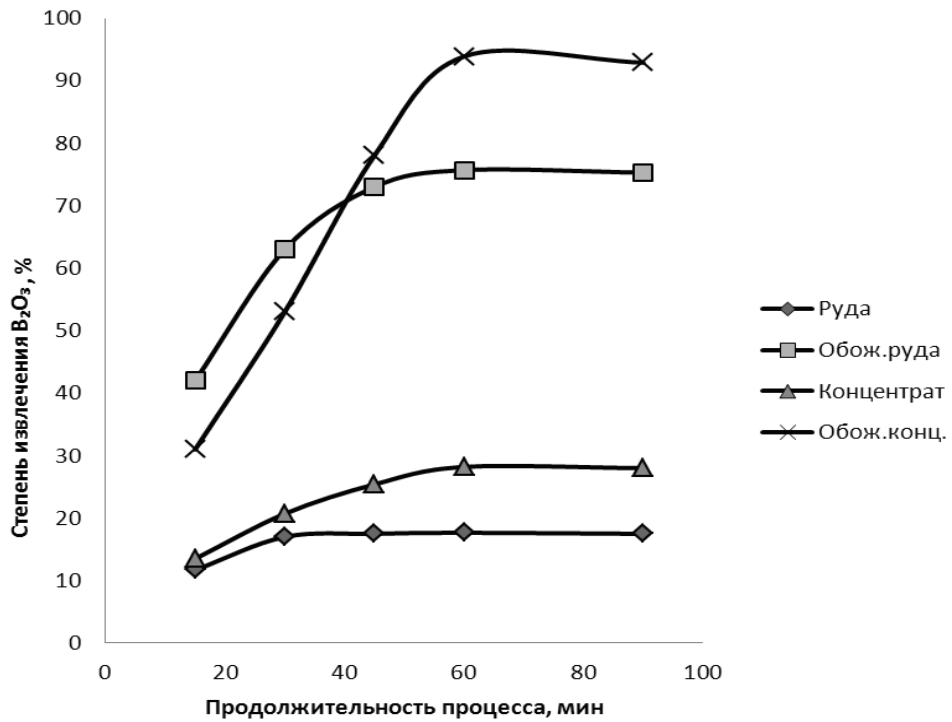


Рисунок 5.8 - Извлечение борного ангидрида при азотнокислотном разложении боратных руд в зависимости от продолжительности процесса.

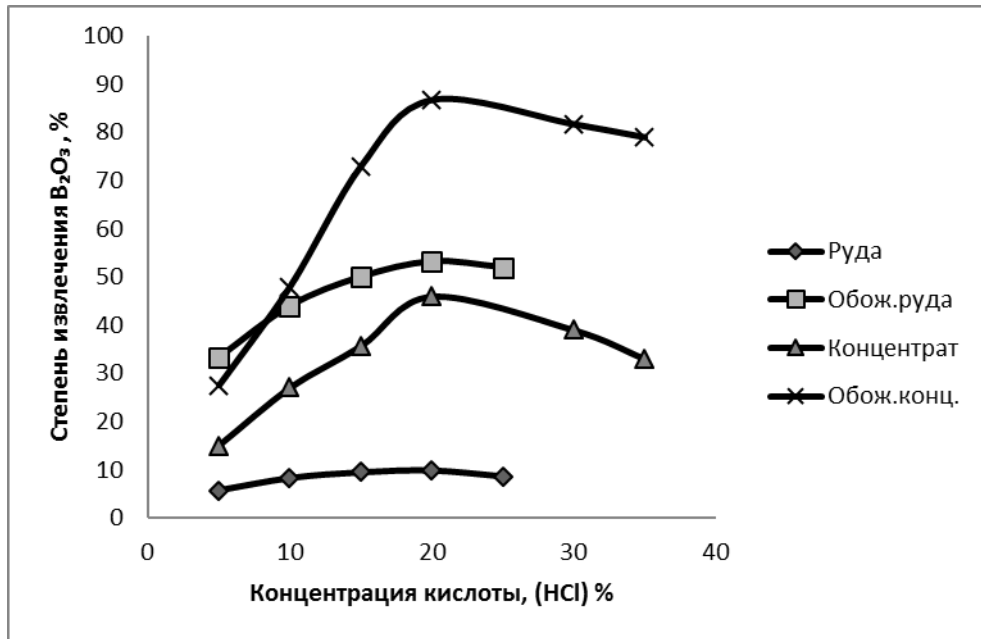


Рисунок 5.9 - Извлечение борного ангидрида при солянокислотном разложении боратных руд в зависимости от концентрации кислоты [33, 54].

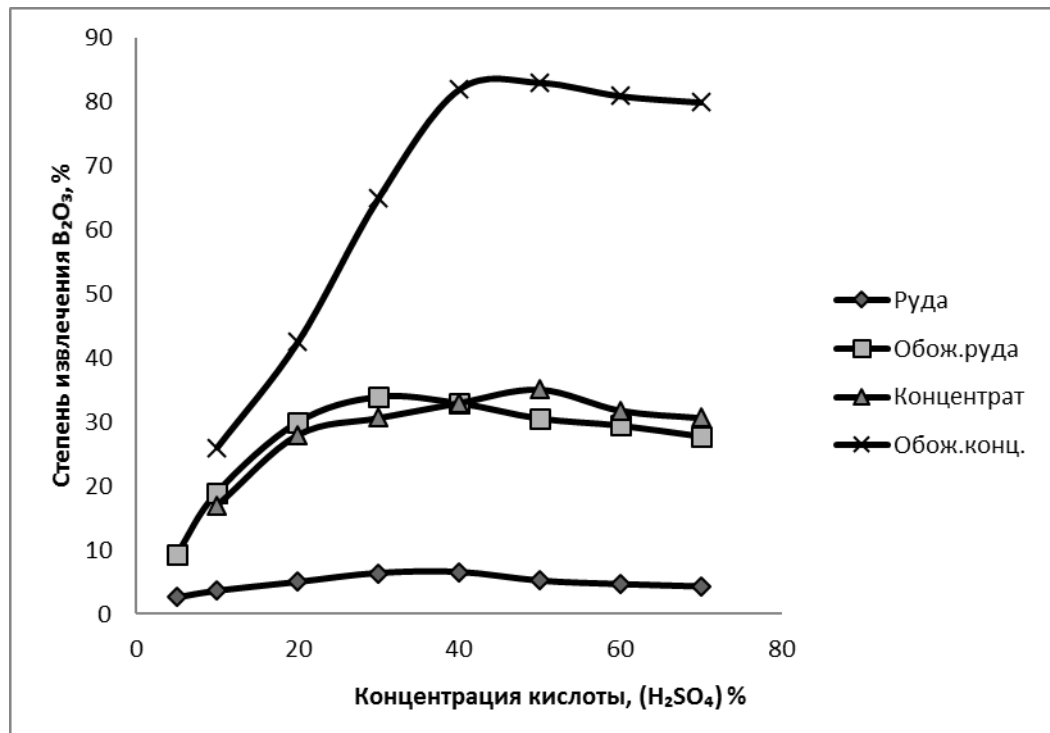


Рисунок 5.10 - Извлечение борного ангидрида при сернокислотном разложении боратных руд в зависимости от концентрации кислоты [54, 65, 65].

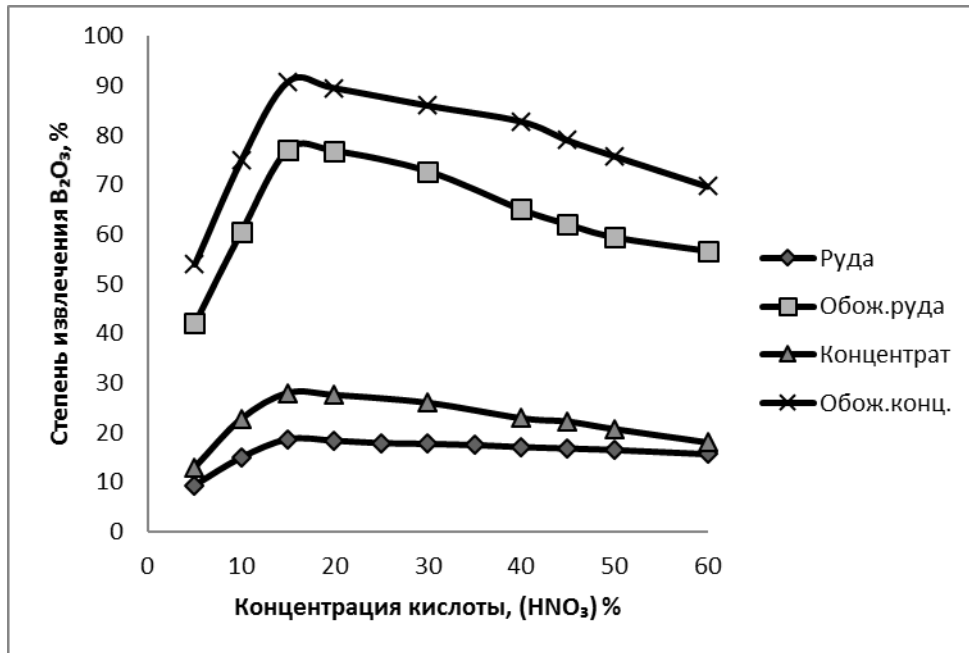


Рисунок 5.11 - Извлечение борного ангидрида при азотнокислотном разложении боратных руд в зависимости от концентрации кислоты.

Как видно из рисунков 5.9-511, концентрация кислоты оказывает значительное влияние на извлечение борного ангидрида из боратных руд. Максимальное извлечение B_2O_3 отмечено при следующих оптимальных концентрациях кислот, равных: для HCl - 20%, для H_2SO_4 - 35% и для HNO_3 - 15%.

Таким образом, боратные руды с различными содержаниями оксида бора являются интересными и перспективными объектами для дальнейшего изучения.

Для процессов кислотного разложения и спекания руд (исходных, исходных предварительно обожжённых, концентратов, обожжённых концентратов, а также спёков) изучены кинетические процессы, раскрывающие механизмы процессов разложения и спекания, а также детально рассмотрены предложенные технологические процессы получения ценных продуктов из боратных руд. Необходимо отметить, что в каждом отдельно технологическом процессе необходима постановка новых научно-исследовательских работ для более детального изучения процессов разложения и спекания. Также в зависимости от выбранной кислоты для разложения боратных руд, необходимо подбирать соответствующую аппаратуру, которая должна являться кислотостойкой.

Хотя основной целью было выделение оксидов бора из боратных руд, другие выделенные полезные компоненты также возможно использовать. Например, алюминий- и железосодержащие соединения нашли свое применение в качестве смешанных коагулянтов для очистки вод, не уступающие по своим коагулирующим свойствам традиционным коагулянтам.

В обсуждении результатов также приводится сравнительная оценка процессов спекания боратных руд и алюмосиликатных руд, сравнены процессы спекания с различными реагентами, все полученные результаты обобщены для большей наглядности в виде диаграмм.

Сравнение приводится между боратной рудой месторождения Ак-Архар и нефелиновыми сиенитами месторождения Турпи Таджикистана [128, 129]. Для боратных руд (исходной руды и её концентрата) химические составы приводятся в таблице 2.2.

Для нефелиновых сиенитов месторождения Турпи химический состав приводится в таблице 5.2 [128, 129].

Таблица 5.2 – Химический состав нефелиновых сиенитов месторождения Турпи

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

Необходимо отметить, что борные и алюминиевые месторождения Таджикистана являются особенными, и их переработка требует специфического подхода. Алюмосодержащие месторождения Таджикистана являются низкокачественными, поэтому их необходимо перерабатывать на комплексной основе. В Институте химии АН Республики Таджикистан, начиная с 1987 года, проводятся исследования в этой области. Результаты исследований отражены в ряде публикаций [128-142].

Изучено спекание боратной руды с реагентом CaCl_2 и показано (рисунок 4.1), что рациональными условиями данного процесса являются следующие: $t=800-850^\circ\text{C}$; время спекания руды и реагента 1,5 часа с соотношением руда : $\text{CaCl}_2= 1:2$, при которых в раствор переходят оксиды B_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , соответственно, 89.6%, 92.2%; 96.9%.

