

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

На правах рукописи

ЯКУБОВ ЗАРИФДЖОН ТОЛИБДЖОНОВИЧ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ УКСУСНОКИСЛОТНОГО
РАЗЛОЖЕНИЯ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД

Специальность: 05.17.01 – технология неорганических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук

А.С.Курбонов;

научный консультант:

доктор химических наук

Ш.Б.Назаров;

Душанбе – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД И МЕТОДЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ (Обзор литературы)	
1.1. Характеристика боросиликатных руд.....	7
1.2. Хлорное разложение боросиликатных руд Таджикистана.....	11
1.3. Кислотное разложение боратных руд.....	16
1.4. Щелочные и спекательные способы переработки боратных руд.....	26
1.5. Заключение по литературному обзору и основные задачи настоящей работы.....	28
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ БОРСОДЕРЖАЩИХ РУД ТАДЖИКИСТАНА	
2.1. Методики проведения химических и физико-химических анализов.....	33
2.2. Геологическая характеристика и химико-минералогические составы борсодержащих руд.....	37
2.3. Физико-химическое исследование борсодержащих руд месторождения Ак-Архар.....	41
ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ БОРСОДЕРЖАЩИХ РУД УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ	
3.1. Термодинамические характеристики реакций, протекающих при разложении борсодержащих руд уксусной кислотой.....	47
3.2. Стехиометрический расчет уксусной кислоты при разложении борсодержащей руды.....	51
3.3. Разложение борсодержащей руды.....	54
3.4. Разложение обожжённой борсодержащей руды.....	57
3.5. Кинетика уксуснокислотного разложения обожжённой борсодержащей руды.....	63

ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ БОРСОДЕРЖАЩЕГО КОНЦЕНТРАТА УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

4.1. Стехиометрический расчет уксусной кислоты при разложении борсодержащего концентрата.....	66
4.2. Определение оптимального режима разложения борсодержащего концентрата.....	70
4.3. Исследование оптимальных условий разложения обожжённого борсодержащего концентрата.....	73
4.4. Кинетика уксуснокислотного разложения обожжённого борсодержащего концентрата.....	77
4.5. Разработка принципиальной технологической схемы переработки борсодержащих руд уксусной кислотой.....	81
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	83
ВЫВОДЫ.....	90
ЛИТЕРАТУРА.....	91

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. На развитие промышленного потенциала Республики Таджикистан большое влияние оказывает рост потребностей в сырьевых и материальных ресурсах, их темпы разработки, в частности, изыскание нового сырья для производства бора и алюминия. Борные продукты широко используются в машиностроительной, авиационной, медицинской отраслях промышленности, в сельскохозяйственном секторе производства.

Производство продуктов и соединений из боратных руд нуждается в разработке принципиально новых технологических методов, так как переработка боратных руд, имеющих в своем составе силикаты, оказалась малоэффективной для переработки щелочными и хлорными методами.

Постановка данного исследования включает разработку рациональных технологий переработки высокосиликатного борного сырья с извлечением полезных составляющих, включая разложение сырья и отделение кремнезёмистого остатка, что является актуальным для республики.

При комплексном использовании боратных руд возможно широкое расширение сырьевой базы республики, а также снижение в среднеазиатском регионе имеющегося дефицита таких необходимых продуктов, как ангидрида бора, борных удобрений, пербората натрия, бора для эмалей, энергоёмких веществ, карбида и нитрата бора и др. Кроме того, разработка эффективных кислотных методов переработки борсодержащих руд позволит расширить сырьевую базу и производить борные соединения для нужд промышленности и сельского хозяйства.

Цель работы заключается в разработке физико-химических основ технологии получения соединений бора из борсодержащих руд месторождений Таджикистана кислотными способами.

В соответствии с поставленной целью, в диссертационной работе решены следующие **задачи**:

- исследованы химические и минералогические свойства боратных руд;
- изучение термодинамического анализа протекания процессов при разложении боратных руд уксусной кислотой;
- физико-химическое исследование исходных материалов и полученных в ходе их переработки конечных продуктов;
- определены наиболее рациональные параметры уксуснокислотного разложения боратных руд;
- изучено разложение борного сырья и его концентрата уксусной кислотой;
- изучена кинетика процессов уксуснокислотного разложения;
- разработаны принципиальные технологические схемы переработки боратного сырья и его концентрата уксуснокислотным способом;
- дан сравнительный анализ разложения борного сырья кислотами, хлором и щелочью.

Научная новизна. Разработаны физико-химические основы технологии переработки боратных руд и их концентратов уксуснокислотным методом разложения. Исследована кинетика уксуснокислотного разложения исходной борной руды и её концентрата, на основе кинетических значений выявлен механизм процесса уксуснокислотного разложения и разработана принципиальная технологическая схема переработки боратных руд.

Практическая значимость работы:

- разработан способ переработки боратных руд уксуснокислотным разложением с выделением соединений алюминия, железа и бора;
- представлена принципиальная технологическая схема по переработке борного сырья с использованием уксусной кислоты.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты разложения боратных руд месторождения Ак-Архар Таджикистана уксусной кислотой;
- результаты уксуснокислотного разложения концентрата боратной руды;

- кинетика выделения из состава боратных руд ценных компонентов;
- результаты изучения физико-химических свойств исходного сырья и продуктов его разложения дифференциально-термическим, рентгенофазовым и химическим методами;
- разработка принципиальной технологической схемы переработки борсодержащих руд с использованием уксусной кислоты.

