

**АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМ. В.И.НИКИТИНА**

На правах рукописи

ХУДОЁРОВ ДОНИЁР НОРМАХМАДОВИЧ

**ЩЕЛОЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА БОРСОДЕРЖАЩИХ РУД
ТАДЖИКИСТАНА**

Специальность: 02.00.01 – неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

кандидат технических наук

Э.Д. Маматов

Научный консультант:

Академик АН Республики Таджикистан

У.М.Мирсаидов

Душанбе – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1.	
СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ БОРАТНЫХ И	
БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД (Обзор литературы)	
1.1. Кислотные и сорбционные методы получения борсодержащих продуктов	8
<i>1.1.1. Разложение боратных руд соляной кислотой</i>	12
<i>1.1.2. Разложение боратных руд серной кислотой</i>	18
<i>1.1.3. Разложение боросиликатных руд азотной кислотой</i>	21
<i>1.1.4. Уксуснокислотное разложение боросиликатных руд</i>	22
1.2. Хлорные способы переработки борных руд	24
<i>1.2.1. Низкотемпературное хлорирование</i>	24
<i>1.2.2. Хлорирование борсодержащих руд</i>	26
1.3. Щелочные и спекательные способы получения борсодержащих продуктов	31
1.4. Заключение по литературному обзору и основные задачи настоящей работы	33
ГЛАВА 2.	
ХАРАКТЕРИСТИКА БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД АК-АРХАРСКОГО	
МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТАДЖИКИСТАНА, МЕТОДИКА	
ЭКСПЕРИМЕНТА, ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	
2.1. Дифференциально-термический анализ (ДТА) боросиликатных руд ...	35
2.2. Рентгенофазовый анализ (РФА) боросиликатного сырья	37
2.3. Методика химического анализа	39
2.4. Стехиометрический расчет гидроксида натрия при разложении исходной борсодержащей руды	43
2.5. Стехиометрический расчет гидроксида натрия при разложении концентрата борсодержащей руды	45

2.6. Расчет термодинамических величин ΔH , ΔS и ΔG реакций щелочного разложения борсодержащей руды и её концентрата	48
---	----

ГЛАВА 3.

ЩЕЛОЧНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД

ТАДЖИКИСТАНА

3.1. Разложение исходного борсодержащего сырья едким натрием	51
3.2. Щелочное разложение обожжённых борсодержащих руд	55
3.3. Кинетика разложения обожжённой исходной борсодержащей руды с гидроксидом натрия	58

ГЛАВА 4.

РАЗЛОЖЕНИЕ КОНЦЕНТРАТА БОРСОДЕРЖАЩЕЙ РУДЫ

ТАДЖИКИСТАНА В ПРИСУТСТВИИ ЕДКОГО НАТРИЯ

4.1. Разложение концентрата борного сырья едким натрием без обжига ...	63
4.2. Разложение обожжённого концентрата борсодержащей руды в присутствии едкого натрия	67
4.3. Кинетика разложения обожжённого концентрата борсодержащих руд с едким натрием	70

ГЛАВА 5.

РАЗРАБОТКА ПРИНЦИПИАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ

СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ БОРНОГО СЫРЬЯ

ЩЕЛОЧНЫМ СПОСОБОМ	75
--------------------------------	-----------

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	78
-------------------------	-----------

ВЫВОДЫ	94
---------------------	-----------

ЛИТЕРАТУРА	95
-------------------------	-----------

ВВЕДЕНИЕ

В настоящей работе рассмотрены вопросы переработки боратных руд Таджикистана щелочными методами, которые продолжают научно-исследовательские работы в области комплексной переработки минерального сырья в Институте химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан.

Борные соединения (бораты) широко применяются в различных отраслях промышленности. Многообразие использования борных соединений зависит от особых свойств борокислородной группы, поведения ионов бора в водной среде, способностью к образованию устойчивых комплексных соединений и многими другими свойствами.

Борные соединения применяются в стекольном производстве, при изготовлении глазурей, эмалей, стекловолокна и других стеклоподобных материалов, отбеливающих и моющих средств. Их также широко используют для придания огнестойкости строительным материалам, различным видам бумаги и, в частности, материалам и тканям на основе целлюлозы. Борат аммония и буру применяют во многих огнестойких составах, которые используют в производстве древесностружечных плит, для пропитки текстильных изделий, деревянных и других горючих материалов, пенопластов. Буру часто применяют при тушении пожаров в составе огнегасящих средств.

Кроме того, бор играет важную роль в жизни растений, являясь необходимым микроудобрением для подкормки растений. Недостаточное количество бора в почвенном слое приводит к формированию пробкового слоя на плодовых культурах, в частности, яблонях и грушах, к снижению урожая большинства технических культур, таких как льна и сахарной свеклы; задерживает рост люцерны, кукурузы и клевера, ухудшает качество арахиса. Отмечено важное качество бора в сельском хозяйстве – его наличие в почве увеличивает морозостойкость овощей и фруктов.

В литературе приведены многие способы переработки борсодержащего сырья, такие как экстракционные и спекательные, кислотные и щелочные.

В предыдущих работах сотрудниками Института химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан изучалось кислотное разложение борсодержащего сырья минеральными кислотами и хлорированием. Щелочной метод разложения борных руд для месторождения Ак-Архар Таджикистана не изучен.

Поэтому разработка эффективных способов переработки боросиликатных руд щелочным методом является **актуальной задачей**.

Целью настоящей работы является исследование процессов разложения борсодержащей руды щелочным методом, поиск наиболее рациональных параметров процесса щелочного разложения, изучение кинетики процессов, протекающих при щелочном разложении и разработка технологических параметров переработки руды.

Основными задачами исследования являются:

- изучение минералогического и химического составов борсодержащего сырья Ак-Архарского месторождения Таджикистана;
- изучение физико-химических свойств боросиликатных руд до и после обжига;
- изучение влияния процесса обжига на щелочную переработку боросиликатного сырья;
- изучение кинетики процесса разложения обожжённой и не обожжённой борной руды щелочным методом;
- разработка принципиальной технологической схемы переработки борного сырья гидроксидом натрия.

Научная новизна работы:

- изучены процессы переработки боросиликатных руд гидроксидом натрия. Исследована кинетика щелочного разложения исходной и обожжённой боросиликатной руды;
- установлены возможные механизмы химических реакций процесса щелочного разложения борсодержащей руды, результаты которых обоснованы физико-химическими методами анализа;
- выявлены физико-химические механизмы влияния концентрации щелочи и времени на процессы щелочного разложения исходной и обожжённой борсодержащей руды месторождения Ак-Архар Республики Таджикистан;
- разработана принципиальная технологическая схема переработки боросиликатных руд щелочным способом.

Практическая значимость работы.

Результаты данного исследования могут быть использованы при получении различных продуктов из боратных и боросиликатных руд, также при разработке технологии переработки борсодержащего сырья.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты минералогических, химических и физико-химических исследований боросиликатных руд и продуктов их разложения гидроксидом натрия;
- результаты исследований кинетики процессов щелочного разложения боросиликатных руд;
- результаты комплексной переработки боросиликатной руды щёлочью.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 работ, в том числе 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, а также в материалах 3 международных и республиканских конференций.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на: V Международной научно-практической конференции «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ» (Душанбе, 2011); республиканской научно-практической конференции: «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений» (Душанбе, 2011); семинарах «2011 год - Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана» (Душанбе, 2011).

Объем диссертации. Диссертационная работа состоит из 5 глав, введения, литературного обзора, методики эксперимента и химического анализа, разложения боросиликатных руд щёлочью, представляет собой рукопись, изложенную на 105 страницах компьютерного набора, и включает 10 таблиц, 41 рисунок, а также список литературы из 111 библиографических названий.

ГЛАВА 1.

СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ БОРАТНЫХ И БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД (Обзор литературы)

1.1. Кислотные и сорбционные методы получения борсодержащих продуктов

Обработка боратных руд кислотами является доступным методом получения продуктов на основе бора. Уже на начальной стадии разложения в раствор переходят полезные компоненты, а в остатке остаётся, в основном, SiO_2 . Однако кислотные способы являются избирательными в зависимости от условий обработки.

Кислотные способы разложения борного сырья рассмотрены во многих работах [1-8].

К.Г.Годе, Ю.С.Плышевский, К.В.Ткачёв и др. [6-9] в своих исследованиях детально изучили вопросы химии и основы технологии борных продуктов. Большой вклад в разработку технологических основ переработки борсодержащего сырья России внесли сотрудники Уральского научно-исследовательского химического института (УНИХИМ) [11, 12].

Борная руда первоначально перерабатывается на борную кислоту или буру, а затем уже на другие различные продукты, из которых затем можно получить элементарный бор, сплавы бора или борорганические производные. В связи с этим перед исследователями стоит задача поиска способов получения указанных полупродуктов или борных продуктов непосредственно из руд [11-13].

Содержащиеся в борсодержащих водах значительные количества бора, доступность и широкая распространённость такого вида сырья, отсутствие сложностей при его добыче и транспортировке позволили постановку НИР в этой области. Например, в работе [14] описаны исследования по получению комплексов бора при помощи разложения борного сырья миндальной кислотой.

Из борсодержащей рапы озер можно успешно получить определенное количество буры [15]. Причем одновременно с бурой получают фосфорную кислоту, соду, карбонат лития, Na_2SO_4 , $CaCl_2$ и др. В работе [16] разработана комплексная переработка рассолов с получением ценных борных продуктов.

Важное значение представляет разработка селективных методов извлечения из природных вод бора. Из природных вод борную кислоту, буру и другие борные продукты можно извлекать органическими растворителями [16], путем адсорбции и соосаждения боратных ионов из растворов и извлечением бора при помощи анионообменных смол.

В работе [17] описано получение бора из высокоминерализованных сточных вод сорбентами.

Разработаны технологические основы применения различных сорбентов для извлечения из природных рассолов бора [18, 19].

При помощи анионитов также получают борные продукты из природных вод [20].

В работах [10, 13, 37] изучено сернокислотное разложение данбуритовой и датолитовой руды. Датолитовые руды в основном состоят из минерала датолита $HCaBSiO_3$. В качестве примесей часто встречаются кальцит $CaCO_3$, гранат $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$ и геденберит $CaO \cdot FeO \cdot 2SiO_2$. Датолитовая руда измельчается до размера частиц 50 мкм, затем разложение ведется серной кислотой из расчета на 1 весовую часть сырья 0,55 весовой части моногидрата; при продолжительности процесса 60 мин и температуре разложения $95^\circ C$ [13].

А.М.Поляк и др. [21] показали возможность комплексного использования индерсных боратов при помощи разложения их смесью серной и азотной кислот. В результате исследований получены результаты, необходимые для технико-экономической оценки данного метода. При обработке руды смесью H_2SO_4 и HNO_3 выход товарной борной кислоты равен 87,7%.

В работе [22] построена изотерма растворимости системы $Ca(NO_3)_2 - Mg(NO_3)_2 - H_3BO_3 - H_2O$ при температуре 10-60°C и догически обосновано кислотное разложение боратных руд. В [23, 24] показана возможность наряду с основным продуктом - оксидом бора B_2O_3 , получения калийной селитры.

В [25] с применением физико-химических анализов показано получение магниевых боратов. В этой работе также исследовано разложение боросиликатных руд кислыми фосфатами натрия. На основе физико-химического анализа гетерогенных борато-фосфатных систем определены рациональные условия процесса разложения.

В работе [26] B_2O_3 получали взаимодействием борной руды с диоксидом серы с последующей обработкой горячей водой.

Г.К. Годе для получения борной кислоты из колеманита предлагает применять угольную кислоту и другие минеральные кислоты, а также использовать щелочные методы с получением полезного продукта - буры [16].

Способы, предлагающие использовать для разложения колеманита более доступные и дешёвые реагенты – соду и серную кислоту, нашли промышленное применение [9, 11]. Важное технологическое преимущество этих способов заключается в том, что кальций может образовывать практически нерастворимые соединения – карбонаты, либо гипс, следовательно, не мешает дальнейшему выделению из раствора бора путём кристаллизации буры и борной кислоты.

Ашарит – один из основных минералов борсодержащих руд, достаточно трудно разлагается раствором кальцинированной соды - наиболее дешевым и доступным из щелочных реагентов и, следовательно, его нельзя переработать этим способом с непосредственным получением в качестве товарного продукта буры [27]. Поэтому для переработки ашаритовых руд применяется сернокислотный способ, в результате которого получают борную кислоту в качестве первичного продукта.

Данный способ сернокислотный метод разложения разработан в Научно-исследовательском институте по удобрениям и инсектофунгицидам (НИУИФ), где также изучены физико-химические основы данного метода [27].

При сернокислотном разложении боратовых руд наряду с борной кислотой в раствор переходит сульфат магния, хорошо растворимый. Следовательно, выделение из раствора борной кислоты путем кристаллизации может проходить лишь до его взаимного насыщения сульфатом магния и борной кислотой [28].

В Уральском научно-исследовательском химическом институте (УНИХИМ) разработан флотационный метод, который является усовершенствованным сернокислотным способом [11]. Он основан на возможности борной кислоты флотироваться без использования флотореагентов, то есть при пропускании воздуха через суспензию переходить в пенный продукт. Это даёт возможность проводить совместную кристаллизацию сульфата магния и борной кислоты из раствора с дальнейшим их флотационным разделением и получением двух товарных продуктов: гептагидрата сульфата магния и борной кислоты.

Исследованиями доказано, что при обычных условиях датолит трудно разлагается щелочами, но достаточно хорошо – сильными минеральными кислотами, такими как соляная, серная, азотная и фосфорная, плохо разлагается диоксидом углерода, и практически не разлагается угольной кислотой и другими слабыми кислотами [11].

1.1.1. Разложение боратных руд соляной кислотой

В работах [29-31] изучено разложение боросиликатной руды соляной кислотой без предварительного обжига (таблица 1.1).

Таблица 1.1

Химический состав данбуритовой руды месторождения Ак-Архар

Содержание, мас%	Компоненты												
	B_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	TiO_2	MnO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	П.п.п.
	10.40	59.80	1.27	2.20	1.39	19.60	0.76	0.16	0.28	0.10	0.03	0.12	3.90

Влияние температуры на ход реакции изучено в пределах 30-100°C. Руда обрабатывалась 20% соляной кислотой в течение 60 мин. Степень извлечения компонентов с ростом температуры возрастает и составляет при 95°C (в %): B_2O_3 – 9.28; Fe_2O_3 – 35.58; Al_2O_3 – 28.08 и CaO – 8.57 [29-31]. Из работ [29-31] видно, что при непосредственном разложении боросиликатных руд соляной кислотой выход B_2O_3 незначителен и составляет 9,28 мас%.

Поэтому в работах [32-34] для увеличения степени извлечения полезных компонентов из руды провели предварительную термическую обработку боросиликатных минералов.

При термической обработке оптимальными параметрами без полного плавления рекомендованы следующие условия: продолжительность процесса – 50-60 мин и температура от 950 до 980°C [32-34].

По результатам исследования разложения обожжённой боросиликатной руды соляной кислотой были предложены следующие условия: температура термообработки – от 950 до 980°C; продолжительность термической обработки – 50-60 мин; длительность

кислотного разложения – 60 мин при температуре - 95°C; размер частиц руды – 0.1 мм; дозировка соляной кислоты – 140% от стехиометрического количества и концентрация соляной кислоты – 20 мас% [31, 32].

Экспериментальные данные зависимости солянокислотного разложения боросиликатной руды после предварительного обжига для извлечения оксида бора, при длительности процесса в пределах 15-60 мин и температуре от 30 до 95°C показаны на рисунке 1.1а, из которого видно, что при длительности процесса 60 мин при повышении температуры извлечение оксида бора повышается от 28.9 до 53.2% [31, 35].

Были рассчитаны константы скорости разложения обожжённой руды, расчет проведен по кинетическому уравнению Ерофеева-Колмогорова.

Построенные графики зависимости $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени (рисунок 1.1б) хорошо ложатся на прямую линию, которая имеет отрицательный наклон.

Прямолинейная зависимость $-\lg K_{\text{ср}}$ от $1/T \cdot 10^3$ подтверждает, что изменение константы скорости разложения соляной кислотой обожжённой руды от температуры данного процесса подчиняется уравнению Аррениуса (рисунок 1.2).

Из рисунка 1.2 видно, что точки удовлетворительно расположены на прямой линии Аррениуса, по наклону которой рассчитана величина кажущейся энергии активации разложения соляной кислотой исходного данбурита после предварительного обжига, которая равна 11.72 кДж/моль, что свидетельствует о прохождении данного процесса в диффузионной области [35].

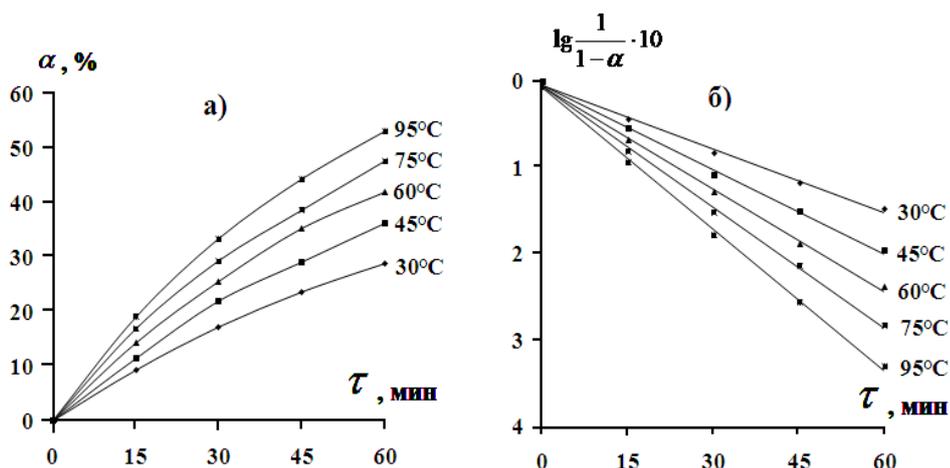


Рисунок 1.1. Зависимость степени разложения (а) оксида бора от времени (а) и $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени (б) при солянокислотном разложении обожжённой боросиликатной руды.

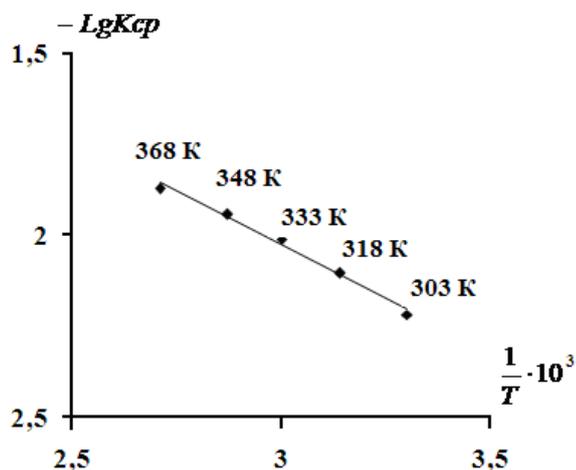


Рисунок 1.2. Зависимость $-\lg K_{ср}$ от обратной абсолютной температуры при солянокислотном разложении обожжённой данбуритовой руды месторождения Ак-Архар.

В работах [28, 36-37] изучено взаимодействие концентрата боросиликатных руд (таблица 1.2), где содержание B_2O_3 составляет 17,4%.

Химический состав концентрата данбурита месторождения
Ак-Архар

Содержание, мас%	Компоненты												
	B_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	TiO_2	MnO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	П.п.п.
	17.41	46.80	2.44	2.68	1.69	23.60	0.74	0.16	0.29	0.10	0.04	0.10	3.56

Результаты работы [37] показывают, что выход полезных продуктов без предварительного обжига составляет по B_2O_3 – 46,8 мас% для борного концентрата.

Поэтому в [38-39] изучено разложение борного сырья с предварительным обжигом.

Концентрат боросиликатного сырья прошёл обжиг в течение 60 мин при температуре от 950 до 980°C. После обработки температурой руду разлагали соляной кислотой [38, 39].

Выявлено, что при разложении с 18-20 мас% соляной кислотой в течении 60 мин происходит практически полное извлечение из руды оксидов [38, 39].

При 100% стехиометрического количества соляной кислоты наблюдается большая степень извлечения оксидов, которая составляет: оксид алюминия – 63,20%; оксид бора – 87.2%; оксид железа – 96.40% и оксид кальция – 31.72% [35-37].

После исследования разложения боросиликатного сырья соляной кислотой были рекомендованы следующие условия: температура термообработки – от 950 до 980°C при длительности термической обработки 40-60 мин; продолжительность кислотного разложения – 60 мин при температуре - 80°C; дозировка соляной кислоты – 100% от

стехиометрического количества при концентрации соляной кислоты - 18-20 мас% и размер частиц данбуритовой руды - 0.1 мм [35-37].

Была рассчитана величина кажущейся энергии активации при разложении борного концентрата соляной кислотой, которая равна 29.44 кДж/моль. Зависимость скорости реакции процесса и численные значения энергии активации при разложении борного концентрата соляной кислотой свидетельствуют о протекании процесса в кинетической области [37, 38].

Как показали работы [31-34], борная руда плохо растворима в слабых кислотах и нерастворима в воде, но хорошо разлагается в минеральных кислотах при оптимальных концентрациях.

В [31] провели разложение исходной боросиликатной руды, рассчитали дозировку соляной кислоты, исходя из содержания в руде оксидов, в основном железа, алюминия, кальция и бора, с учетом превращения их в борную кислоту и хлориды. Минералы, сопутствующие пустой породе, замедляют разложение главных борсодержащих минералов, в результате чего наблюдается замедление скорости реакции. Это приводит к частичному разложению оксида бора. Исследованиями подтверждено, что повышение дозировки кислоты в количестве 100-140% от стехиометрического, приводит к изменению хода реакции, в результате извлечение всех оксидов руды возрастает. При указанной дозировке кислоты и температуре от 90 до 95°C при крупности частиц руды 0.1 мм после предварительного обжига руды за 60 мин в раствор в виде борной кислоты переходит 53.2% оксида бора. Таким образом, в результате проведенных исследований выявлено, что на стадии разложения соляной кислотой боросиликатных руд после предварительного обжига в раствор переходит борный ангидрид без каких-либо технологических осложнений.

На рисунке 1.3 представлена принципиальная технологическая схема получения полезных компонентов из боросиликатной руды Ак-Архарского месторождения разложением соляной кислотой, которая разработана в результате проведенных исследований [31-33].

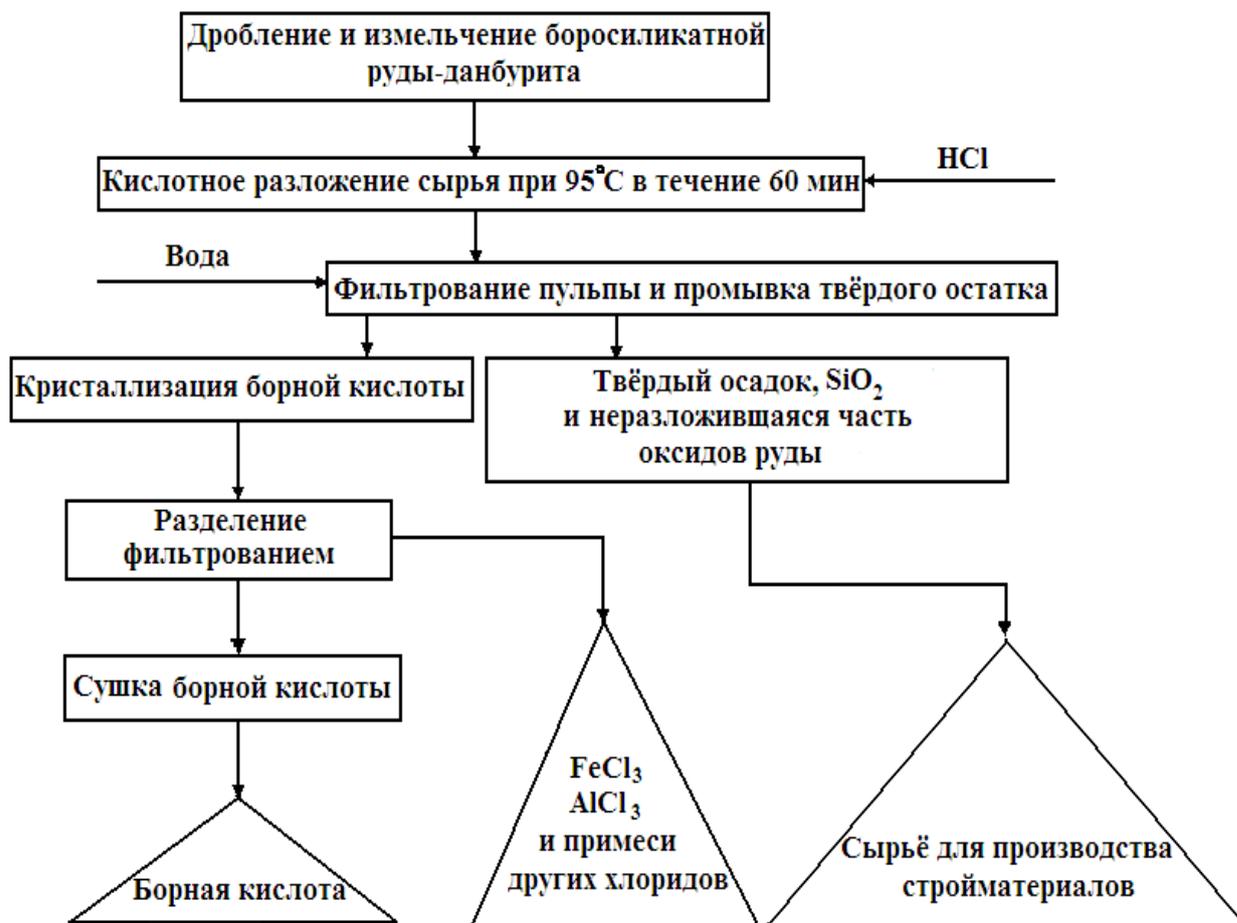


Рисунок 1.3. Принципиальная технологическая схема получения борной кислоты из данбуритовой руды месторождения Ак-Архар солянокислотным способом.

Из раствора методом перекристаллизации получена борная кислота [31, 32]. Также предлагается метод разделения хлоридов алюминия и железа из раствора, которые применяются как эффективные коагулянты для очистки вод. Твёрдый остаток, оставшийся после разложения, в основном представлен оксидом кремния, в нем также содержатся другие неразложившиеся минералы, такие как: неразложившаяся часть данбурита, кварц, гидрослюда и др., которые можно в дальнейшем использовать в качестве исходного сырья в промышленности строительных материалов [29, 31, 37].

1.1.2. Разложение боратных руд серной кислотой

У.М. Мирсаидовым и сотр. [1, 40-44] изучено сернокислотное разложение боратных руд Ак-Архарского месторождения Таджикистана. Показана возможность комплексного использования боратных руд [1, 39].

Исходя из результатов проведенных опытов работ [31, 40], для разложения исходной боросиликатной руды серной кислотой рекомендованы следующие условия: концентрация серной кислоты – 40%; температура – 95°C при продолжительности процесса - 60 мин.

Для сернокислотного разложения обожжённой боросиликатной руды рекомендованы следующие условия: концентрация серной кислоты – 30%, продолжительность процесса - 60 мин при температуре 95°C; [31, 39, 40].

При сернокислотном разложении обожжённой боросиликатной руды при извлечении оксида бора в раствор характер кинетических кривых разложения показывает, что процесс разложения боросиликатной руды происходит с большой скоростью и при температуре 95°C в течение 60 мин достигает извлечения 42.9%. В течение 60 мин при температуре 75°C достигается извлечение 38.8% [31, 45].

Для разложения боросиликатной руды, используя кинетическое уравнение первого порядка, были рассчитаны константы скорости разложения. Отмечается, что при увеличении температуры значительно возрастает извлечение оксида бора из состава обожжённой руды. При продолжительности процесса 60 мин в исследованном интервале температур степень извлечения оксида бора возрастает от 23.8 до 42.96% [31, 45]. Зависимость скорости реакции и численное значение энергии активации при разложении обожжённой борной руды серной кислотой свидетельствуют о протекании реакции в диффузионной области [31, 45].

В работах [41, 43] для сернокислотного разложения концентрата боросиликатных руд предложены следующие оптимальные условия: концентрация серной кислоты – 45-50%; продолжительность процесса - 90 мин при температуре от 80 до 90°C.

В работах [40-43] показано, что одновременно с образованием дибората кальция и данбуритова руда разлагается постепенно и расплавляется при температуре свыше 950-1000°C.

Степень извлечения оксидов железа и бора значительно возрастает при температуре обжига 950-1000°C и составляет: Fe_2O_3 – 94.7%, B_2O_3 – 84.97%, в отличие от разложения данбуритовой руды без предварительного обжига.

При сернокислотном разложении боросиликатного концентрата с предварительным обжигом рекомендованы следующие оптимальные условия: температура обжига – 950-1000°C при длительности термической обработки – 60 мин; продолжительность разложения серной кислотой – 90 мин при температуре 90°C; дозировка кислоты – 80-100% от стехиометрического количества и концентрация серной кислоты - 45 мас% [42, 43].