Авторами [129] изучен процесс спекания нефелиновых сиенитов в присутствии активатора CaCl_2 , и показано влияние некоторых физико-химических параметров, как на спекание, так и на последующую обработку спека (солянокислотную и водную), определены рациональные параметры для процесса спекания нефелиновых сиенитов с хлоридом кальция, которыми являются: спекание при $t=950^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, соотношение нефелиновый сиенит : хлорид кальция = 1:2.

Характерной чертой спекания боратных руд является то, что их разложение зависит от t , времени разложения и соотношения руды и реагента, для нефелиновых сиенитов данные зависимости не отмечаются, степени извлечения конечных продуктов мало зависят от температуры, соотношения реагентов и времени разложения [129]. Эта особенность, по нашему мнению, связана с различными минеральными составами боратных руд и нефелиновых сиенитов. Боратные руды представлены в основном такими минералами, как данбурит, аксинит, гидроборатит, которые при спекании с хлоридом кальция разлагаются при достаточно низких температурах ($t=300^\circ\text{C}$).

Напротив, минералы, составляющие нефелиновые сиениты, разлагаются с трудом. Так, входящий в состав нефелиновых сиенитов железосодержащий минерал биотит в процессе спекания переходит в трудноразлагаемый гематит, для его разложения требуется высокая температура, не менее $700-900^\circ\text{C}$ [128-135].

Основным продуктом при переработке нефелиновых сиенитов является оксид алюминия, параллельно получают оксиды железа и калия, которые возможно широко применять в сельском хозяйстве [128, 129].

Результаты сравнительной оценки по извлечению ценных продуктов из боратных и алюмосодержащих руд приведены на рисунке 5.12.

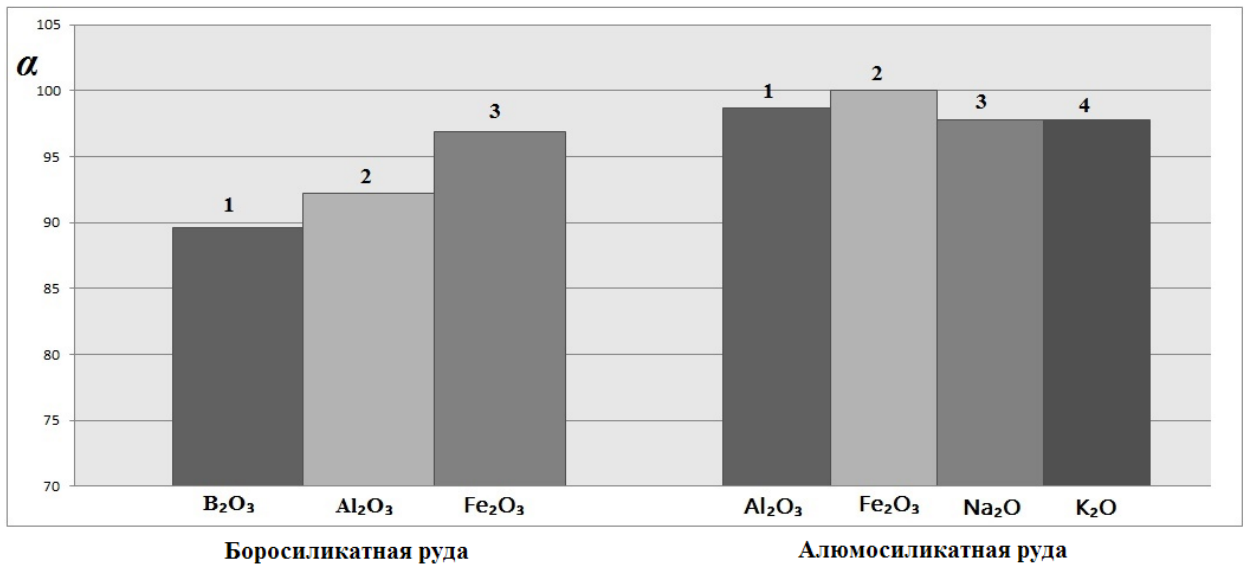


Рисунок 5.12 - Сравнительная оценка извлечения полезных компонентов из боратных и алюмосиликатных руд.

Выявлено, что из боратных и алюмосиликатных руд возможно выделение около 90% ценных продуктов при соблюдении оптимальных параметров (рисунок 5.12), только для оксида бора извлечение составило 89.6%.

Можно сделать вывод, что для боратной руды и нефелиновых сиенитов наилучшим методом разложения является спекательный метод, так как способствует более высокому выходу конечных продуктов и для спекания используется доступный реагент - хлорид кальция.

В данном разделе также обобщены результаты сравнительных оценок по спеканию боратных руд (исходных, концентратов, обожжённых) месторождения Ак-Архар такими реагентами, как хлорид кальция, гидроксид натрия, и определены такие параметры процессов спекания, при которых достигаются максимальные извлечения конечных ценных продуктов.

Изучен процесс спекания исходной боратной руды с реагентом гидроксидом натрия и определены рациональные параметры процесса, при которых извлечение оксидов бора и алюминия составляет, соответственно, в % - 67,2 и 63,3

(параметры спекания следующие: спекание при $t=800^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа, соотношение руды и $\text{NaOH} = 2:1$.

Также изучен процесс спекания предварительно обожжённых боратных руд с гидроксидом натрия, найдены эффективные условия спекания: спекание при $t=800-850^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа, соотношение руда : $\text{NaOH} = 1:1$, при которых извлечение оксидов бора и алюминия, соответственно, составляет, в %: 79.6 и 73.4.

Изучен процесс спекания обожжённых боратных руд с реагентом хлоридом кальция в присутствии активированного угля, спекание проводили при $t=800-850^{\circ}\text{C}$, далее спёк обрабатывали водой, удаляли остатки хлорида кальция, полученную пульпу фильтровали и обрабатывали HCl с концентрацией 20%.

Для спекания концентрата боратной руды с CaCl_2 также найдены оптимальные параметры: спекание при $t=900-950^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа, соотношение руда : $\text{CaCl}_2 = 1:2$.

Таким образом, из спёка исходной боратной руды с хлоридом кальция извлечение оксидов B_2O_3 ; Al_2O_3 ; Fe_2O_3 , составило, соответственно, в %: 84.3; 87.3; 94.1. Из спёка концентрата боратной руды с хлоридом кальция, извлечение оксидов B_2O_3 ; Al_2O_3 ; Fe_2O_3 , составило, соответственно, в %: 93.2; 95.3; 98.6.

Полученные результаты исследования спекания боратных руд с реагентами NaOH и CaCl_2 приведены в таблице 5.3 и на рисунках 5.13-5.14 (также для сравнения приведены результаты исследования по разложению боратных руд реагентом NaNO_3 – рисунок 5.13).

Выявлено, что максимальные степени извлечения ценных продуктов достигаются при спекании боратной руды с хлоридом кальция, кроме того, этот реагент более доступный и дешёвый по сравнению с другими реагентами.

Также рекомендуется для спекания использовать концентрат боратной руды.

Таблица 5.3 - Спекание боратной руды с различными реагентами

Реагенты	Оксиды		
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃
Исходная боросиликатная руда			
NaOH	63.3	-	67.2
CaCl ₂	87.3	94.1	84.3
NaCl	84,2	91.7	82.1
Обожжённая боросиликатная руда			
NaOH	73.4	-	79.2
CaCl ₂	-	-	-
NaCl	-	-	-
Концентрат боросиликатного сырья			
NaOH	79.8	-	88.7
CaCl ₂	95.3	98.6	93.2
NaCl	92,2	97,7	90,2
Обожжённый концентрат боросиликатного сырья			
NaOH	85.2	-	92.4
CaCl ₂	-	-	-
NaCl	-	-	-

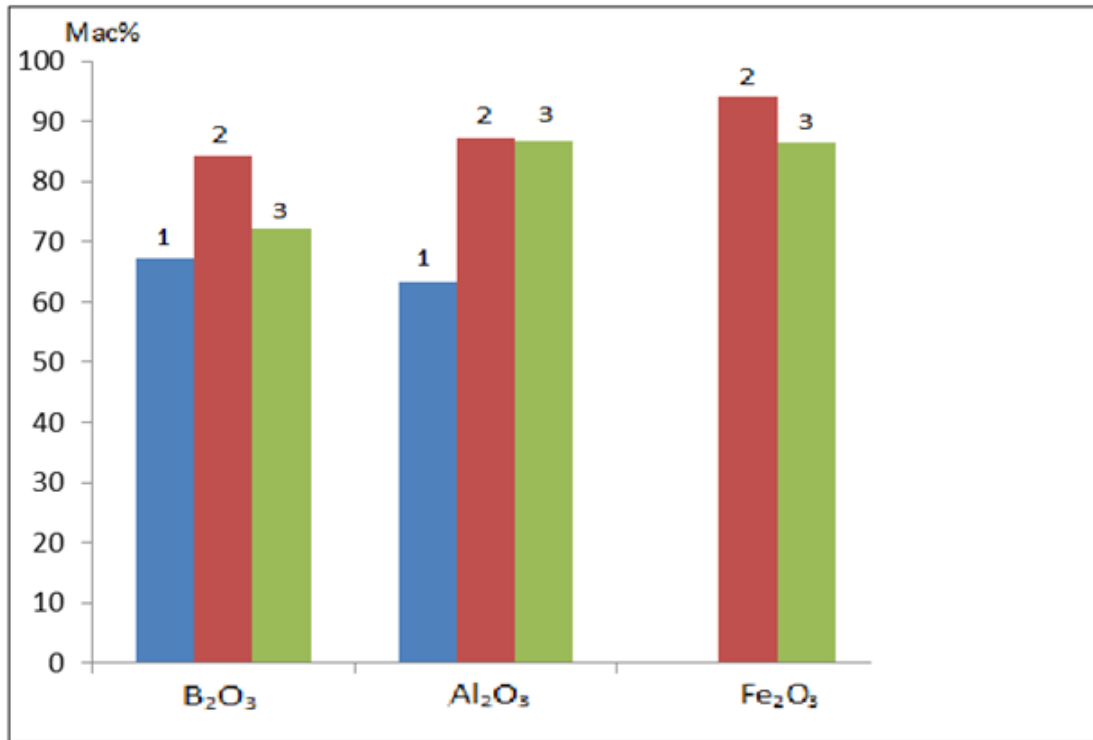


Рисунок 5.13 - Извлечение полезных компонентов из исходной боратной руды методом спекания (1 – NaOH, 2 – CaCl₂, 3 – NaCl).

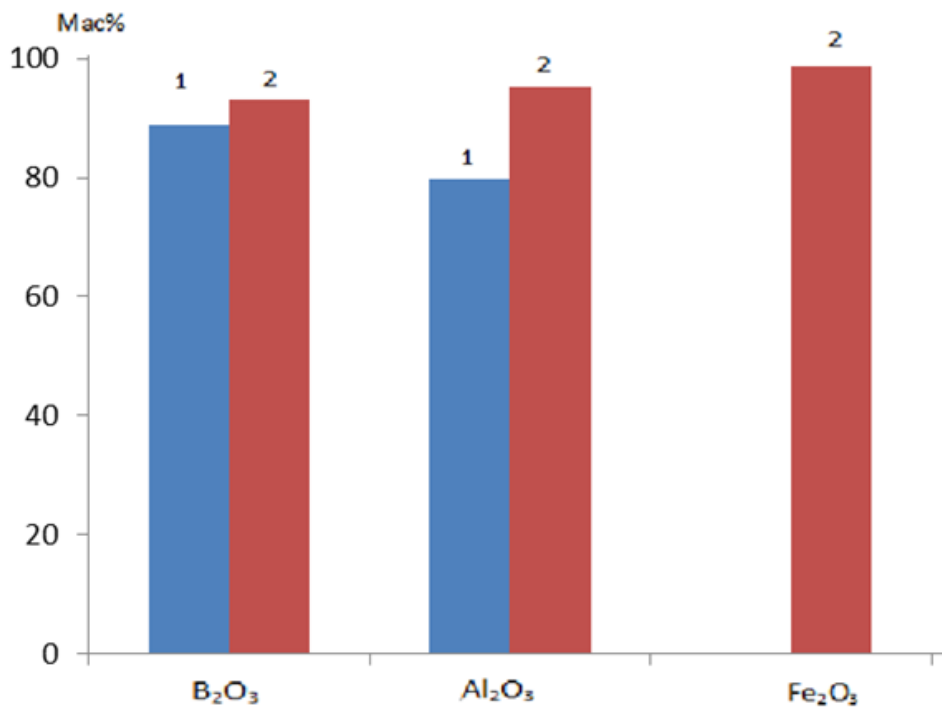


Рисунок 5.14 - Извлечение полезных компонентов из концентрата боросиликатной руды (1 – NaOH, 2 – CaCl₂).