Публикации. Результаты диссертационной работы отражены в 12 научных публикациях, из которых 8 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан, а также в материалах 4 Международных и республиканских конференций. Получен 1 патент Республики Таджикистан.

Апробация работы.

Основные результаты работы обсуждались на: республиканской научно-практической конференции - XII Нумановские чтения «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан» (Душанбе, 2015), республиканской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан» (Душанбе, 2016); VII Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования» (Душанбе, ТТУ, 2016).

Вклад автора заключается в нахождении способов и решении поставленных задач, применении экспериментальных и расчётных методов для достижения намеченной цели, обработке, анализе и обобщении полученных экспериментальных и расчётных результатов работы, также их публикации. Формулировке и составлении основных положений и выводов диссертации.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх основных глав, обсуждения результатов и заключения, выводов и списка цитированной литературы из 125 наименований, изложена на 105 страницах компьютерного набора, включает 14 таблиц и 27 рисунков.

ГЛАВА 1.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД И МЕТОДЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ (Обзор литературы)

1.1. Характеристика боросиликатных руд

Бура (минерал)

Борат состава $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (декагидрат тетрабората натрия). Синонимы – тинкал, боракс. Кристаллизуется в моноклинной сингонии, моноклинно-призматической. Имеет стеклянный блеск, кристаллы белого цвета. Плотность кристаллов 1,71, твёрдость 2-2,5. Отмечается средняя спайность по (100) и (110). Представлена короткопризматическими кристаллами пироксенов, а также прожилками в глинистых породах и сплошными зернистыми массами. Разрушается на воздухе, теряя воду, и покрываясь коркой кернита или тинкалконита, иногда в них превращается целиком [1-5].

Борная кислота

В природе борная кислота H_3BO_3 встречается в виде минерала сассолина, а также в термальных водах и природных рассолах, из которых её экстрагируют спиртами, либо сорбируют неорганическими и органическими сорбентами [5, 93, 96]. При получении H_3BO_3 из природных боратов их разлагают H_2SO_4 при температуре 100°C и отфильтровывают нерастворимый осадок; фильтрат охлаждают до 15°C, выпавшие при этом кристаллы H_3BO_3 отделяют на центрифугах и сушат при температуре не выше 100°C. Борная кислота (ортоборная кислота) широко используется:

- при производстве эмалей, стёкол специального назначения, стекловолокна, стеклопластика и стеклоткани, цементов и др.;

- при производстве моющих и косметических средств, огнезащитных составов;
- как дезинфицирующее и консервирующее средство, ингибитор коррозии, реагент в фотографии, в качестве микроудобрений [1-4].

Улексит

Улексит - минерал, входящий в подкласс водных боратов (телевизионный камень, боронатрокальцит), представлен водными боратами кальция и натрия. Свое название получил в 1849 году по фамилии немецкого химика Г.Л.Улекса [1, 4].

Представляет собой тонкие волокна, которые слагаются в сплошные агрегаты. В минерале четко проявлен эффект «кошачьего глаза» из-за волокнистого строения. Кристаллы улексита, отполированные поперёк волокон с двух сторон, проявляют свойства световодов: изображение передается с одной полированной стороны на другую сторону. При размещении отполированного улексита на строчках шрифта, на его поверхности «появляются» буквы, благодаря данному свойству улексит носит название «телевизионного камня». Однако при распиле поперек волокон «телевизионного камня» возможно расщепление материала. Полировать рекомендовано окисью алюминия или окисью олова, полировать на коже или войлоке. Поверхность минерала улексита со временем меняется – на ней образуется белый налёт, который снимается при вторичной полировке. Во второй половине XX века было начато изготовление синтетических камней, которые повторяли структуру улексита. Синтетические камни нашли применение в стекловолоконной оптике. Из улексита также изготавливают ювелирные украшения. Искусственно созданный улексит не имеет цвета, он химически чистый, его можно в процессе кристаллизации окрашивать примесями в любой цвет. При вращении минерала ярко проявляется явление бегущего блика [5].

Месторождения улексита находятся в Казахстане, Италии, Аргентине, Перу, Канаде, США, Чили. В месторождениях встречается в отложениях озер, как гипергенный минерал, является продуктом замещения в гипсоносных глинистых породах соляных куполов в жарком и сухом климате.

Кернит

Кристаллы кернита изометричные, исштрихованные. Имеют неправильную форму, из-за повторения поверхностей граней – округлённую. Кристаллы могут разрастаться до 1 метра. В кристаллах отмечаются спайности в двух направлениях, по которым кернит можно разделить, из-за чего минерал кажется волокнистым. Кристаллы имеют стеклянный блеск, с тенденцией к шелковистому. Белой окраски, либо окраска отсутствует при переходе в тинкалкониит [5].

Кернит был открыт впервые в США, Калифорнии, где он представлен довольно большим месторождением, которое возникло, вероятно, под действием изверженных пород и дальнейших метаморфических преобразований, после которых первоначальная бура частично превратилась в кернит.

Самое большое месторождение кернита находится в США, также найден в Италии, Испании, Турции.