При разложении серной кислотой боросиликатного концентрата характер кинетических кривых разложения боросиликатного концентрата при выделении оксида бора в раствор показывает, что при температуре 90°C в течение 90 мин происходит разложение сырья, степень извлечения составляет 83.9%. За этот же период времени при температуре 70°C достигается извлечение, равное 79.2% [37, 44].

При разложении боросиликатного концентрата серной кислотой рассчитана величина кажущейся энергии активации, которая составляет 16.68 кДж/моль. Зависимость скорости реакции при разложении боросиликатного концентрата серной кислотой и рассчитанное численное значение энергии активации свидетельствуют о том, что процесс протекает в смешанной области [37, 44].

В работах [31, 37, 41-44] на основании проведенных исследований представлена разработанная принципиальная технологическая схема получения из боросиликатных руд сернокислотным способом борной кислоты.

На рисунке 1.4 представлена принципиальная технологическая схема переработки боросиликатных руд серной кислотой в которой предложено руду до начала кислотного разложения обжигать в течение 60 мин при температуре от 950 до 980°C. После термической обработки борная руда измельчалась до размера частиц 0,1-0,3 мм и выщелачивалась 40-50% серной кислотой [31, 37].

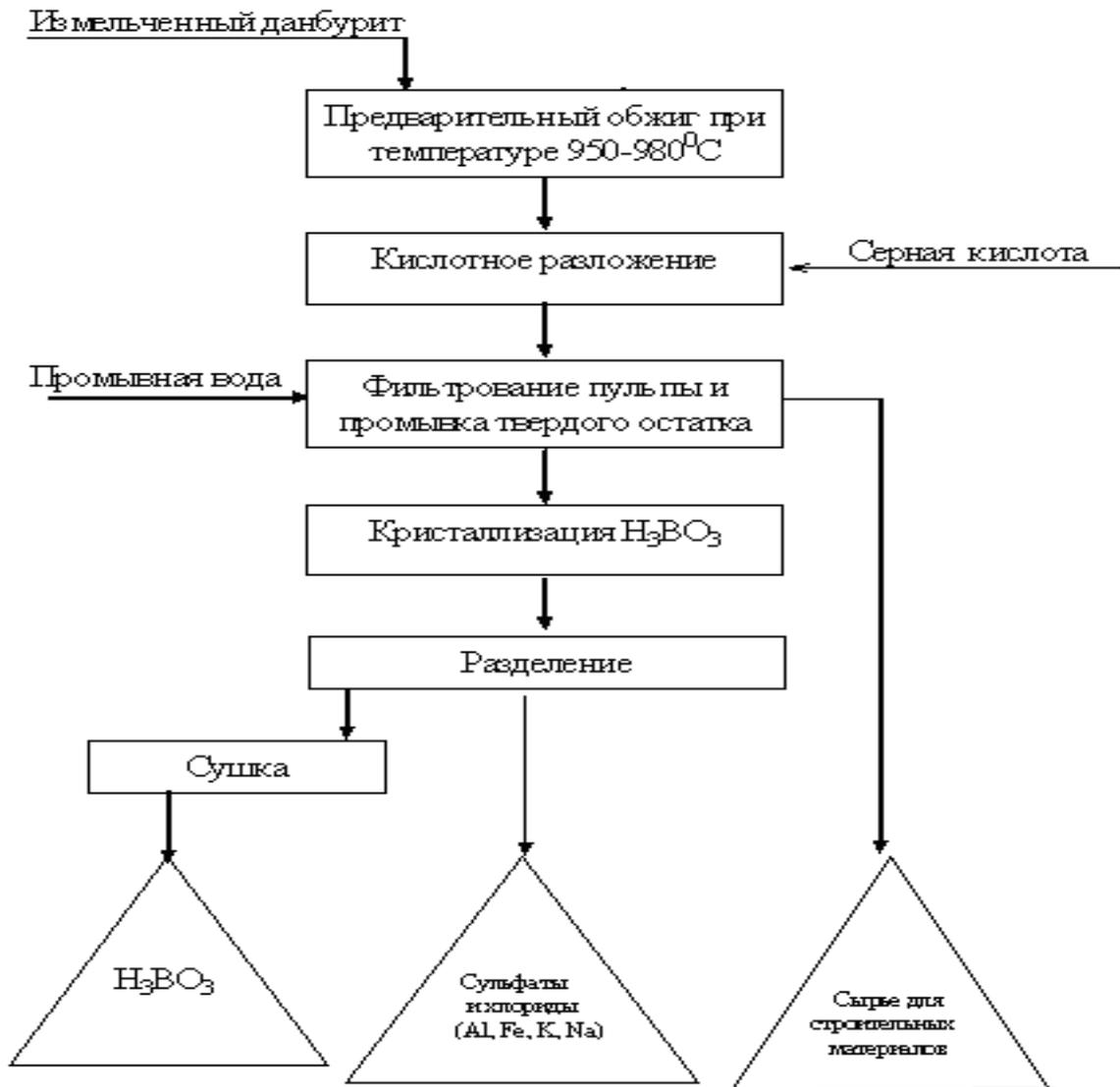


Рисунок 1.4. Принципиальная технологическая схема получения борной кислоты из боросиликатных руд месторождения Ак-Архар сернокислотным способом.

1.1.3. Разложение боросиликатных руд азотной кислотой

Разложение борных руд азотной кислотой имеет ряд преимуществ, так как в процессе выделения полезных компонентов наряду с борной кислотой получают нитраты щелочных металлов, алюминия и железа. Эти нитраты широко применяются, как удобрения, и в других отраслях промышленности. Кроме того, имеется возможность сочетания производства азотных и борных удобрений [47, 49, 51].

А.М.Поляк и др. [46] показана возможность комплексного использования боратных руд разложением смесью серной и азотной кислот. Разработаны и представлены основные параметры, необходимые для технико-экономической оценки данного метода. Выход товарной H_3BO_3 составляет 87,7%.

Имеется ряд других работ по использованию HNO_3 при разложении боратных руд [1, 8, 11].

В работах [47-52] изучено разложение борной руды Ак-Архарского месторождения Таджикистана азотной кислотой.

При азотнокислотном разложении обожжённого борного сырья рекомендованы следующие оптимальные условия: температура термообработки – от 950 до 980°C при длительности термической обработки – 50-60 мин; продолжительность разложения азотной кислотой – 60 мин при температуре 95°C; размер частиц данбурита - 0.1 мм; дозировка азотной кислоты – 140% от стехиометрического количества при концентрации кислоты - 15-20 мас% [49, 52].

Рассчитана величина кажущейся энергии активации азотнокислотного разложения обожжённого боросиликатного сырья, которая составляет 21.19 кДж/моль, что свидетельствует о протекании данного процесса разложения в кинетической области [52].

При разложении данбуритового концентрата азотной кислотой предложены следующие рациональные условия протекания процесса:

концентрация азотной кислоты – 10-15 мас%, температура – 95°C; продолжительность процесса – 60 мин и размер частиц <0.1 мм [52, 53].

Результаты исследования азотнокислотного разложения концентрата борной руды приведены в работах [51, 52].

Рекомендованы следующие оптимальные условия разложения обожжённого борного концентрата: температура обжига – от 950 до 980°C при продолжительности обжига – 60 мин; продолжительность кислотной обработки – 60 мин при температуре разложения – 95°C; концентрация азотной кислоты – 12-15 мас% и дозирование кислоты - 100-140% от стехиометрического количества [52].

Рассчитано численное значение энергии активации, которое составляет 14.83 кДж/моль. Зависимость скорости реакции от продолжительности процесса и от размера частиц при разложении обожжённого концентрата данбурита азотной кислотой свидетельствуют о протекании данного процесса в смешанной области [52, 54].

В работе [52] представлена разработанная принципиальная технологическая схема получения полезных продуктов, в том числе борной кислоты, из боросиликатного сырья азотной кислотой, в которой предложено данбуриты до начала кислотного разложения обжигать в течение 60 мин при температуре 950-980°C. После термической обработки боросиликатное сырьё измельчалось до размера частиц 0,1-0,3 мм и выщелачивались 15-20% азотной кислотой.

1.1.4. Уксуснокислотное разложение боросиликатных руд

В работах [53, 56] изучено уксуснокислотное разложение боросиликатного концентрата. Термическую обработку концентрата проводили при температуре 900-1050°C в течение 50-60 мин.

По результатам проведённых исследований по уксуснокислотному разложению борного концентрата предложены следующие условия протекания процесса: продолжительность процесса – 45 мин; температура

обжига – 950-980°C при продолжительности обжига – 60 мин; температура разложения – 100°C; концентрация уксусной кислоты – 15-20 мас% при 140-150% стехиометрическом количестве кислоты [53].

Экспериментальные результаты кинетики извлечения из состава обожжённого данбуритового концентрата оксида бора при уксуснокислотном разложении были получены при продолжительности процесса 15-60 минут в интервале температур от 30 до 90°C (рисунок 1.5).

Как видно из рисунка 1.5а, извлечение оксида бора из состава обожжённого концентрата данбурита при повышении температуры значительно возрастает.

Характер кинетических кривых разложения, представленных на рисунке 1.5а показывает, что при температуре 90°C в течение 60 мин степень извлечения B_2O_3 достигает 90.1% [55].

С использованием кинетического уравнения первого порядка были рассчитаны константы скорости процесса разложения обожжённого концентрата данбурита.

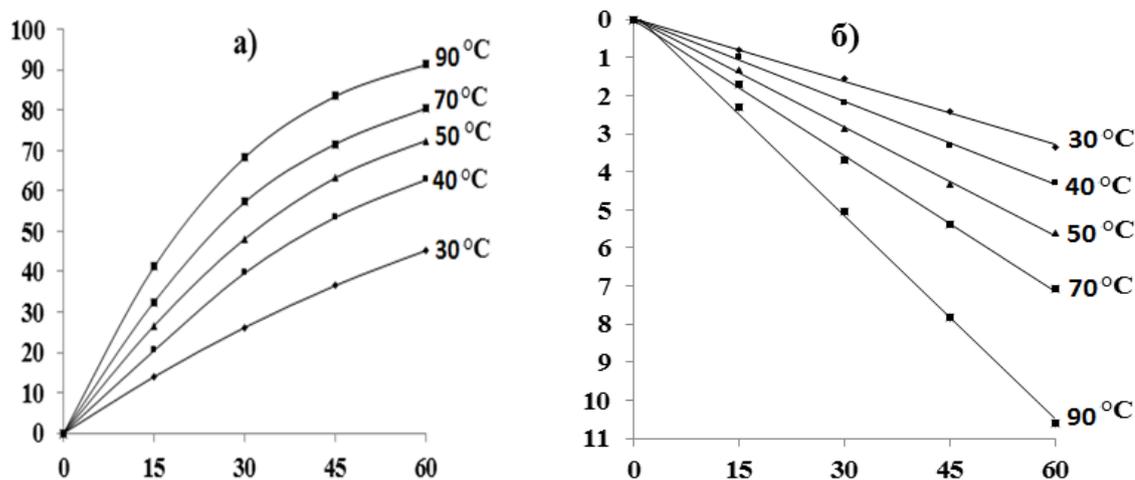


Рисунок 1.5. Зависимость степени разложения (а) оксида бора от времени (а) и $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени (б) при уксуснокислотном разложении данбуритового концентрата.

Был построен график зависимости $\lg k$ от $(1/T \cdot 10^{-3})$ для определения энергии активации, представляющий собой прямую линию (рисунок 1.6).

Из рисунка 1.6 видно, что точки удовлетворительно размещаются на прямой линии Аррениуса, по наклону которой была рассчитана величина кажущейся энергии активации, которая составила 16,89 кДж/моль. Зависимость скорости реакции от продолжительности процесса и размера частиц, а также численное значение энергии активации при разложении обожжённого концентрата данбурита уксусной кислотой свидетельствуют о протекании реакции в диффузионной области [55].

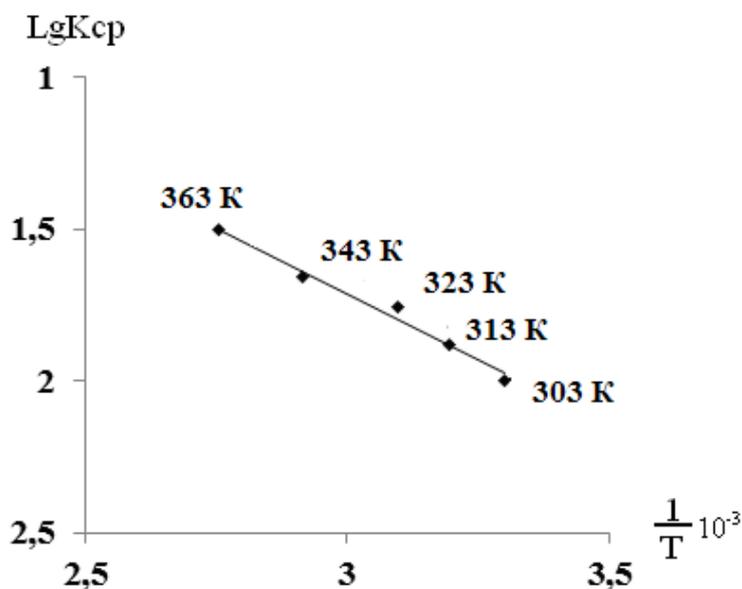


Рисунок 1.6. Зависимость $\lg K$ от обратной абсолютной температуры при уксуснокислотном разложении данбуритового концентрата.

1.2. Хлорные способы переработки борных руд

1.2.1. Низкотемпературное хлорирование

В основе низкотемпературного хлорирования лежит хлорирование оксидов редких металлов парами хлоридов серы (хлористой серы) или газовой смесью хлора. Оксиды металлов по обменной реакции в присутствии хлоридов серы переходят в хлоридные соединения. При этой реакции кислород оксида заменяется на хлор хлоридов серы. Данная реакция – обменная реакция, она протекает при низких, около 200-300°C

температурах и не требует высоких энергий активации. Хлориды серы выступают доступным и удобным хлорным реагентом, но они не являются единственными агентами для протекания обменной реакции; есть большой выбор хлоридов-реагентов, с которыми оксидные соединения химических элементов легко могли бы вступить в реакцию обмена [57, 63].

В конце 50-х годов 20 века Г.А.Бехтле [57, 63] в Институте химии им.В.И.Никитина был разработан метод низкотемпературного хлорирования. В дальнейшем данный метод получил свое развитие в работах И.А.Глухова и сотр. [58-62].

Исследования лаборатории И.А.Глухова, как известно, были посвящены изучению научных основ технологии низкотемпературного хлорирования применительно к редкометалльному рудному сырью.

Основываясь на различных реакциях обмена между хлоридами и оксохлоридами, а также оксидами титана, рения, вольфрама, молибдена, тантала, ниобия и некоторых других элементов было синтезировано большое количество малоизвестных новых и практически неизученных соединений этих металлов. Кроме того, разработаны надежные способы направленного синтеза их хлоридных соединений, что дает возможность всестороннего исследования химической природы и превращений указанных соединений, их способности к комплексообразованию [58-62, 64-69].

Последователем работ И.А.Глухова стал академик Х.Сафиев с учениками. На примере алюминийсодержащих руд Х.С.Сафиевым и др. сотрудниками были изучены условия взаимодействия нефелиновых сиенитов и составляющих их минералов с хлором в присутствии различных восстановителей с исследованием их термодинамики и кинетики, а также физико-химических свойств образующихся продуктов хлорирования [16, 17].

Хлорные процессы также были изучены в работах [18-23]. В этих работах было показано, что для алюмосиликатных руд выгодно

применение хлорного метода и установлено, что хлорирование является селективным методом, где уже на первой стадии выделяются ценные компоненты.

Процесс низкотемпературного хлорирования природных борсодержащих руд изучен в работе [78].

В результате низкотемпературного хлорирования борного сырья найдены оптимальные условия хлорирования при температуре 250-300°C и продолжительности 60 мин [78].

1.2.2. Хлорирование борсодержащих руд

Для переработки борного сырья наиболее перспективной считается хлорная технология, в частности, предусматривающая получение треххлористого бора с последующим выделением из BCl_3 ряда ценных продуктов.

Из треххлористого бора легко можно получить ценные энергоемкие вещества - дибазол и борогидриды металлов.

Проблемы получения треххлористого бора из различных борсодержащих веществ подробно описаны в ряде монографий и работ [79-81].

Хлорирование борного сырья предлагается проводить в присутствии восстановителя. В качестве восстановителя можно использовать наряду с углем также метан, оксид углерода, кокс и др. соединения [79, 80].

Начиная с 2006 года в Институте химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан начато исследование проблем разложения боросиликатных руд, в частности хлорированием.

В работе [84] исследован процесс хлорирования данбуритового концентрата месторождения Ак-Архар Таджикистана.

П.М.Ятимовым и др. [83] исследован процесс разложения данбурита хлором при температурах от 600 до 800°C в присутствии восстановителя. В результате проведенных исследований для разложения борного

концентрата хлором были рекомендованы следующие оптимальные условия: продолжительность процесса 120 мин при температуре хлорирования от 650 до 700°C, размер частиц 0,1 мм и содержание восстановителя 25-30%.

Изучено хлорирование борного сырья с применением углей месторождения Зидды Таджикистана. Исследованы условия разложения исходного данбурита хлорированием в зависимости от продолжительности процесса и температуры [82].

Обычно процесс хлорирования проводили в две стадии. Сущность стадийного хлорирования борного сырья заключалась в том, что на первой стадии идет хлорирование без участия восстановителя при температуре 400-600°C. При повышении температуры до 700°C степень хлорирования железа и бора резко увеличивается. На этой стадии алюминий практически не хлорируется [85, 86].

На второй стадии с участием углей при температуре 700-900°C идет процесс хлорирования алюминия, кальция и ряда других минералов [82-85].

В работах [82-85] найдены оптимальные условия получения треххлористого бора – BCl_3 – ценного сырья для химической промышленности и хлорида железа при температуре 500-700°C и продолжительности 100-120 мин. Затем с участием восстановителя – углей месторождения Зидды приведена вторая стадия хлорирования для извлечения ценных продуктов.

Проведена серия опытов хлорирования боросиликатного сырья без обжига и с обжигом [85-89].

Для достижения максимальной степени извлечения оксидов исследовано разложение предварительно обожжённого данбуритового концентрата хлором в присутствии активированного угля. Результаты исследования приведены на рисунке 1.7 [85, 86].

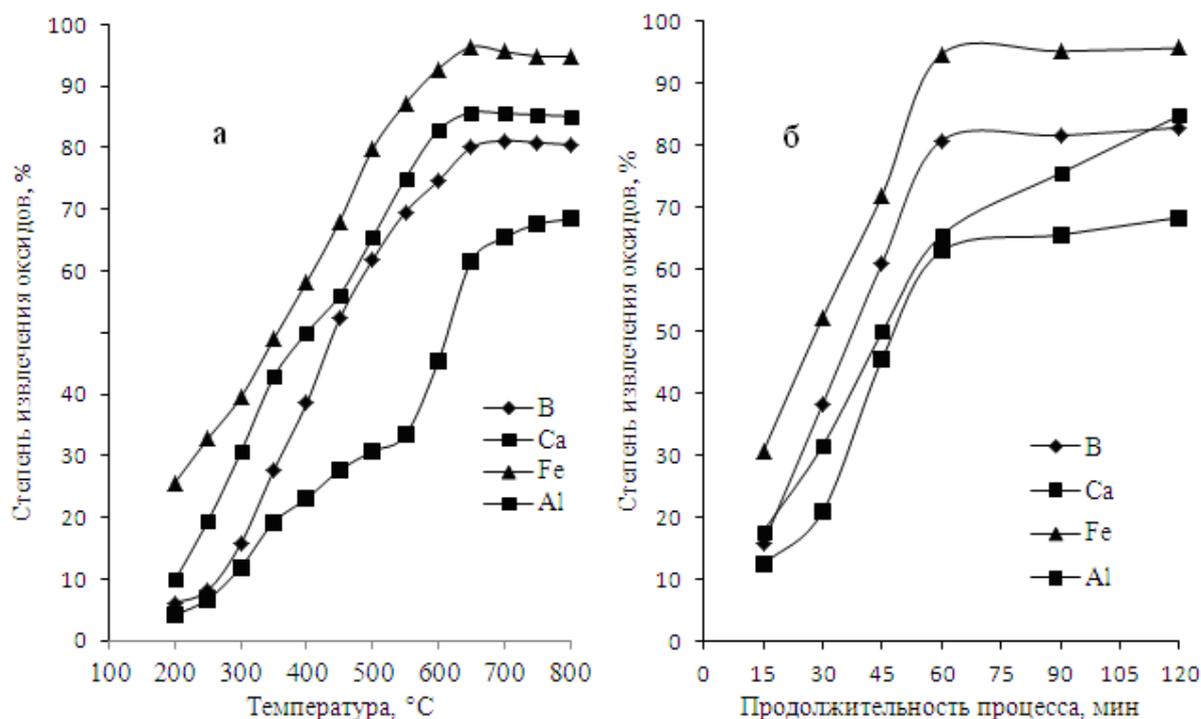
При хлорировании обожжённого данбуритового концентрата степень извлечения полезных компонентов резко возрастает. Как видно из

рисунка 1.7, при температуре 800°C , длительности процесса 60 мин и дозировке угля 30% степень извлечения B_2O_3 составляет более 80% [85, 86].

Изучена кинетика разложения предварительно обожжённого данбуритового концентрата данбурита хлором при оптимальных условиях. Энергия активации процесса данного разложения равна $16,78$ кДж/моль [83, 85].

На основе исследований, проведённых в работах [85-89] разработана принципиальная технологическая схема получения хлорида бора из данбуритовой породы.

Технологическая схема переработки данбуритов месторождений Ак-Архар хлорным методом приведена на рисунке 1.8. Сущностью данного способа является выделение из состава сырья хлоридов алюминия и железа, а также BCl_3 на каждой стадии переработки по отдельности [85-89].



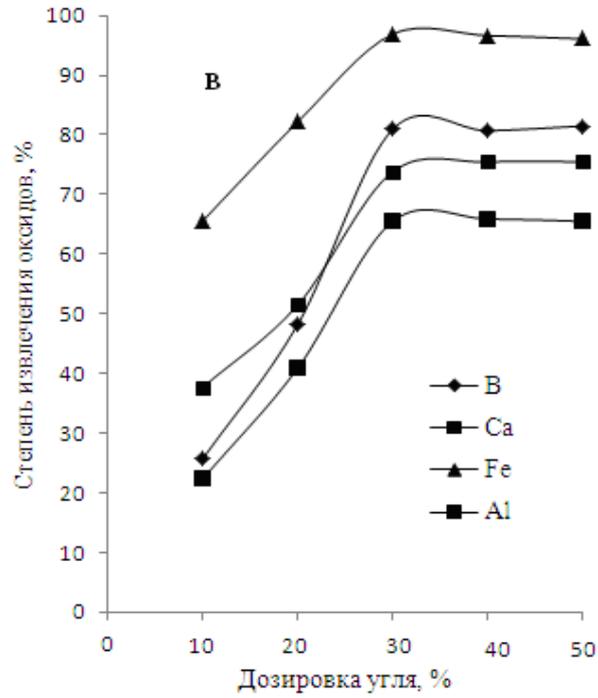


Рисунок 1.7. Зависимость степени извлечения оксидов, B_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и CaO от температуры (а), продолжительности процесса (б) и концентрации восстановителя (в) при хлорировании предварительно обожжённого концентрата данбурита.

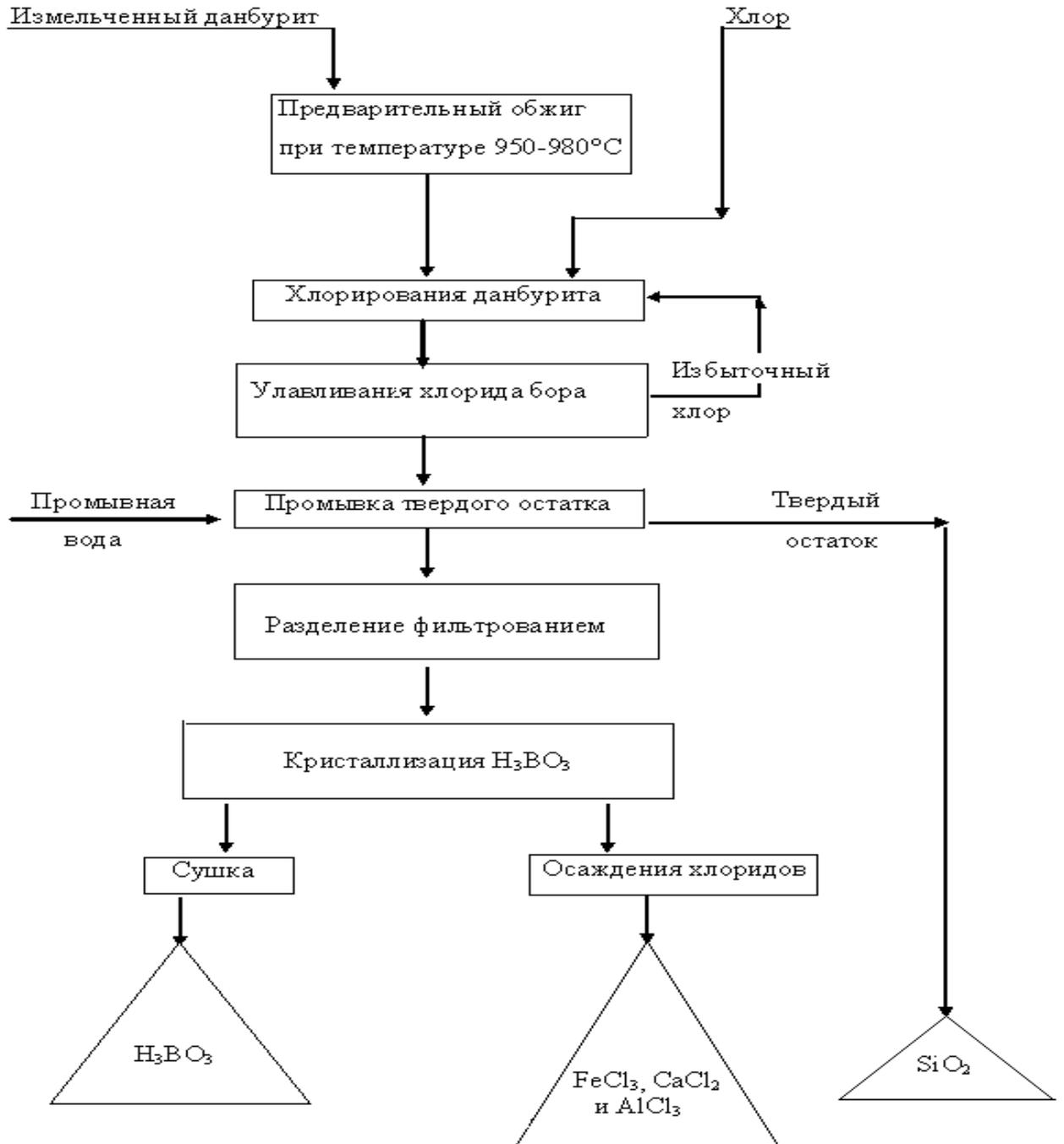


Рисунок 1.8. Принципиальная технологическая схема переработки данбуриг хлорным методом.

1.3. Щелочные и спекательные способы получения борсодержащих продуктов

Боросиликатное сырьё для получения борных соединений возможно перерабатывать щелочными способами. Щелочной способ переработки является выгодным и простым, однако необходимо отметить, что некоторые руды с трудом разлагаются щелочами. Щелочными и спекательными методами в основном получают буру.

Для процесса получения из руды буры наибольшую значимость представляют исследования о растворимости солей в системе $Na_2O - B_2O_3 - H_2O$ [90]. Твердые фазы данной системы изучены с применением рентгенофазового, дифференциально-термического и дилатометрического методов анализа. Исследованы характер фаз и растворимость гидратов тетрабората натрия, которые образуются в этой системе при давлении, выявлены температурные интервалы стабильности данных фаз. Изотермы растворимости указанной системы имеют области кристаллизации гидратной буры [90].

В [91, 92] приведенные данные позволяют определить составы насыщенных растворов, которые необходимы для технологического процесса выделения из растворов буры.

При взаимодействии бората кальция с содой и природным борсодержащим сырьём одновременно с бурой возможно образование метабората натрия [93]. Поэтому в УНИХИМе было исследовано химическое равновесие трехкомпонентной системы $Na_3BO_3 - Na_2CO_3 \cdot H_2O$ при 25 и 90°C. Эти изотермы растворимости показывают область кристаллизации буры. Исследованиями выявлено, что при указанных температурах в трёхкомпонентных системах двойные соли не образуются. Растворимость буры при температуре 25°C значительно ниже растворимости карбоната и метабората натрия [93].

В работах [94-96] подробно изучены и представлены данные о растворимости в водно-солевых системах, включающих важные в реальном процессе примеси и буру, которые являются чрезвычайно важными для определения рациональных параметров процесса, таких допустимые концентрации растворов по основному веществу и примесям, температура разложения сырья и кристаллизация готового продукта [94-96].

Для выявления рациональной продолжительности процесса разложения и выбора технологического оборудования важны данные кинетических исследований и характеристики исследуемого процесса.