В настоящем подразделе обсуждения результатов приводятся результаты спекания боратной руды с кальций- и натрийсодержащими реагентами.

Спекание боратной руды с CaCl_2 . Были изучены процессы спекания боратной руды (с содержанием оксида бора – 10,4%) и концентрата боратной руды (с содержанием оксида бора – 17,4%), определены оптимальные условия спекания, при которых достигаются максимальные извлечения ценных продуктов.

При следующих условиях спекания: спекание при $t=600-850^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, соотношении хлорид кальция : боратная руда = 1:2, извлечение оксидов B_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , составило, соответственно, в %: 78,2; 84,3; 82,3. При этих же условиях из концентрата боратной руды извлечение оксидов B_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , составило, соответственно, в %: 91,1; 96,0; 94,5.

Таким образом, показано, что при оптимальных условиях отмечаются более высокие выходы оксидов бора, алюминия и железа из концентрата боратной руды, по сравнению с исходной рудой (рисунки 5.15-5.17).

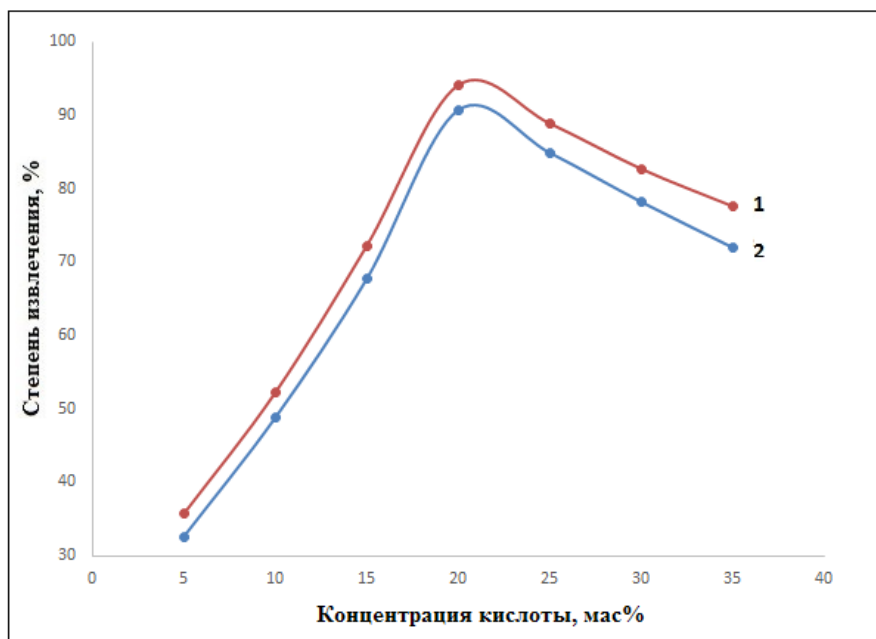


Рисунок 5.15 - Зависимости степени извлечения оксида бора из состава спёка боратной руды с хлоридом кальция от концентрации кислоты (1 – концентрат, 2 – исходная руда).

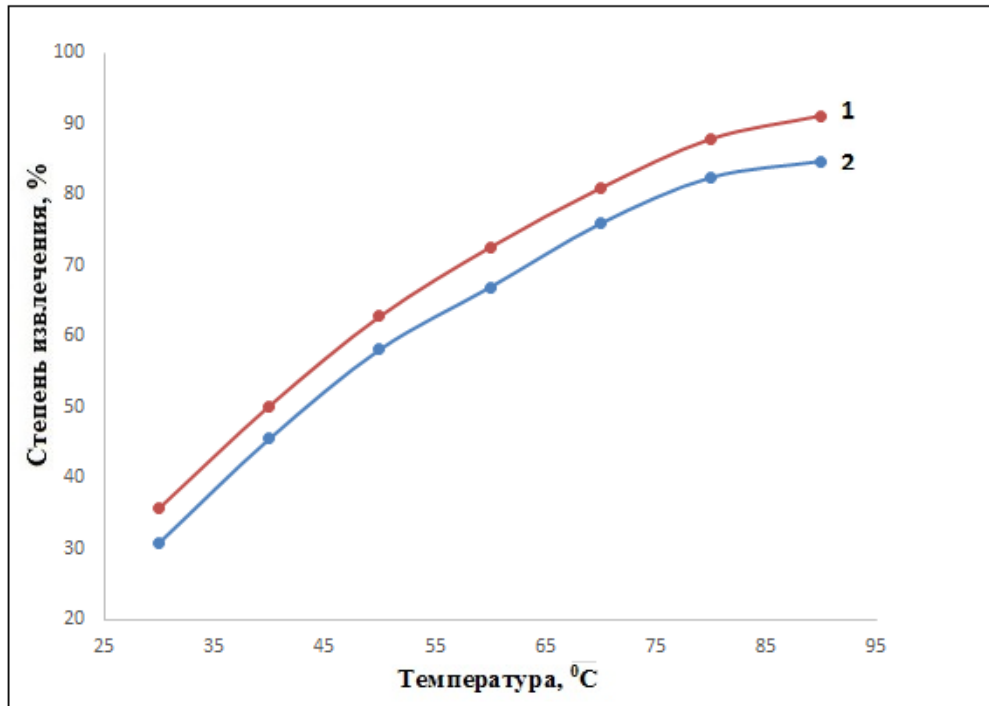


Рисунок 5.16 - Зависимости степени извлечения оксида бора из состава спёка боратной руды с хлоридом кальция от температуры (1 – концентрат, 2 – исходная руда).

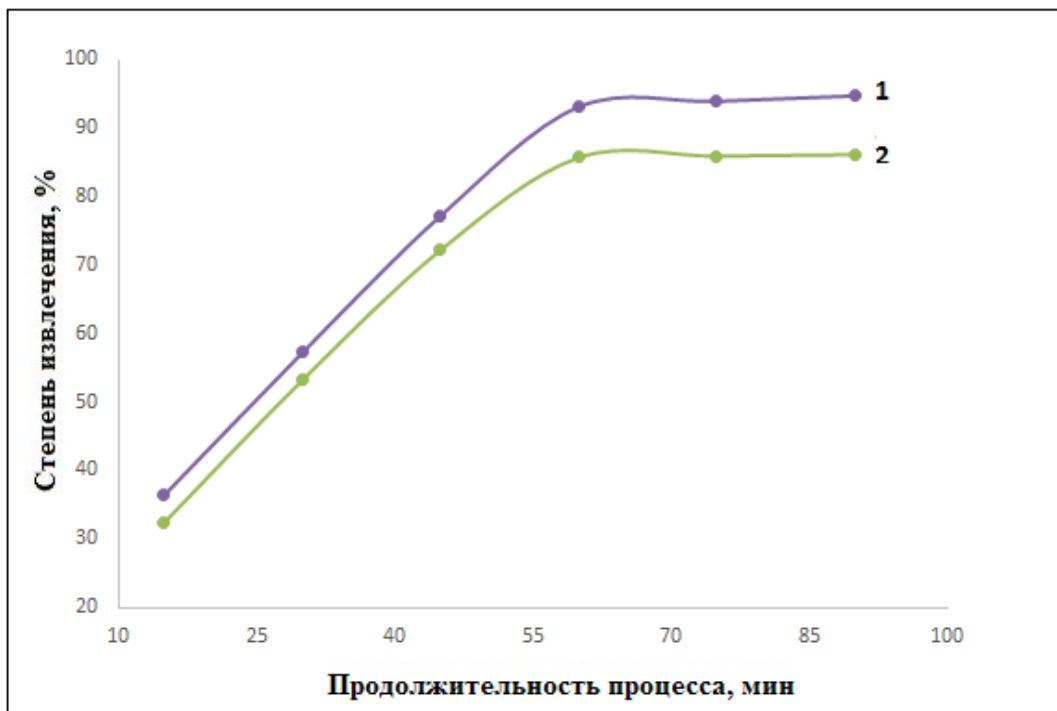


Рисунок 5.17 - Зависимости степени извлечения оксида бора из состава спёка боратной руды с хлоридом кальция от продолжительности процесса (1 – концентрат, 2 – исходная руда).

Спекание боратной руды с хлоридом натрия. Были изучены процессы спекания боратной руды (с содержанием оксида бора – 10,4%) и концентрата боратной руды (с содержанием оксида бора – 17,4%), определены оптимальные условия спекания, при которых достигаются максимальные извлечения ценных продуктов. Извлечение оксида бора из боратной руды достигало 82%, из концентрата – 91,1%.

При следующих условиях спекания: спекание при $t=400-850^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа, соотношении хлорид натрия : боратная руда = 1:2, извлечение оксидов B_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , составило, соответственно, в %: 82,1; 28,7; 91,7.

При этих же условиях из концентрата боратной руды извлечение оксидов B_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , составило, соответственно, в %: 91,1; 94,0; 98,0.

Результаты исследования по извлечению оксида бора из исходной боратной руды и её концентрата при спекании с реагентом хлоридом натрия (в зависимости от t процесса, времени спекания, концентрации кислоты) представлены на рисунках 5.18-5.20.

Таким образом, отмечено, что извлечение оксида бора значительно выше из концентрата, чем из исходной боратной руды.

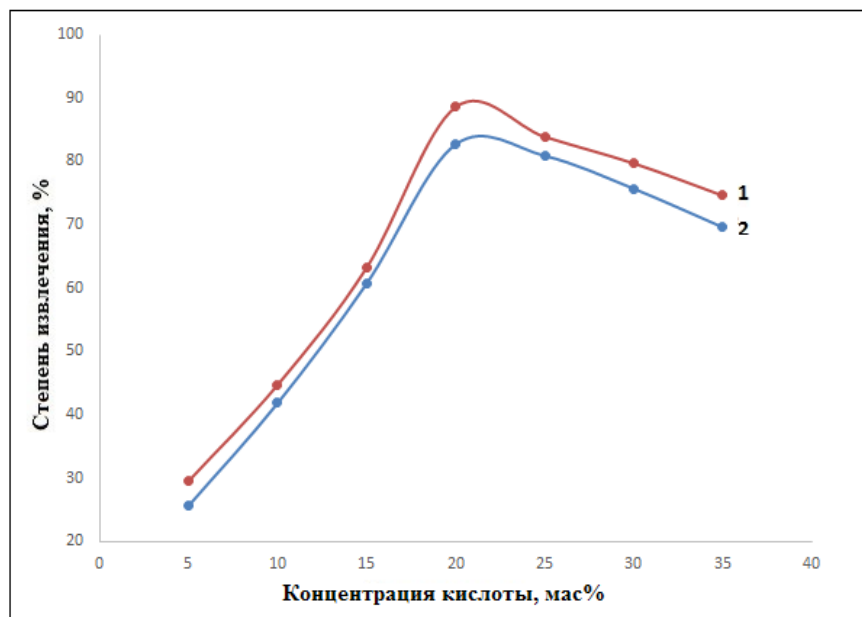


Рисунок 5.18 - Зависимость степени извлечения оксида бора из состава спека боратной руды с хлоридом натрия от концентрации кислоты (1 – концентрат, 2 – исходная руда).