В настоящее время кернит является основным источником получения буры в промышленных масштабах [1, 4, 5].

Гидроборацит

Минерал, представленный водными боратами магния и кальция - $CaMg(B_3O_4(OH)_3)_2 \cdot 3H_2O$. Сингония кристаллов моноклинная. В кристаллической структуре основными являются радикалы $(B_3O_4(OH)_3)^{2-}$, которые состоят из одного треугольника и двух борокислородных тетраэдров; образующих тройные кольца с возможностью соединения в

бесконечные цепочки. В природе гидробоцит встречается в виде пластинчато-волокнистых агрегатов, тонкозернистых плотных масс или прозрачных и бесцветных удлинённых кристаллов.

У гидробоцита отмечается спайность по двум направлениям. Имеет стеклянный блеск. Плотность 2167 кг/м^3 . Гидробоцит частично растворяется в воде при длительном кипячении, хорошо растворим в кислотах, легко сплавляется в прозрачное стекло. Является распространённым минералом в вулканогенно- и галогенно-осадочных месторождениях боросиликатных руд. Добывается из казахстанского месторождения Индерское, Штасфуртского соленосного бассейна и др. Основным методом извлечения гидробоцита из руд является обесшламливание с последующей флотацией. Активатором является крахмал, собирателями - окисленное соляровое масло, натриевые соли сульфокислот, а также жирные кислоты [5].

Датолит

Датолит - минерал, боросиликат подкласса основных силикатов, $\text{Ca}[\text{BOH}(\text{SiO}_4)]$. Светлые кристаллы, зернистые и плотные агрегаты, натечные радиально-лучистые выделения. Твердость 5,0-5,5; плотность ок. $3,0 \text{ г/см}^3$. По происхождению гидротермальный.

Данное название связано с тем, что камень легко делится на зёрна. Цвет бывает бесцветный, белый, зелёный, голубой, бледно-зелёный. Камню присущ стеклянный блеск. Камень интересен и своей зернистостью и металлическим блеском. Оригинальные образцы датолита часто применяются в качестве материала для ювелирных украшений. Размер датолита варьируется от нескольких миллиметров до 5 см, бывают исключительно редкие драгоценные камни длиной до 20 см.

Впервые датолит найден на месторождениях Дальнегорска (Россия) [1, 5].

Датолит весьма распространённый камень. Встречается датолит в Италии, в Сьерра-Закетти (провинция Болонья), в Монтекатини, в Валь-ди-Чечина и в Касарца (область Лигурия), США.

Данбурит

Первое месторождение - Данбери - было открыто в США (штат Коннектикут). Данбурит является боросиликатом кальция. В природе представлен жёлто-бурыми, просто жёлтыми, бледно-жёлтыми призматическими кристаллами. По цвету и форме похож на минерал топаз. Встречаются данбуриты розоватого оттенка. Различные оттенки данбуритам придают различные микропримеси, присутствующие в минералах в зависимости от месторождения. Встречаются кристаллы данбурита, имеющие прозрачный цвет, их используют для огранки, однако как драгоценные камни, они не пользуются успехом. Помимо США данбуриты добывают в Мексике, Швейцарии, Японии, Бирме.

Для разложения данбурита применяют сильные минеральные кислоты, так как он является прочным соединением [1, 4].

1.2. Хлорное разложение боросиликатных руд Таджикистана

Рядом авторов изучено хлорное разложение с применением восстановителей и при низкотемпературном режиме [6-17].

Низкотемпературное хлорирование природных боратных руд – данбуритов изучалось на концентратах и исходном сырье. В работах [18, 19, 34] показана возможность получения трёххлористого бора.

В ряде работ и монографий [20-24] подробно изучены способы получения трёххлористого бора из различных борсодержащих соединений.

Процесс хлорирования борного сырья целесообразно проводить с использованием восстановителя. В работах [20, 23] предлагается, кроме

угля, чаще всего применяемого в качестве восстановителя, использовать метан, оксид углерода, кокс и др.

Наряду с хлором, в качестве хлорирующих агентов используют четыреххлористый углерод, хлористую серу, хлористый водород и т.д. [34].

Для боратных руд при переработке с использованием восстановителя применяют хлориды кальция и натрия, как хлорирующие агенты [110, 111].

Изучение разложения боратных руд хлором начато в Институте химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан в 2006 году [25-38].

При переработке борсодержащих минералов применяют методы низкотемпературной плазмы [13, 25].

Авторами в работах [26-33] изучено хлорирование боросиликатного концентрата месторождения Ак-Архар.

П.М. Ятимов и др. [26-30] изучали хлорирование борного сырья при температурах от 600 до 800°C в присутствии восстановителя. В результате проведенных исследований для разложения концентрата данбуритовой руды хлором рекомендованы следующие условия: размер частиц руды 0,1 мм, содержание восстановителя 25-30% , температура хлорирования от 650 до 700°C при продолжительности хлорирования 120 мин [19, 26-30].

Авторами [26, 36] изучен процесс разложения борсодержащего сырья хлором с использованием углей Зиддинского месторождения. Условия хлорирования исходного сырья изучены в зависимости от продолжительности процесса и температуры. Состав исходного боросиликатного сырья был следующим (мас%): V_2O_5 – 10,4; CaO – 19,9; $Fe_2O_3 + (FeO)$ – 3,59; Al_2O_3 – 1,24 и SiO_2 – 59,0.