В литературе мало сведений о кинетике взаимодействия борного сырья с щелочными растворами. В УНИХИМ [97-99] изучена кинетика взаимодействия борсодержащих минералов со щелочью и содой в водных растворах при температурах, которые близки к производственным. В Институте химии Академии наук Казахстана [100-104] исследован механизм растворения боратов и других солей в электролитических растворах в условиях естественной и вынужденной конвекции.

В работах [79, 80, 81] описан способ получения буры из боросиликатного сырья, включающий прокалку сырья и разложение сырья содой и щёлочью.

Отмечено, что при щелочной обработке борного сырья очень важна прокалка руды [79-81]. При этом степень извлечения буры резко возрастает.

Для переработки боросиликатных руд большое значение имеет степень извлечения ценных продуктов. Входящие в состав борной руды минералы не всегда легко разлагаются минеральными кислотами.

Поэтому в работах [8, 9, 80] изучен процесс активации сырья, включающий в себя спекание датолита в присутствии минеральных солей.

В качестве активаторов, присутствие которых приводит к разрушению внутренней структуры минералов сырья, использованы хлориды щелочных и щелочноземельных металлов.

Ряд авторов [11, 80, 81] использовали хлориды металлов в процессе спекания борного сырья и затем спёк разлагали минеральными кислотами и горячей водой.

Таким образом, щелочные и спекательные способы переработки боросиликатного сырья являются перспективными методами переработки руды.

1.4. Заключение по литературному обзору и основные задачи настоящей работы

Из приведенного литературного обзора можно сделать вывод, что проводятся необходимые исследования по переработке борсодержащего сырья, при этом большое внимание придаётся разработке эффективных способов с целью извлечения из сырья оксида бора (в виде борной кислоты) и других полезных компонентов. В качестве сырья для данных разработанных технологических способов переработки использовались дюмортьерит, аксинит, датолит, турмалин и другие разновидности борсодержащего сырья.

Кислотные методы переработки боратных руд в литературе занимают особое место, так как при разложении руд в раствор наряду с борной кислотой переходят и другие полезные компоненты.

Как видно из литературных источников, внимание исследователей, в основном, было направлено на переработку борсодержащего сырья кислотными методами.

Кислотные методы (серно- и солянокислотные) разложения борного сырья месторождения Ак-Архара Таджикистана детально исследованы в работах сотрудников Института химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан [1, 10, 31, 41].

Кроме того, разложение борного сырья изучено с использованием азотной кислоты [51, 52].

Щелочные методы разложения борсодержащего сырья практически не изучены.

Исходя из вышеизложенного, нами выбрано для исследования разложение боросиликатных руд щёлочью и определены следующие задачи:

- исследование физико-химических свойств боросиликатных руд Ак-Архарского месторождения;
- проведение РФА, ДТА, химического анализа борного сырья и конечных продуктов;
- определение оптимальных параметров разложения боросиликатных руд щёлочью;
- изучение кинетики процессов щелочного разложения боросиликатных руд;
- разработка принципиальных технологических схем переработки боросиликатных руд щелочным способом;
- сравнительная оценка щелочного и кислотного разложения боросиликатных руд.

ГЛАВА 2.

ХАРАКТЕРИСТИКА БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД АК-АРХАРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТАДЖИКИСТАНА, МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА, ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Боросиликатное сырьё Ак-Архарского месторождения содержит значительное количество кремнезёма (см. таблицу 1.1), поэтому применение щелочных способов позволит уже в самом начале процесса провести разделение кремнезёма и, тем самым, резко сократить материальный поток.

Кроме того, нами исследовано боросиликатное сырьё (концентрат) с содержанием B_2O_3 более 17 мас% (см. таблицу 1.2).

Выполненные исследования по щелочному разложению дают возможность разработки научных основ комплексной переработки боратных руд Таджикистана.

При изучении боратных руд методом РФА установлено, что их важнейшими рудообразующими минералами являются: кварц, гранат, кальцит, данбурит, гидрослюда, гидроборацит, пироксены и др. [1, 31, 41].

2.1. Дифференциально-термический анализ (ДТА) боросиликатных руд

Для ДТА важным фактом является скорость нагрева. ДТА проводился на дериватографе Q-1000 системы Паулик-Эрдей, скорость подъёма температуры которого была равна 5°C/мин.

На рисунке 2.1 представлена термограмма исходного боросиликатного сырья, на которой чётко видны эндоэффекты при температурах 120, 780 и 950°C, связанные, по-видимому, с разложением дибората кальция и удалением кристаллической адсорбированной воды.

Медленная скорость нагрева даёт возможность фиксировать необходимые эффекты на термограмме. Приведённая термограмма несколько отличается от литературных [31, 41].

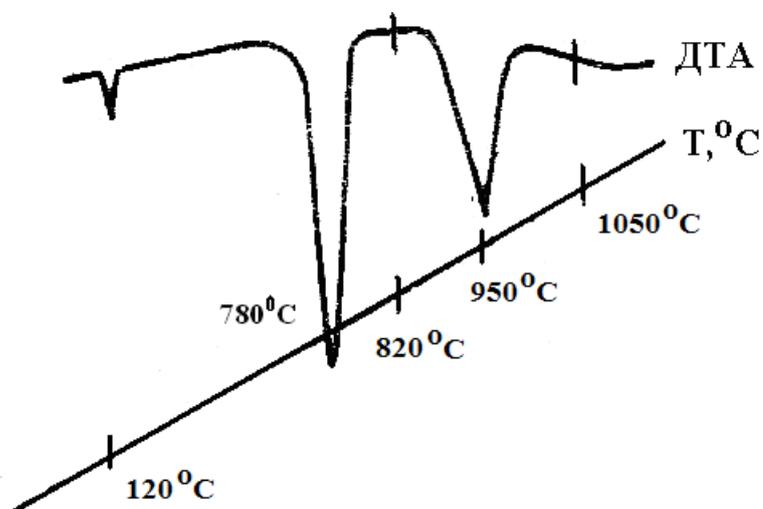


Рисунок 2.1. Термограмма исходного боросиликатного сырья.

На рисунке 2.2 представлена термограмма исходного концентрата данбурита, на которой видны слабые эндоэффекты при температурах 860, 950 и 1020°C, природу которых определить не удалось. Термограмма совпадает с данными работ [31, 41, 47].

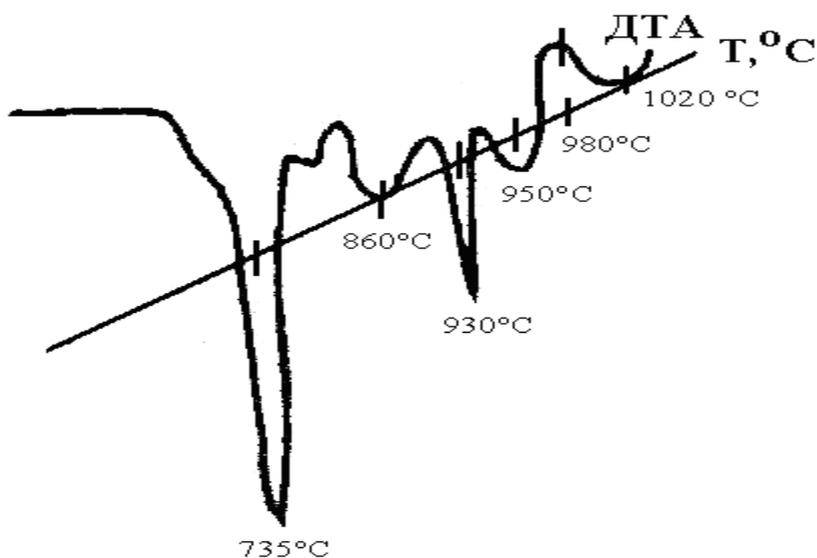


Рисунок 2.2. Термограмма исходного данбуритового концентрата.

2.2. Рентгенофазовый анализ (РФА) боросиликатного сырья

При исследовании исходного данбурита Ак-Архарского месторождения методом РФА было установлено, что важнейшими рудообразующими минералами данбуритов являются: кварц, кальцит, гидрослюда (или геденбергит), данбурит, монтмориллонит, пироксены, гранат, датолит, гидроборацит и др. [1, 41, 47].

Результаты РФА исходной данбуритовой руды и предварительно данбуритовой руды после предварительно обжига приведены на рисунках 2.3 и 2.4, а результаты РФА исходного концентрата данбурита концентрата до и после прокаливания при температуре от 950 до 980°C представлены на рисунках 2.5 и 2.6, которые совпадают с литературными данными [1, 31, 41].

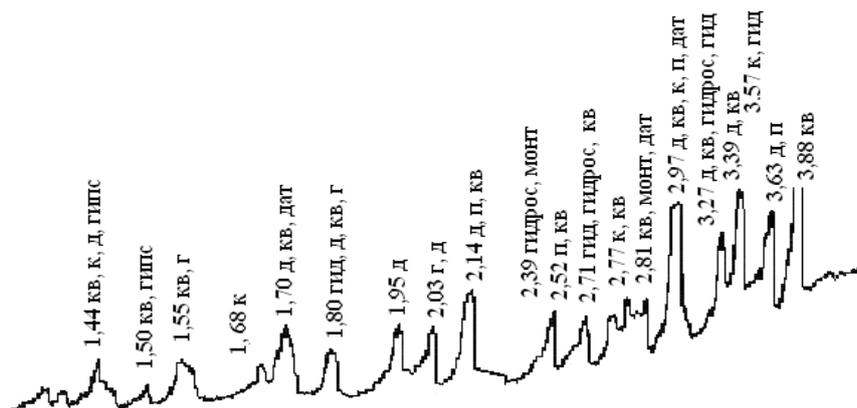


Рисунок 2.3. Рентгенограмма исходной данбуритовой руды месторождения Ак-Архар: монт – монтмориллонит, гид – гидроборацит, г – гидрослюда, д – данбурит, п – пироксены, кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, дат – датолит.

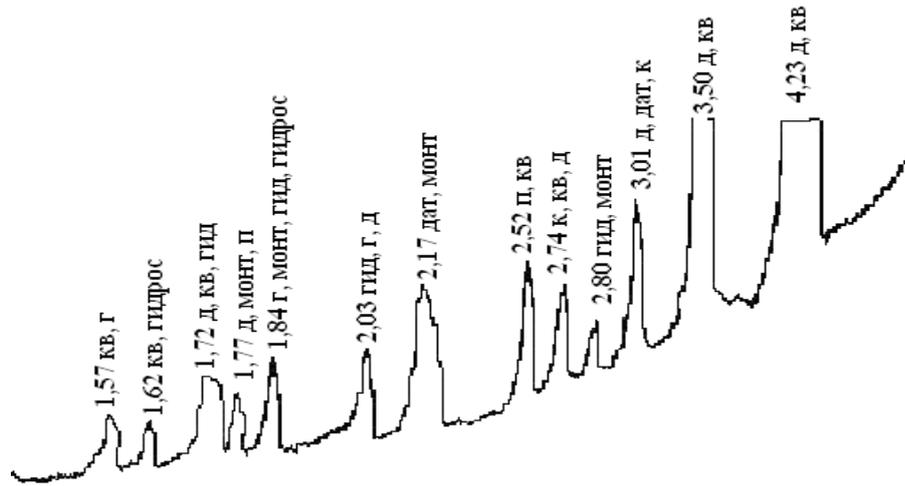


Рисунок 2.4. Рентгенограмма предварительно обожжённой данбуритовой руды месторождения Ак-Архар: монт – монтмориллонит, гид – гидроборацит, г – гидрослюда, д – данбурит, п – пироксены, кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, дат – датолит.

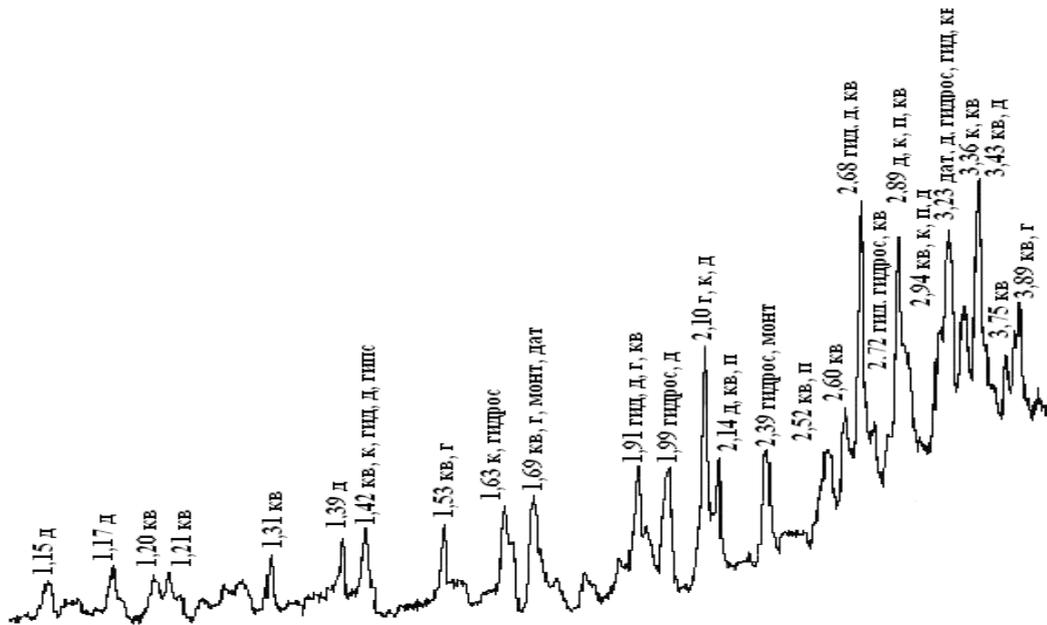


Рисунок 2.5. Рентгенограмма исходного концентрата данбуритовой руды: монт – монтмориллонит, гид – гидроборацит, г – гидрослюда, д – данбурит, п – пироксены, кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, дат – датолит.

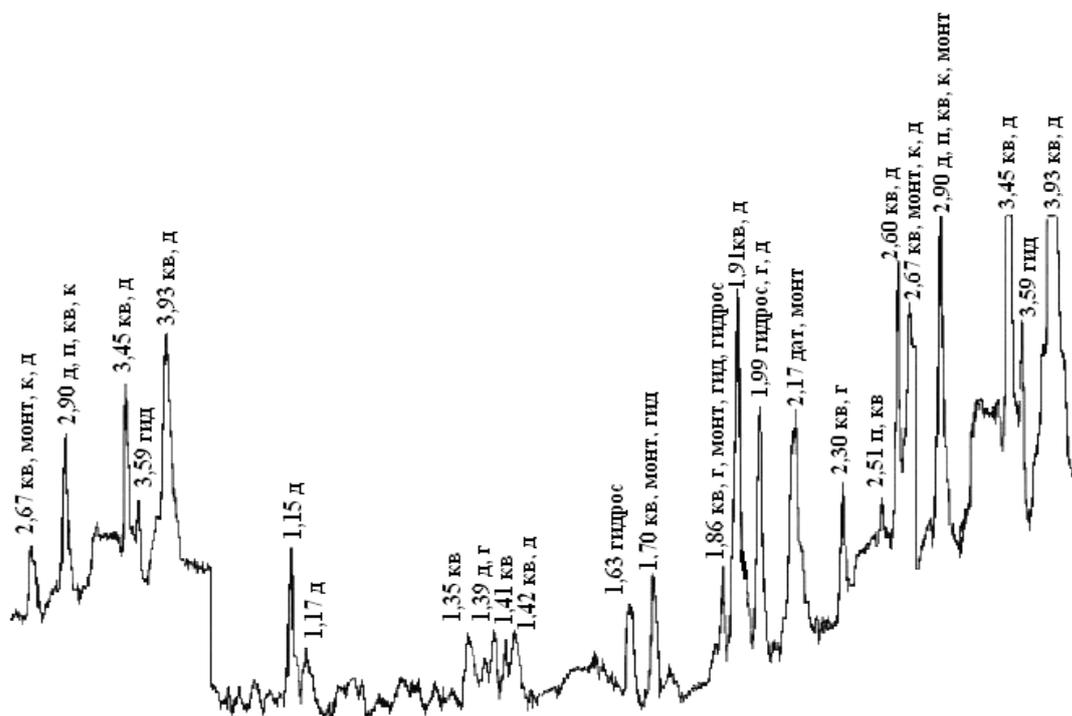


Рисунок 2.6. Рентгенограмма концентрата предварительно обожжённой данбуритовой руды монт – монтмориллонит, гид – гидроборцит, г – гидрослюда, д – данбурит, п – пироксены, кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, дат – даптолит.

2.3. Методика химического анализа

В работе при исследованиях были применены следующие методы химического анализа: пламенная фотометрия, комплексометрия, перманганатометрия.

В исходном сырье содержание оксидов определяли комплексометрическим и весовым методами. Содержание в сырье щелочных металлов калия и натрия определялось методом фотометрии пламени на установке ПФМ-2. При этом точность анализа составляла: для объемного метода $\pm 0,4$ мас%, для весового $\pm 0,2$ мас%.

Методика определения бора. Для определения в сырье бора было использовано важное свойство борной кислоты - её способность при взаимодействии с многоатомными спиртами (сорбит, дульцит, инвертный сахар, маннит, глицерин) образовывать более сильные комплексные

кислоты, чем сама H_3BO_3 . Так, например, константы диссоциации глицериноборной и маннитоборной кислот соответственно равны $3 \cdot 10^{-7}$ и $6 \cdot 10^{-6}$. Свойство борной кислоты взаимодействовать с многоатомными спиртами с образованием более реакционно сильных комплексных кислот, титрующихся растворами $NaOH$ с применением подходящих индикаторов (фенолфталеин, бромфеноловый синий) или потенциометрическим методом, широко применяется в аналитической практике [105, 106].

H_3BO_3 может образовывать комплексы и с одноатомными спиртами, которые чаще называются ее эфирами. Данные эфиры легко экстрагируются кислородсодержащими органическими растворителями, не смешивающимися с водой. Большой интерес у исследователей вызывает реакция борной кислоты с метилом, в следствие которой образуется борнометиловый эфир, который может легко улетучиваться. Данная реакция чрезвычайно часто применяется для отделения бора от других химических элементов.

Важным свойством борной кислоты является появление интенсивной фосфоресценции и флуоресценции в присутствии малых количеств многих органических веществ, которые могут вводиться при её кристаллизации. Наиболее эффективными в этом отношении можно считать многие гетероциклические и ароматические соединения (терефталевая кислота, ангидрид нафтойной кислоты, ангидрид фталевой кислоты, уранин, фенантрен) [105, 109].

Перманганатометрический метод

Применялся для **определения кальция** в борсодержащих рудах.

Данный метод заключается в том, что в его основе лежит осаждение кальция в виде оксалата в присутствии алюминия, которое производится после предварительного связывания комплексом алюминия [106].

Исследуемый раствор разбавляли дистиллированной водой до объема 200 мл, затем нейтрализовали аммиаком до $pH=4$. Далее к

полученному раствору добавляют 10-25 мл ацетатного буферного раствора и трилон Б (1-5 г), нагревают до кипения и приливают 4% раствор оксалата аммония, также доведенный до кипения. Выделившийся осадок оксалата кальция через 3-6 часов фильтруют через стеклянный фильтр №4.

Тигель с осадком CaC_2O_4 помещают в стакан, осадок обрабатывают 100 мл горячей 4н серной кислотой, затем перемешивают до полного растворения осадка, нагревают раствор до температуры 60-70°C и титруют перманганатом калия оксалат-ион до появления устойчивой розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. Расчёт проводится по формуле:

$$\%Ca = \frac{V \cdot N \cdot 20,04 \cdot 100}{a \cdot 1000};$$

где: а – навеска вещества, г;

20,04 – г-экв кальция;

N – нормальность раствора перманганата;

V – объем израсходованного на титрование перманганата калия, мл.

Комплексометрия

Использовалась для определения алюминия и кальция [105, 106].

Определение алюминия. К исследуемому раствору (аликвотной части) при pH=4,5 приливают избыток (10-20 мл) 0,1н раствора трилона Б, и содержимое колбы нагревают для полноты связывания алюминия до кипения. Полученный раствор охлаждают и к охлажденному раствору прибавляют 20-25 мл ацетатного буферного раствора, 100-150 мл дистиллированной воды, 4-7 капель ксиленолового оранжевого и титруют избыток трилона Б стандартным раствором уксуснокислого цинка до перехода лимонно-желтой окраски раствора в розовую. Затем количество алюминия определяют по формуле:

$$\%Al = \frac{(V_{mp} \cdot V_{zn} N_{zn}) \cdot 13,49 \cdot 100 \cdot v}{a \cdot 1000},$$

где: 13,49 – г-экв алюминия;

v – разведение;

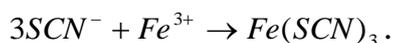
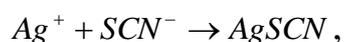
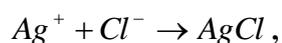
a – навеска вещества, г;

N_{mp} и N_{zn}^{2+} - нормальность раствора трилона Б и $Zn(CH_3COO)_2$, мл;

V_{mp} и V_{zn}^{2+} - объемы трилона Б и $Zn(CH_3COO)_2$, мл.

В случае наличия в титруемом растворе помимо алюминия других катионов (например, Ca^{2+}), реагирующих с комплексом подобно ионам алюминия, предварительно устанавливают, сколько комплекса III непосредственно связано с ионами алюминия. Для этого после связывания всего избытка комплекса ионами цинка к раствору прибавляют 30 мл насыщенного раствора фторида натрия и кипятят 5 мин. В процессе кипячения комплекс алюминия с комплексом III разрушается с освобождением эквивалентного количества комплекса, ранее связанного с ионами алюминия. Внутриклеточное соединение кальция при кипячении не разлагается. После охлаждения к раствору вновь добавляют вышеуказанный индикатор и оттитровывают выделившийся комплекс III стандартным раствором соли цинка. Относительная ошибка составляет около $\pm 0,3\%$.

Роданометрический метод использовали для определения Cl^- -иона. Определение проводили путем связывания азотнокислым серебром Cl^- -иона и оттитровыванием избытка реагента в присутствии ионов Fe^{3+} роданидом [105]. При этом последовательно протекают реакции:



К 25-35 мл исследуемого раствора добавляют 5-6 мл 6н азотной кислоты и в избыточном количестве точный объем титрованного раствора $AgNO_3$. В полученный раствор вводят 1 мл насыщенного раствора железо-аммонийных квасцов и тщательно перемешивают для коагуляции осадка. Избыток ионов серебра титруют раствором роданида до появления стойкой красной окраски, сохраняющейся в течение 1 мин.

Пламенная фотометрия. Содержание калия и натрия в исследуемых образцах и породах определяли методом фотометрии пламени (ПФМ) [108].

Наиболее интенсивная, характерная для натрия спектральная линия выделялась с помощью интерференциального светофильтра и регистрировалась приемником. Содержание натрия определялось по градуировочной кривой, построенной в координатах: интенсивность излучения – содержание натрия в стандартных образцах.

2.4. Стехиометрический расчет гидроксида натрия при разложении исходной борсодержащей руды

После определения минералогического и химического составов исходной борсодержащей руды и её концентрата, с целью определения приемлемого соотношения (гидроксид натрия : борсодержащая руда и её концентрат) необходимым является стехиометрический расчет щелочного разложения борсодержащих руд.

Химический состав борсодержащих руд представлен в литературном обзоре (см. таблицу 1.1).

Расчет проведен для 10 г борсодержащей руды. Сначала определим содержание каждого оксида на 10 г борсодержащей руды:

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

$$\text{оксид фосфора} - m(P_2O_5) = \frac{10 \cdot 0,11}{100} = 0,013 \text{ г.}$$

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

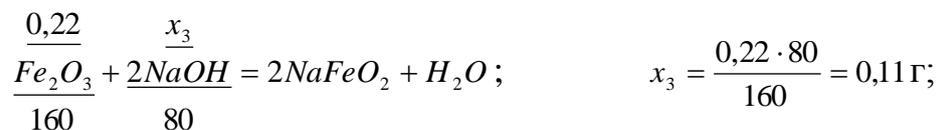
$$\text{оксид титана (IV)} - m(TiO_2) = \frac{10 \cdot 0,15}{100} = 0,015 \text{ г.}$$

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

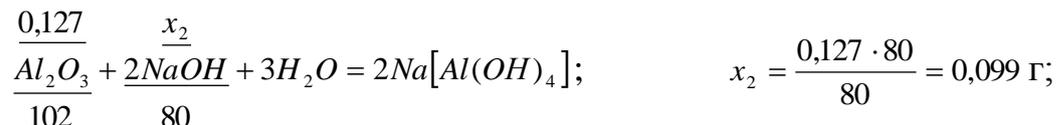
$$\text{оксид кремния} - m(SiO_2) = \frac{10 \cdot 59,6}{100} = 5,96 \text{ г.}$$

Далее определяли количество гидроксида натрия по реакциям взаимодействия каждого оксида с гидроксидом натрия:

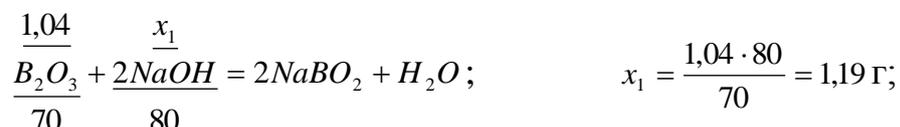
для оксида железа (III):



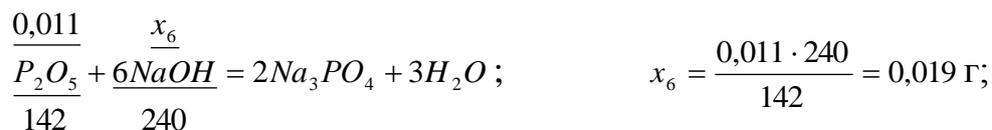
для оксида алюминия:



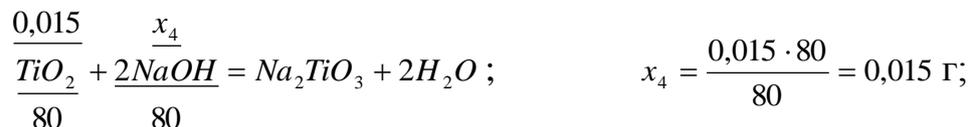
для оксида бора:



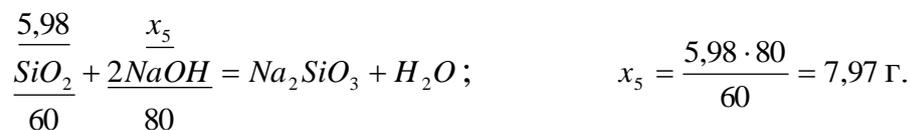
для оксида фосфора:



для оксида титана (IV):



для оксида кремния:



Чтобы получить общую массу, которая будет израсходована для разложения 10 г борсодержащей руды, далее просуммируем рассчитанные расходуемые количества гидроксида натрия для каждой реакции:

$$m(NaOH) = 1,19 + 0,099 + 0,11 + 0,015 + 7,97 + 0,019 = 9,41 \text{ г}.$$

Для исследования зависимости разложения исходной борсодержащей руды выгодным является интервал концентраций 5-40%.

Затем для исследования зависимости разложения борсодержащей руды от концентрации, находим количество расходуемого гидроксида натрия при каждой концентрации по отдельности.

<i>5% NaOH</i>		
100 г – 5г x – 9,41г	$x = \frac{100 \cdot 9,41}{5} = 188,03г$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{188,03}{1,05} = 178,мл$
<i>10% NaOH</i>		
100 г – 10 г x – 9,41 г	$x = \frac{100 \cdot 9,41}{10} = 94,1г$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{94,1}{1,10} = 85,5мл$
<i>15% NaOH</i>		
100 г – 15 г x – 9,41г	$x = \frac{100 \cdot 9,41}{15} = 62,73г$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{62,73}{1,165} = 53,84мл$
<i>20% NaOH</i>		
100 г – 20 г x – 9,41 г	$x = \frac{100 \cdot 9,41}{20} = 47,05г$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{47,05}{1,220} = 38,56мл$
<i>25% NaOH</i>		
100 г – 25 г x – 9,41г	$x = \frac{100 \cdot 9,41}{25} = 37,64г$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{37,64}{1,275} = 29,52мл$
<i>30% NaOH</i>		
100 г – 30 г x – 9,41 г	$x = \frac{100 \cdot 9,41}{30} = 31,37г$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{31,37}{1,330} = 23,58мл$
<i>35% NaOH</i>		
100 г – 35 г x – 9,41г	$x = \frac{100 \cdot 9,41}{35} = 26,88г$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{26,88}{1,380} = 19,48мл$
<i>40 % NaOH</i>		
100 г – 40 г x – 9,41 г	$x = \frac{100 \cdot 9,41}{40} = 23,52г$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{23,52}{1,430} = 16,45мл$

2.5. Стехиометрический расчет гидроксида натрия при разложении концентрата борсодержащей руды

Химический состав концентрата борсодержащей руды приведен в таблице 1.2.