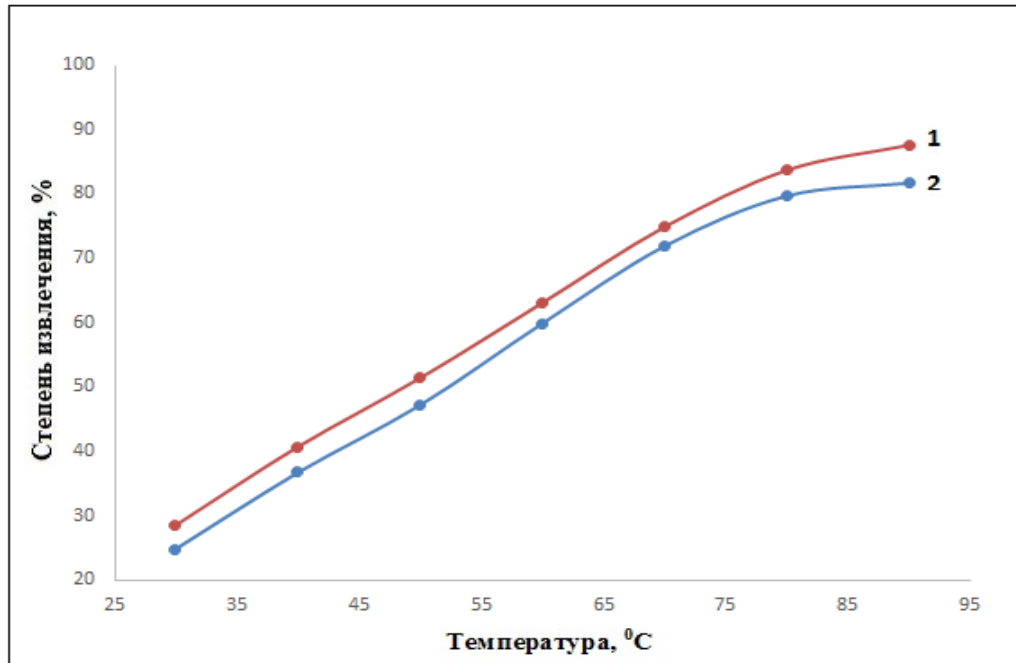


Рисунок 5.19 - Зависимость степени извлечения оксида бора из состава спёка боратной руды с хлоридом натрия от температуры процесса (1 – концентрат, 2 – исходная руда).

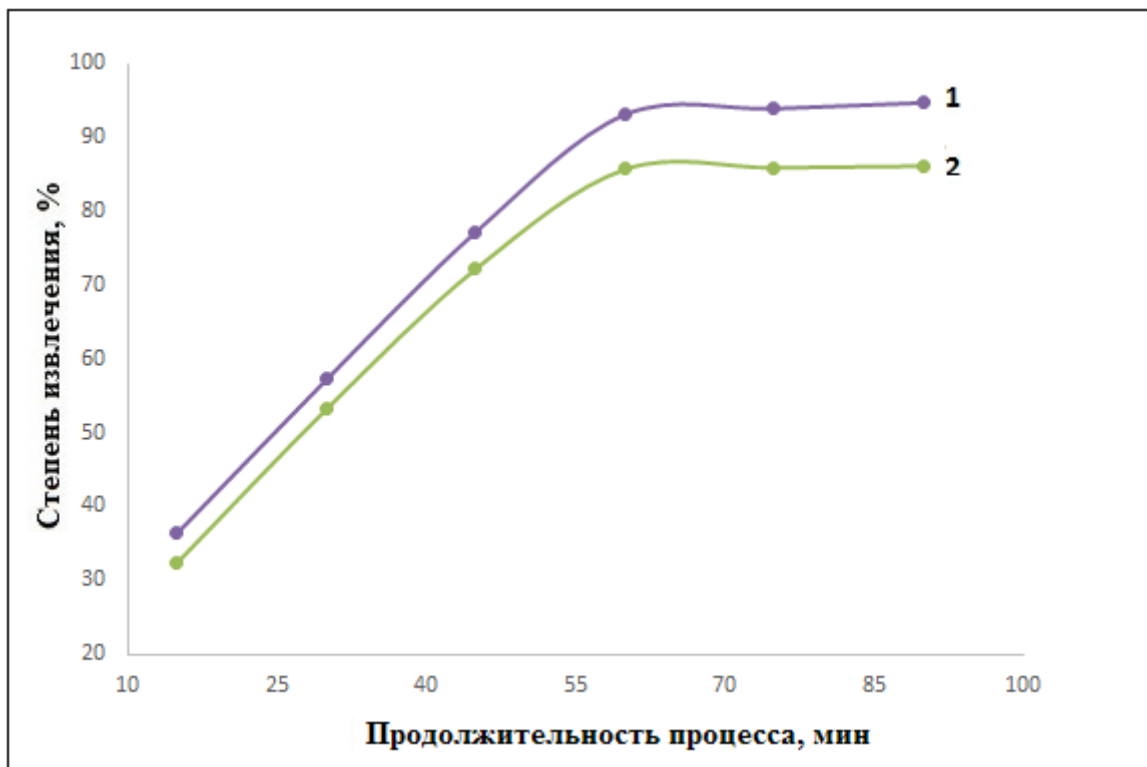


Рисунок 5.20 - Зависимость степени извлечения оксида бора из состава спёка боратной руды с хлоридом натрия от продолжительности процесса (1 – концентрат, 2 – исходная руда).

Для сравнения процессов спекания с различными реагентами также приведены примеры по спеканию боратных руд (исходных и концентратов) с $\text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (таблицы 5.4 и 5.5).

Также приводятся оценки спекания боратных руд с NaNO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , CaCl_2 и CaCO_3 (таблицы 5.4 и 5.5, рисунки 5.21-5.26). Можно сделать вывод, что CaCl_2 является наиболее перспективным реагентом для спекания боратных руд (исходных и концентратов).

Таблица 5.4 – Извлечение полезных компонентов в процессе спекания исходного боратного сырья с натрий- и кальцийсодержащими реагентами

Извлечение компонентов, %	Реагенты		
	CaCl_2	NaCl	Na_2SO_4
B_2O_3	84,3	82,1	82,0
Al_2O_3	87,3	28,7	90,0
Fe_2O_3	94,1	91,7	80,0

Таблица 5.5 – Извлечение полезных компонентов в процессе спекания концентрата боратного сырья с натрий- и кальцийсодержащими реагентами

Извлечение компонентов, %	Реагенты				
	CaCl_2	$\text{CaCO}_3 / \text{NaCO}_3$	NaCl	Na_2CO_3	Na_2SO_4
B_2O_3	93,2	68,0	91,1	82,0	92,1
Al_2O_3	95,3	88,0	94,0	78,0	96,3
Fe_2O_3	88,6	91,0	98,0	91,0	95,4

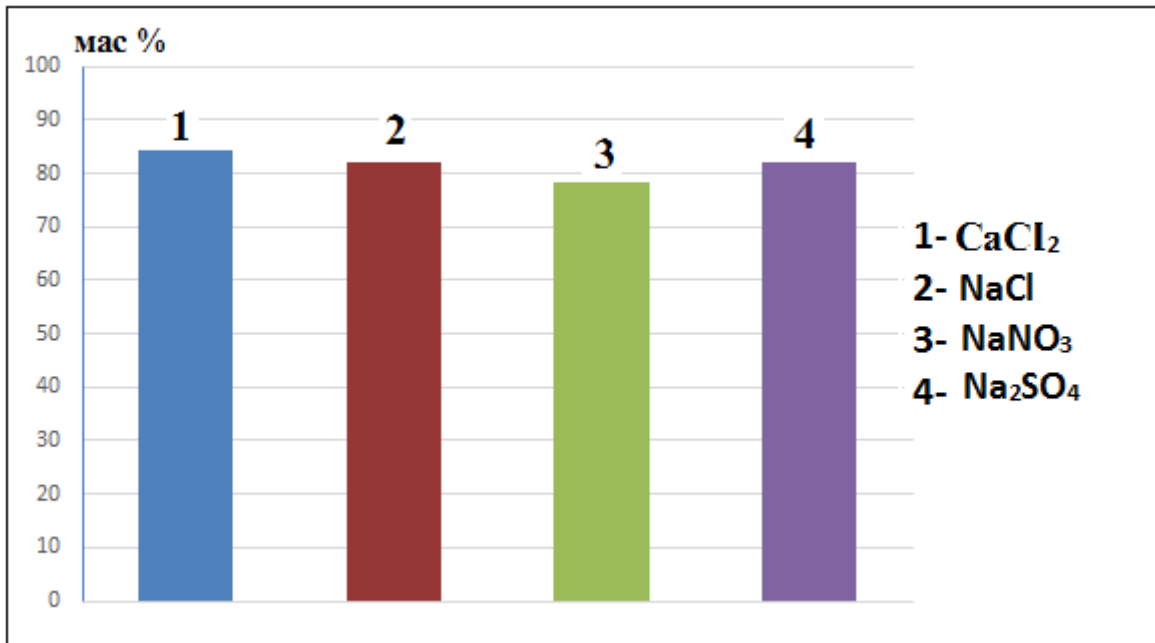


Рисунок 5.21 – Степень извлечения B_2O_3 методом спекания исходной боратной руды с различными реагентами.

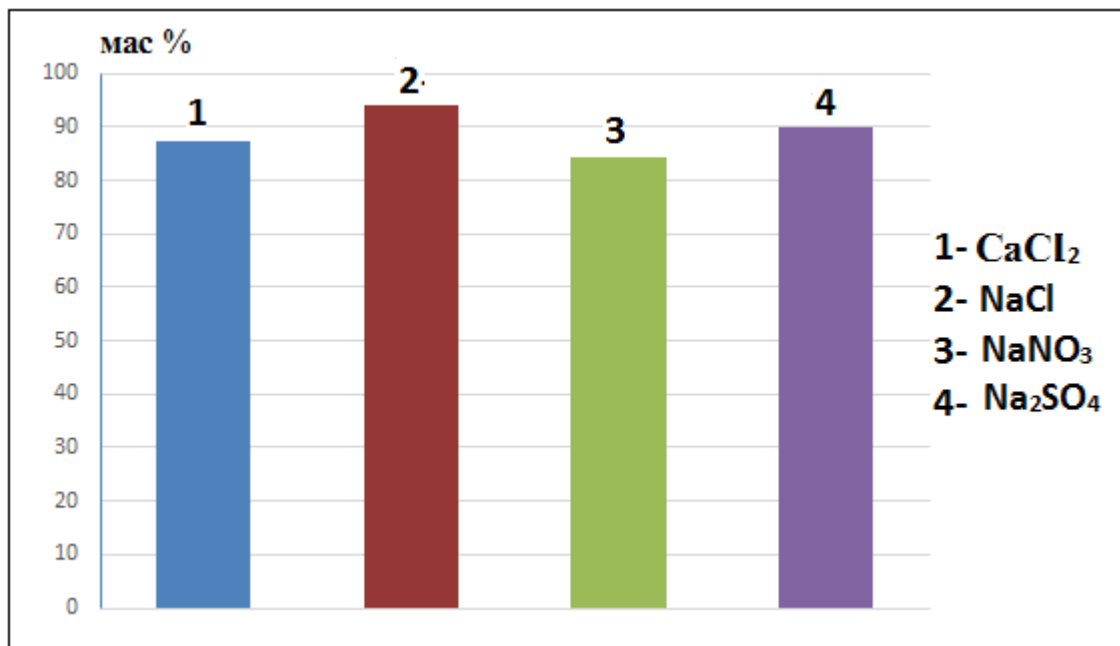


Рисунок 5.22 – Степень извлечения Al_2O_3 методом спекания исходной боратной руды с различными реагентами.

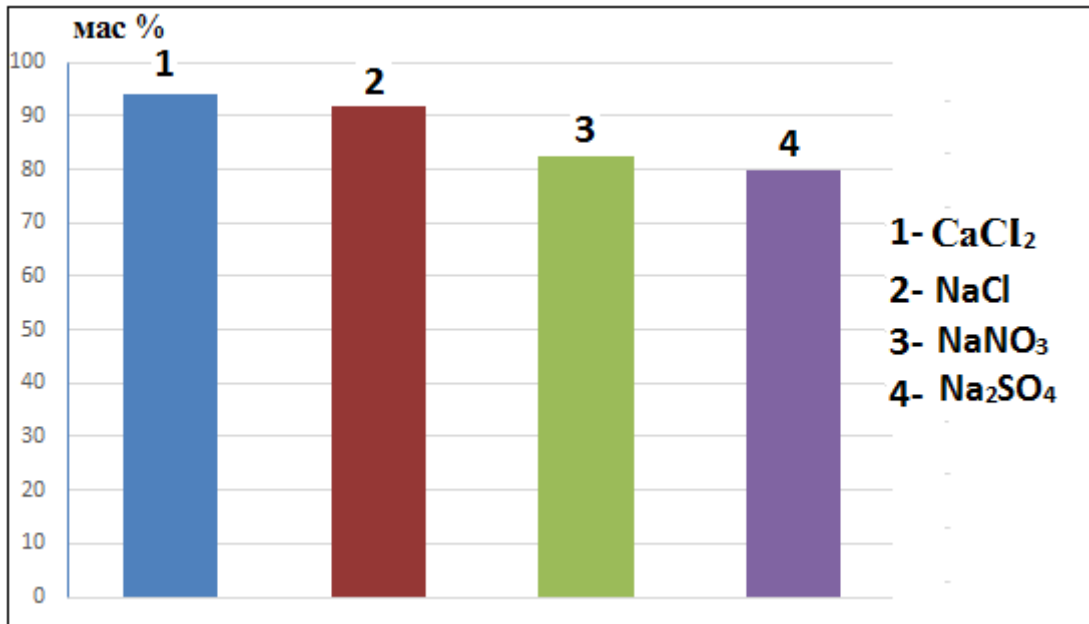


Рисунок 5.23 – Степень извлечения Fe₂O₃ методом спекания исходной боратной руды с различными реагентами.