Хлорирование проводили в двух стадиях. Сущностью двухстадийного хлорирования данбуритовой руды являлось то, что в первой стадии проводилось хлорирование без участия восстановителя. На второй стадии хлорирование проводили в определенном соотношении с углями и гранулируется сырье. Затем через гранулированную шихту пропускается газообразный хлор [19, 26-30].

На первой стадии при температуре от 400 до 600°C происходит хлорирование бора и железа. Затем повышали температуру до 700°C, в результате резко повышалась степень хлорирования бора и железа. Отмечается, что оксид алюминия на этой стадии практически не хлорируется [19, 35, 36].

На второй стадии при температуре от 700 до 900°C использовали угли и наблюдался процесс хлорирования оксидов кальция, алюминия и ряда других минералов.

В работах [19, 26, 36] найдены наиболее рациональные условия получения треххлористого бора – BCl_3 , являющегося ценным сырьём для химической промышленности, а также хлорида железа, процесс протекает 100-120 мин при температуре от 500 до 700°C. Далее при использовании восстановителя (углей Зиддинского месторождения) проведена вторая стадия хлорирования с получением ценных продуктов.

В работах [19, 39] методом РФА установлено, что главными рудообразующими минералами боросиликатных руд Таджикистана являются: данбурит, кальцит и кварц, гидрослюда и монтмориллонит, гранат и пироксены (или геденбергит), датолит, гидроборцит и аксинит.

Пустыми породами являются кварц, глинистые минералы (монтмориллонит и гидрослюда), карбонаты кальция и гипс.

Исследовано разложение данбуритовой руды хлором без обжига и с обжигом [19, 26, 29]. Показано, что предварительный обжиг увеличивает скорость хлорирования и степень извлечения полезных продуктов.

В [19, 26-30] исследовано разложение борсодержащего сырья с применением газообразного хлора, выявлено влияние различных параметров на извлечение из сырья оксида бора и других полезных компонентов. Для разложения борсодержащей руды газообразный хлор применяли из расчета образования хлоридов бора, алюминия, железа и кальция.

В работах [19, 29] авторами показано, что при разложении данбуритовой породы без предварительного обжига степень выделения оксида бора B_2O_3 составляет не более 29.8%.

Разложение данбурита связано с увеличением реакционной способности данбуритовой породы при использовании газообразного хлора и термической обработки:



В [19, 26-30] установлены зависимости степени выделения оксида бора от различных факторов: размера частиц данбуритовой породы, содержания восстановителя (угля), продолжительности процесса и температуры. Результаты исследования показали, что после обжига степень извлечения оксида бора достигает максимальных значений и в среднем составляет около 80% [19, 29]. Найдены наиболее рациональные условия для процесса хлорирования обожженной данбуритовой породы: длительность процесса – 120 мин при температуре $700^\circ C$ и содержании восстановителя в шихте 30% [29-30].

В работах [19, 28, 30] изучили хлорирование боросиликатного концентрата Ак-Архарского месторождения Республики Таджикистан, содержание B_2O_3 составило более 17 мас%.

В работах [19, 27] отмечается, что степень извлечения полезных компонентов при хлорировании боросиликатного концентрата (обоженного) значительно увеличивается. Степень извлечения B_2O_3 при этом составляет более 80%, найдены оптимальные параметры процесса: дозировка угля 30%, длительность процесса 60 мин и температура $800^\circ C$.

Авторами [19, 27] исследована кинетика хлорирования концентрата данбуритовой породы (предварительно обожженного) при наиболее рациональных условиях. Вычислено значение энергии активации процесса, составляющее 16,78 кДж/моль. В патенте [113] описан способ получения из борного сырья треххлористого бора.

В работах [19, 26-30] авторами на основании проведенных исследований представлена разработанная принципиальная технологическая схема по получению из борного сырья хлорида бора. Предложено проводить предварительный обжиг сырья перед разложением газообразным хлором. Данбуритовая порода после проведения термической обработки дробилась до частиц определенного размера и хлорировалась газообразным хлором в присутствии угля, как восстановителя.

На рисунке 1.1 представлена технологическая схема переработки борного сырья Ак-Архарского месторождения Таджикистана хлорным методом. Целью разработанного метода являлось выделение хлоридов бора, алюминия и железа по отдельности на каждой ступени переработки [19, 32, 35].