Расчет проводили на 10 г концентрата борсодержащей руды. Сначала определяли концентрацию каждого оксида на 10 г концентрата руды:

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

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

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

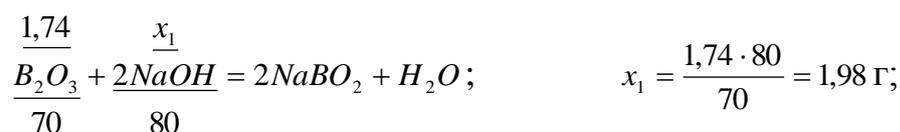
$$\text{оксид титана (IV)} - m(TiO_2) = \frac{10 \cdot 0,15}{100} = 0,015 \text{ г.}$$

$$\text{оксид железа (III)} - m(Fe_2O_3) = \frac{10 \cdot 2,27}{100} = 0,227 \text{ г.}$$

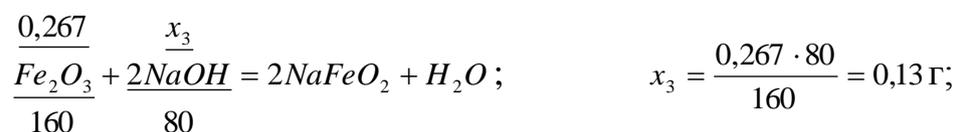
$$\text{оксид кремния} - m(SiO_2) = \frac{10 \cdot 46,8}{100} = 4,68 \text{ г.}$$

Затем определили расход гидроксида натрия по реакциям взаимодействия каждого оксида с гидроксидом натрия:

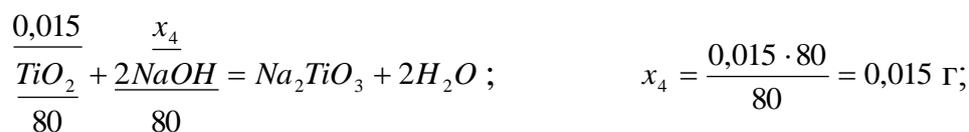
для оксида бора:



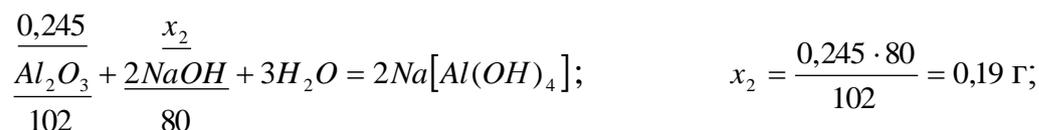
для оксида железа (III):



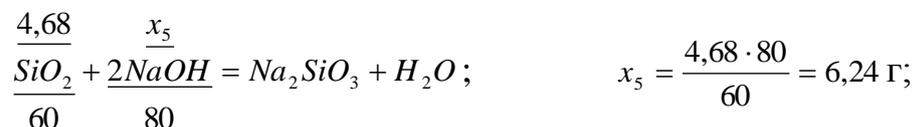
для оксида титана (IV):



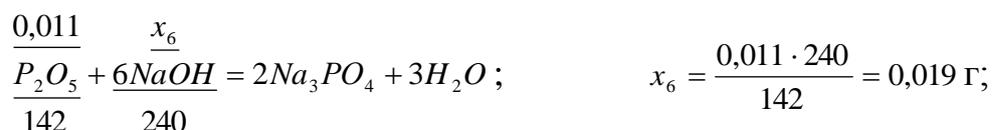
для оксида алюминия:



для оксида кремния:



для оксида фосфора:



Для расчета общей массы, расходуемой для разложения концентрата борсодержащей руды, суммируем полученные расходуемые количества гидроксида натрия для каждой реакции:

$$m_{(\text{NaOH})} = x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 = 1,92 + 0,19 + 0,13 + 0,015 + 6,24 + 0,019 = 8,51 \text{ г}.$$

Далее с целью изучения разложения концентрата борсодержащей руды в зависимости от концентрации, определим количество расходуемого гидроксида натрия при каждой концентрации. Для изучения зависимости разложения концентрата борсодержащей руды оптимальным является интервал концентраций 5-40%.

5% NaOH		
100 г – 5г x – 8,51г	$x = \frac{100 \cdot 8,51}{5} = 170,28 \text{ г}$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{170,28}{1,05} = 162,17 \text{ мл}$
10% NaOH		
100 г – 10 г x – 8,51 г	$x = \frac{100 \cdot 8,51}{10} = 85,1 \text{ г}$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{85,1}{1,10} = 77,36 \text{ мл}$
15% NaOH		
100 г – 15 г x – 8,51г	$x = \frac{100 \cdot 8,51}{15} = 56,73 \text{ г}$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{56,73}{1,165} = 48,70 \text{ мл}$

20% NaOH		
100 г – 20 г x – 8,51 г	$x = \frac{100 \cdot 8,51}{20} = 42,55 \text{ г}$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{42,55}{1,220} = 34,87 \text{ мл}$
25% NaOH		
100 г – 25 г x – 8,51 г	$x = \frac{100 \cdot 8,51}{25} = 34,04 \text{ г}$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{34,04}{1,275} = 26,70 \text{ мл}$
30% NaOH		
100 г – 30 г x – 8,51 г	$x = \frac{100 \cdot 8,51}{30} = 28,36 \text{ г}$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{28,36}{1,330} = 21,32 \text{ мл}$
35% NaOH		
100 г – 35 г x – 8,51 г	$x = \frac{100 \cdot 8,51}{35} = 24,31 \text{ г}$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{24,31}{1,380} = 17,61 \text{ мл}$
40 % NaOH		
100 г – 40 г x – 8,51 г	$x = \frac{100 \cdot 8,51}{40} = 21,27 \text{ г}$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{21,27}{1,430} = 14,87 \text{ мл}$

Вычисленные количественные данные стехиометрического расчета в дальнейшем можно использовать для проведения исследований щелочного (NaOH) разложения исходной борсодержащей руды и её концентрата.

2.6. Расчет термодинамических величин ΔH , ΔS и ΔG реакций щелочного разложения борсодержащей руды и её концентрата

Изучая природу химических превращений, можно сделать вывод, что образование новых веществ сопровождается перестройкой электронных структур молекул, ионов и атомов, и происходит с поглощением или выделением теплоты и переходом энергии химических связей в другой вид энергии. Имеющиеся данные об энергетических эффектах реакций можно применять для расчета энергий межмолекулярных связей, для изучения способности веществ к протеканию реакций и для установления

химизма различных процессов. Для изучения характеристик состояния химических систем и протекающих в них изменений необходимо знать также изменение таких свойств системы, как энергии Гиббса (G), энтропия (S) и энтальпия (H).

По характеру изменения энергии Гиббса можно сделать выводы о принципиальной возможности протекания процесса или его невозможности. Протекание процесса возможно принципиально, если сохраняется неравенство $\Delta G < 0$. Влияние температуры на ΔG , согласно уравнения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, определяется знаком и величиной ΔS . Если $\Delta G = 0$, система находится в равновесии, а увеличение $\Delta G > 0$ показывает на невозможность проведения процесса. В таблице 2.1 приводятся рассчитанные стандартные термодинамические величины для установления возможности протекания реакций оксидов, находящихся в составе борсодержащих руд и их концентрата.

Таблица 2.1

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	ккал/моль·К	Дж/моль·К	ккал/моль·К	Дж/моль·К
$Fe_2O_3 + 2NaOH = 2NaFeO_2 + H_2O$	-7,1	-29,7	7,2	29,9	-2129,6	-8892,5
$Al_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O = 2Na[Al(OH)_4]$	-3,1	-13,1	5,3	22,0	-929,6	-6542,9
$B_2O_3 + 2NaOH = 2NaBO_2 + H_2O$	-291,1	-1216,9	16,6	69,3	-5229,0	-21874,3
$P_2O_5 + 6NaOH = 2Na_3PO_4 + 3H_2O$	-224,5	-938,5	17,6	73,5	-5469,3	-22835,5
$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$	0,3	-11,0	2,5	10,3	-738,7	-3080,4

ГЛАВА 3.
ЩЕЛОЧНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД
ТАДЖИКИСТАНА

3.1. Разложение исходного борсодержащего сырья
едким натрием

В настоящем разделе нами изучен механизм взаимодействия исходных борсодержащих руд Ак-Архарского месторождения разложением едким натрием для выявления рациональных условий данного процесса разложения.

Химический состав исходных борсодержащих руд месторождения Ак-Архар Таджикистана приведён в таблице 1.1 (см. стр.10).

NaOH для щелочного разложения борсодержащих руд дозировали из расчёта образования солей алюминия, железа и бора. Пробу борсодержащих руд измельчали и выщелачивали. Разложение руды проводилось в термостатированном реакторе с мешалкой. Полученную пульпу отфильтровывали с дальнейшим промыванием водой. В полученном растворе определяли содержание алюминия, железа и бора по известной методике.

Результаты исследования разложения борсодержащих руд с едким натрием приведены на рисунке 3.1 и в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Разложение исходного борного сырья едким натрием

№ п/п	Условия щелочной обработки борсодержащих руд				Степень извлечения оксидов, мас%		
	T, °C,	τ, мин	C_{NaOH} , %	Размер частиц, мм	B_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3
1	2	3	4	5	6	7	8
1	30	120	25	0,1	8,5	12,75	5,45
2	40	120	25	0,1	10,5	14,25	6,35
3	50	120	25	0,1	12,25	16,20	8,15
4	60	120	25	0,1	14,25	18,40	10,00

1	2	3	4	5	6	7	8
5	70	120	25	0,1	16,25	20,75	11,15
6	80	120	25	0,1	17,00	25,15	12,75
7	90	120	25	0,1	18,25	27,35	14,25
8	100	120	25	0,1	17,00	25,15	11,15
9	90	15	25	0,1	7,00	10,15	4,25
10	90	30	25	0,1	9,75	11,85	6,00
11	90	45	25	0,1	11,15	13,25	8,15
12	90	60	25	0,1	14,00	16,00	9,25
13	90	75	25	0,1	15,75	18,75	11,75
14	90	90	25	0,1	17,85	21,15	12,85
15	90	105	25	0,1	18,25	24,15	14,00
16	90	120	25	0,1	19,00	28,75	16,75
17	90	120	20	0,1	19,15	28,75	16,75
18	90	120	5	0,1	10,5	13,15	6,00
19	90	120	10	0,1	12,75	15,75	8,15
20	90	120	15	0,1	14,25	20,25	10,75
21	90	120	20	0,1	18,75	23,15	13,15
22	90	120	25	0,1	19,75	28,15	17,75
23	90	120	30	0,1	18,75	27,75	16,00
24	90	120	35	0,1	14,25	23,85	14,15
25	90	120	40	0,1	12,15	20,15	10,00
26	90	120	40	0,1	11,15	20,15	10,00

Влияние температуры. Реакция борсодержащих руд с едким натрием является экзотермической. Исследовано влияние температуры на ход реакции в пределах 30-90°C (рисунок 3.1а). Выявлено, входящие в состав борсодержащих руд оксиды начинают вскрываться уже при температуре, равной 30-45°C, составляя (в %): B_2O_3 – 8,5; Fe_2O_3 – 12,75 и Al_2O_3 – 5,45. Затем руда обрабатывалась в течение 120 мин стехиометрическим количеством 25% едкого натрия. степень извлечения

компонентов из состава руды с ростом температуры возрастает и при 90°C равна (в %): B_2O_3 – 18,25; Fe_2O_3 – 27,35 и Al_2O_3 – 14,25.

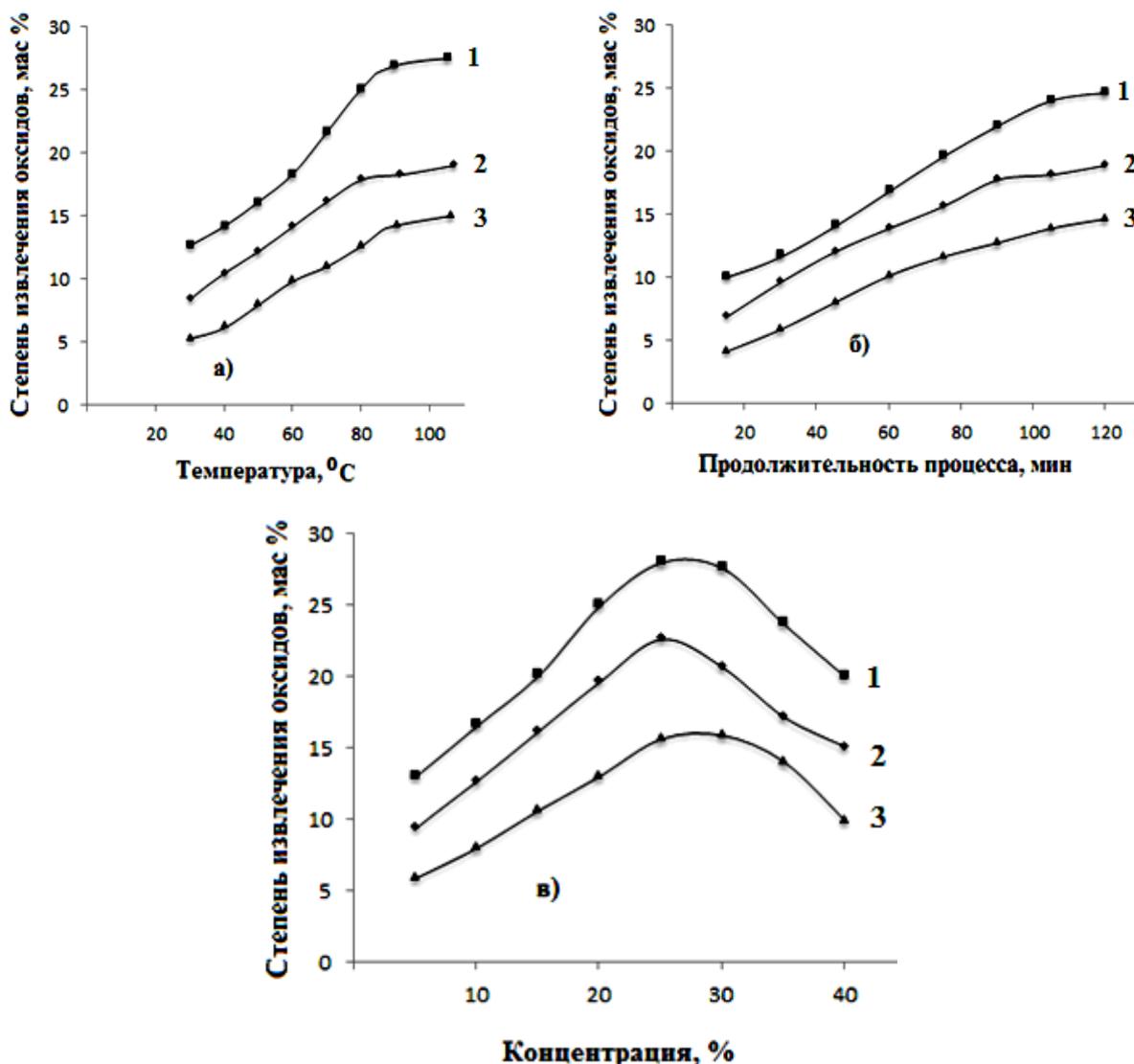


Рисунок 3.1. Зависимость степени извлечения оксидов Fe_2O_3 , Al_2O_3 и B_2O_3 из состава исходной борсодержащей руды от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации $NaOH$ (размер частиц < 0.1 мм; температура – 90°C; продолжительность процесса – 120 мин; C_{NaOH} – 25 мас%). 1 – Fe_2O_3 ; 2 – B_2O_3 ; 3 – Al_2O_3 .

Влияние длительности процесса. При вскрытии борсодержащих руд зависимость степени извлечения оксидов из исходной руды от продолжительности процесса изучали при температуре 90°C и 25% едкого натрия в интервале времени от 15 до 120 мин (рисунок 3.1б). Результаты

исследования показали, что уже в течение 15 мин с момента взаимодействия едкого натрия с борсодержащей рудой вскрываемость оксидов составляет (%): B_2O_3 – 10,2; Fe_2O_3 – 15,5 и Al_2O_3 – 8,7. Выявлено, что с увеличением продолжительности щелочной обработки борсодержащих руд от 30 до 120 мин увеличивается степень извлечения всех компонентов, достигая максимального значения (в %): B_2O_3 – 22,5; Fe_2O_3 – 28,75 и Al_2O_3 – 15,75.

При дальнейшем увеличении длительности процесса щелочного разложения степень извлечения оксидов не изменяется.

Влияние концентрации едкого натрия. В следующих опытах исследовалось влияние зависимости степени извлечения оксидов из руды от концентрации едкого натрия. Серия опытов была проведена при концентрациях едкого натрия в пределах 5-40 мас%, результаты проведенных опытов представлены на рисунке 3.1в. Из рисунка 3.1в видно, что при увеличении концентрации от 5 до 40% степень вскрытия руды существенно изменяется и составляет (в %): B_2O_3 – 10,25-23,75; Fe_2O_3 – 16,85-28,25 и Al_2O_3 – 9,35-20,6. Установлено, что оптимальной концентрацией едкого натрия, вводимого в реакционную массу, является 20-30%.

С ростом концентрации едкого натрия от 30 до 40% извлечение оксидов начинает снижаться и составляет (в %): B_2O_3 – 23,75-17,75; Fe_2O_3 – 28,25-20,15 и Al_2O_3 – 19,25-15,45. Снижение степени извлечения оксидов связано с уменьшением отношения Ж:Т и увеличением вязкости пульпы. Кроме того, использование концентрированных растворов затрудняет проведение последующего технологического процесса – фильтрование пульпы.

Показано, что в реакционной смеси при щелочном разложении размер частиц борсодержащих руд должен находиться в пределах 0.1-0.3

мм. Отмечается, что при дроблении борсодержащей руды выше 0.3 мм ее железо- и алюминийсодержащие минералы вскрываются плохо.

На основании проведенных опытов определены следующие рациональные условия процесса щелочной обработки борсодержащих руд: температура щелочного разложения – 90°C; длительность процесса – 120 мин; концентрации едкого натрия – 25%; размер частиц исходной руды – 0.1-0.3 мм.

3.2. Щелочное разложение обожжённых борсодержащих руд

Методика разложения обожжённой боросиликатной руды едким натрием аналогична, как в разделе 3.1.

Эксперименты проводили с предварительно обожжёнными образцами боросиликатной руды при температуре 950-980 °С.

Результаты разложения обожжённой борсодержащей руды с едким натрием приведены на рисунке 3.2 и в таблице 3.2.

Таблица 3.2

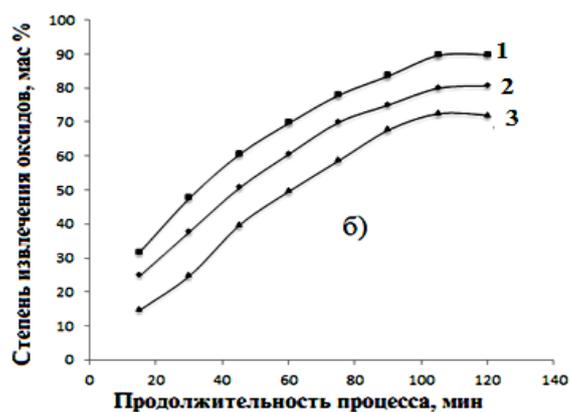
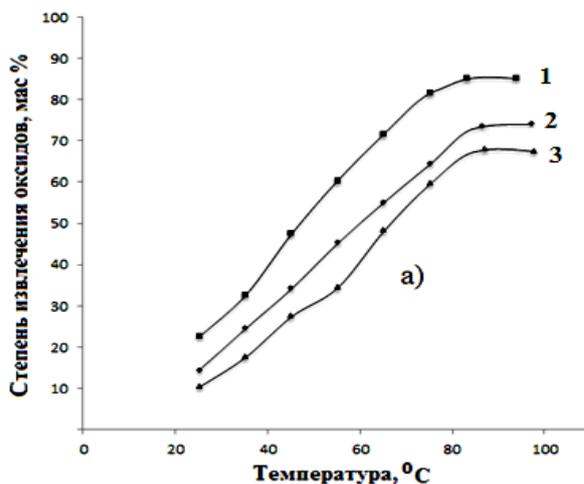
Разложение обожжённой боросиликатной руды едким натрием

№ п/п	Условия щелочной обработки обожжённой борсодержащей руды				Степень извлечения оксидов, мас%		
	T, °C,	τ, мин	C _{NaOH} , %	Размер частиц, мм	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
1	2	3	4	5	6	7	8
1	30	120	25	0,1	25,25	30,15	19,00
2	40	120	25	0,1	38,15	41,25	25,25
3	50	120	25	0,1	46,75	52,05	35,15
4	60	120	25	0,1	54,85	63,00	42,15
5	70	120	25	0,1	62,75	79,25	55,85
6	80	120	25	0,1	69,25	80,15	67,25
7	90	120	25	0,1	80,85	90,55	75,15
8	100	120	25	0,1	75,25	83,15	70,15
9	90	15	25	0,1	30,45	40,15	17,85
10	90	30	25	0,1	42,15	48,15	20,15

1	2	3	4	5	6	7	8
11	90	45	25	0,1	50,85	60,75	27,85
12	90	60	25	0,1	60,85	71,15	34,15
13	90	75	25	0,1	70,15	78,17	43,85
14	90	90	25	0,1	75,25	83,85	51,15
15	90	105	25	0,1	80,15	89,85	60,75
16	90	120	25	0,1	81,15	90,85	76,25
17	90	120	5	0,1	28,15	35,75	25,15
18	90	120	10	0,1	40,75	50,15	38,85
19	90	120	15	0,1	53,75	68,75	45,15
20	90	120	20	0,1	68,95	80,15	58,85
21	90	120	25	0,1	81,15	82,15	75,85
22	90	120	30	0,1	75,25	79,75	70,85
23	90	120	35	0,1	73,15	75,85	68,25
24	90	120	40	0,1	60,15	65,15	55,15

Влияние температуры. Исследовано влияние температуры на ход реакции разложения в пределах температуры 30-90°С. Выявлено, что борсодержащая руда начинает вскрываться уже при температуре 40°С. Руду обрабатывали в течение 120 мин 25% едким натрием. Степень извлечения компонентов с ростом температуры постепенно увеличивается и в интервале 30-90°С составляет (в мас%): B_2O_3 – 25,75-80,85, Fe_2O_3 – 30,45-90,55 и Al_2O_3 – 20,5-75,5.

Как видно из рисунка 3.2а, с увеличением температуры до 90°С степень извлечения оксидов B_2O_3 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 достигает максимальных значений и составляет (в мас%): B_2O_3 – 80,25, Fe_2O_3 – 90,5 и Al_2O_3 – 75,25.



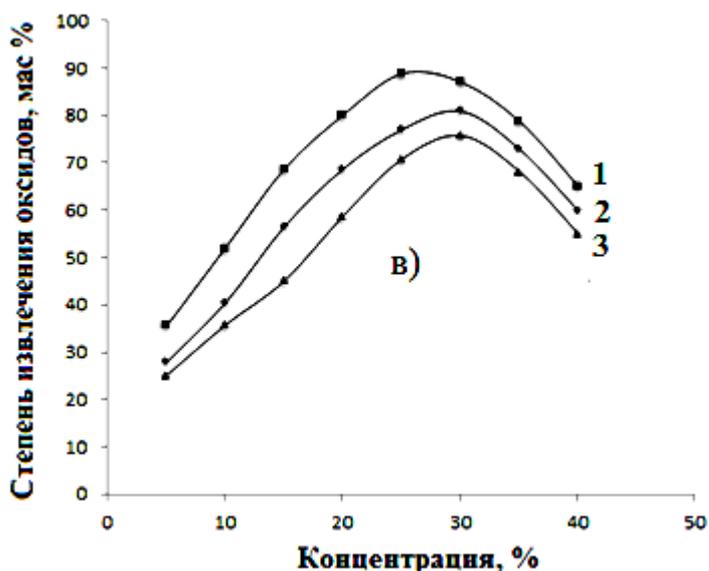


Рисунок 3.2. Зависимость степени извлечения оксидов Fe_2O_3 , Al_2O_3 и B_2O_3 из состава исходной обожжённой борсодержащей руды от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации $NaOH$ (размер частиц < 0.1 мм; температура – $90^\circ C$; продолжительность процесса – 120 мин; C_{NaOH} – 25 мас%). 1 – Fe_2O_3 ; 2 – B_2O_3 ; 3 – Al_2O_3 .

Влияние длительности процесса. В данной серии опытов неизменными факторами оставались продолжительность температура протекания процесса $90^\circ C$ и концентрация щелочи 25%. Влияние на ход реакции разложения продолжительности процесса изучалось в пределах времени от 15 до 120 мин. Как показывают результаты опытов, уже после 15 мин с момента взаимодействия с $NaOH$ извлечение оксидов из обожжённой борсодержащей руды возрастает и составляет (в %): B_2O_3 – 30,45; Fe_2O_3 – 40,25 и Al_2O_3 – 17,85 (рисунок 3.2б). При увеличении временного интервала щелочной обработки борсодержащего сырья от 30 до 120 мин степень извлечения всех компонентов повышается, достигая максимального значения (в мас%): B_2O_3 – 81,75, Fe_2O_3 – 91,85 и Al_2O_3 – 75,25.

При дальнейшем повышении длительности процесса до 140 мин степень разложения оксидов остается неизменной.

Влияние концентрации едкого натрия. Результаты исследования показали, что концентрация едкого натрия оказывает большое влияние на разложение борсодержащих руд (рисунок 3.2в). Исследования проводили при увеличении концентрации едкого натрия от 5 до 40 мас%. Сначала был проведён стехиометрический расчет образования из оксидов солей по реакциям их образования. Отмечено, что при увеличении концентрации едкого натрия от 5 до 25% степень извлечения оксидов повышается, а при повышении концентрации едкого натрия до 30-40% - снижается (рисунок 3.2в).

Таким образом, оптимальными условиями извлечения оксидов из обожжённого борного сырья при разложении едким натрием являются: температура процесса - 90°С, концентрация $NaOH$ - 25% при продолжительности процесса – 120 мин.

3.3. Кинетика разложения обожжённой исходной борсодержащей руды с гидроксидом натрия

Рассчитанные экспериментальные данные кинетики извлечения оксида бора из обожжённой исходной борсодержащей руды при разложении едким натрием были получены в интервале температур от 30 до 90°С и продолжительности процесса от 15 до 120 минут. Результаты исследования представлены на рисунке 3.3 и приведены в таблице 3.3. Характер кинетических кривых (рисунок 3.3) разложения обожжённой исходной борсодержащей руды Ак-Архарского месторождения едким натрием при извлечении в раствор оксида бора показывает, что разложение руды происходит довольно быстро, и при температуре 90°С в течение 120 мин извлечение составляет 80,5%. При температуре 80°С за этот же период времени достигается извлечение 70.85%.

Для выявления механизма химических реакций щелочного разложения обожжённой исходной борсодержащей руды изучена кинетика процесса при продолжительности процесса 15-120 минут в интервале

температур от 30 до 90°C. Для выщелачивания использовали 20-30% раствор едкого натрия, дозировка которого бралась из стехиометрического расчёта образования Na_2BO_2 , $NaAlO_2$ и др.

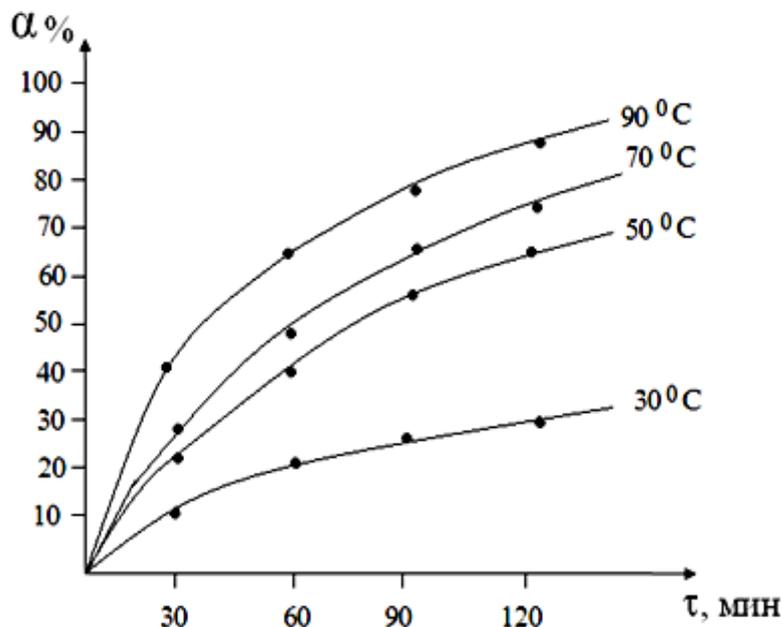


Рисунок 3.3. Зависимость степени извлечения оксида бора от продолжительности обработки обожжённой исходной борсодержащей руды с раствором NaOH.