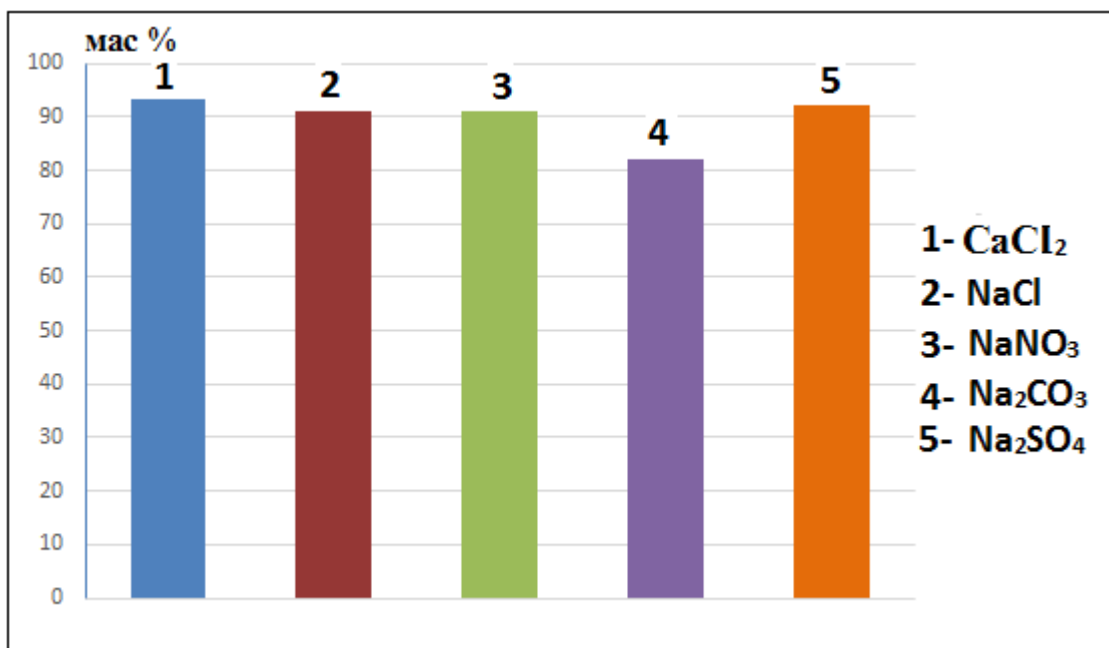


Рисунок 5.24 – Степень извлечения B₂O₃ из концентрата боратной руды методом спекания с различными реагентами.

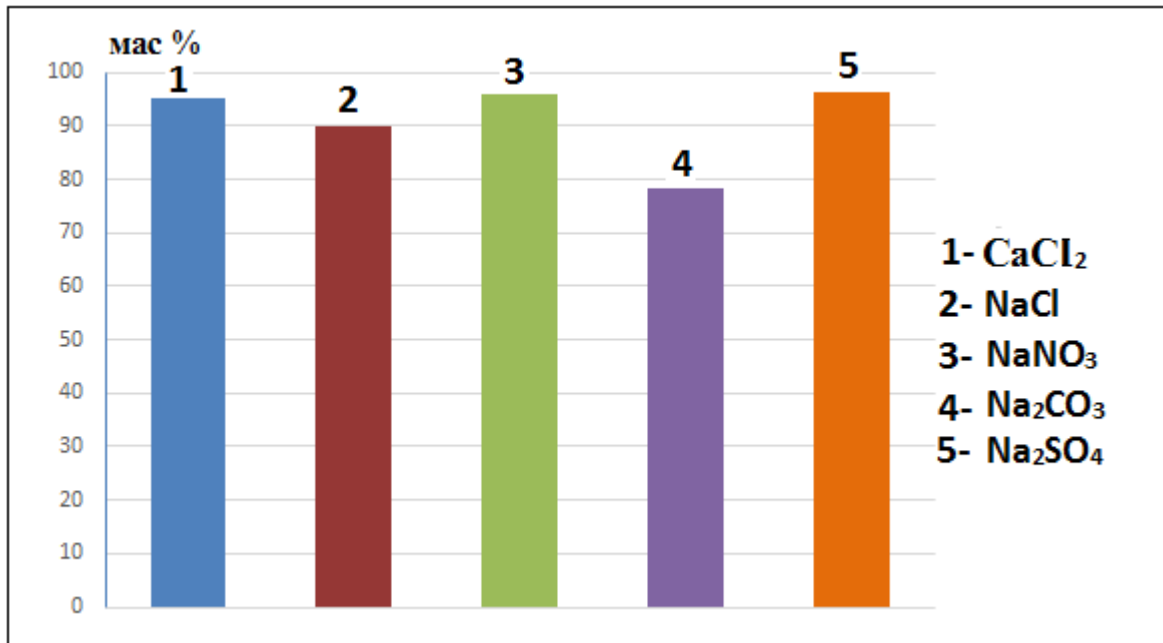


Рисунок 5.25 – Степень извлечения Al_2O_3 из концентрата боратной руды методом спекания с различными реагентами.

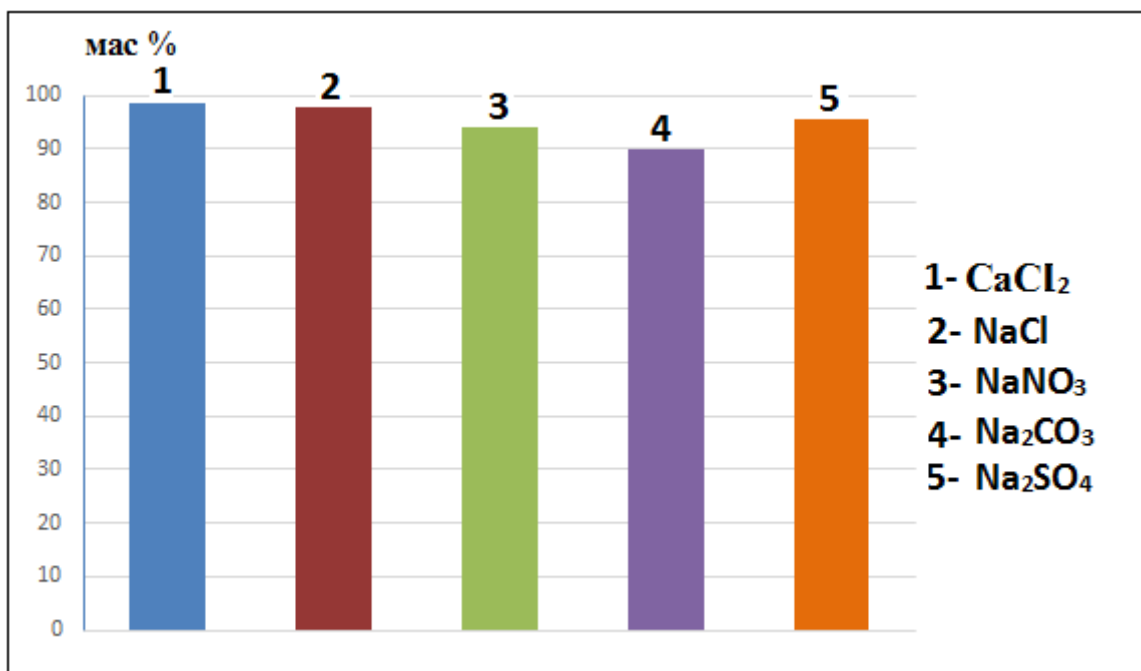


Рисунок 5.26 – Степень извлечения Fe_2O_3 из концентрата боратной руды методом спекания с различными реагентами.

Таким образом, спекание боратной руды с натрий- и кальцийсодержащими реагентами является более выгодным, чем спекание с другими реагентами, так как

при нём степени извлечения значительно выше, а технологические процессы значительно проще.

Как видно из экспериментальной части, и из ряда работ по изучению кинетических параметров, разложение борной руды происходит, в зависимости от условий процесса, под диффузионным или кинетическим контролем.

Как известно, гетерогенные химические реакции протекают, когда имеет место молекулярная или конвективная диффузия веществ к поверхности веществ. Из значений энергии активации разложения боросиликатных руд, в случае с азотной кислотой численное значение энергии активации исходной руды выше, чем в случае концентрата руды, что закономерно.

В процессе разложения руды с соляной и серной кислотами значения энергии активации исходной боросиликатной руды ниже, чем в случае концентрата борной руды. Здесь, по-видимому, имеет значение предварительный обжиг исходной руды [54, 60].

В случае разложения руды уксусной кислотой значения энергии активации практически не изменяются для исходной руды и её концентрата.

Разработанные в данной работе принципиальные технологические схемы указывают, что наиболее эффективной технологической схемой является схема разложения концентрата обожжённой руды азотной кислотой.

Также приводятся результаты по разработанному способу получения борсодержащего стекла, включающего варку шихты определённого состава, отличающегося от известных в литературе тем, что для получения борсодержащего стекла непосредственно используют борсодержащую руду с предварительным удалением соединений железа кислотой и варку шихты при 1200-1500°C с последующей гомогенизацией и охлаждением.

ВЫВОДЫ

1. Выявлены минералогический и химический составы боросиликатных руд месторождения Ак-Архар Республики Таджикистан методами рентгенофазового, дифференциально-термического и химического анализа. Изучены физико-химические свойства исходного и обожжённого борсодержащего сырья, а также продуктов их переработки в процессе разложения азотной и уксусной кислотой. Дана термодинамическая оценка процесса разложения боратных руд кислотными методами и спеканием.
2. Выявлены наиболее рациональные условия разложения обожжённой и необожжённой боросиликатной руды азотной и уксусной кислотой. Найдены оптимальные параметры процесса: температура разложения 90°C в течение одного часа, концентрация кислоты 20%.
3. Найдены наиболее рациональные условия процесса разложения борсодержащего концентрата азотной и уксусной кислотой: температура разложения 90°C в течение одного часа, концентрация HNO_3 – 15-20%, CH_3COOH – 15-20%, максимальное извлечение борного продукта равно для уксусной кислоты - 90,3%, для азотной кислоты – 93,9%.
4. Изучена кинетика разложения обожжённой и исходной борсодержащей руды азотной и уксусной кислотами. Процесс разложения протекает в диффузионной области, о чем свидетельствует кажущаяся энергия активации процесса, равная для уксусной кислоты 19,0 кДж/моль, для азотной кислоты – 21.19 кДж/моль
5. Изучена кинетика азотно- и уксуснокислотного разложения обожжённого борсодержащего концентрата. Процесс разложения также протекает в диффузионной области, о чем свидетельствует кажущаяся энергия активации процесса, равная для уксусной кислоты – 18.6 кДж/моль, для азотной кислоты – 14.83 кДж/моль.
6. Разработана принципиальная технологическая схема уксуснокислотной и азотнокислотной переработки борсодержащей руды Ак-Архарского месторождения Таджикистана с получением борного продукта, включающая сле-

дующие этапы: обжиг при 950°C, измельчение руды, выщелачивание уксусной кислотной, фильтрация пульпы, кристаллизация продукта, разделение и сушка.