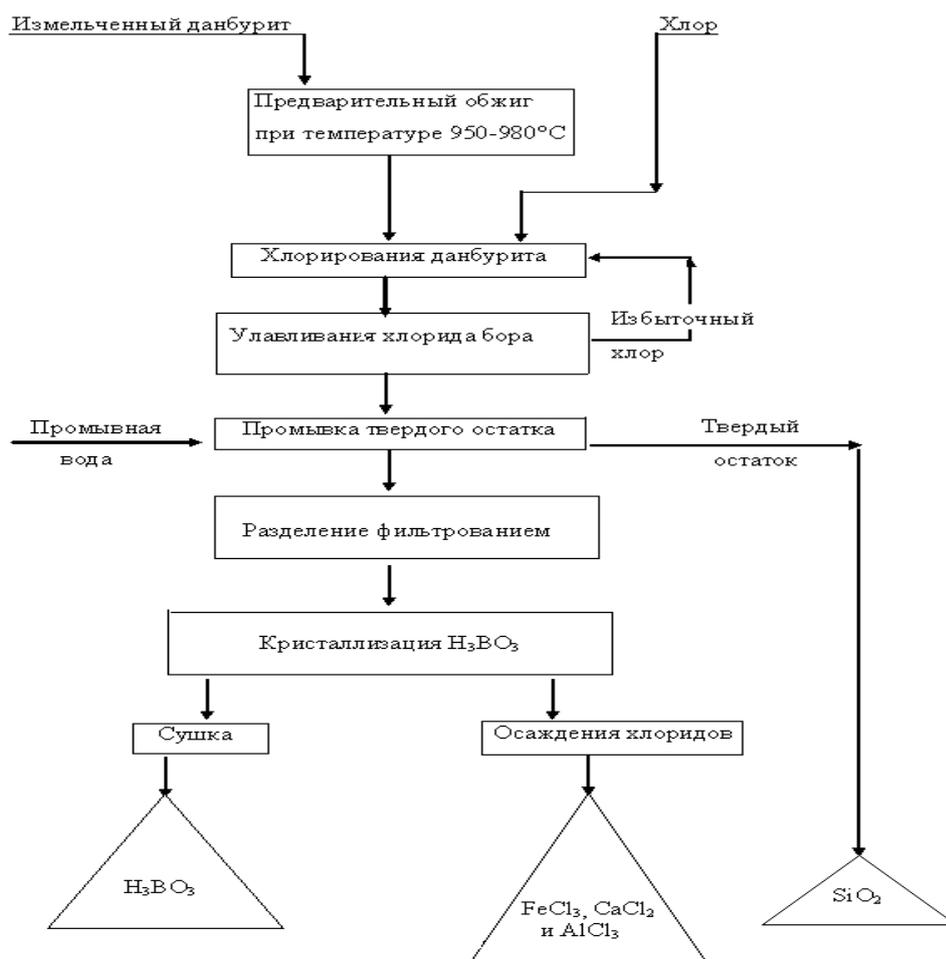


Рисунок 1.1 - Принципиальная технологическая схема переработки хлорным методом боратных руд.

1.3. Кислотное разложение боратных руд

Авторами [40, 42, 43] изучалось разложение боратных руд с использованием соляной кислоты без предварительного обжига. Были выявлены следующие наиболее рациональные условия процесса обработки боратных руд соляной кислотой: размер частиц исходной руды 0.1 мм; дозирование соляной кислоты 100-140% от стехиометрического количества, концентрация кислоты 20%; длительность процесса 60 мин при температуре 95°C [40, 45, 46].

В работах [40, 41] отмечается, что выход оксида бора при непосредственном солянокислотном разложении боратных руд составляет всего 9,28 мас%, то есть незначительный.

Поэтому авторами работ [41, 42, 46] была проведена предварительная термическую обработку боратных минералов с целью повышения степени извлечения полезных компонентов из руды.

В работах [40, 46] представлены результаты исследования по разложению соляной кислотой предварительно обожжённой боратной руды. Оптимальными условиями предварительного обжига без полного плавления руды рекомендованы следующие: продолжительность процесса 50-60 мин при температуре от 950 до 980°C.

Авторами [40, 46] для извлечения оксида бора получены результаты зависимости разложения предварительно обожженной боратной руды соляной кислотой. Отмечается, что при длительности процесса от 15 до 60 мин и температуре от 30 до 95°C извлечение оксида бора возрастает от 28.9 до 53.2%.

В результате разложения предварительно обожжённой боратной руды были рекомендованы следующие условия: температура термообработки от 950 до 980°C при длительности термической обработки от 50 до 60 мин; длительность разложения соляной кислотой 60 мин при температуре 95°C; концентрация соляной кислоты – 20 мас%; дозировка соляной кислоты 140%

от стехиометрического количества и размер частиц руды не более 0.1 мм [41, 46].

В работах [47, 48, 54] изучалось разложение концентрата боратных руд соляной кислотой с выходом B_2O_3 , равным 17,4%.

Результаты работ [47, 48, 54] показывают, что выход полезных продуктов без предварительного обжига составил по B_2O_3 - 46,8 мас%.

В работах [48, 54] выявлены следующие оптимальные условия процесса разложения обожжённого борного сырья соляной кислотой: размер частиц исходной руды не более 0.1-0.3 мм; концентрация кислоты 18-20% при стехиометрическом количестве; длительность процесса 60 мин при температуре 80°С.

Исследованиями [47, 49, 53, 54] показано, что максимальная степень выделения оксидов при разложении борного концентрата соляной кислотой равна (%): оксид алюминия – 63,2; оксид бора – 87,2; оксид железа – 96,4 и оксид кальция – 31,7.

Как показали проведённые экспериментальные работы [42-46], борные руды хорошо разлагаются при оптимальных концентрациях минеральных кислот и слабо растворяются в и слабых кислотах и воде.

Авторами [41, 46] проведено разложение исходной боратной руды, рассчитана дозировка соляной кислоты, из расчёта содержания в руде оксидов бора, железа, кальция и алюминия, с учетом их превращения в борную кислоту и хлориды. Отмечается неполное разложение оксида бора, так как и происходит замедление скорости разложения, а сопутствующие минералы пустой породы замедляют процесс разложения основных борсодержащих минералов.