Таблица 3.3

Кинетика щелочного разложения исходной обожжённой борсодержащей руды

п/п	Δm	τ , мин	$1-\alpha$	$1/(1-\alpha)$	$\lg 1/(1-\alpha)$	$0,43 \cdot \tau$, мин	$K = \lg 1/(1-\alpha) / 0,43 \cdot \tau$, мин	$K_{ср}$	$t^{\circ}C + T^{\circ}K = T$	$1/(t^{\circ}C + T^{\circ}K)$	$K_{ср} \lg$	$1/T \cdot 10^3$	$\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$	T , °C разложения
1	0,0752	30	0,9249	1,0813	0,0339	12,9	0,0026	0,0023	303	0,00330	-2,6383	3,3003	0,3393	30
2	0,108	60	0,8925	1,1204	0,0494	25,8	0,0019						0,4939	
3	0,183	90	0,8175	1,2232	0,0875	38,7	0,0023						0,8751	
4	0,248	120	0,7525	1,3289	0,1235	51,6	0,0024						1,2349	

5	0,168	30	0,8325	1,2012	0,0796	12,9	0,0062	0,0060	323	0,00310	-2,2247	3,0960	0,7962	50
6	0,309	60	0,6915	1,4461	0,1602	25,8	0,0062						1,6021	
7	0,405	90	0,5955	1,6793	0,2251	38,7	0,0058						2,2512	
8	0,489	120	0,5115	1,9550	0,2912	51,6	0,0056						2,9115	
9	0,272	30	0,7285	1,3727	0,1376	12,9	0,0107	0,0100	343	0,00292	-2,0017	2,9155	1,3757	70
10	0,409	60	0,5915	1,6906	0,2280	25,8	0,0088						2,2805	
11	0,609	90	0,3915	2,5543	0,4073	38,7	0,0105						4,0727	
12	0,689	120	0,3115	3,2103	0,5065	51,6	0,0098						5,0654	
13	0,402	30	0,5985	1,6708	0,2229	12,9	0,0173	0,0147	363	0,00275	-1,8337	2,7548	2,2294	90
14	0,558	60	0,4425	2,2599	0,3541	25,8	0,0137						3,5409	
15	0,702	90	0,2985	3,3501	0,5251	38,7	0,0136						5,2506	
16	0,813	120	0,1875	5,3333	0,7270	51,6	0,0141						7,2700	

Экспериментальные кинетические кривые показывают, что при увеличении длительности процесса извлечение оксида бора постепенно возрастает, достигая при 120 минут максимального значения 80,4%. Кинетические кривые зависимости сначала имеют прямолинейной характер, а выше 60°C - параболический.

Следует отметить, что наиболее приемлемой для извлечения оксида бора является температура 80-90°C, при которой достигается максимальное извлечение оксида бора.

Кинетические кривые положительно описываются уравнением первого порядка:

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

где: K – константа скорости реакции разложения исходной борсодержащей руды с раствором $NaOH$;

τ – время, мин;

α – степень извлечения оксида бора.

Как видно из графика зависимости $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени (рисунок 3.4), полученные прямые линии имеют отрицательный наклон, который равен $K/2,303$. Далее предэкспоненциальный множитель K_0 и кажущуюся энергию активации (E) определили по известному уравнению Аррениуса:

$$\text{Lg}K = \text{Lg}K_0 - \frac{E}{2,303RT},$$

или

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

где: T - абсолютная температура, К;

R – универсальная газовая постоянная, кДж/моль.

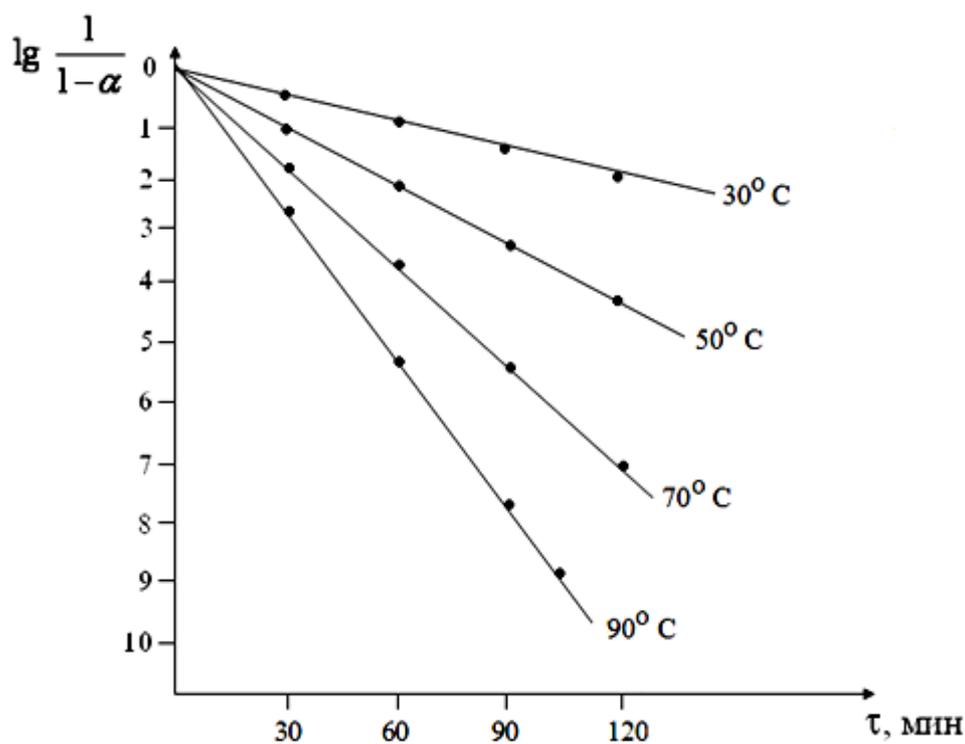


Рисунок 3.4. Зависимость $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени при щелочном разложении обожжённой исходной борсодержащей руды.

На рисунке 3.5 представлена зависимость логарифма константы скорости извлечения ($-\lg K$) от величины обратной абсолютной температуры $\frac{1}{T} \cdot 10^{-3}$.

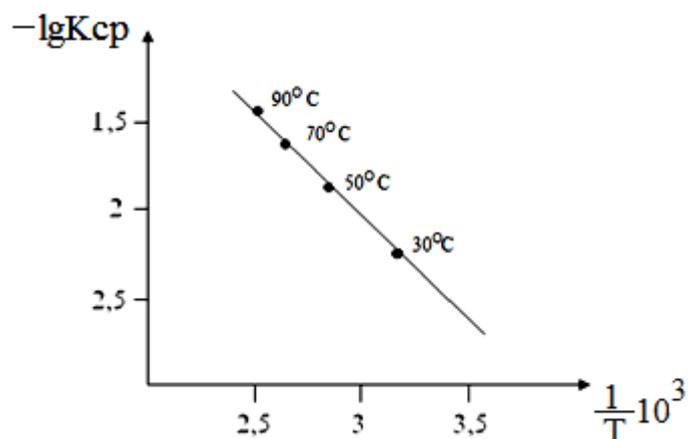


Рисунок 3.5. Зависимость $\lg K$ от обратной абсолютной температуры при щелочном разложении обожжённой исходной борсодержащей руды.

Из рисунка 3.5 видно, что точки положительно укладываются на прямую линию Аррениуса, по наклону которой рассчитана величина кажущейся энергии активации процесса, равная 29,3 кДж/моль.

Таким образом, на основе проведённых опытов исследована кинетика щелочного разложения исходной обожжённой борсодержащей руды, и рассчитана энергия активации образования бората натрия. Достоверность полученных результатов процесса выщелачивания подтверждена детальным исследованием исходной обожжённой борсодержащей руды при помощи рентгенофазового анализа и изучением кинетики разложения руды с раствором $NaOH$.

ГЛАВА 4.

РАЗЛОЖЕНИЕ КОНЦЕНТРАТА БОРСОДЕРЖАЩЕЙ РУДЫ ТАДЖИКИСТАНА В ПРИСУТСТВИИ ЕДКОГО НАТРИЯ

4.1. Разложение концентрата борного сырья едким натрием без обжига

Учитывая имеющиеся литературные данные, были исследованы возможность и особенности выщелачивания концентрата борсодержащих руд Таджикистана, представляющего собой обогащенный борсодержащий минерал, едким натрием.

На рисунке 4.1 представлена штрих-диаграмма концентрата борного сырья, которая совпадает с данными работ [10, 31, 41].

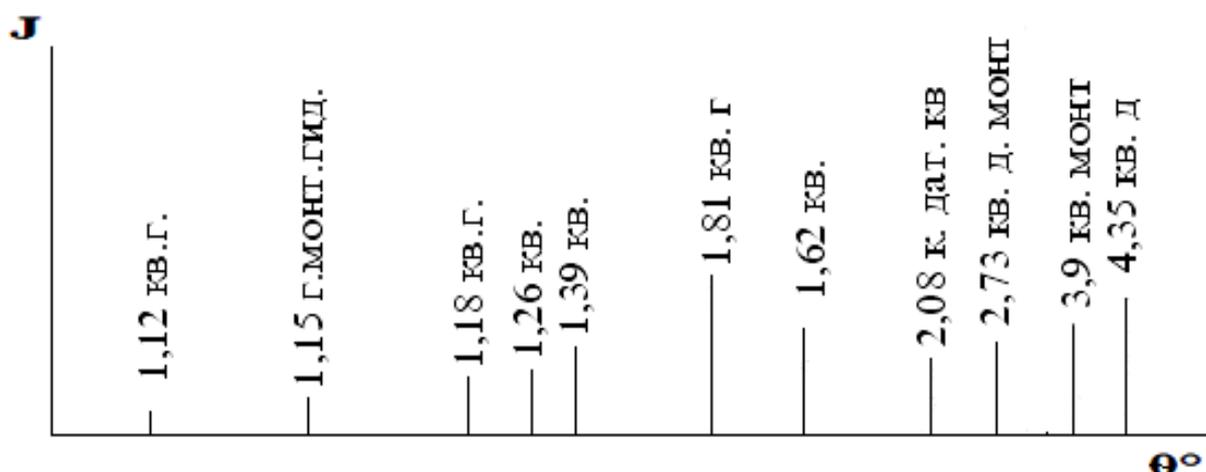


Рисунок 4.1. Штрихдиаграмма остатка концентрата борсодержащей руды после щелочной обработки.

При обработке концентрата борсодержащих руд происходит химическое обогащение руды, в результате чего балластные примеси выводятся из технологического процесса, а из полученных растворов выделяют полезные компоненты.

Была проведена серия опытов для определения зависимости степени извлечения оксидов алюминия, бора и железа из концентрата борсодержащих руд от концентрации щелочи, продолжительности

процесса и температуры. Результаты исследования щелочного разложения концентрата борсодержащих руд приведены на рисунке 4.2 и в таблице 4.1.

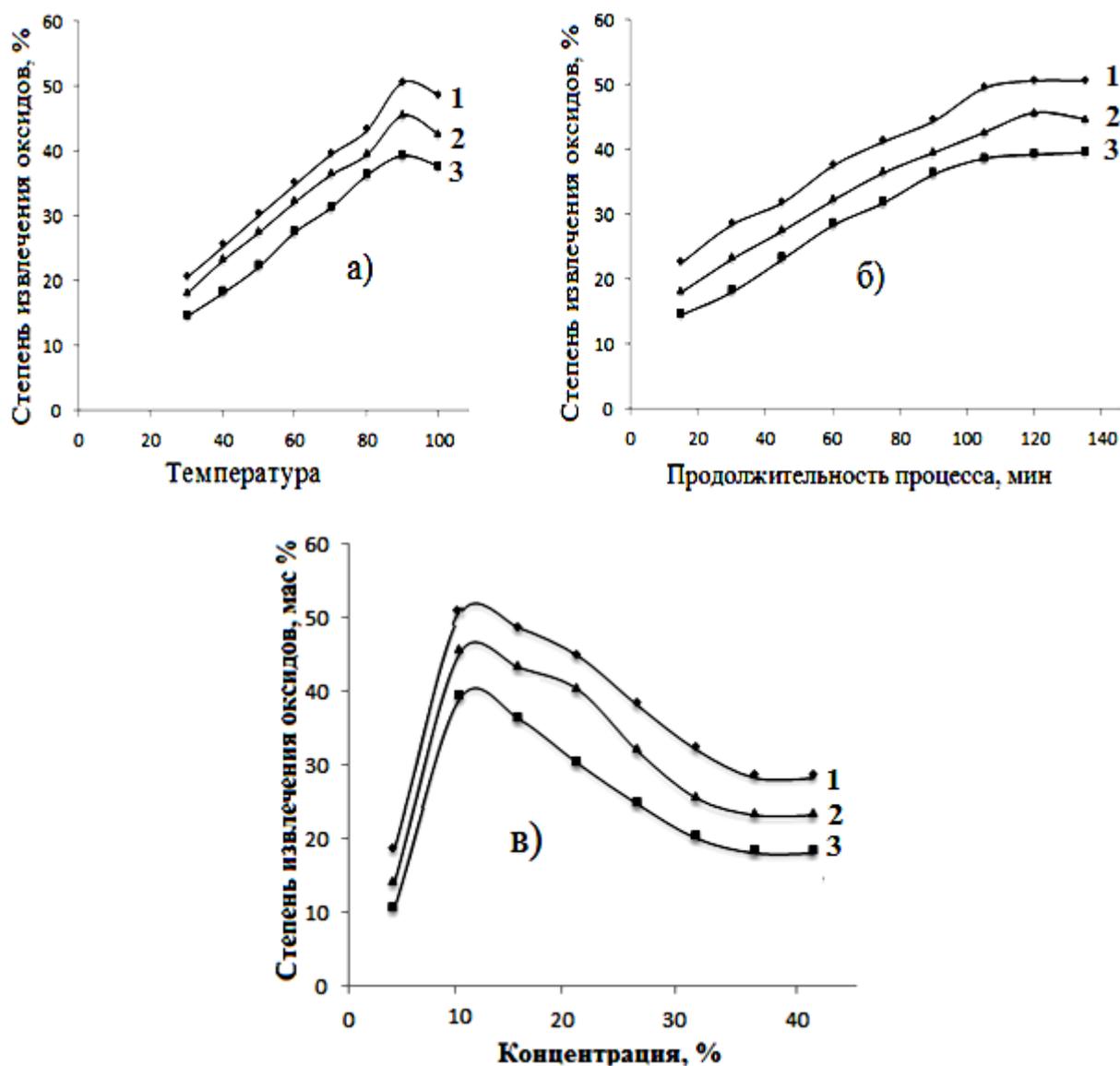


Рисунок 4.2. Зависимость степени извлечения оксидов Fe_2O_3 , B_2O_3 и Al_2O_3 из состава концентрата данбурита от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации $NaOH$ (размер частиц < 0.1 мм; температура – $90^\circ C$; продолжительность процесса – 120 мин; $C_{NaOH} = 10$ мас%).

1 – Fe_2O_3 ; 2 – B_2O_3 ; 3 – Al_2O_3 .

Разложение концентрата борного сырья едким натрием

№ п/п	Условия щелочной обработки концентрата борного сырья				Степень извлечения оксидов, мас%		
	T, °C,	τ , мин	C_{NaOH} , %	Размер частиц, мм	Fe_2O_3	Al_2O_3	B_2O_3
1	30	15	5	0,1	22,9	10,5	18,4
2	30	15	5	0,1	22,9	10,5	18,4
3	30	15	5	0,1	22,9	10,5	18,4
4	40	30	10	0,1	50,9	30,2	35,5
5	40	30	10	0,1	50,9	30,2	35,5
6	40	30	10	0,1	50,9	30,2	35,5
7	50	45	15	0,1	48,9	28,5	30,2
8	50	45	15	0,1	48,9	28,5	30,25
9	50	45	15	0,1	48,9	28,5	30,25
10	60	60	20	0,1	45,1	27,8	28,5
11	60	60	20	0,1	45,1	27,8	28,5
12	60	60	20	0,1	45,1	27,8	28,5
13	70	75	25	0,1	37,7	25,1	25
14	70	75	25	0,1	36,6	24,2	25
15	70	75	25	0,1	36,1	23,5	25
16	80	90	30	0,1	30,5	20,5	22,25
17	80	90	30	0,1	30,5	20,5	22,25
18	80	90	30	0,1	30,5	20,5	22,25
19	90	105	35	0,1	28,7	18,5	20,5
20	90	105	35	0,1	28,7	18,5	20,5
21	90	105	35	0,1	28,7	18,5	20,5
22	90	120	40	0,1	27,7	10,5	15,5
23	90	120	40	0,1	27,7	10,5	15,5
24	90	120	40	0,1	27,7	10,5	15,5

Было исследовано влияние температуры на ход реакции до 90°C. Установлено, что концентрат борсодержащих руд начинает вскрываться уже при температуре 30-40°C. Руду обрабатывали 10-15% $NaOH$ в течение 1 ч. Как видно из рисунка 4.2а, в интервале температур от 30 до 90°C степень извлечения оксидов (B_2O_3 , Al_2O_3 и Fe_2O_3) едким натрием следующая: B_2O_3 - 8,5-28,7%; Al_2O_3 - 4,5-20,1% и Fe_2O_3 - 12,9-40,5% (рисунок 4.2а). При повышении температуры более 95°C степень извлечения оксидов (B_2O_3 , Al_2O_3 и Fe_2O_3) начинает понижаться. Наиболее

эффективным выявлен интервал температуры в пределах 70-90°C, при нём отмечена максимальная степень извлечения оксидов.

Зависимость степени выделения оксидов B_2O_3 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 из концентрата борсодержащих руд от длительности процесса щелочного разложения была изучена в интервале времени 15-120 минут. Из рисунка 4.2б видно, что при оптимальной температуре (90°C) с увеличением длительности процесса переработки от 15 до 120 мин степень извлечения оксидов из концентрата борсодержащих руд составляет: B_2O_3 – 13,5-35,2%; Al_2O_3 – 7,5-30,2% и Fe_2O_3 – 20,5-45,6%. Увеличение длительности процесса до 120 мин привело к повышению степени извлечения лишь для оксидов B_2O_3 (35,5%) и Al_2O_3 (30,5%), и снижению степени извлечения оксидов Fe_2O_3 (45,65%).

Следующая серия опытов показала, что наблюдается зависимость степени извлечения оксидов от концентрации $NaOH$. Концентрация $NaOH$ увеличивалась от 5 до 40 мас%, результаты опытов представлены на рисунке 4.2в. При увеличении концентрации щелочи от 10 до 15 мас% степень разложения оксидов при температуре 95°C и длительности процесса 120 мин увеличивается до максимального значения, при этом составляет (в %): B_2O_3 - 35,5 оксида алюминия Al_2O_3 -30,5 и оксида железа Fe_2O_3 - 50,6 соответственно. Дальнейшее увеличение концентрации едкого натрия не приводит к увеличению степени выделения оксидов из руды, а наоборот, степень извлечения оксидов начинает снижаться, что зависит, во-первых, от испарения едкого натрия при высокой температуре и, во-вторых, от сгущения пульпы концентрата борсодержащих руд. В данном случае следует повысить стехиометрический объем содержания щелочи в процессе щелочного разложения.

По результатам проведенных серий опытов для щелочного разложения концентрата борсодержащих руд были рекомендованы следующие рациональные условия разложения: концентрация едкого

натрия – 10-15 мас%, температура – 90°C при продолжительности процесса – 120 мин [111].

4.2. Разложение обожжённого концентрата борсодержащей руды в присутствии едкого натрия

Разложение концентрата борсодержащих руд едким натрием рассчитали, исходя из содержания в нём оксидов бора, железа и алюминия. При таком разложении, температуре не ниже 95°C и крупности частиц руды не более 0,1 мм за 105-120 мин в раствор в виде бората натрия переходит около 94% B_2O_3 . Таким образом, при разложении концентрата борсодержащих руд едким натрием наблюдается большая степень перехода в раствор оксида бора без каких-либо осложнений.

Результаты исследования щелочного разложения концентрата борсодержащих руд приведены на рисунке 4.3 и в таблице 4.2.

Влияние температуры. Влияние температуры на ход реакции изучено в пределах 30-100°C. Установлено, что уже при температуре 30-35°C концентрат борсодержащих руд начинает вскрываться. Руду обрабатывали в течение 120 мин. стехиометрическим количеством 10-15% гидроксида натрия. С повышением температуры степень извлечения оксидов в раствор увеличивается и при 90°C составляет (в %): B_2O_3 – 94,6; Fe_2O_3 – 98,6; Al_2O_3 - 83,5 (рисунок 4.3а).

С дальнейшим повышением температуры до 100°C степень извлечения Fe_2O_3 и B_2O_3 начинает уменьшаться.

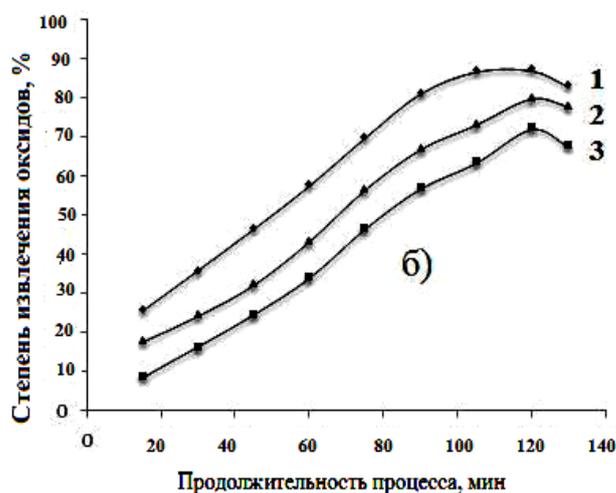
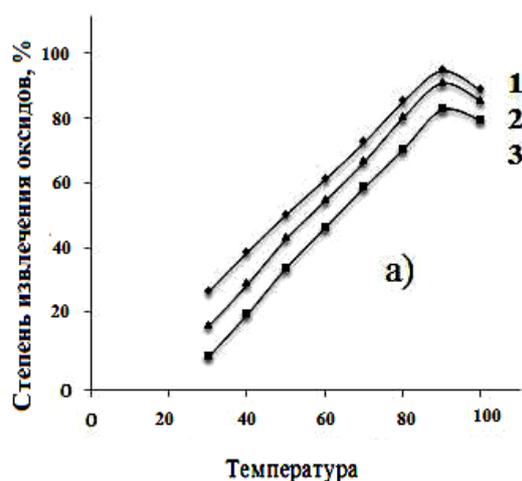
Влияние длительности процесса. Исследование зависимости степени извлечения оксидов при разложении концентрата борсодержащих руд от длительности процесса при 100% стехиометрического количества 10-15% щелочи и температуре 90°C показало, что уже при продолжительности процесса 15 мин с момента взаимодействия $NaOH$ с концентратом борсодержащих руд извлечение оксидов возрастает и достигает (в %): B_2O_3 – 35,8; Al_2O_3 - 30,5% и Fe_2O_3 – 47,9 (рисунок 4.3б).

Установлено, что при повышении времени обработки сырья щёлочью от 30 до 120 мин степень извлечения всех компонентов возрастает и достигает максимального значения (в %): B_2O_3 – 93,9; Al_2O_3 – 84,1 и Fe_2O_3 – 98,2. Дальнейшее увеличение продолжительности процесса не приводит к повышению степени разложения оксидов.

Влияние концентрации едкого натрия. Результаты изучения влияния концентрации щелочи на извлечение компонентов показывают, что повышению концентрации от 5 до 40% значительно повышает степень вскрытия руды. Отмечено, что рациональной концентрацией щелочи, которая должна вводиться в реакционную массу, является 10%, при данной концентрации степень извлечения оксидов достигает максимального значения (в %): B_2O_3 – 94,8; Al_2O_3 – 83,6 и Fe_2O_3 – 96,5 (рисунок 4.3в). Дальнейшее увеличение концентрации едкого натрия не привело к дальнейшему увеличению степени извлечения компонентов.

При изучении влияния размера частиц на степень извлечения оксидов из руды выявлено, что размер частиц в реакционной смеси не должен превышать 0.1-0.3 мм. Отмечено, что руда, измельченная более 0.3 мм, вскрывается хуже, особенно её железо- и алюминийсодержащая часть.

В результате проведённых исследований щелочного разложения концентрата борсодержащих руд были рекомендованы следующие рациональные условия: концентрация $NaOH$ – 10-12 мас%, температура разложения – 90°C при продолжительности процесса – 120 мин.



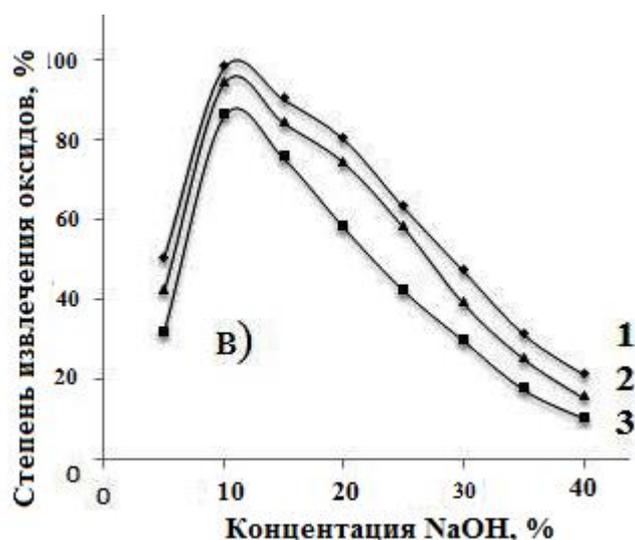


Рисунок 4.3. Зависимости степени извлечения оксидов B_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 из состава обожжённого концентрата борсодержащих руд от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации $NaOH$ (размер частиц $< 0,1$ мм; температура – $90^\circ C$; продолжительность процесса – 120 мин; C_{NaOH} – 10 мас%). 1 – Fe_2O_3 ; 2 – B_2O_3 ; 3 – Al_2O_3 .

Таблица 4.2

Разложение обожжённого концентрата борного сырья едким натрием

№ п/п	Условия щелочной обработки обожжённого концентрата борсодержащих руд				Степень извлечения оксидов, мас%		
	$T, ^\circ C$	τ , мин	C_{NaOH} , %	Размер частиц, мм	Fe_2O_3	B_2O_3	Al_2O_3
1	2	3	4	5	6	7	8
1	30	15	5	0,1	50,8	42,5	32,7
2	30	15	5	0,1	49,8	42,9	33,5
3	30	15	5	0,1	50,8	42,5	31,9
4	40	30	10	0,1	98,7	94,6	87,5
5	40	30	10	0,1	97,7	94,6	88,5
6	40	30	10	0,1	98,7	94,6	87,5
7	50	45	15	0,1	90,7	84,7	80,5
8	50	45	15	0,1	90,7	84,7	80,5
9	50	45	15	0,1	90,7	84,7	80,5
10	60	60	20	0,1	80,7	75,9	71,4

Продолжение таблицы 4.2

1	2	3	4	5	6	7	8
11	60	60	20	0,1	81,7	73,9	72,4
12	60	60	20	0,1	79,7	74,8	73,4
13	70	75	25	0,1	63,5	58,5	52,5
14	70	75	25	0,1	62,7	57,9	51,9
15	70	75	25	0,1	63,7	56,9	52,7
16	80	90	30	0,1	47,5	42,7	37,5
17	80	90	30	0,1	46,5	40,5	37,8
18	80	90	30	0,1	45,9	41,7	36,2
19	90	105	35	0,1	31,7	25,5	18,5
20	90	105	35	0,1	30,7	24,5	17,9
21	90	105	35	0,1	32,7	25,8	18,2
22	90	120	40	0,1	21,7	15,5	10,5
23	90	120	40	0,1	22,6	16,7	11,5
24	90	120	40	0,1	21,9	17,2	11,8

4.3. Кинетика разложения обожжённого концентрата борсодержащих руд с едким натрием

Результаты исследований кинетики извлечения из состава обожжённого концентрата борсодержащих руд оксида бора при разложении гидроксидом натрия были получены при продолжительности процесса от 15 до 120 минут в пределах температур от 30 до 90°С. Результаты исследования представлены на рисунке 4.4 и приведены в таблице 4.3. Характер кинетических кривых (рисунок 4.4) разложения обожжённого концентрата борсодержащих руд Ак-Архарского месторождения едким натрием при извлечении оксида бора в раствор показывает, что разложение протекает довольно быстро и при температуре 90°С в течение 120 мин извлечение достигает 94.9%. При температуре 80°С за этот же промежуток времени извлечение достигает 75.2%.

Кинетические кривые процесса разложения показывают, что с возрастанием длительности процесса постепенно возрастает извлечение оксида бора, достигая при 120 мин максимального значения 97,8%.

Кинетические кривые зависимости сначала имеют прямолинейной характер, а свыше 60 °С - параболический.

Следует отметить, что наиболее приемлемой для извлечения оксида бора является температура 80-90 °С, при которой достигается максимальное извлечение оксида бора.