7. Найдены оптимальные параметры разложения боросиликатных руд с использованием NaOH, составившие:

для исходной руды: температура - 950°C, длительность обработки NaOH - 1 час, соотношение NaOH : сырьё - 2:1. Извлечение оксида бора при этих параметрах составило 68.1%;

для обожжённой руды: температура спекания - 800-850°C, продолжительность процесса спекания - 1 час и массовое соотношение руды к NaOH - 1:1. При таких условиях степень извлечения B_2O_3 равна 79.58%;

для концентрата руды: температура - 950°C, длительность обработки NaOH – 1 час, соотношение NaOH : сырьё - 2:1, при этих условиях степень извлечения B_2O_3 достигает более 88%;

для обожжённого концентрата: температура - 750-800°C, длительность обработки NaOH – 1 час, массовое соотношение руды к NaOH 1:1. При таких условиях в раствор переходит 91.58% B_2O_3

8. Исследована кинетика процессов разложения исходной и предварительно обожжённой боросиликатной руды спеканием с гидроксидом натрия, которые показывают, что процессы протекают в диффузионной и кинетической областях. Исследована также кинетика процессов разложения концентрата и обожжённого концентрата боросиликатной руды спеканием с гидроксидом натрия, которые показывают, что процессы протекают в диффузионной области.
9. Разработана принципиальная технологическая схема по переработке боросиликатной руды месторождения Ак-Архар спекательно-щелочным методом, включающая следующие этапы: обжиг сырья при температуре от 900 до 950°C, спекание со щёлочью, выщелачивание водой при 80°C, фильтрация полученной пульпы, кристаллизация полученных при разложении продуктов, их разделение и высушивание.

10. Найдены оптимальные параметры спекания исходной и концентрата боросиликатной руды с использованием CaCl_2 и NaCl , найдены оптимальные параметры процесса спекания и последующей кислотной обработки при следующих оптимальных параметрах: температура 90°C , продолжительность процесса – 1 час; соотношение концентрат руды : натрийсодержащие реагенты – 1:2.
11. Исследованы кинетические процессы спекания боросиликатной руды и её концентрата с CaCl_2 , найдены числовые величины энергии активации и определено, что процесс протекает в диффузионно контролируемой области.
12. 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 $800\text{-}850^\circ\text{C}$, водно-кислотное выщелачивание после процесса спекания, фильтрация пульпы, разделение и кристаллизация полезных компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горбов, А.Ф. Геохимия бора / А.Ф. Горбов. – Л.: Недра, 1976. -207 с.
2. 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, 1929.
4. Хлопин, В.Г. Бор и его соединения/ В.Г. Хлопин. – Л.: ОНТИ, 1919. – 86 с.
5. Николаев, А.В. Физико-химическое изучение природных боратов/ А.В. Николаев. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1947. – 240 с.
6. Мирсаидов, У.М. Особенности хлорного разложения бор- и алюмосиликатных руд / У.М. Мирсаидов, Э.Д. Маматов, Х.С. Сафиев. – Душанбе: Дониш, 2013. – 74 с.
7. 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.
8. Фурман, А.А. Основы химии и технологии безводных хлоридов/ А.А. Фурман, Б.Г. Рабовский. – М.: Химия. 1970. - 256 с.
9. Морозов, И.С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов/ И.С. Морозов. – М.: Наука, 1966. - 253 с.
10. Спицын, В.И. Хлорирование окислов и природных соединений/ В.И. Спицын, О.М. Гвоздева. – М.: И-т прикладной минералогии, 1931.
11. Фурман, А.А. Неорганические хлориды/ А.А. Фурман. - М.: Химия, 1980. - 416 с.
12. Фурман, А.А. Хлорсодержащие окислительно-отбеливающие и дезинфицирующие вещества/ А.А. Фурман. – М: Химия, 1976. - 86 с.
13. 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.
14. 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.
 15. 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.
 16. Процесс хлорирования данбурита с использованием углей Таджикистана У.М. Мирсаидов, Э.Д, Маматов, У.Х. Усмонова [и др.] // Республиканская конференция «Комплексный подход к использованию и переработке угля»: Тезисы докладов. – Душанбе, 2013. -С.149-151.
 17. Хлорирование предварительно обожжённого концентрата данбурита и расчёт кинетических параметров / У.М. Мирсаидов, П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов[и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отделение физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2013. -№2(151). -С.79-84.
 18. Хлорирование концентрата данбурита / У.М. Мирсаидов, П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов[и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отделение физ.-мат., хим., геол. и техн. наук.-2014.-№1(154). -С.84-87.
 19. Ашуров, Н.А. Хлорирование исходного данбурита месторождения Ак-Архар / Н.А Ашуров, П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук.-2014. -№1/3(134). -С.120-124.
 20. Переработка борсодержащих руд газообразным хлором / П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, А. Тагоев // Вестник Курган-Тюбинского государственного университета им.Н.Хусрава. -2014. -№1(27). -С.29-32.
 21. Ятимов, П.М. Разложение данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана хлорным способом / П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов // Материалы республиканской научно-практической конференции, посвящ. 100-летию академика

- АН РТ С.М. Юсуповой «Горные, геологические, экологические аспекты и развитие горнорудной промышленности в XXI веке». -Душанбе, 2010. -С.129-132.
22. Разработка принципиальной технологической схемы переработки данбурита месторождения Ак-Архар / П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов, Р.Г. Шукуров [и др.] // Республиканская конференция «Новые теоретические и прикладные исследования химии в высших учебных заведениях Республики Таджикистан». –Душанбе, 2010. –С.139-142.
23. Маматов, Э.Д. Низкотемпературное хлорирование данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана / Э.Д. Маматов, М.П. Ятимов // V Международная научно-практическая конференция «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствование технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ». – Душанбе, 2011. –С.299-301.
24. Ятимов, П.М. Перспективы переработки данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана хлорным методом / П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов // Республиканская научно-практическая конференция, посвящ. 16-ой сессии Верховного Совета, 15-летию мира и национального согласия Республики Таджикистан и 2012 году - году развития энергетики. - Курган-Тюбе, 2012. -С.345-347.
25. Особенности хлорирования борсодержащего сырья Таджикистана / Э.Д. Маматов, П.М. Ятимов, Н.А. Ашуров, А. Тагоев // Международная научно-практическая конференция «От кризиса к модернизации: мировой опыт и российская практика фундаментальных и прикладных научных разработок в экономике, проектном менеджменте, образовании, юриспруденции, языкознании, культурологии, экологии, зоологии, химии, биологии, филологии, философии, медицине, психологии, политологии, социологии, градостроительстве, информатике, технике, математике, физике, истории, растениеводстве»:Сб. научных статей. -Санкт-Петербург, 2014. -С.80-88.
26. Ятимов, П.М. Получение борной кислоты хлорным методом - материала для защиты от нейтронов / П.М. Ятимов, З.Т. Якубов // Республиканская конфе-

- ренция «Ядерно-физические методы анализа состава биологических, геологических, химических и медицинских объектов», посвящ. 75-летию кафедры ядерной физики и 75-летию со дня рождения профессорско-преподавательского состава С.Шухиева, О.Аббосова, Я. Шукурова, С. Кодир и Х. Назриева. – Душанбе, 2014. – С.135-138.
27. Мирсаидов, У.М. Комплексная переработка бор- и алюминий силикатных руд Таджикистана / У.М. Мирсаидов, Э.Д. Маматов. – Душанбе: Дониш, 2013. – 115 с.
 28. Кешан, А.Д. Синтез боратов в водном растворе и их исследование / А.Д. Кешан. – Рига: Изд-во АН ЛатвССР, 1955. – 240 с.
 29. Kemp, P.H. The Chemistry of the Borates. – Pt. I / P.H. Kemp. – London, 1956. – 90 p.
 30. Годе, Г.К. Синтезы боратов. - Ч.1/ Г.К. Годе. – Рига, 1971. – 58 с.
 31. Ткачев, К.В. Технология неорганических соединений бора / К.В. Ткачев, Ю.С. Плышевский. – Л.: Химия, 1983. – 208 с.
 32. Бораты народному хозяйству // Сборник научных трудов; под ред. Г.К.Годе. – Рига, 1982. – 135 с.
 33. Ашуров, Н.А. Кислотное разложение данбуритов месторождения Ак-Архар Таджикистана: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Н.А. Ашуров. – Душанбе, 2009. – 23 с.
 34. Технология борных соединений. Труды УНИХИМ. – Свердловск, 1976. - Вып.40. – 92 с.
 35. Рысс, М.А. Производство ферросплавов / М.А. Рысс. – М.: Metallurgia, – 1985. – С. 324-332.
 36. Берлин, Л.Е. Производство борной кислоты, буры и борных удобрений/ Л.Е. Берлин. – М.: ГХИ, 1950. – 56 с.
 37. Аникин, В.Л. Извлечение бора из водных систем экстракцией метилольными производными фенола / В.Л. Аникин, А.А. Козерчук, В.А. Петров // Информационный листок ЛатНИИ НТИ от 04.01.1980.

38. Аникин, В.Л. Изучение экстракции соединений бора в системах, содержащих алкилпирокатехины / В.Л. Аникин, А.А. Козерчук, Г.Д. Харламович // Информационный листок ЛатНИИ НТИ от 04.01.1980.
39. Пельш А.Д. // Химическая наука и промышленность, 1957. -Т.31. –С.734.
40. Сорбенты для извлечения бора из минерализованных растворов / Н.Б. Галиция, Л.Д. Слабков, Г.Н. Кононова [и др.] // Ионообменные материалы. -1983. - С.83-84.
41. 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.
42. 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.
43. Сорбция бора из природных вод ионитами / А.Н. Нуриев, А.Д. Аббасов, В.К. Алиев, Х.А. Ильичева. – Там же. -С.142.
44. 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.
45. Голощاپов, М.В. Взаимная растворимость в системах $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ – H_3BO_3 – H_2O / М.В. Голощاپов // Журнал прикладной химии. -1958. -Т.26. - №3. -С.303.
46. Берман, А.Г. Политерма взаимной системы из хлористых и азотнокислых солей магния и калия / А.Г. Берман, Г.И. Нагорный // Известия АН СССР. Сер.химия. -1938. -№1. -С.217.
47. 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.

48. Кунанбаева, Г.С. Физико-химический анализ гетерогенных фосфороборатных систем / Г.С. Кунанбаева, Р.Ф. Савич // Собрание по физико-химическому анализу: Тезисы докладов. – Фрунзе, 1988. -С.299.
49. Christ, G.L. // Amer. Chem. Soc., Dio Water, Air and Waste Chem. Symposium. - Wahington, D. C., 1976. -V.11. -P.187-189.
50. Николаев, А.В. Физико-химические основы изучения природных боратов / А.В.Николаев. – М.: Изд. АН СССР, 1947. – 240 с.
51. 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.
52. Изучение взаимодействия данбуритовой породы с соляной кислотой / Э.Д. Маматов, У.Х. Усмонова, Н.А. Ашуров, Машаллах Сулаймони // Республиканская научно-практическая конференция «Вклад биологии и химии в обеспечение продовольственной безопасности и развитие инновационных технологий в Таджикистане», посвящ. 80-летию ХГУ имени академика Б.Гафурова и 80-летию факультета биологии и химии. - Худжанд, 2012. -С.231-233.
53. Особенности процесса солянокислотного разложения бор- и алюминийсодержащего сырья Таджикистана / Э.Д. Маматов, У.Х. Усмонова, Ш.Б. Назаров[и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. - 2012. -№4 (149). -С.51-55.
54. Усмонова, У.Х. Физико-химические основы разложения боросиликатных руд соляной и серной кислотами: автореф. дис. ... канд. хим. наук/ У.Х. Усмонова. – Душанбе, 2015. – 22 с.
55. Сравнительная оценка разложения обожжённого исходного данбурита и данбуритового концентрата соляной кислотой / У.Х. Усмонова, Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан.- 2012. -№2 (147). -С.71-76.