Как показали результаты исследования, возрастание извлечения всех оксидов руды происходит в результате увеличения дозировки кислоты в количестве от 100 до 140% от стехиометрического количества. Отмечается, что после предварительного обжига за 60 мин при такой дозировке кислоты и температуре от 90 до 95°С (крупности частиц руды 0.1 мм) в раствор

переходит 53.2% оксида бора. Таким образом, показано, что после предварительного обжига на стадии солянокислотного разложения боратных руд в раствор переходит борный ангидрид.

Отмечается, что при разложении борсодержащих руд наиболее важным моментом является выделение борной кислоты из раствора, который получен в результате разложения, он содержит хлориды Al, Fe и Ca. В технологическом процессе возврат данного раствора невозможен, поскольку постоянно происходит его быстрое насыщение хлоридами алюминия, кальция и железа, образующихся при разложении следующих порций боратной руды [42-46].

При охлаждении такого раствора в осадок выпадает борная кислота одновременно с хлоридами алюминия, кальция и железа, которые необходимо удалять из технологического цикла, так как избыток маточного раствора существенно снижает кристаллизацию, в результате чего готовый продукт загрязняется их солями [42, 46].

В результате исследований [40, 46] разработана принципиальная технологическая схема получения борной кислоты из боратной руды месторождения Ак-Архар солянокислотным способом (рисунок 1.2).

Как отмечалось выше, HCl не вступает в реакцию с оксидом кремния, однако очень хорошо взаимодействует основными составляющими многих минералов. Поэтому уже на ранней стадии процесса солянокислотного разложения исходной руды происходит селективное разделение руды и кремнезема, при котором балластная примесь - оксид кремния, выводится из технологического цикла, происходит химическое обогащение, в результате которого из раствора выделяются такие полезные компоненты, как борная кислота, хлориды алюминия, кальция и железа [46, 54].

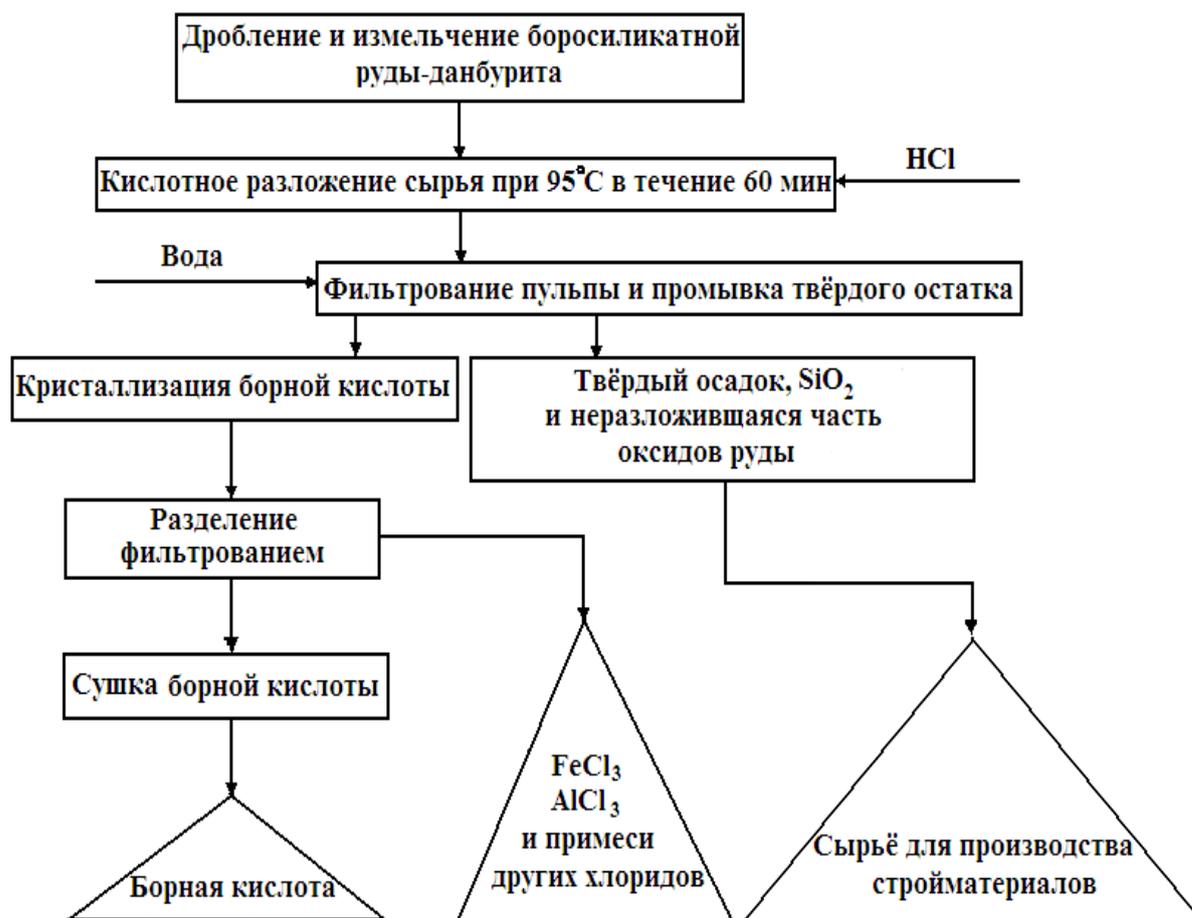


Рисунок 1.2 - Принципиальная технологическая схема получения борной кислоты из боратных руд Ак-Архарского месторождения солянокислотным способом.