Таблица 4.3

Кинетика щелочного разложения обожжённого концентрата борсодержащих руд месторождения Ак-Архар Таджикистана

п/п	Δm	τ , мин	$1-\alpha$	$1/(1-\alpha)$	$\lg 1/(1-\alpha)$	$0,43 \cdot \tau$, мин	$K = \lg 1/(1-\alpha)/0,43 \cdot \tau$, мин	$K_{ср}$	$t^{\circ}C + T^{\circ}K = T$	$1/(t^{\circ}C + T^{\circ}K)$	$K_{ср} \lg$	$1/T \cdot 10^3$	$\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$	T , °С разложения
1	0,1025	30	0,9	1,1142	0,0470	12,9	0,0036	0,0036	303	0,00330	-2,4412	3,3003	0,4697	30
2	0,1825	60	0,82	1,2232	0,0875	25,8	0,0034						0,8751	
3	0,2825	90	0,72	1,3937	0,1442	38,7	0,0037						1,4418	
4	0,3575	120	0,64	1,5564	0,1921	51,6	0,0037						1,9213	
5	0,1885	30	0,81	1,2323	0,0907	12,9	0,0070	0,0068	323	0,00310	-2,1701	3,0960	50	
6	0,2985	60	0,7	1,4255	0,1540	25,8	0,0060							0,9071
7	0,4437	90	0,56	1,7976	0,2547	38,7	0,0066							1,5397
8	0,5875	120	0,41	2,4242	0,3846	51,6	0,0075							2,5469
9	0,3275	30	0,67	1,4870	0,1723	12,9	0,0134	0,0135	343	0,00292	-1,8685	2,9155	70	
10	0,5607	60	0,44	2,2763	0,3572	25,8	0,0138							1,7231
11	0,6985	90	0,3	3,3167	0,5207	38,7	0,0135							3,5724
12	0,7985	120	0,2	4,9628	0,6957	51,6	0,0135							5,2071
13	0,4529	30	0,55	1,8278	0,2619	12,9	0,0203	0,0211	363	0,00275	-1,6748	2,7548	90	
14	0,6585	60	0,34	2,9283	0,4666	25,8	0,0181							2,6193
15	0,8225	90	0,18	5,6338	0,7508	38,7	0,0194							4,6661
16	0,9585	120	0,04	24,096	1,3820	51,6	0,0268							7,5080
													13,8195	

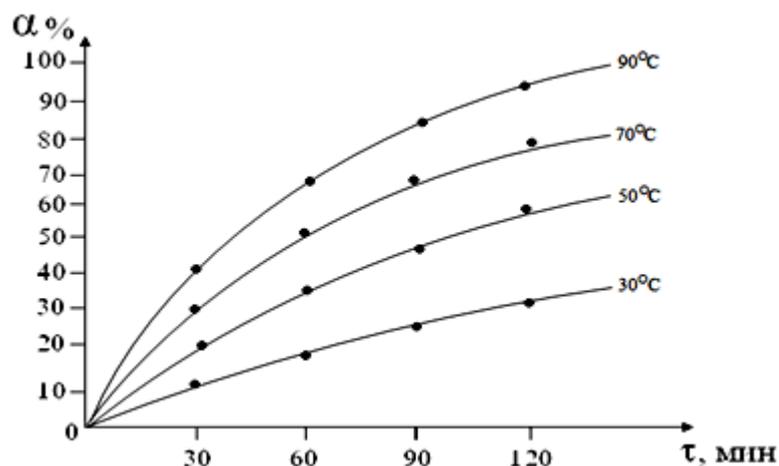


Рисунок 4.4. Зависимость степени извлечения оксида бора от продолжительности обработки обожжённого концентрата борсодержащих руд с раствором $NaOH$.

Кинетические кривые зависимости степени извлечения удовлетворительно описываются уравнением первого порядка:

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

где: K – константа скорости реакции разложения обожжённого концентрата борсодержащей руды с раствором $NaOH$;

τ – время в минутах;

α – степень извлечения оксида бора.

На графике зависимости $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени (рисунок 4.5) полученные прямые линии имеют отрицательный наклон, который равен $K/2,303$. При этом предэкспоненциальный множитель K_0 и кажущаяся энергия активации (E) были вычислены, используя уравнение Аррениуса:

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

или

$$\text{Lg}K = \text{Lg}K_0 - \frac{E}{2,303 RT},$$

где: T – абсолютная температура, К;

R – универсальная газовая постоянная, кДж/моль.

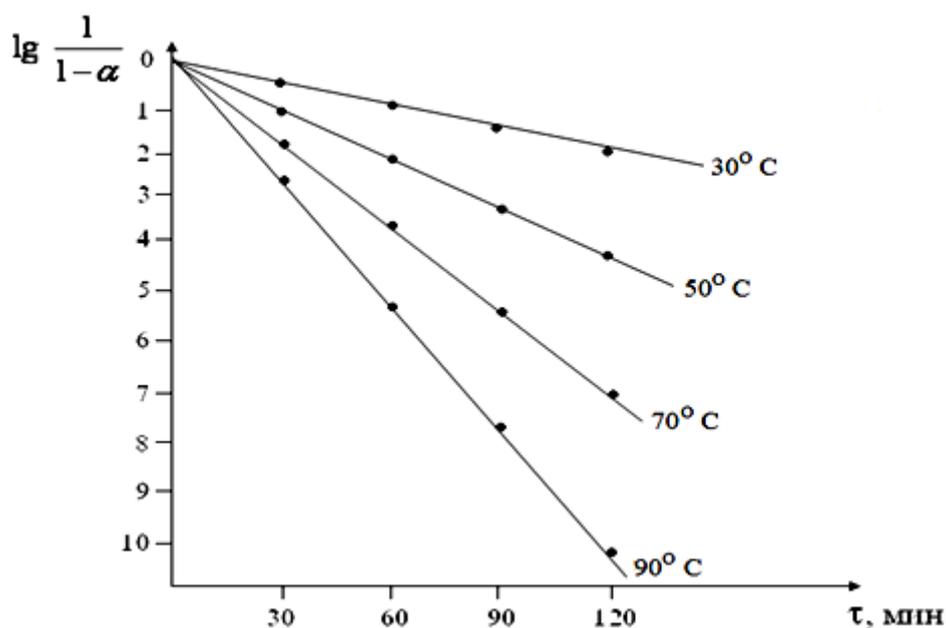


Рисунок 4.5. Зависимость $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени при щелочном разложении обожжённого концентрата борсодержащей руды.

На рисунке 4.6 представлена зависимость логарифма константы скорости извлечения ($-\lg K$) от величины обратной абсолютной температуры $\frac{1}{T} \cdot 10^{-3}$.

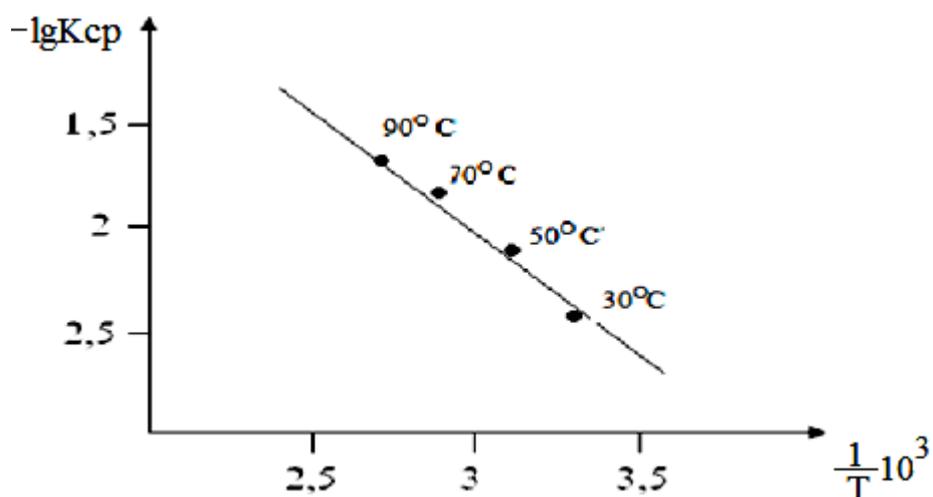


Рисунок 4.6. Зависимость LgK от обратной абсолютной температуры при щелочном разложении обожжённого концентрата борсодержащей руды.

Как видно из рисунка 4.6, точки положительно располагаются на прямой линии Аррениуса, по наклону которой рассчитана величина кажущейся энергии активации, равная 24,62 кДж/моль, численное значение данной величины свидетельствует о протекании данного процесса разложения в диффузионной области [110].

Таким образом, на основе проведенных опытов исследована кинетика щелочного разложения обожжённого концентрата борсодержащих руд и рассчитана энергии активации образования бората натрия.

ГЛАВА 5.

РАЗРАБОТКА ПРИНЦИПИАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ БОРНОГО СЫРЬЯ ЩЕЛОЧНЫМ СПОСОБОМ

Исследованиями доказано, что основные минералы бора, входящие в состав боросиликатных и боратовых руд, слабо растворяются в слабых кислотах и воде.

Однако боросиликатные и боратовые руды можно разложить щелочами либо кислотами. Исходя из этого, методы переработки данных руд можно разделить на щелочные и кислотные. Для получения из боросиликатных руд буры применяются щелочные методы. Относительно низкая стоимость щелочи её доступность, а также учитывая, что главным минералом пустой породы борной руды является SiO_2 , обуславливается промышленное применение щелочного метода для получения буры.

Перерабатываемые боратные руды имеют различный полиминеральный состав, минералы в различных рудах сильно колеблются, вследствие чего обогащение боратных руд затруднено. Главными борными минералами Ак-Архарского месторождения являются кальцит, гранат, пироксены, данбурит, и в малых количествах представлен гидроборатит. В пустой породе присутствуют кварц, глинистые минералы (гидрослюда, монтмориллонит), гипс и карбонаты кальция.

Степень разложения боратных руд, особенно их концентратов, существенно возрастает с повышением температуры. При $30^{\circ}C$ разложение руды равно 32,7%. При дальнейшем увеличении температуры до $60-65^{\circ}C$ и при постоянном перемешивании степень разложения увеличивается до 85,0%. Выявлено, что крупность частиц руды в изученных пределах (0,1-0,3 мм) не значительно влияет на степень извлечения и скорость перехода в раствор железа, алюминия и буры. По результатам исследований были рекомендованы следующие рациональные условия разложения борного

сырья: крупность частиц 0,1 мм; длительность перемешивания не менее 90 мин при температуре не ниже 80-95°C.

При выщелачивании сырья дозирование щёлочи было рассчитано, учитывая содержание с исходной руде оксидов алюминия, железа, бора и кальция, с учётом превращения их в буру, алюминат натрия и др. Так как разложение минералов пустой породы происходит не полностью, возможно дозирование щёлочи в 80-100% от стехиометрического количества. При такой дозировке, температуре не ниже 90°C, крупности частиц руды не более 0,1 мм за 60-90 мин в раствор в виде буры переходит 85,0% B_2O_3 . Таким образом исследованиями подтверждено, что на стадии разложения щёлочью борного сырья отмечается большая степень перехода в раствор борного продукта без каких-либо технологических осложнений.

На основании проведённых опытов была разработана и представлена принципиальная технологическая схема получения из боросиликатных руд Ак-Архарского месторождения борной кислоты щелочным способом. На рисунке 5.1 представлена принципиальная технологическая схема переработки борного сырья щелочным способом. Предлагается до начала щелочного разложения борную руду обжигать в течение 60 мин при температуре 900-950°C. После термической обработки руду размалывали до размера частиц 0,1-0,3 мм и проводили выщелачивание 20% $NaOH$.

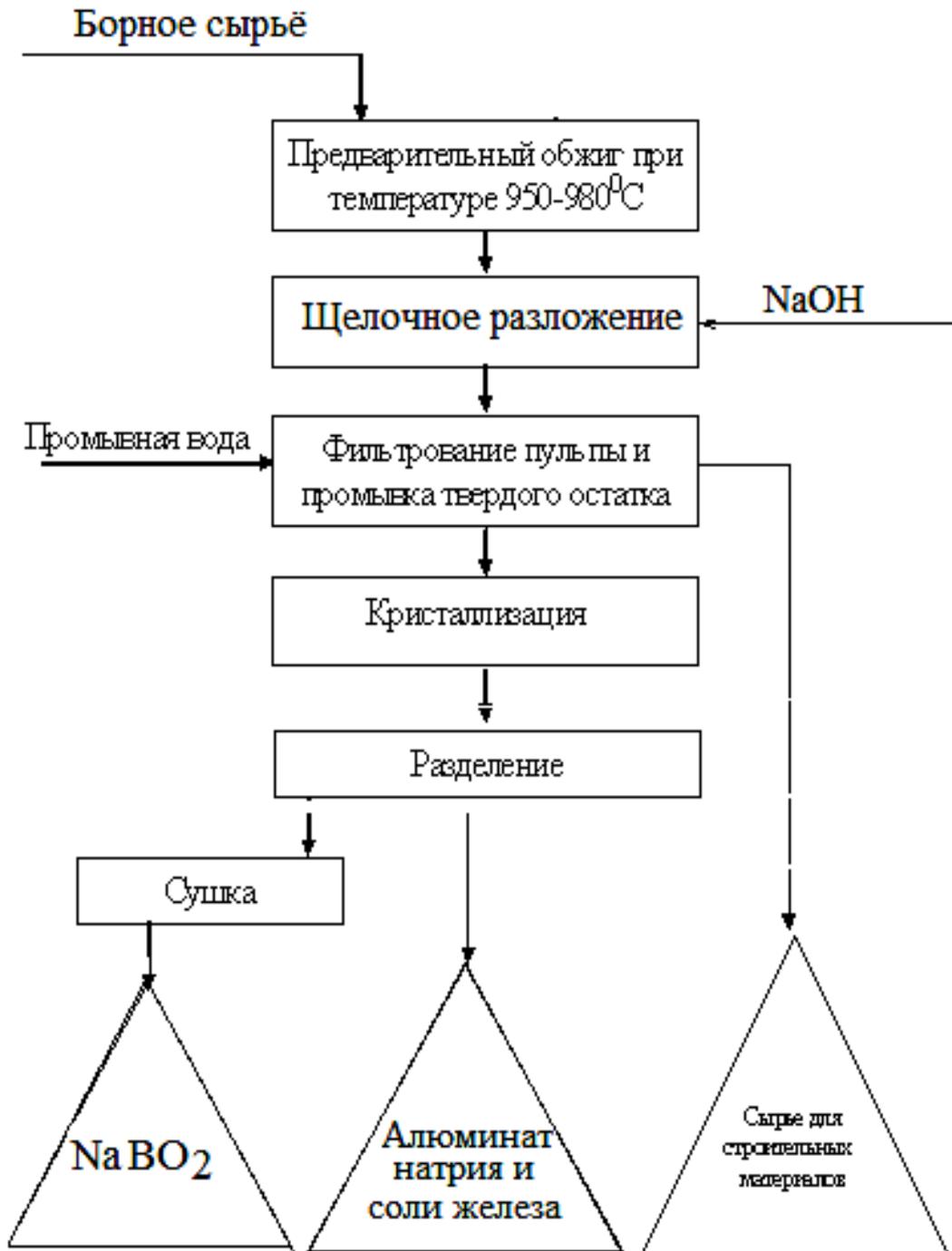


Рисунок 5.1. Принципиальная технологическая схема переработки борного сырья щелочным способом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа посвящается исследованию переработки боросиликатного руд Ак-Архарского месторождения (исходного данбурита и данбуритового концентрата) щелочным способом, что позволяет обеспечить комплексную и рациональную переработку данных руд. Исследования были проведены, исходя из того, что запасы борсодержащих руд Таджикистана, являющиеся одной из составляющих сырьевых баз производства строительных материалов и химической промышленности, заканчиваются, и в дальнейшем не смогут обеспечить в полной мере развитие данной отрасли. Поэтому в настоящее время назрела актуальная необходимость поиска эффективных способов получения полезных и ценных продуктов из низкосортных боратных руд.

В последние десятилетия бор стал считаться элементом первостепенной важности. Сам элемент и большинство его соединений широко применяются в химической промышленности, металлообработке, металлургии, ракетной и атомной технике и многих других отраслях производства.

Исследования, проведенные по щелочным способам разложения боросиликатных и боратовых руд, дают возможность найти пути преодоления многих из вышеназванных трудностей.

Нами, исходя из вышесказанного, исследованы физико-химические свойства исходных сырьевых материалов, промежуточных и конечных продуктов переработки щелочным способом борсодержащего руд и на основании различных физико-химических методов: РФА, ДТА и других методов установлены процессы вскрытия сырья с извлечением ценных компонентов из руд Таджикистана и их изменения при термообработке.

Исследованы физико-химические свойства растворов, получаемых при разложении борсодержащих руд и их концентрата. Изучена кинетика процессов разложения борсодержащего сырья. Характер кинетических кривых разложения исходной борсодержащей руды месторождения Ак-

Архар при извлечении в раствор оксида бора в виде бората натрия гидроксидом натрия показывает, что разложение борсодержащих руд происходит достаточно быстро при предварительном обжиге в течение 120 мин и при температуре 90°C достигается 80,5% извлечение. Рассчитана величина кажущейся энергии активации процесса разложения исходных борсодержащих руд гидроксидом натрия для оксида бора (B_2O_3), которая равна 29,3 кДж/моль. Вычисленное значение энергии активации процесса свидетельствует о протекании данного процесса в кинетической области.

Установлены наиболее рациональные условия разложения раствором едкого натрия исходной борсодержащей руды Ак-Архарского месторождения: продолжительность процесса – 60 мин при температуре обжига от 950 до 980°C. Оптимальные условия щелочного разложения: концентрация гидроксида натрия – 10-15%; продолжительность – 120 мин; температура – 90°C с получением бората натрия.

Изучена также кинетика разложения концентрата борсодержащей руды с едким натрием, которая указывает на то, что максимальное разложение концентрата борсодержащих руд происходит в течение 120 мин при температуре 95°C, при этих параметрах достигается 93-94% извлечение. Рассчитанная величина кажущейся энергии активации процесса щелочного разложения концентрата борсодержащей руды равна 24,62 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в диффузионной области.

На основании проведённых исследований разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки борсодержащих руд и их концентрата месторождения Ак-Архар щелочным способом.

В работах и монографиях [32-44] рассмотрено разложение боросиликатных руд минеральными кислотами и хлорным методом.

В данной работе рассмотрен вопрос переработки боросиликатных руд Таджикистана щелочным методом. Был выбран гидроксид натрия

различных концентраций и изучены процессы выщелачивания борного сырья в широком интервале параметров технологического процесса: температура, концентрация щёлочи, продолжительность процесса и размер частиц.

Проведённые исследования по разработке физико-химических основ и технологии щелочного разложения борного сырья позволили найти оптимальные условия выделения полезных компонентов и выбрать наиболее подходящие параметры для выщелачивания.

Изучено влияние концентрации $NaOH$, длительности процесса и температуры на процесс выщелачивания, что играет важную роль в нахождении оптимальных технологических параметров.

Во многих процессах разложения боросиликатных руд скорость выщелачивания описывается уравнением первого порядка. Рассчитана энергия активации с применением уравнения Аррениуса. Показано, что разложение протекает в кинетической или диффузионной областях.

В таблице 6.1 приведены результаты разложения боросиликатных руд кислотами и щёлочью при оптимальных параметрах. Как видно из таблицы 6.1, максимальное извлечение оксида бора (93,9%) наблюдается при извлечении азотной кислотой и при следующих рациональных условиях: концентрация кислоты – 15%; продолжительность процесса – 60 мин и температура процесса - 95 °С. Борная руда была предварительно термически обработана при 950 °С. При щелочной обработке максимальное извлечение борного продукта для концентрата борной руды составляет 94,8 мас%.

Таким образом, выявлены рациональные условия выщелачивания боросиликатных руд до и после предварительного обжига щёлочью. Найдены оптимальные параметры процесса: температура процесса - 95 °С, концентрация кислоты – 20%; продолжительность процесса (τ) – 120 мин. При этих оптимальных параметрах извлечение полезных компонентов из

обожжённых боросиликатных руд составило (в %): B – 94,8; Fe – 96,5 и Al – 83,6.

Кинетика щелочного разложения свидетельствует о протекании процесса в диффузионной и смешанной областях, в зависимости от качества руды.

Для концентрата боросиликатных руд с содержанием $B_2O_3=17,4\%$ при щелочном разложении найдены следующие оптимальные параметры: t – 85-90°С, τ – 120 мин, C_{NaOH} – 18-20%. Извлечение оксида бора из обожжённого концентрата составляет 94,8%.

Таблица 6.1

Разложение боросиликатных руд кислотами и NaOH при оптимальных параметрах

Кислоты	Боросиликатная руда (мас%)											
	исходная боросиликатная руда			обоженная боросиликатная руда			концентрат боросиликатного сырья			обоженный концентрат боросиликатного сырья		
	B_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	B_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	B_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	B_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3
HCl , оптимальные параметры разложения: $t = 80-90^\circ C$, $\tau = 60$ 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
H_2SO_4 , оптимальные параметры разложения: $T = 90-95^\circ C$, $\tau = 60$ мин, $C_{H_2SO_4} = 30-40\%$	6,5	23,6	17,6	34,1	56,8	41,9	35,1	73,6	-	85,2	94,6	-
HNO_3 , оптимальные параметры разложения: $t = 95^\circ C$, $\tau = 60$ мин, $C_{HNO_3} = 15\%$	17,7	49,1	20,8	75,4	86,7	68,9	28,5	59,6	34,2	93,9	98,2	84,1
NaOH, оптимальные параметры разложения: $t=95^\circ C$, $\tau=120$ мин, $C_{NaOH}=20\%$	19,7	28,7	16,0	81,1	82,2	75,9	30,2	48,9	28,5	94,8	96,5	83,6

В таблице 6.1 и на рисунках 6.1-6.3 систематизированы полученные экспериментальные данные по разложению боросиликатных руд минеральными кислотами - HCl , H_2SO_4 , HNO_3 и щёлочью $NaOH$.

Как видно из таблицы 6.1, наиболее подходящей кислотой является HNO_3 . При оптимальных параметрах разложения: температуре $95^\circ C$, продолжительности процесса 60 мин извлечение B_2O_3 в случае обожжённого концентрата боросиликатной руды составляет более 90% [57].

Обобщая данные по разложению боросиликатных руд, необходимо отметить, что для переработки наиболее подходящим сырьём является обожжённый концентрат боросиликатной руды.

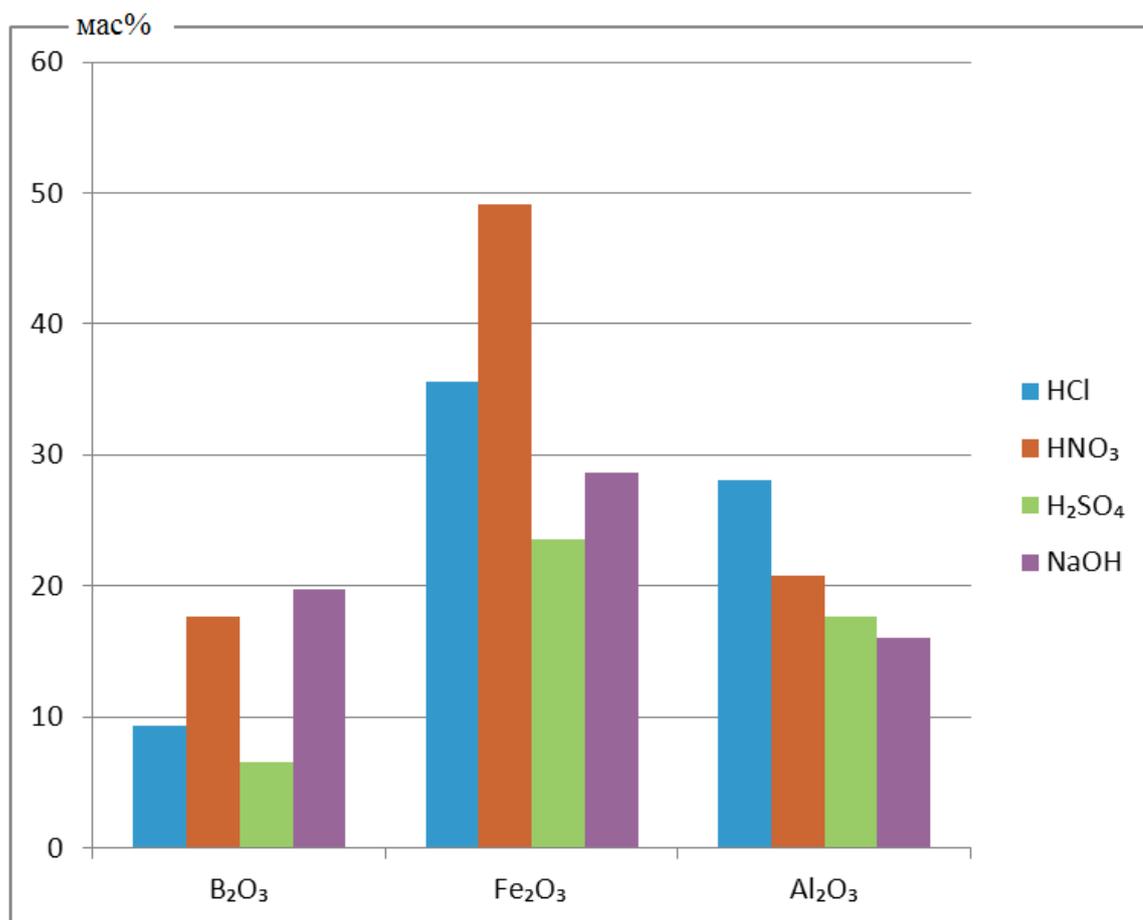


Рисунок 6.1. Извлечение полезных компонентов из исходной боросиликатной руды.

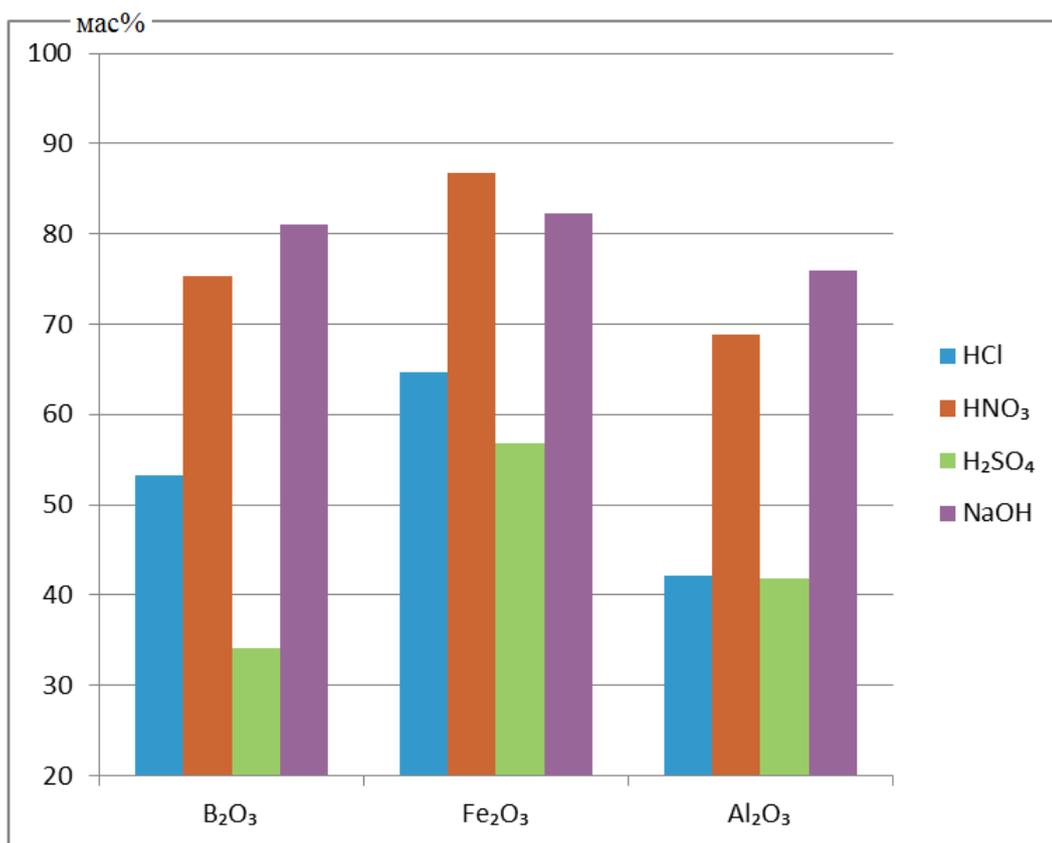
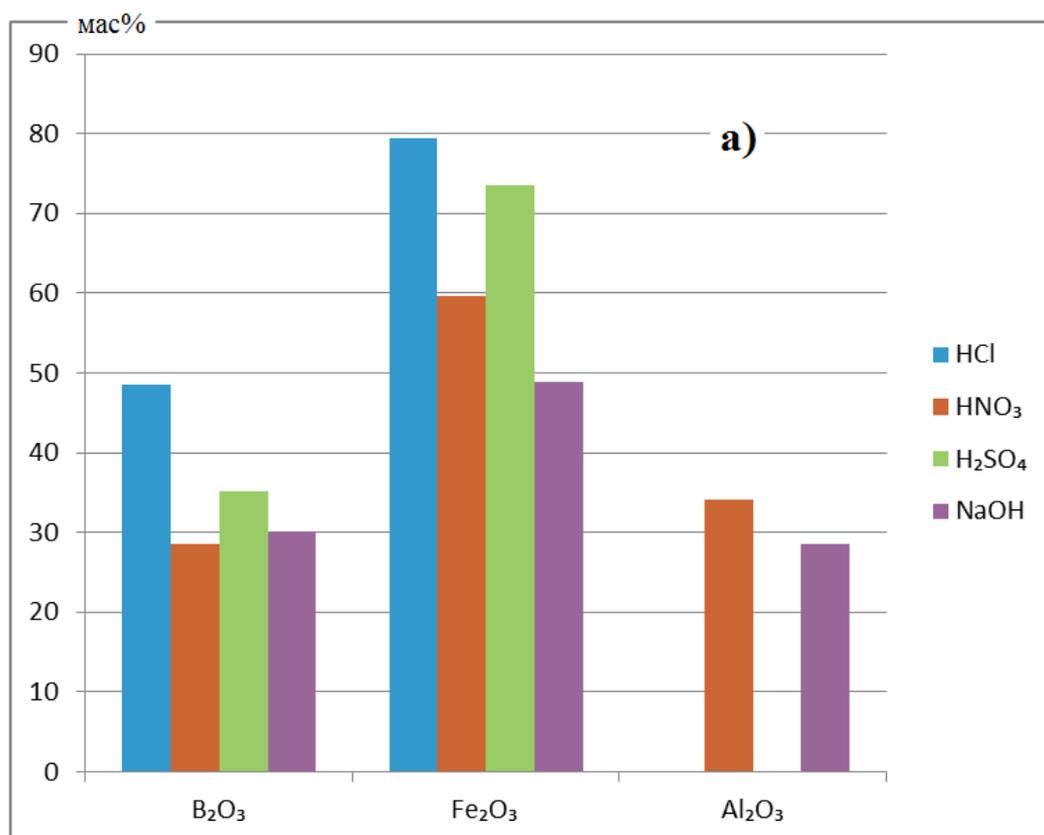


Рисунок 6.2. Извлечение полезных компонентов из обожжённой боросиликатной руды.