56. Усмонова, У.Х. Разложение обожжённого исходного данбурита соляной кислотой / У.Х. Усмонова, Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2012. –Т.55. -№5. -С.378-381.
57. 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.
58. 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.
59. Солянокислотное разложение предварительно обожжённого данбурита месторождения Ак-Архар / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, А.С. Курбонов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -2008. - Т.51. - №5. - С.356-361.
60. Ашуров, Н.А. Кислотное разложение данбуритов месторождения Ак-Архар (Таджикистан): автореф. дис. ... канд. техн. наук / Н.А. Ашуров. – Душанбе, 2009. – 24 с.
61. Маматов, Э.Д. Солянокислотное разложение данбуритов месторождения Ак-Архар Таджикистана / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, У.М. Мирсаидов // Материалы семинаров «2011 год – Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана». –Душанбе, 2011. –С.49-51.
62. Мирсаидов, У. Комплексная переработка боратных руд Таджикистана / У. Мирсаидов // Материалы семинаров «2011 год – Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана». –Душанбе, 2011. –С.11-16.
63. 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.

64. 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.
65. 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.
66. Ашуров, Н.А. Сернокислотное разложение предварительно обожжённого данбурита месторождения Ак-Архар / Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов // Международная конференция «Наука и современное образование: проблемы и перспективы», посвящ. 60-летию ТГНУ. –Душанбе, 2008. -С.131-132.
67. Кинетика сернокислотного разложения предварительно обожжённого данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана / Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов, П. Ятимов, У.М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. Отделение физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2008. -№4(133). –С.43-47.
68. Кинетика соляно- и сернокислотного разложения обожжённой боросиликатной руды месторождения Ак-Архар / У.Х. Усмонова, Э.Д. Маматов, З.Т. Якубов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2016. – Т.59. -№3-4. –С.138-141.
69. Якубов, З.Т. Физико-химические основы уксуснокислотного разложения боросиликатных руд: автореф. дис. ... канд. хим. наук / З.Т. Якубов. – Душанбе, 2018. – 23 с.
70. Рентгенофазовый анализ исходного и прокалённого данбурита месторождения Ак-Архар / А.С. Курбонов, Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов [и др.] // Республиканская научно-практическая конференция «Роль образования и науки в учении и воспитании молодого поколения»: Материалы конференции. - Курган-Тюбе, КТГУ, 2010. - С.271-273.
71. Разложение исходного данбурита азотной кислотой / А.С. Курбонов, Э.Д. Маматов, Б.А. Машаллах Сулеймани, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2010. - Т.52. - №12. - С.865-869.

72. Разработка принципиальной технологической схемы переработки данбурита кислотными способами / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, А.С. Курбонов, Д.Е. Малышев // IV Международная научно-практическая конференция «Перспективы развития науки и образования»: Материалы конференции. - Душанбе, ТГУ, 2010. - С.211-213.
73. Разложение данбуритового концентрата азотной кислотой / А.С. Курбонов, Э.Д. Маматов, Б.А. Машаллах Сулеймани, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2011. -Т.53. -№1 -С.42-43.
74. Ятимов, П.М. Хлорное разложение боросиликатных руд Таджикистана: автореф. дис. ... канд. хим. наук / П.М. Ятимов. – Душанбе, 2015.
75. Сравнительная оценка процесса разложения обожжённого боросиликатного концентрата уксусной кислотой и щёлочью / А.С. Курбонов, Д.Н. Худоёров, З.Т. Якубов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. – 2015. - №2(159). -С.29-32.
76. Кинетика уксуснокислотного разложения обожжённого данбуритового концентрата / А.С. Курбонов, А.М. Баротов, З.Т. Якубов, Ф.А. Назаров, У.М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. -2014. -№4(157). -С. 829-833.
77. Уксуснокислотное разложение боросиликатного концентрата / А.С. Курбонов, З.Т. Якубов, Д.Дж. Джураев, У.М. Мирсаидов // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан». – Душанбе, 2016. -С.128-130.
78. Маматов, Э.Д. Разложения данбуритов щёлочью (NaOH) / Э.Д. Маматов, Д.Н. Худоёров, У.М. Мирсаидов // Семинары «2011 год - Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана»: Материалы семинаров. - Душанбе, 2011. -С.57-61.
79. Сравнительная оценка разложения боросиликатных руд кислотами и щёлочью / А.С. Курбонов, Ф.А. Назаров, Ж.А. Мисратов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. – 2016. -№4(165). –С.71-75.

80. Термодинамический анализ процессов, протекающих при спекании боросиликатных руд со щёлочью / А.С. Курбонов, Ф.А.Назаров, Ш.Б.Назаров [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2017. –Т.60. в печати.
81. Сравнительная оценка процесса разложения обожжённого боросиликатного концентрата уксусной кислотой и щёлочью / А.С. Курбонов, Д.Н. Худоёров, З.Т. Якубов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. – 2015. - №2(159). -С.29-32.
82. Термодинамические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. – М., 1978. – 521 с.
83. Назаров Ф.А. Спекательно-щелочная переработка боросиликатных руд Таджикистана: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Ф.А. Назаров. – Душанбе, 2018.
84. Спекательный способ переработки концентрата борсодержащей руды Таджикистана в присутствии едкого натрия / А.С. Курбонов, Ф.А. Назаров, Д.О. Давлатов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -2017. –Т.60. -№5-6. –С.242-246.
85. Сравнительная оценка разложения боросиликатных руд кислотами и щёлочью / А.С. Курбонов, Ф.А.Назаров, Ж.А. Мисратов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. – 2016. -№4(165). –С.71-75.
86. Самихов, Ш.Р. Применение хлоридовозгонки для золотых мышьякосодержащих концентратов месторождений «Тарор» и «Чоре» (Таджикистан) / Ш.Р. Самихов, З.А. Зинченко, Ю.Б. Азизкулов // Золотодобыча. -2011. - №149.
87. Зинченко, З.А. Комбинированная технология переработки золотосодержащей руды месторождения Чоре / З.А. Зинченко, Ш.Р. Самихов // Горный журнал. - 2006. -№6. - С.99-100.
88. Зинченко, З.А, Переработка упорных золотосодержащих руд Таджикистана / З.А. Зинченко, Ш.Р. Самихов // Горный журнал. -2011. -№4. -С.97-98.
89. Самихов, Ш.Р. Изучение процесса хлоридовозгонки золото-, медь- и мышьякосодержащих флотационных концентратов / Ш.Р. Самихов, З.А. Зинченко, Б.А. Бобохонов // Горный журнал. - 2011. -№11. -С.59-61.

90. Самихов, Ш.Р. Применение хлоридовозгонки для золотомышьяксодержащих концентратов месторождения Чоре / Ш.Р. Самихов, З.А. Зинченко, Ю.Б. Азизкулов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2010. –№4(141). –С.72-77.
91. Самихов, Ш.Р. Исследование влияния хлоринаторов на процесс хлоридовозгонки золото-, медно-, мышьяксодержащих концентратов месторождения Тарор / Ш.Р. Самихов, З.А. Зинченко, Ю.Б. Азизкулов // Вестник Таджикского национального университета. – 2012. -№1/1(77). – С.152-156.
92. Маматов, Э.Д. Спекание боросиликатной руды АК-Архарского месторождения с нитратом натрия / Э.Д. Маматов, М.М. Тагоев, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2015. –Т.58. -№3. –С.232-234.
93. Бор, его соединения и сплавы / Г.В. Самсонов, Л.Я. Марковский, А.Ф. Жигач, М.Г. Валяшко. -Киев: АН УССР, 1960. -590 с.
94. Некоторые свойства сплавов боридов тугоплавких переходных металлов: В кн.: Бор / Г.А. Меерсон, Г.В. Самсонов, Р.К. Котельников [и др.] // Труды конференции по химии бора и его соединений. -М., 1958. -С.58-59.
95. Кешан, А.Д. Синтез боратов в водных растворах и их исследование / А.Д. Кешан. -Рига: АН ЛатвССР, 1955. - 180 с.
96. Берлин, Л.Е. Производство борной кислоты, буры и борных удобрений / Л.Е. Берлин. -М.-Л.: Химия, 1950. -С.9-10.
97. Технология соединений бора / Е.К. Каверзин, А.Я. Футарянский, Ю.С. Плышевский [и др.]. - Л.: Химия, 1974. - 117 с.
98. Об ингибиторных и умягчающих свойствах комплексных поли-оксисоединений бора / В.М. Кадек, Е.М. Шварц, А.Х. Бауманис [и др.] // Известия АН ЛатвССР. Серия химия. -1970. -№3. -С.238-239.
99. Мельников, Н.Н. Химия гербицидов и регуляторов роста растений / Н.Н. Мельников, Ю.А. Баскоков. -М.: 1ЖЕХЛ, 1962. - 52 с.
100. А.с. 186812 (СССР). Способ обработки семян борсодержащими удобрениями / Е.М. Шварц, М.Е. Томилова, А.Ф. Иевиньп [и др.]. -Заявл. 17.04.65, № 1004041/30-15; Оpubл. в Б.И., 1966, №19; МКИ С 07 №5/04.

101. А.с. 350771 (СССР). Способ получения комплексного соединения бора с пентаэритритом / Е.М. Шварц, Р.Г. Белоусова, А.Ф. Иевиньп [и др.]. - Заявл. 01.03.71, № 1626738/30-15; Оpubл. В Б.И., 1972, В 27; МКИ С 05 № 9/02.
102. Яковлева, В.В. Борные удобрения и их применение / В.В. Яковлева. -М.: Сельхозгиз, 1954. - 22 с.
103. Школьник, М.Я. Роль и значение бора и других микроэлементов в жизни растений / М.Я. Школьник. -М.-Л.: АН СССР, 1939. - 222 с.
104. Школьник, М.Я. Микроэлементы в жизни растений / М.Я. Школьник. Л.: Наука, 1974. - 324 с.
105. Пейве, Я.В. Роль микроэлементов в питании растений и животных / Я.В. Пейве. -М.: АН СССР, 1955. - 28 с.
106. Пейве, Я.В. Микроэлементы регуляторы жизнедеятельности и проективности растений / Я.В. Пейве. - Рига: Зинатне, 1971. -249 с.
107. Шварц, Е.М. Бор и его соединения / Е.М. Шварц. -Рига: Зинатне, 1966. -30 с.
108. Пат. 917651 (Англия). Liquid Fuel containing a Boron. Compound / С.W. Liao, N. Visnapuu. -Заявл. 15.04.58; №12029/58; Оpubл. 06.02.63. НКU 91 JAJ.
109. Пат. 3011880 (США). Uowel Boron compounds and Motor Fuel containing the same / С.W. Liao, D.D. Emrick, E.O. Hook. -Заявл. 03.05.60; №26438; Оpubл. 05.12.61; НКU CJ 44-63.
110. Карапетьянц, М.Х. Общая и неорганическая химия // М.Х.Карапетьянц, С.И.Дракин. – М.: Химия, 2000. – 592 с.
111. Борсодержащий антисептик для защиты древесины и изделий из целлюлозы / Е.М. Шварц, Р.Т. Игнаш, А.Ф. Иевиньп [и др.] // Известия АН ЛатвССР. Серия общая. -1972. -№1. -С.38-40.
112. Закиров, В.С. Политерма растворимости тройной системы тиокарбамид – нитрат аммония – вода / В.С. Закиров, С.Т. Тухтаев, Б.М. Беглов // Журнал неорганической химии. – 1976. –Т.21. -№9. -С.2540-2543.

113. Закиров, Б.С. Политерма растворимости тройной системы ацетамид – нитрат аммония – вода / Б.С. Закиров, С.Т. Тухтаев, Б.М. Беглов // Журнал неорганической химии. – 1978. -Т.23. -№6. -С.1690-1700.
114. Антикоррозионное действие некоторых производных уротропина / С.С. Кирилок, И.К. Титакова, А.Л. Корсунская, С.П. Мискиджьян // Защита металлов. -1980. -Т.16. -№2. -С.180-181.
115. Ингибиторы кислотной коррозии и их влияние на механические характеристики высокопрочной стали / Е.С. Иванов, С.А. Балезин, С.С. Иванов // Защита металлов. – 1980. –Т.16. -№1. -С.80-83.
116. Алцыбеева, А.И. Ингибиторы коррозии металлов / А.И. Алцыбеева, С.З. Левин. -Л.: Химия, 1968. -114 с.
117. Перегудова, Т.А. Антикоррозионные свойства смесей аминов с органическими перекисями / Т.А. Перегудова Т.А. // Труды Челябинского института механизации и электрификации сельского хозяйства. -1971. -№126. -С.37-42.
118. Брусков, В.А. Исследование компонентов летучего ингибитора / В.А. Брусков, И.В. Шишкалова, О.М. Ковалева // Труды Челябинского института механизации и электрификации сельского хозяйства. -1971. -№126. -С.61-63.
119. Толстоусов, А.В. Исследование и разработка новых охлаждающих сред для термической обработки металлов: автореф. дис. ... канд. техн. наук / А.В. Толстоусов. – М., 1978. – 23 с.
120. Zaehariasen, W.H. The precise structure of orthoboric acid / W.H. Zaehariasen // J. Acta. Crystal. -1954. -V.7. -P.305-310.
121. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. -М.-Л.: Химия, 1964. -Т.2.
122. Практическое руководство по неорганическому анализу / В.Ф. Гиллербанд, Г.Э. Лендель, Г.А. Брайт, Д.Н. Гофман. – М.: Госхимиздат, 1957.
123. Немодрук, А.А. Аналитическая химия бора / А.А. Немодруе, З.К. Королева. – М.: Наука, 1964.
124. Пршбил, Р. Комплексоны в химическом анализе / Р. Пршбил. – М.: Иностранная литература, 1960.