Известен метод перекристаллизации из раствора борной кислоты, которую из раствора отделяли фильтрацией с дальнейшим высушиванием [42, 46]. Также разработан метод разделения в растворе хлоридов алюминия и железа, с получением эффективных коагулянтов для очистки вод.

Для использования в промышленности строительных материалов авторы [46, 54] предлагают использовать в качестве исходного сырья твердый остаток, состоящий, в основном, из оксида кремния, а также других неразложившихся минералов - гидрослюда, кварца, неразложившейся части данбурита и др.

В работах [43, 50-53] изучалось разложение борсодержащих руд месторождения Ак-Архар Таджикистана серной кислотой. Показано, что

борсодержащие руды можно использовать комплексно [55]. Отмечается, что борсодержащая руда достаточно легко и полно разлагается 40% серной кислотой при температуре 95°C в течение 90 мин. При этом выявлено, что максимальные значения разложения оксидов равны (в мас%): B_2O_3 - 6.5; Al_2O_3 - 17.6 и Fe_2O_3 - 23.6 [43, 45]. В работах [43, 46] рекомендованы оптимальные условия разложения борсодержащей руды серной кислотой: концентрация серной кислоты 40%, продолжительность процесса 60 мин при температуре 95°C.

Сернокислотное разложение предварительно обожжённой данбуритовой руды изучалось в температурном интервале от 30 до 100°C и концентрации H_2SO_4 5-70 мас%. При увеличении температуры от 30 до 100°C извлечение в раствор оксидов алюминия, бора и железа изменяется следующим образом. Степень извлечения оксидов при температуре 30°C равна (мас%): Al_2O_3 - 17.47, Fe_2O_3 - 38.48 и B_2O_3 - 23.87. С повышением температуры до 95°C степень извлечения оксидов в раствор значительно увеличивается, составляя (мас%): B_2O_3 - 42.96; Fe_2O_3 - 57.82 и Al_2O_3 - 35.31. При дальнейшем увеличении температуры степень извлечения оксидов из данбуритовой руды не изменяется [46].

В работах [43, 46, 55] авторами рекомендованы следующие условия разложения предварительно обожжённой борсодержащей руды серной кислотой: концентрация серной кислоты 30%, продолжительность процесса 60 мин при температуре 95°C.

Авторами работы [46, 56] изучены кинетические кривые сернокислотного разложения предварительно обожжённой борсодержащей руды. Характер кинетических кривых при извлечении в раствор оксида бора показывает, что разложение борсодержащей руды протекает очень быстро и при температуре 95°C в течение 60 мин достигается извлечение 42.9%. За это же время при температуре 75°C извлечение составляет 38.8%. Найденное численное значение энергии активации процесса равно 10,33 кДж/моль.

Сернокислотное разложение боратных руд (концентрата) Ак-Архарского месторождения Республики Таджикистан изучено в работах [50-54]. Максимальное значение разложения оксидов составило: B_2O_3 – 35.09% и Fe_2O_3 – 73.58%. В работах [50, 54] отмечается, что в данных условиях разложение сопутствующих минералов протекает медленнее.

Также авторами [50, 54] рекомендуются оптимальные условия разложения концентрата боратных руд серной кислотой: концентрация серной кислоты 45-50%, длительность разложения 90 мин при температуре от 80 до 90 °С.

Авторы работ [51, 52, 54] изучали разложение обожжённого концентрата борного сырья серной кислотой. Выявлено, что при температуре 20-90 °С зависимость степени сернокислотного выделения из руды оксидов железа и бора следующая (%): Fe_2O_3 – от 42.36 до 96.89; B_2O_3 – от 36.30 до 84.2 [51, 52].

Выявлено, что при сернокислотной обработке обожженной боратной руды в течение 90 мин достигается максимальное извлечение оксидов.

В работах [51, 52] была исследована зависимость степени разложения оксидов боратных руд от концентрации серной кислоты. Зависимость изучалась при концентрации серной кислоты 10-70 мас%. Отмечается, что боратные руды достаточно легко вскрываются при концентрации кислоты в пределах от 10 до 45-50 мас%, при таких условиях степень извлечения оксидов в раствор составила (%): оксид бора – 83.10 и оксид железа – 97.80. При концентрации серной кислоты 45-50 мас% отмечается максимальное извлечение оксидов из боратной руды.

Авторы работ [51, 52, 54] рекомендуют для разложения предварительно обожжённого борного концентрата такие оптимальные условия: предварительная термообработка руды 60 мин при температуре обжига от 950 до 1000 °С; длительность разложения кислотой 90 мин при температуре 90 °С; дозировка серной кислоты 80-100% от стехиометрического количества и концентрация кислоты - 45 мас% [44, 45].