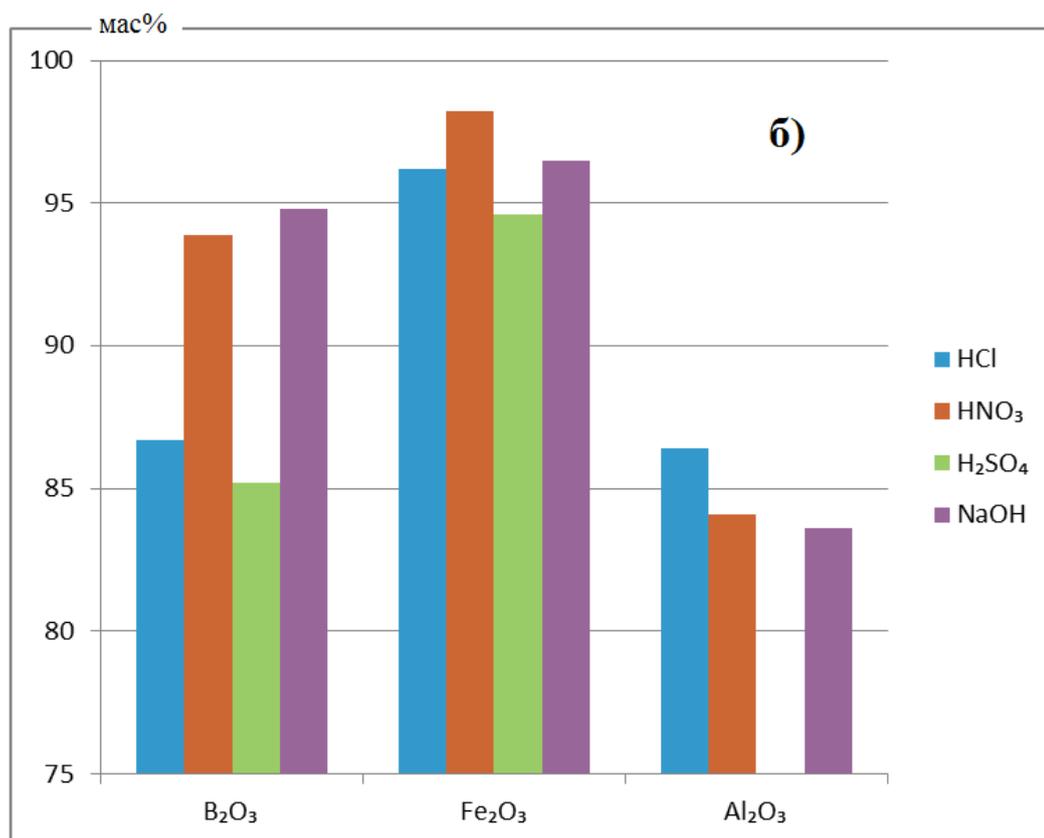


Рисунок 6.3. Извлечение полезных компонентов из концентрата боросиликатной руды: а) исходный концентрат; б) обожжённый концентрат.

Как видно из рисунков 6.1-6.3, при непосредственном использовании боросиликатного сырья без обжига степень извлечения борного продукта в зависимости от температуры, составляет всего 29,45 мас%.

Наиболее лучшие результаты получены при использовании обожжённого концентрата боросиликатного сырья (рисунок 6.4-6.6).

Как видно из рисунков 6.4-6.6, при рассмотрении степени извлечения борного продукта чётко видно, что наиболее подходящей рудой для извлечения является обожжённый концентрат боросиликатных руд при температуре 90-100°С.

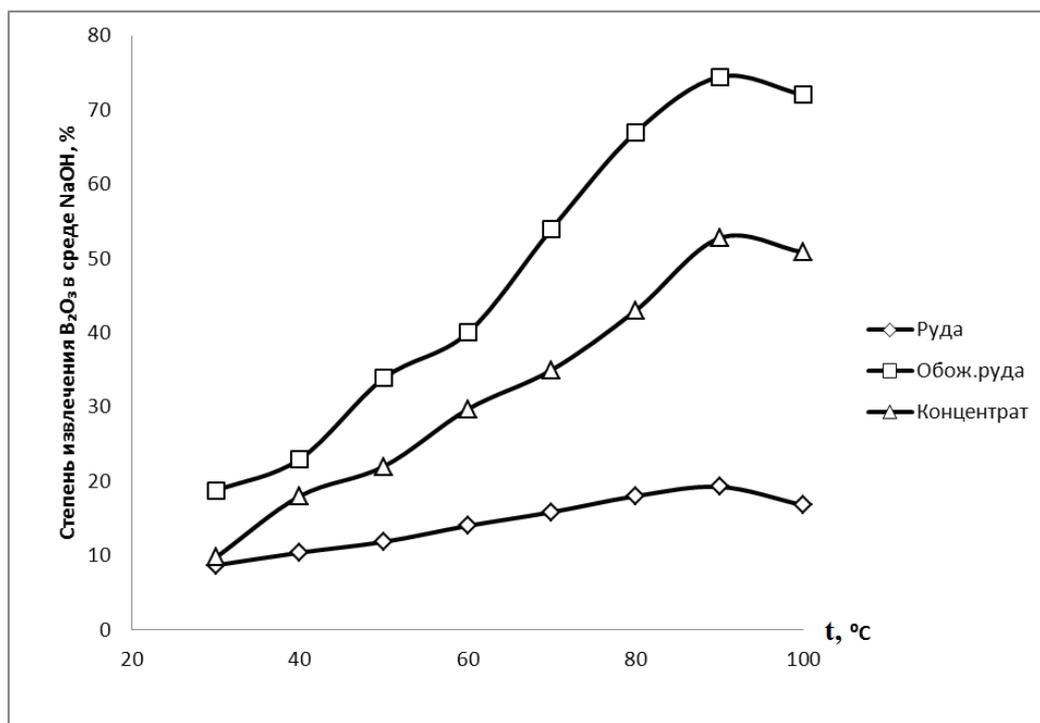


Рисунок 6.4. Извлечение борного продукта при щелочном выщелачивании в зависимости от температуры.

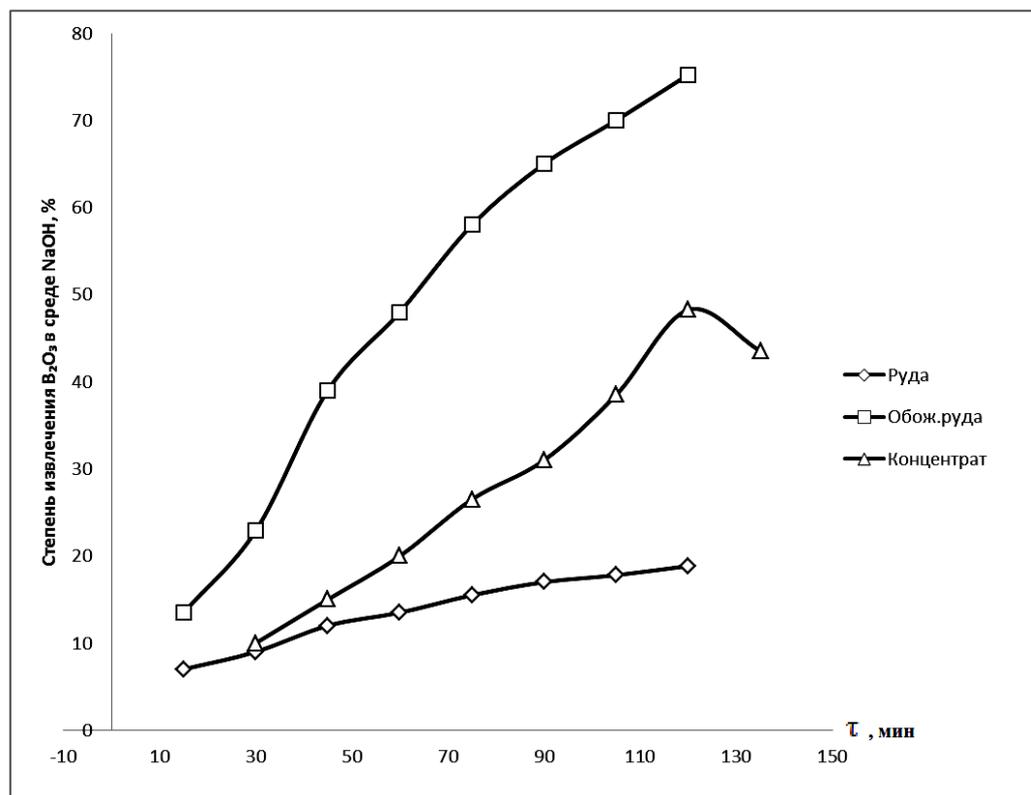


Рисунок 6.5. Извлечение борного продукта при щелочном выщелачивании в зависимости от продолжительности процесса.

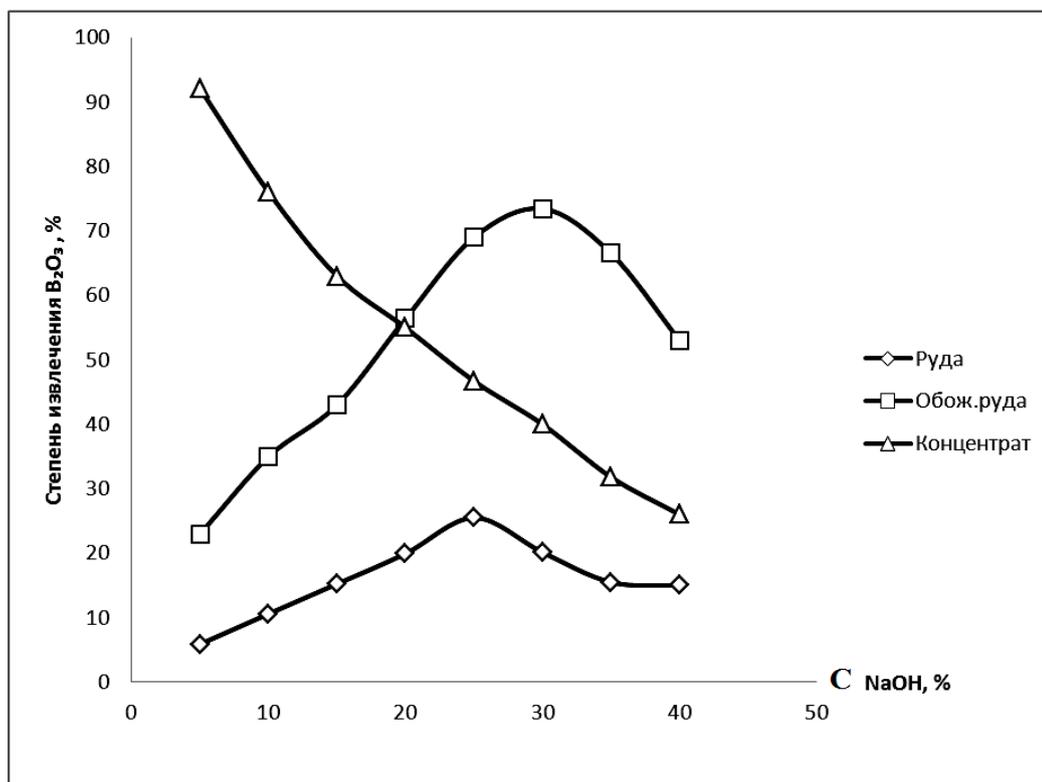


Рисунок 6.6. Извлечение борного продукта при щелочном выщелачивании в зависимости от концентрации NaOH.

На рисунках 6.7-6.15 приведены результаты сравнительной оценки щелочного и кислотного извлечения борного продукта в зависимости от концентрации минеральных кислот и щёлочи, продолжительности процесса и температуры. Из рисунков 6.7-6.9 видно, что степень извлечения борного продукта при продолжительности процесса 60 мин для обожжённого концентрата боросиликатного сырья является максимальной и достигает (мас%): для HCl - 86,7; для H_2SO_4 - 85,2; для HNO_3 - 93,9 и для NaOH - 94,8.

Здесь также наблюдается низкая степень извлечения B_2O_3 , когда используется исходная руда без предварительной обработки.

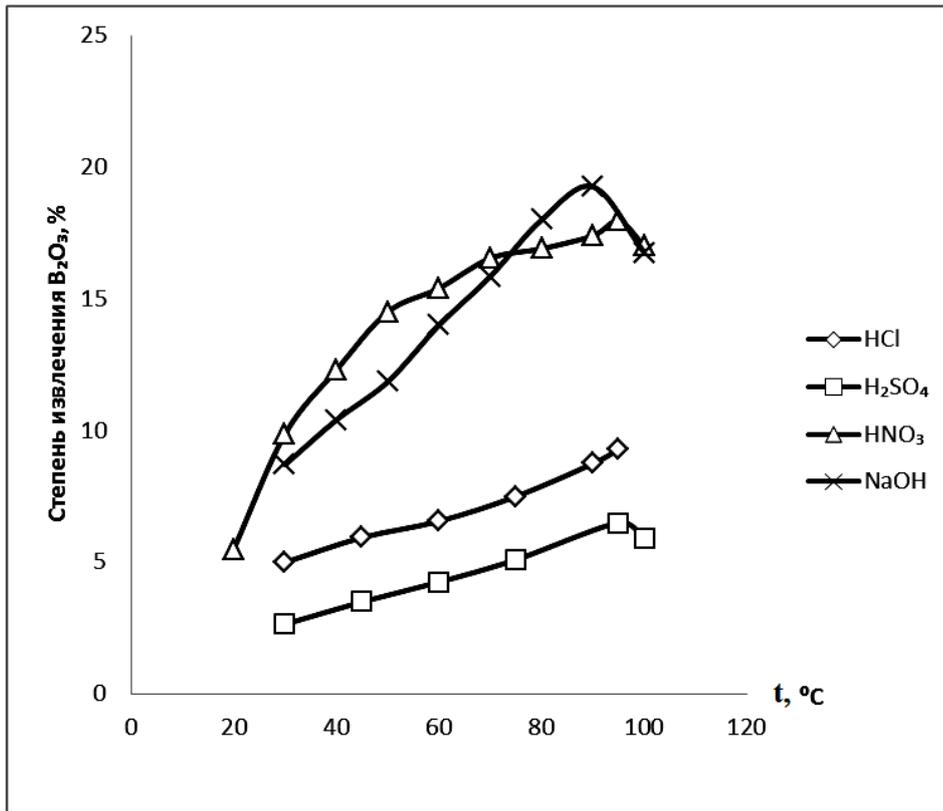


Рисунок 6.7. Сравнительная оценка разложения исходной руды минеральными кислотами и щёлочью от температуры.

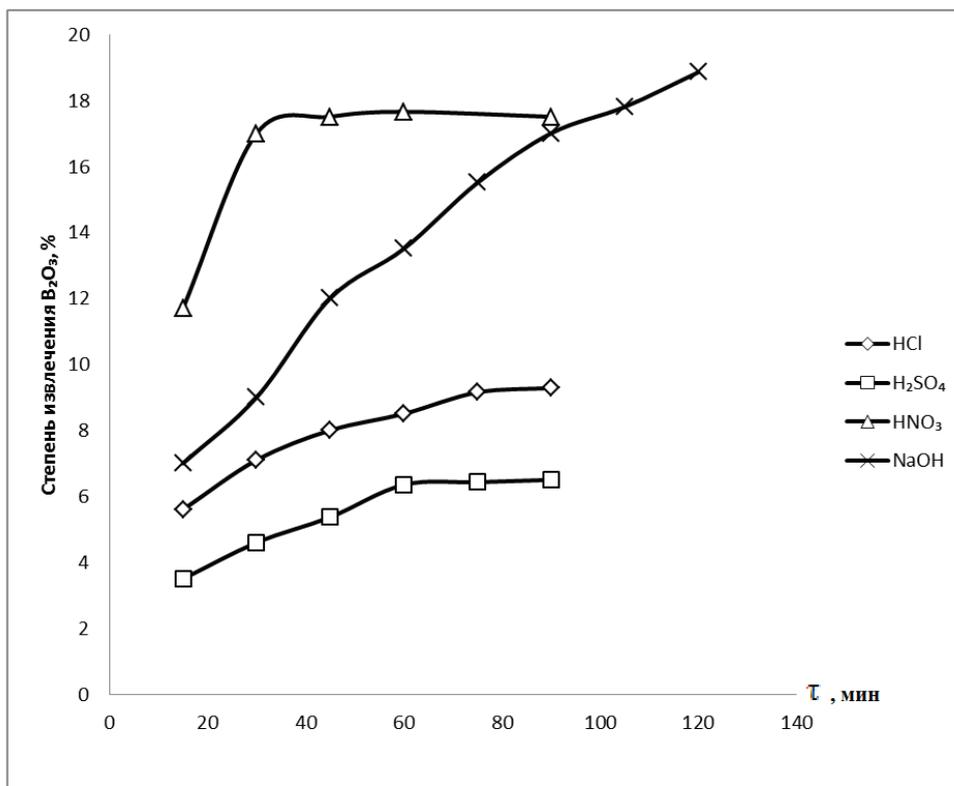


Рисунок 6.8. Сравнительная оценка разложения исходной руды минеральными кислотами и щёлочью от продолжительности процесса.

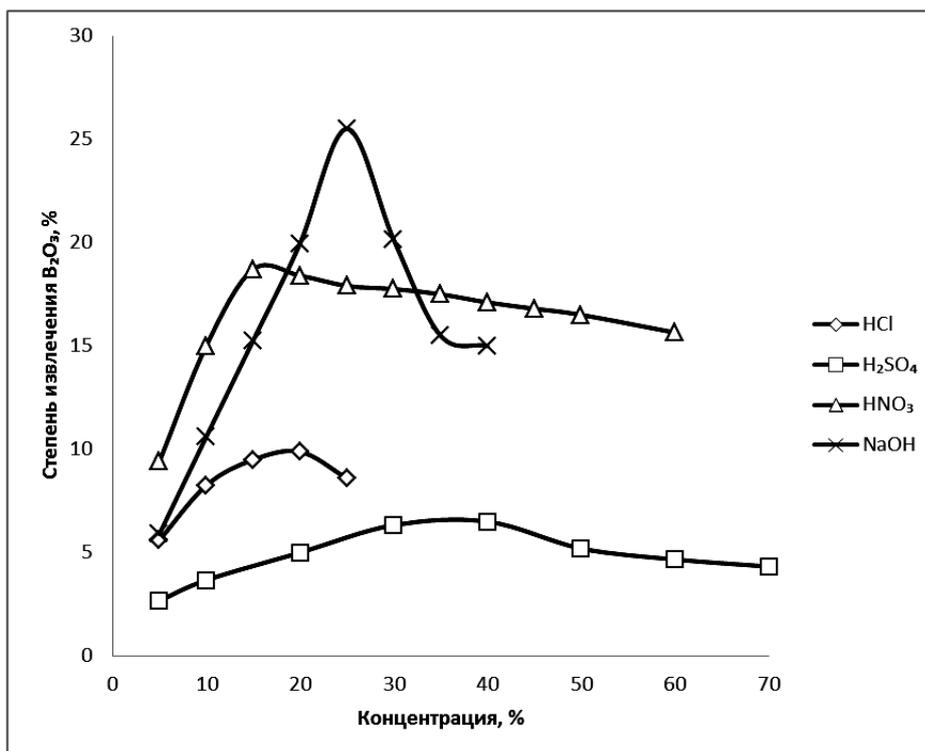


Рисунок 6.9. Сравнительная оценка разложения исходной руды минеральными кислотами и щёлочью от концентрации.

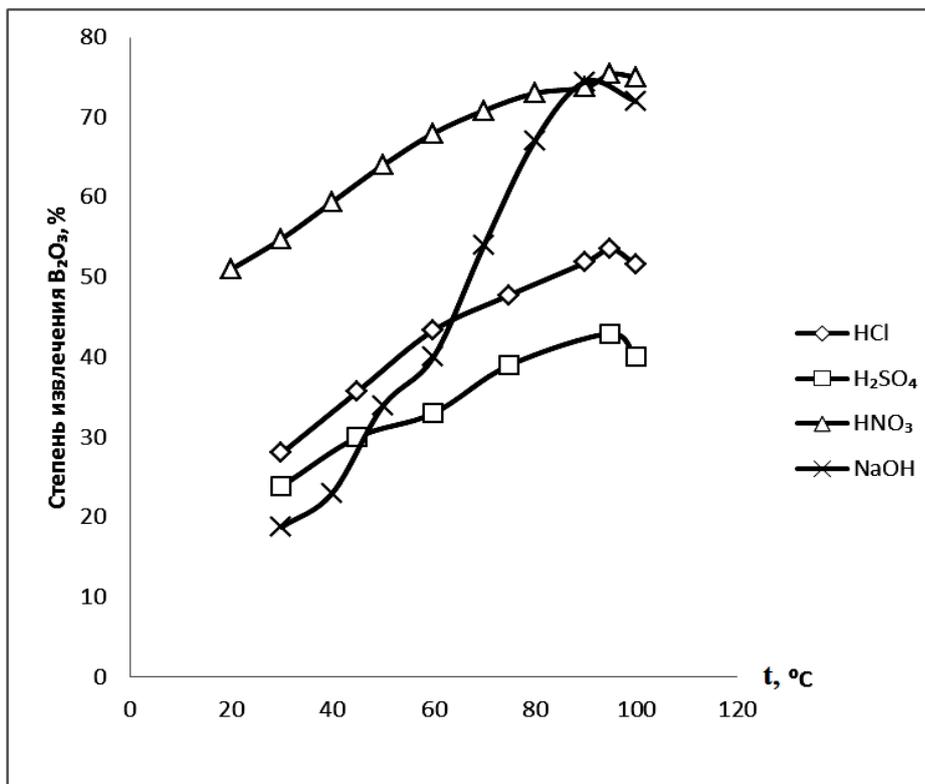


Рисунок 6.10. Сравнительная оценка разложения обожжённой руды минеральными кислотами и щёлочью от температуры.

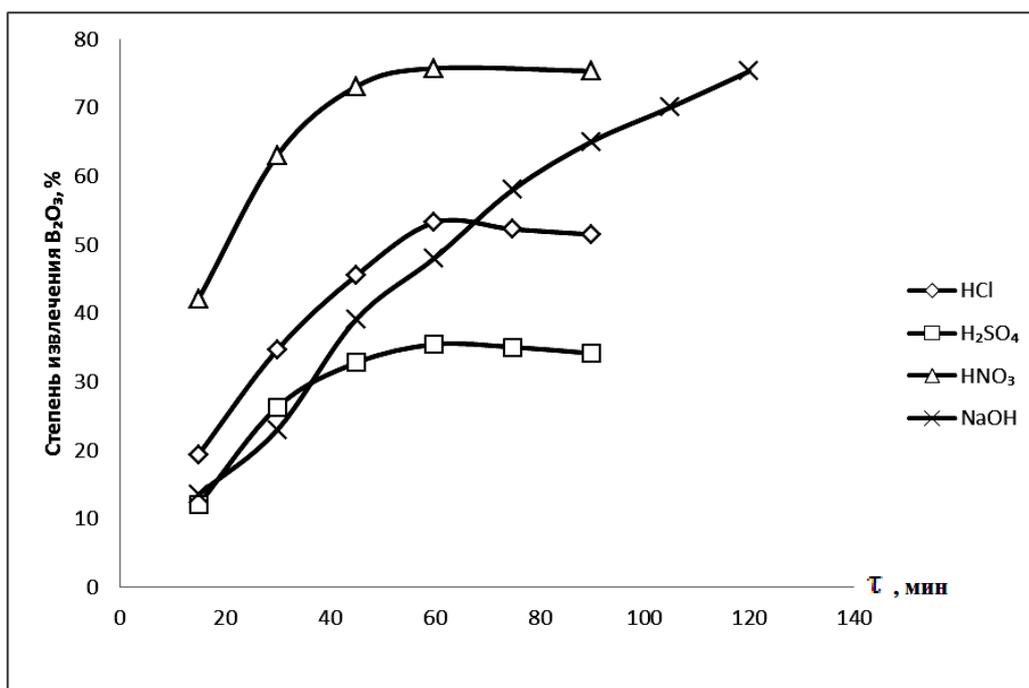


Рисунок 6.11. Сравнительная оценка разложения обожжённой руды минеральными кислотами и щёлочью от продолжительности процесса.

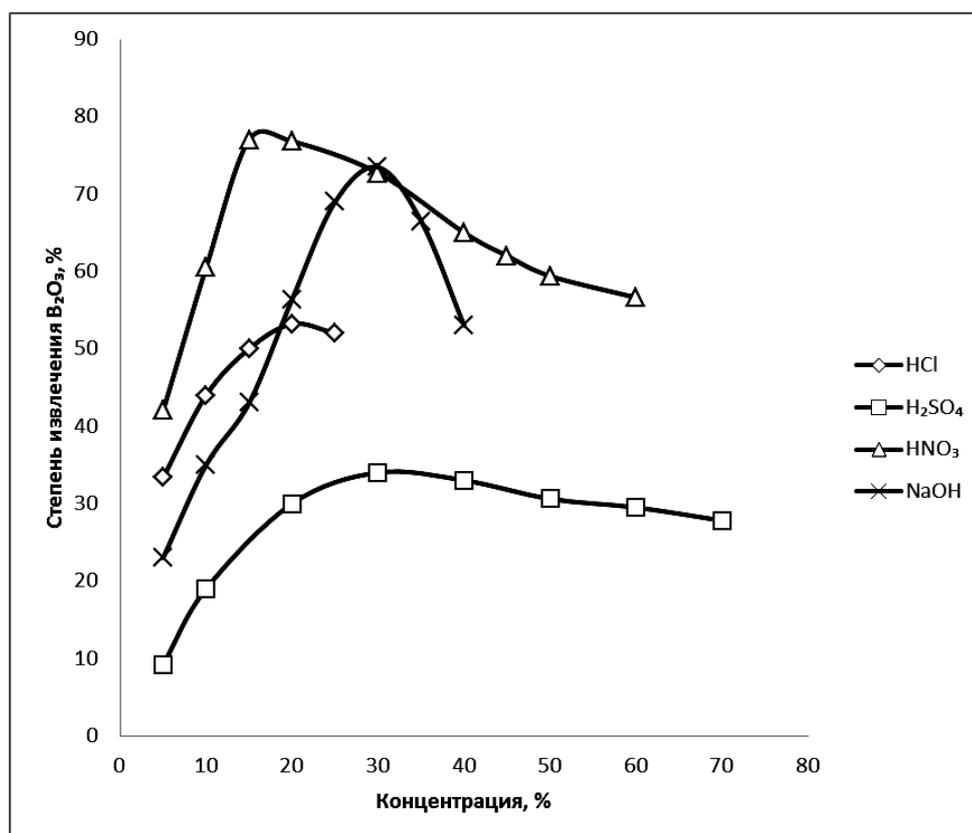


Рисунок 6.12. Сравнительная оценка разложения обожжённой руды минеральными кислотами и щёлочью от концентрации.

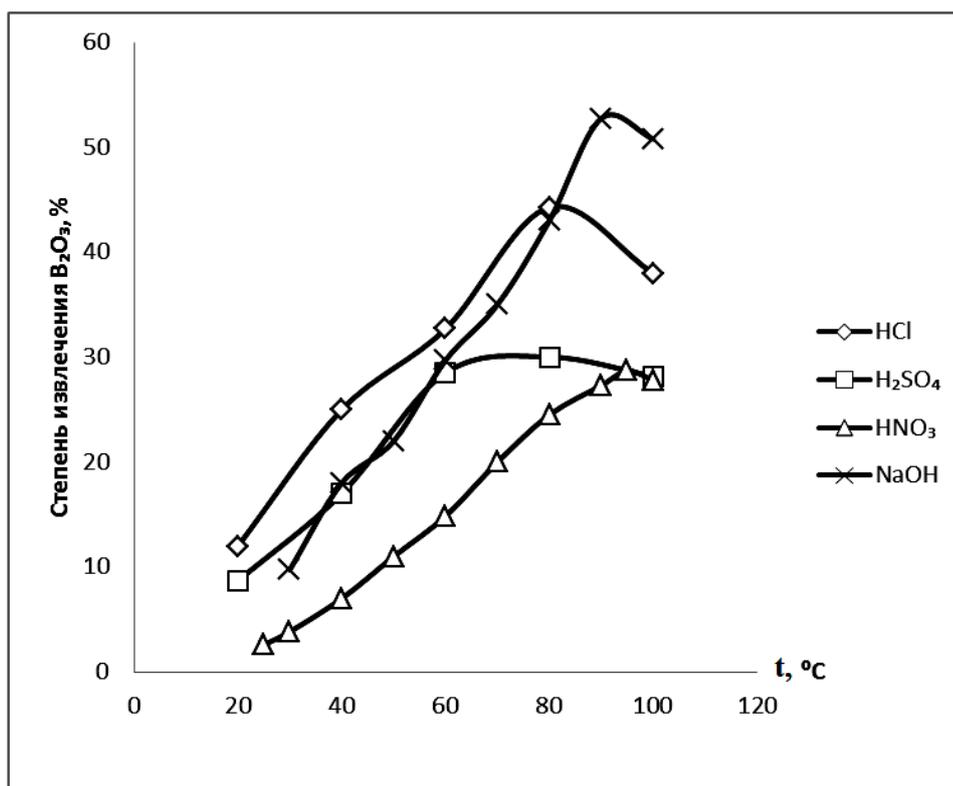


Рисунок 6.13. Сравнительная оценка разложения обожжённого концентрата боросиликатной руды минеральными кислотами и щёлочью от температуры.