125. Бабко, А.К. Количественный анализ / А.К. Бабко, И.В. Пятницкий. – М.: Высшая школа, 1962. – 508 с.
126. Полуэктов, Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени / Н.С. Полуэктов. – М.: Химия, 1967.
127. Крешков, А.П. Основы аналитической химии. –Т.2. / А.П. Крешков. –М.: Химия, 1971. – 456 с.
128. Мирсаидов, У.М. Комплексная переработка низкокачественного алюминий-содержащего сырья / У.М. Мирсаидов, Х. Сафиев. – Душанбе: Дониш, 1999. – 238 с.
129. Назаров, Ш.Б. Селективные методы разложения высококремнистых алюминиевых руд минеральными кислотами / Ш.Б. Назаров, Х.С. Сафиев, У.М. Мирсаидов. – Душанбе, 2008. – 237 с.
130. Мирсаидов, У.М. Комплексная переработка аргиллитов и каолиновых глин Таджикистана / У.М. Мирсаидов, Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев. - Душанбе: Дониш, 2016. – 92 с.
131. 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.
132. 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.
133. 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.
134. Изучение процессов хлорирования нефелинов / А. Шарипов, Х. Сафиев, Ибраим Сори Я., И. Сохибов // Доклады АН Республики Таджикистан. -1994. -Т.37. -№7-8. -С.20-23.
135. Серноокислотное разложение каолиновых глин месторождения Чашма-Санг / Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев, М.С. Пулатов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2005. -Т.48. -№7. -С.30-35.

136. Сернокислотное разложение зелёных глин месторождения Чашма-Санг / Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев, М.С. Пулатов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. -№7. -С.36-42.
137. Мирзоев, Д.Х. Сернокислотное разложение аргиллитов Зиддинского месторождения / Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. -№2. -С.81-85.
138. Мирзоев, Д.Х. Получение коагулянтов из каолиновых глин месторождения Чашма-Санг / Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев, Д.Д. Расулов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. -№9-10. -С.39-42.
139. 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.
140. Разработка технологических основ получения коагулянтов из алюминийсодержащих руд / Х.Э. Бобоев, Д. Мирзоев, Д.Д. Расулов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. -№9-10. -С.34-38.
141. 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.
142. Разработка технологии комплексного использования аргиллитов месторождения Чашма-Санг / Д.Х. Мирзоев, Х.Э. Бобоев, Д.Х. Мирзоев, У.М. Мирсаидов // Горный журнал. -2013. -№3. -С.82-84.
143. Николаев, А.В. Физико-химическое изучение природных боратов / А.В. Николаев. – М.: Изд-во АН СССР, 1947. – 240 с.
144. А.с №793969 (СССР). Способ получения борного удобрения / Т.В. Макитра, С.К. Петрунина, А.М. Пермьяков. – Опубл.07.01.81. Бюллетень №89.
145. Патент РФ №2215699 от 11.10.2007 г., автор М.Я.Валеев.
146. А.с СССР №666137, кл.СОЗВ 1/00, 1979, авторы способа Л.М. Бутт, Поляк и др.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Приложение 1



Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) 848

(51) МПК С 01В 35/12

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО(12) **Описание изобретения**
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 1601069

(22) 03.10.2016

(46) Бюл. 131, 2017

(71) Агентство по ядерной и радиационной безопасности Академии наук Республики Таджикистан (ТД).

(72) Курбонов А.С.(ТД); Баротов А.М.(ТД);

Назаров Ф.А.(ТД); Давлатов Д.О.(ТД);

Мирсаидов У.М. (ТД).

(73) Агентство по ядерной и радиационной безопасности Академии наук Республики Таджикистан (ТД).

(54) **СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ БОРОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ.**

(56) 1. Мирсаидов У.М., Курбонов А.С., Маматов Э.Д. Кислотное разложение боросиликатных руд. – Душанбе: Донниш, 2015. – 90 с.

2. Ашуров Н.А., Маматов Э.Д., Курбонов А.С., Ятимов П., Мирсаидов У.М. Сернокислотное разложение данбурита. - ДАН РТ, 2008, т.51, №6, с.432-435.

3. Курбонов А.С., Маматов Э.Д., Машаллах Сулеймани Б.А., Мирсаидов У.М. Разложение данбу-

ритового концентрата азотной кислотой. - ДАН РТ, 2010, т.52, №12, с.865-869.

4. Усмонова У.Х., Маматов Э.Д., Мирсаидов У.М. Разложение обожженного исходного данбурита соляной кислотой. - ДАН РТ, 2012, т.55, №5, с.378-381

(57) Изобретение относится к использованию борного сырья для получения важнейшего соединения – борного ангидрида, используемого во многих отраслях промышленности.

Задачей настоящего изобретения является увеличение степени извлечения борного ангидрида путем спекания с дешевыми продуктами – хлоридами металлов и упрощение технологического процесса.

Сущность изобретения заключается в том, что навеску руды в количестве 100г смешивают с необходимым количеством угля и хлорида металла в соотношении 1:2, помещают их в реактор и нагревают при температуре 500-900°C течение 30-120 мин до спекания, полученный спек обрабатывают водой, затем соляной кислотой с концентрацией 10-30 мас%.



Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **980**
(51) **МПК А03 В 1/00**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО**(12) Описание изобретения**
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 1801252

(22) 21.11.2018

(46) Бюл.146, 2018

(71) Агентство по ядерной и радиационной безопасности Академии наук РТ (ТJ).

(72) Курбонов А.С. (ТJ); Баротов А.М.(ТJ);

Джураев Дж.Х. (ТJ); Назаров Ш.Б. (ТJ);

Мирсандов У.М. (ТJ).

(73) Агентство по ядерной и радиационной безопасности Академии наук РТ (ТJ).

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БОРСОДЕРЖАЩЕГО СТЕКЛА

(56) 1. Авторское свидетельство № 666138, кл. С 03 В 1/00, 1979

1. М.Я. Валеев Способ получения стекла. Патент РФ №2215699

(57) Изобретение относится к стекольной промышленности, в частности, к технике получения стекла, содержащего бора.

Сущность предложения заключается в том, что проба боросиликатную руду Ак-Архарского месторождения измельчается до размера частиц 0,1-0,3 мм и обрабатывают соляной кислотой концентрацией 20% для удаления железа. Полученную пульпу фильтруют и твёрдый остаток после высушивания нагревают (варка стекла) в печи до 1200-1500°C, гомогенизируют и охлаждают. Получают борсодержащее стекло.

РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Курбонов А.С.**

Является автором изобретения **Способ получения хлоридов металлов и бора из бор- и
алюмосиликатных руд**

На изобретение выдан малый патент №TJ **1086**

Патентообладатель **Институт химии им. В.И. Никитина
Академии наук Республики Таджикистан**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Мирзоев Д.Х., Махмаднабиев С.Д., Отаев Ш.Д., Назаров Ш.Б.**

Приоритет изобретения **13.12.2018**

Дата подачи заявления **13.12.2018**

Заявление № **1801265**

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Республики Таджикистан **28 апреля 2020**

Малый действителен с **13 декабря 2018** г. по **13 декабря 2028** г.
Патент

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





**испытания борного стекла, полученного из боросиликатных руд
Таджикистана**

В Институте химии им.В.И.Никитина АН РТ в лаборатории переработки минерального сырья и отходов получен образец борного стекла по разработанной методике под руководством ведущего научного сотрудника Курбонова А.С.

Представленный образец борного стекла прошёл испытания в научно-исследовательском отделе Агентства по ядерной и радиационной безопасности АН РТ. Борное стекло испытано на установке (рис.1 и 2) в потоке нейтронов.

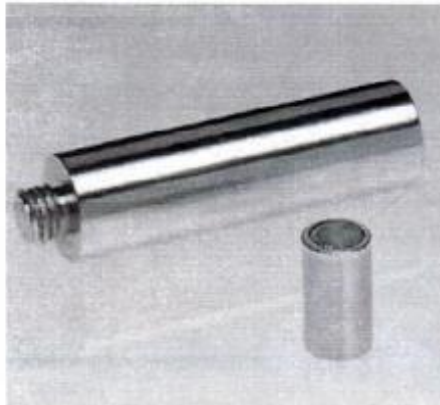


Рис. 1.



Рис.2.

Нейтронный источник Калифорний -252 (^{252}Cf) марки CF230140000-5UA производства фирмы Eckert and Ziegler, США с активностью 184кБк находится в герметичной капсуле (Рис.1) и помещен в контейнере из

парафина (Рис.2). Энергия нейтронов в основном вирируется от 1 до 10 МэВ. Поток нейтронов до $5 \cdot 10^7$ нейтрон/сек.

Образец борного стекла толщиной 3мм вставлялся у входа контейнера, где выходят потоки нейтронов и нейтронным детектором (Inspector 1000, Canberra, USA) измерялось ослабление потока.

Результаты испытания показали эффективность полученных образцов и снижение потока нейтронов на 20%.

Результаты испытания показали, что борное стекло может быть использовано в области ядерной безопасности, как материал для защиты от нейтронов.

От Института химии
им.В.И.Никитина
Ведущий научный сотрудник,
к.х.н. А.С.Курбонов



От Агентства по ядерной и
радиационной безопасности АН РТ
Заведующий научно-
исследовательским отделом
Б.Б.Баротов



«Утверждаю»

Директор сельскохозяйственного
научного центра Хатлонской
области Республики Таджикистан

Раупов Ч.У.



«25» ноября 2018 г.

АКТ

об испытании целесообразности борных удобрений

Комиссия в составе: председатель комиссии, директор научного центра Раупов Ч.У., члены комиссии - главный агроном научного центра Исмаилов Э.Д., научный сотрудник Бекмуродов Ю и соискатель Резмонова К.Ш составили настоящий акт испытания борных удобрений.

В летние сезоны 2017-2018 гг. на территории филиала института земледелия города Бохтара Хатлонской области комиссия проводила полевые опыты для установления действия борного удобрения для следующих растений: хлопка, картофеля, кукурузы и пшеницы. Удобрения содержат 9-10% борной кислоты в растворимой форме. По внешнему виду удобрение представляет собой рассыпчатый порошок серовато-белого цвета. Вносится в почву под овощи и хлопок в норме 5-7 г/м². Некорневые подкормки (опрыскивание растений) проводят нормой 1-1,2 г/м², растворив в воде (1 г в 0,5 л).

В результате проведения испытания были получены следующие результаты: внесение борного удобрения повысило урожайность картофеля - на 25-33 ц/га, кукурузы и зерна пшеницы - на 6,4-8,2 ц/га. Борное удобрение положительно воздействовало на урожайность хлопка, в среднем увеличивая урожайность на 5-6,5 ц/га.

Исходя из полученных данных, выявлено, что борные удобрения, которые включают в себя нитратные соединения калия, натрия являются

эффективными и повышают урожайность примерно до 10% по сравнению с контрольными образцами.

Борные удобрения практически являются комплексными, так как содержат кроме бора азотные удобрения. Наиболее эффективно использование борных препаратов в зависимости от способа и режима внесения их в почву.

От Института химии
им.В.И.Никитина
Ведущий научный сотрудник,
к.х.н. А.С.Курбонов

От научного центра Хатлонской
области Республики Таджикистан
Раупова Ч.У
Исматова Э.Д
Бекмуродова Ю
Резмонова К.Ш