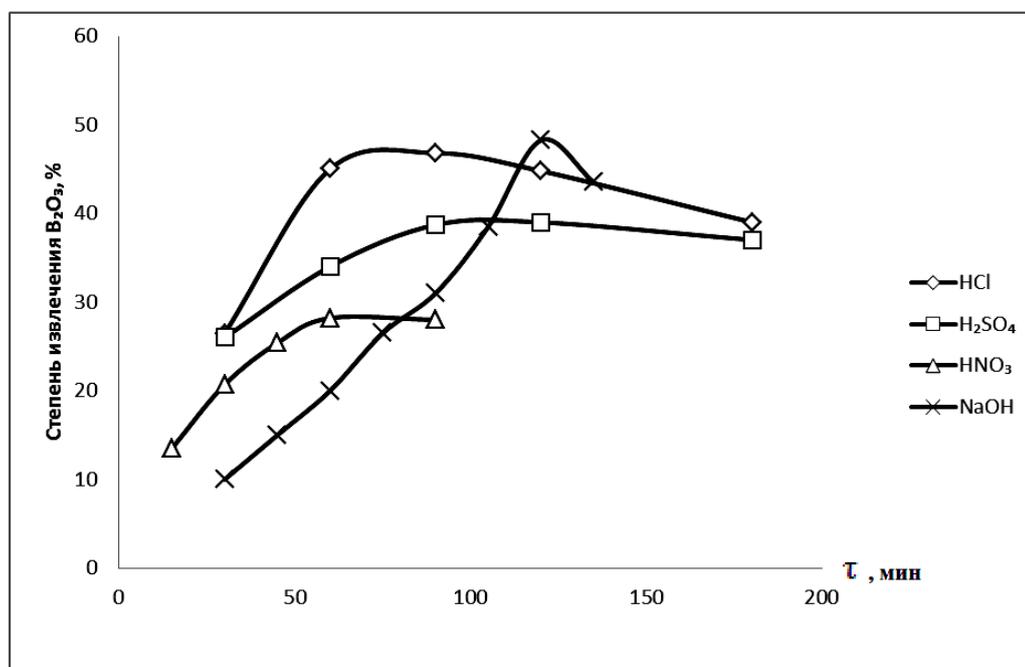


Рисунок 6.14. Сравнительная оценка разложения обожжённого концентрата боросиликатной руды минеральными кислотами и щёлочью от продолжительности процесса.

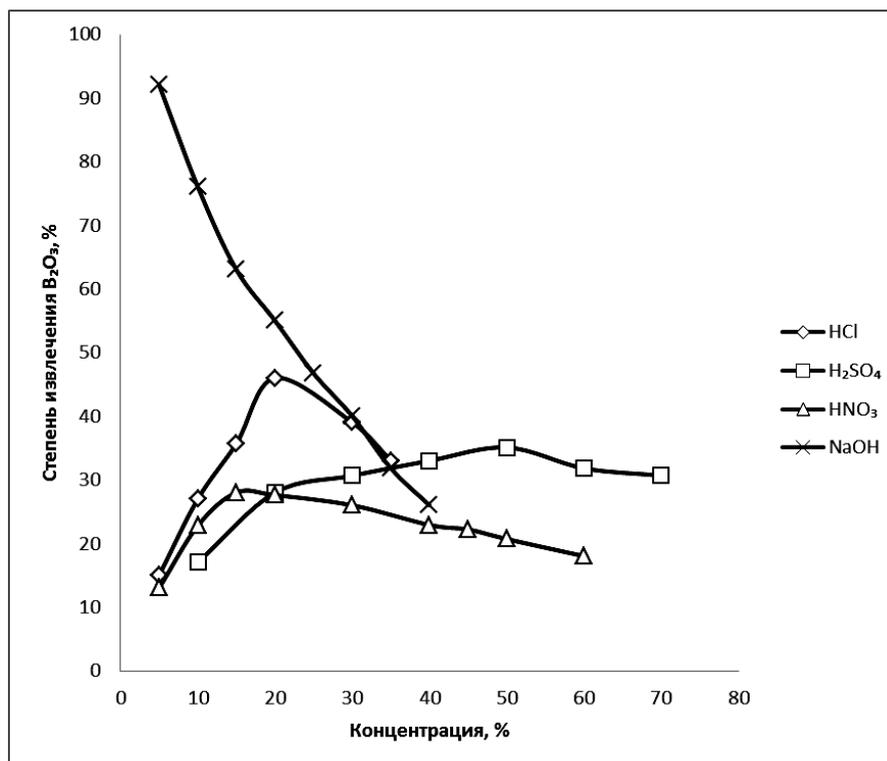


Рисунок 6.15. Сравнительная оценка разложения обожжённого концентрата боросиликатной руды минеральными кислотами и щёлочью от концентрации.

Из рисунков 6.10-6.12 видно, что степень извлечения борного продукта сильно зависит от концентрации кислоты. Максимальные степени извлечения борного продукта наблюдаются при оптимальных концентрациях (мас%): для HCl - 20; для H₂SO₄ - 35; для HNO₃ - 15 и для NaOH - 15-20.

В целом, боросиликатные руды с различным содержанием В₂О₃ представляют собой уникальный объект для исследования.

Изученная кинетика кислотного и щелочного разложения боросиликатных руд даёт возможность исследовать механизм процесса разложения и выдвигает новые задачи для детального изучения технологического процесса. Каждый этап технологического процесса, начиная от процесса измельчения руды и заканчивая процессом сушки выделенных продуктов, требует постановки новых научно-технических работ. Особый подход требуется для выбора технологической аппаратуры,

в зависимости от применяемой кислоты и щёлочи. Также необходим особый подход при выборе аппаратуры для процесса фильтрации.

Наряду с B_2O_3 , важное значение имеют и другие выделенные ценные продукты. Железо- и алюминийсодержащие продукты, в первую очередь, можно использовать, как смешанные коагулянты для очистки вод. Выделенные железо- и алюминийсодержащие соединения на основе HCl , H_2SO_4 , HNO_3 и $NaOH$ имеют особое значение в промышленности.

Таким образом, с применением физико-химических методов анализа установлены минералогический и химический составы боросиликатных руд Таджикистана. Найдены рациональные условия разложения боросиликатных руд щёлочью с различным содержанием борного продукта в зависимости от концентрации $NaOH$, продолжительности процесса и температуры. Определены условия разложения исходной боросиликатной руды и её концентрата щёлочью.

ВЫВОДЫ

1. Рентгенофазовым, дифференциально-термическим и химическим методами анализа установлены минералогический и химический составы боросиликатных руд Ак-Архарского месторождения Таджикистана. Исследованы физико-химические свойства исходного и обожжённого борного сырья, а также продуктов переработки щелочного разложения.
2. Определены рациональные условия разложения щелочью боросиликатной руды до и после предварительного обжига. Найдены рациональные параметры процесса: концентрация щёлочи – 20%, температура - 95°C, продолжительность процесса – 120 мин.
3. Определены условия выщелачивания боросиликатного концентрата боросиликатной руды щёлочью и найдены рациональные условия процесса: концентрация $NaOH$ – 15-20%, длительность процесса – 120 мин при температуре 95°C, а также условия разложения обожжённого борного концентрата, где максимальное извлечение борного продукта составило 94,6%.
4. Изучена кинетика щелочного разложения обожжённой боросиликатной руды. Рассчитана величина кажущейся энергии активации процесса, составляющая 29,3 кДж/моль, которая свидетельствует о протекании процесса в кинетической области.
5. Изучена кинетика разложения обожжённого боросиликатного концентрата щёлочью. Рассчитана величина кажущейся энергии активации процесса, равная 24,62 кДж/моль, которая свидетельствует о протекании процесса в диффузионной области.
6. Разработана принципиальная технологическая схема получения борного продукта из боросиликатной руды месторождения Ак-Архар щелочным способом, которая состоит из следующих этапов: обжиг при 950°C, щелочное разложение, фильтрация пульпы, кристаллизация продукта, разделение и сушка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мирсаидов, У.М. Комплексная переработка бор- и алюминий силикатных руд Таджикистана / У.М. Мирсаидов, Э.Д. Маматов. – Душанбе: Дониш, 2013. – 115 с.
2. Горбов, А.Ф. Биохимия бора / А.Ф. Горбов. – Л.: Наука, 1976. – 207 с.
3. Николаев, А.В. Физико-химическое изучение природных боратов / А.В. Николаев. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1947. – 240 с.
4. Кешан, А.Д. Синтез боратов в водном растворе и их исследование / А.Д. Кешан. – Рига: Изд-во АН ЛатвССР, 1955. – 240 с.
5. Kemp, P.H. The Chemistry of the Borates / P.H. Kemp. – Pt. I. – London, 1956. – 90 p.
6. Годе, Г.К. Синтезы боратов. Ч.1 / Г.К. Годе. – Рига, 1971. – 58 с.
7. Christ, C.L. Synthesis and Structure Description of a New Tetradecaborate $[H_3N(CH_2)_2NH_3]_2[B_{14}O_{20}(OH)_6]$. / C.L. Christ, J.K. Clark // Phys. A Chem. Miner., 1977. -V.2. -№1-2. -P.59-87.
8. Ткачев, К.В. Технология неорганических соединений бора / К.В. Ткачев, Ю.С. Плышевский. – Л.: Химия, 1983. – 208 с.
9. Бораты народному хозяйству: сборник научных трудов / Под ред. Г.К. Годе. – Рига, 1982. – 135 с.
10. Ашуров, Н.А. Кислотное разложение данбуритов месторождения Ак-Архар Таджикистана: автореф. дис. канд. техн. наук / Н.А. Ашуров. – Душанбе, 2009. – 23 с.
11. Технология борных соединений: труды УНИХИМ. – Свердловск, 1976. - Вып. 40. – 92 с.
12. Рысс, М.А. Производство ферросплавов / М.А. Рысс. – М.: Metallurgia, – 1985. – С. 324-332.
13. Берлин, Л.Е. Производство борной кислоты, буры и борных удобрений / Л.Е. Берлин. – М.: ГХИ, 1950. – 56 с.

14. Калачева, В.Г. Синтез боратов в водных растворах и их исследование. / В.Г. Калачева, Д.Г. Губашева, Е.М. Шварц // Координационная химия. - 1977. -Т.3. -Вып.5. -С.677.
15. Teeple, J.E. The Industrial Development of Series Lake Brines / J.E. Teeple, 1929.
16. Технология переработки калийных руд. Под ред. Г.К. Годе, В.В. Вязавова и А.Д.Пельша Труды ВНИИГ Выпуск 59 Л. ВНИИГ 1972г. 251с
17. Сорбенты для извлечения бора из минерализованных растворов / Н.Б. Галиция, Л.Д. Слабков, Г.Н. Кононова [и др.] // Ионообменные материалы. - 1983. -С.83-84.
18. Галиция, Н.Б. Сорбенты для извлечения бора из растворов. Обзорная инф.: Серия: Производство и переработка пластических масс и синтетических смол // Н.Б. Галиция, Л.Д. Слабков. – М.: НИИТЭХИМ, 1983. -С.28.
19. 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 // Тезисы докладов VI всесоюзного совещания «Химия и технология неорганических соединений бора». – Рига, 1987. - С.136.
20. Нуриев, А.Н. Сорбция бора из природных вод ионитами / А.Н. Нуриев, А.Д. Аббасов, В.К. Алиев, Х.А. Ильичева. – Там же. -С.142.
21. Поляк, А.М. 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.
22. Голощапов, М.В. Взаимная растворимость в системах $Ca(NO_3)_2 - Mg(NO_3)_2 - H_3BO_3 - H_2O$ / М.В. Голощапов // Журнал прикладной химии. -1958. - Т.26. -№3. -С.303.
23. 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.

24. 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.
25. Кунанбаева, Г.С. Физико-химический анализ гетерогенных фосфороборатных систем / Г.С. Кунанбаева, Р.Ф. Савич: тезисы докладов совещания по физико-химическому анализу. – Фрунзе, 1988. -С.299.
26. Christ, G. L. – Amer. Chem. Soc., Dio Water, Air and Waste Chem. Symposium. - Wahington, D. C., 1976. -V.11. -P.187-189.
27. Николаев, А.В. Физико-химические основы изучения природных боратов / А.В. Николаев. – М.: Изд. АН СССР, 1947. – 240 с.
28. Маматов, Э.Д. Изучение химического и минералогического состава данбурита и выщелачивания серной и соляной кислотами / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, А. Шарипов: материалы Международной научно-практической конференции «Сино и мировая цивилизация», 2006. - С.79-81.
29. Маматов, Э.Д. Изучение взаимодействия данбуритовой породы с соляной кислотой / Э.Д. Маматов, У.Х. Усмонова, Н.А. Ашуров, Машаллах Сулаймони: материалы республиканской научно-практической конференции «Вклад биологии и химии в обеспечение продовольственной безопасности и развитие инновационных технологий в Таджикистане», посвященной 80-летию ХГУ имени акад. Б.Гафурова и 80-летию факультета биологии и химии. - Худжанд, 2012. -С.231-233.
30. Маматов, Э.Д. 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.
31. 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.

32. Усмонова, У.Х. Сравнительная оценка разложения обожженного 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.
33. 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.
34. 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: материалы Международного семинара «Урановое наследие Советского Союза в Центральной Азии: проблемы и решения». - Душанбе, 2012. -С.76-78.
35. Маматов, Э.Д. 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.
36. Маматов, Э.Д. Солянокислотное разложение предварительно обожженного 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.
37. Мирсаидов, У.М. Кислотное разложение боросиликатных руд / У.М. Мирсаидов, А.С. Курбонов, Э.Д. Маматов. -Душанбе: Дониш, 2015. – 90 с.
38. 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.
39. 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.

40. Усмонова, У.Х. 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.
41. Ашуров, Н.А. 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.
42. Ашуров, Н.А. 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.
43. Ашуров, Н.А. Сернокислотное разложение предварительно обожженного данбурита месторождения Ак-Архар / Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов: материалы Международной конференции «Наука и современное образование: проблемы и перспективы», посвященной 60-летию ТГНУ. – Душанбе, 2008. -С.131-132.
44. Ашуров, Н.А. 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.
45. Усмонова, У.Х. Кинетика соляно- и сернокислотного разложения исходного обожжённого данбурита месторождения Ак-Архар / У.Х. Усмонова, Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2015. –Т.58. -№4. –С.310-314.
46. Торочешников, Н.С.: в кн.: Тезисы докладов X Всесоюзной межвузовской конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений / Н.С. Торочешников, Н.П. Какуркин, Н.Г. Костыльков. – Днепропетровск, 1976. –С.175-176.

47. Курбонов, А.С. Разложение данбурита выщелачиванием азотной кислотой / А.С. Курбонов, Э.Д. Маматов: материалы республиканской научно-практической конференции, посвященной 100-летию академика АН РТ С.М.Юсуповой «Горные, геологические, экологические аспекты развития горнорудной промышленности в XXI веке». – Душанбе, 2010. - С.126-128.
48. Курбонов, А.С. Рентгенофазовый анализ исходного и прокаленного данбурита месторождения Ак-Архар / А.С. Курбонов, Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов [и др.]: материалы республиканской научно-практической конференции «Роль образования и науки в учении и воспитании молодого поколения». - Курган-Тюбе, КТГУ, 2010. - С.271-273.
49. Курбонов, А.С. 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.
50. Маматов, Э.Д. Разработка принципиальной технологической схемы переработки данбурита кислотными способами / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, А.С. Курбонов, Д.Е. Малышев: материалы IV Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования». - Душанбе, ТТУ, 2010. - С.211-213.
51. Курбонов, А.С. Разложение данбуритового концентрата азотной кислотой / А.С. Курбонов, Э.Д. Маматов, Б.А. Машаллах Сулеймани, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2011. -Т.53. -№1 - С.42-45.
52. Курбонов, А.С. Азотнокислотное разложение данбуритов месторождения Ак-Архар Таджикистана: автореф. дис. ... канд. хим. наук / А.С. Курбонов. –Душанбе, 2011. -25 с.
53. Курбонов, А.С. Уксуснокислотное разложение обожжённого данбуритового концентрата / А.С. Курбонов, А.М. Баротов, З.Т. Якубов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -2015. –Т.58. –С.856-859.

54. Маматов, Э.Д. Выщелачивание концентрата данбурита азотной кислотой / Э.Д. Маматов, А.С. Курбонов, Н.А. Ашуров [и др.] // Известия Вузов. Прикладная химия и технология. Иркутск. - 2012. -№2. – С.173-176.
55. Курбонов, А.С. Кинетика уксуснокислотного разложения обожжённого данбуритового концентрата / А.С. Курбонов, А.М. Баротов, З.Т. Якубов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отделение физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. -2015. – №4(157). –С.73-75.
56. Курбонов, А.С. Оценка процесса разложения обожжённого боросиликатного концентрата минеральными кислотами и уксусной кислотой / А.С. Курбонов, З.Т. Якубов, А.М. Баротов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан, 2015. – Т.58. –№4. -С.268-270.
57. Бехтле, Г.А. Хлорирование вольфрамата кальция и вольфрамата железа смесью хлора и хлоридов серы / Г.А. Бехтле: труды АН ТаджССР. Институт химии. – Сталинабад. – 1958. -Т.34. -Вып.2. -С.3-10.
58. Глухов, И.А. Исследование оптимальных условий хлорирования пятиокисей ниобия и тантала / И.А. Глухов, Л.М. Шалухина, А. Шарипов // Известия АН ТаджССР. Отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук. 1973. -Т. 50. -№4. -С.48-51.
59. Шарипов, А.Ш. Планирование эксперимента при хлорировании лопаритового и пирохлорового концентрата / А.Ш. Шарипов, И.А. Глухов, Л.М. Шалухина // Известия АН ТаджССР. Отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук. -1975. -№1(55). -С.72-78.
60. Глухов, И.А. К кинетике низкотемпературного хлорирования пятиокисей ниобия и тантала / И.А. Глухов, Л.М. Шалухина, А. Шарипов // Известия АН ТаджССР. Отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук. – 1976. -№4(62). -С.95-100.
61. Глухов, И.А. О кинетике восстановительного хлорирования молибдата свинца, молибдата кальция и трехокиси молибдена / И.А. Глухов, Л.М. Шалухина // Доклады АН ТаджССР. -1969. -Т.10. -№3. -С.37-39.

62. Глухов, И.А. Кинетика хлорирования двуокиси титана и рутила / И.А. Глухов, Л.М. Шалухина // Доклады АН ТаджССР. -1969. -Т.12. -№5. -С.26-28.
63. Бехтле, Г.А. Влияние состава газовой фазы на процесс хлорирования вольфрамата кальция хлором, насыщенным парами хлоридов серы / Г.А. Бехтле: труды АН ТаджССР. Институт химии. – Сталинабад. -1958. -Т.34. - Вып.2. -С.11-14.
64. Глухов, И.А. О реакции восстановительного хлорирования молибдата свинца и трехокиси молибдена / И.А. Глухов, Л.М. Шалухина // Доклады АН ТаджССР. -1961. -Т.4. -№4. -С.19-24.
65. Глухов, И.А. Восстановительное хлорирование пятиокиси ванадия / И.А. Глухов, А. Турсунов // Доклады АН ТаджССР. -1967. -Т.10. -№4. -С.32-35.
66. Глухов, И.А. Восстановительное хлорирование вольфрамата кальция / И.А. Глухов, Л.М. Шалухина // Доклады АН ТаджССР. -1960. -Т.3. -№1. -С.23-25.
67. Глухов, И.А. Термовесовое изучение реакции восстановительного хлорирования вольфрамата и молибдата кальция / И.А. Глухов, Л.М. Шалухина, В.Я. Заграничная // Доклады АН ТаджССР. -1968. -Т.11. -№1. - С.34-35.
68. Глухов, И.А. К вопросу о механизме хлорирования молибдатов и вольфраматов / И.А. Глухов, Л.М. Шалухина // Доклады АН ТаджССР. - 1963. -Т.6. -№1. -С.3-7.
69. Шалухина, Л.М. К вопросу хлорирования диоксида титана / Л.М. Шалухина, Р.М. Давыдовская, Э.А. Емельянова // Известия АН ТаджССР. Отд.физ.-мат. и геол.-хим.наук. -1962. -№2(32). -С.44-51.
70. Мирзоев, Б. Хлорирование нефелиновых сиенитов месторождения Турпи / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А.К. Запольский, У. Мирсаидов // Комплексное использование минерального сырья. -1986. -№8. -С.40-42.
71. Мирзоев, Б. Кинетика хлорирования нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикской ССР / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А.К.

- Запольский, У. Мирсаидов // Доклады АН ТаджССР. -1989. -Т.32. -№8. -С.536-540.
72. Маматов, Э.Д. Кинетика обезжелезования сиаллитов Зидды / Э.Д. Маматов, Х.Э. Бобоев, Х.С. Сафиев // Доклады АН Республики Таджикистан. -2000. -Т.43. -№1-2. -С.19-22.
73. Маматов, Э.Д. Двухстадийное хлорирование сиаллитов Зидды / Э.Д. Маматов, Х.Э. Бобоев, Х.С. Сафиев, У. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2000. -Т.43. -№1-2. -С.23-26.
74. Маматов, Э.Д. Хлорирование сиаллитов месторождения Зидды / Э.Д. Маматов, Х.Э. Бобоев, У. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2000. -Т.43. -№1-2. -С.27-30.
75. Маматов, Э.Д. Кинетика хлорирования глинозема / Э.Д. Маматов, Х.Э. Бобоев, У. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2001. -Т.44. -№1-2. -С.85-87.
76. Расулов, Д.Д. Хлорирование аргиллитов месторождения Чашма-Санг (Таджикистан) / Д.Д. Расулов, Э.Д. Маматов, А.С. Курбонов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2008. -Т.51. -№10. -С.754.
77. Мирзоев, Б. Хлорные способы получения соединений алюминия и железа из низкокачественных алюминийсодержащих руд / Б. Мирзоев, Э.Д. Маматов, Д.Д. Расулов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. -№9. -С.30.
78. 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.
79. Фурман, А.А. Основы химии и технологии безводных хлоридов / А.А. Фурман, Б.Г. Рабовский. – М.: Химия. 1970. - 256 с.

80. Фурман, А.А. Неорганические хлориды / А.А. Фурман. - М.: Химия, 1980. - 416 с.
81. Фурман, А.А. Хлорсодержащие окислительно-отбеливающие и дезинфицирующие вещества / А.А. Фурман. – М: Химия, 1976. - 86 с.
82. Ашуров, Н.А. Хлорирование данбурита месторождения Ак-Архар (Таджикистан) / Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов, А. Курбанов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -2009. -Т.52. -№2. -С.116-119.
83. 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.
84. Мирсаидов, У.М. Процесс хлорирования данбурита с использованием углей Таджикистана / У.М. Мирсаидов, Э.Д. Маматов, У.Х. Усмонова [и др.]: тезисы докладов конференции «Комплексный подход к использованию и переработке угля». – Душанбе, 2013. -С.149-151.
85. Ятимов, П.М. Хлорное разложение боросиликатных руд: автореф. дис. ... канд. хим.наук / П.М. Ятимов. – Душанбе, 2015. – 21 с.
86. Мирсаидов, У.М. Хлорирование предварительно обожженного концентрата данбурита и расчёт кинетических параметров / У.М. Мирсаидов, П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук. -2013. -№2(151). -С.79-84.
87. Мирсаидов, У.М. Хлорирование концентрата данбурита / У.М. Мирсаидов, П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук. -2014. - №1(154). -С.84-87.
88. Ашуров, Н.А. Хлорирование исходного данбурита месторождения Ак-Архар / Н.А Ашуров, П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов // Вестник Таджикского национального университета (научный журнал). Серия естественных наук. -2014. -№1/3(134). -С.120-124.

89. Ятимов, П.М. Переработка борсодержащих руд газообразным хлором / П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров [и др.] // Вестник Курган-Тюбинского государственного университета имени Носира Хусрава (научный журнал). -2014. -№1(27). -С.29-32.
90. Benhassaine, A. // These dokt. sci. phys. - Paris, 1973; C. r. Acad. Sci. -1972. - №17. -Р.1516-1519.
91. Труды Ин-та хим. наук КазССР / В.И. Антонова, Н.К. Полинцева. – Алма-Ата, 1957. -Т.1. -С.71-78.
92. Труды Ин-та хим. наук КазССР / А.Б. Бектуров, Р.Ф. Наймушина, Е.Г. Конобрицкий [и др.]. – Алма-Ата, 1967. -Т.16. -С.137-165.
93. Здановский А.Б. Кинетика разложения некоторых боратов содой в растворе / А.Б. Здановский, И.И. Стрежнева, К.В. Ткачев // ЖНХ. -1975. - Т.20. -№1. -С.268-270; -1977. -Т.22. -№4. -С.1077-1081.
94. Boron, Metallo-Boron Compounds and Borans / Ed. R. M. Adams. N.Y.: Intersci. publ., 1964. - 751 p.
95. Тезисы докладов IV областной научно-технической конференции по химии и химической технологии. - Пермь, 1973. - Ч.1. - 148 с.; Ч.2. -199 с.
96. Ткачёв, К.В. Технология соединений бора / К.В. Ткачёв. - Л.: Химия, 1974. -120 с.
97. Ткачев, К.В. Влияние упорядочения на термодинамику плавления и смешения металлов и жидких сплавов. / К.В. Ткачев // Автореф. дисс. канд. хим. наук Ткачев К.В.. - Свердловск, 1969.
98. Здановский, А.Б. Оптимизация процесса получения буры из боратовых руд / А.Б. Здановский, И.И. Стрежнева, К.В. Ткачев // ЖПХ, 1973. -Т.46. -№10. -С.2303-2305.
99. Стрежнева, И.И. Физико-химическое исследование взаимодействия природных боратов с растворами соды / Стрежнева, И.И. // Автореф. дисс. канд. хим. наук. - Свердловск, 1978.
100. Каражанов, Н.А. О механизме разложения боратов в растворах карбонатов натрия / Н.А. Каражанов, В.К. Марданенко, В.Г. Калачева, Г.П. Гусева – Рук. деп. в ВИНТИ 14 окт. 1973, № 6110-73.

101. Каражанов, Н.А.: в кн.: III Республиканская конференция по химии природных солей и удобрений Казахстана: тезисы докладов / Н.А. Каражанов, И.В. Чепурко, Б.А. Беремжанов. - Алма-Ата, 1973. -С.67-68.
102. Каражанов, Н.А.: в кн.: XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: реф. докл. и сообщ. / Н.А. Каражанов, И.О. Еримбетова, И.В. Чепурко [и др.]. -М., 1975. -№3. -С.42.
103. Каражанов, Н.А.: в кн.: Конденсированные фосфаты, соли и алюмосиликаты из минерального сырья Казахстана / Н.А. Каражанов, С.К. Сарсенов. - Алма-Ата, 1978. -С.58-64.
104. Каражанов, Н.А.: в кн.: Удобрения, соли и неорганические материалы из минерального сырья Казахстана / Н.А. Каражанов, С.К. Сарсенов. - Алма-Ата, 1978. -С.58-64.
105. Крешков, А.П. Основы аналитической химии. Т.1-3 / А.П. Крешков. – М.: Химия, 1970.
106. Пришбл, Р. Комплексоны в химическом анализе / Р. Пришбл. – М.ИЛ., 1960.
107. Бабко, А.К. Количественный анализ / А.К. Бабко, И.В. Пятницкий. – М., 1962.
108. Полуэктов, Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени / Н.С. Полуэктов. –М.: Химия, 1967.
109. Немодрук, А.А. Аналитическая химия бора / А.А. Немодрук, З.К. Каралова. – М.: Наука, 1964.
110. Маматов, Э.Д. Кинетика щелочной обработки обожжённого данбуритового концентрата / Маматов Э.Д., Д.Н. Худоёров, А.С. Курбонов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -2013. –Т.56. -№11. –С.889-890.
111. Мирсаидов, У.М. Щелочное разложение данбуритового концентрата / У.М. Мирсаидов, Д.Н. Худоёров, Э.Д. Маматов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2013. –Т.56. -№5. –С.395-398.