В работах [46, 51, 52, 54] на основании проведенных исследований была разработана принципиальная технологическая схема сернокислотного разложения боратных руд Ак-Архарского месторождения с получением борной кислоты (рисунок 1.3).

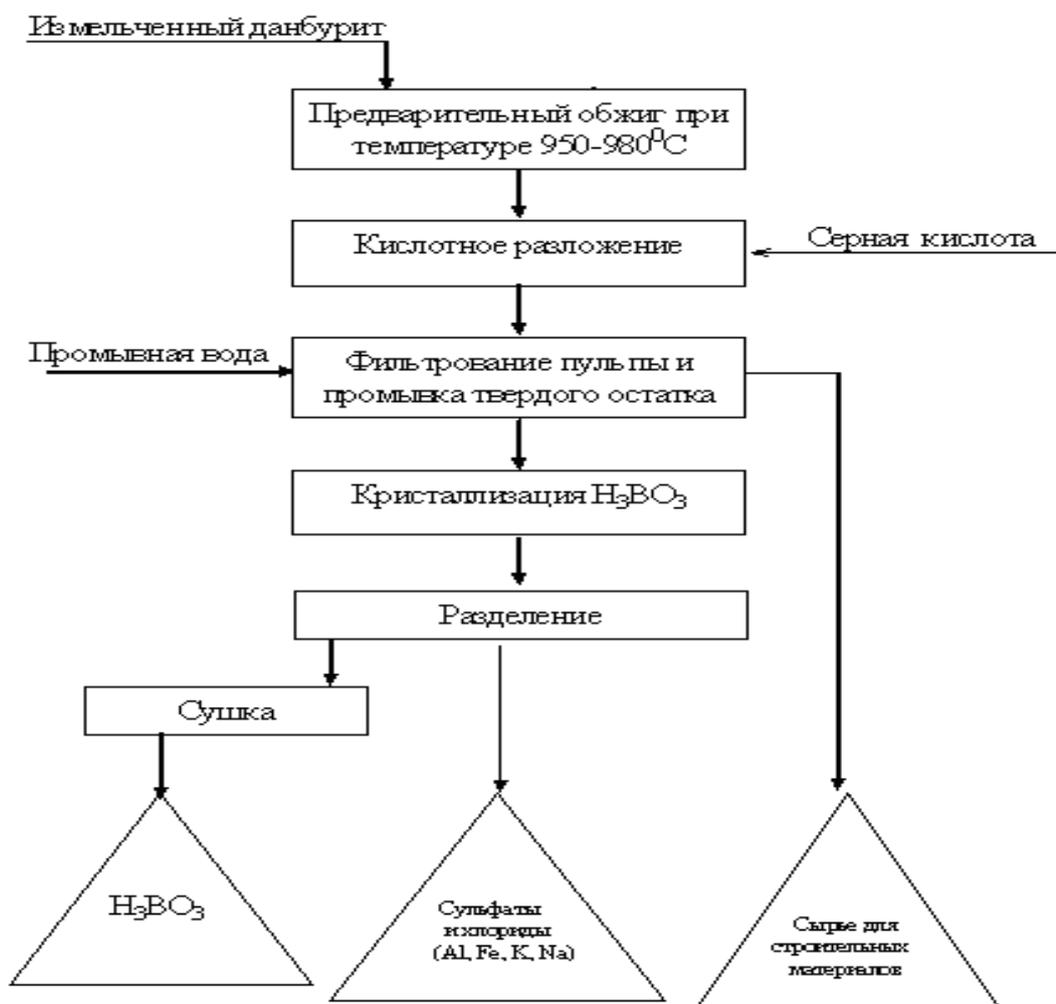


Рисунок 1.3 - Принципиальная технологическая схема получения борной кислоты из боратных руд месторождения Ак-Архар с использованием серной кислоты.

По данной схеме предлагается борсодержащую руду перед началом кислотного разложения обжигать в течение 60 мин при температуре от 950 до 980°С. После применения термической обработки борсодержащая руда дробилась до размера частиц не более 0,1-0,3 мм и выщелачивалась серной кислотой в концентрации 40-50% [46, 54].

Азотная кислота HNO_3 и её соли принадлежат к наиболее важным соединениям азота. Для разложения боратных руд азотная кислота использовалась незначительно из-за агрессивности HNO_3 и выделения во время процесса оксидов азота.

Однако у азотнокислотного разложения боратных руд имеется несколько преимуществ перед разложением другими кислотами. Преимущества заключаются в том, что при выделении ценных компонентов параллельно с борной кислотой возможно выделение алюминия и железа, а также нитратов щелочных металлов. Нитраты используются в качестве удобрений, а также в других отраслях промышленности. Также возможен выпуск комплексных удобрений на основе азота и бора.

В работе [57] А.М. Поляк и др. исследовано комплексное использование борсодержащих руд при разложении их смесями серной и азотной кислот различных концентраций. Разработан метод данного разложения с расчетами технико-экономической оценки, при котором выход товарной борной кислоты равен 87,8%.

Авторами работ [58-60] предложены различные методы по разложению борсодержащих руд азотной кислотой.

Также исследовано азотнокислотное разложение борсодержащих руд месторождения Ак-Архар Республики Таджикистан [61-66].

Для исходных боросиликатных руд оптимальными условиями процесса азотнокислотного разложения выявлены следующие: длительность разложения 60 мин при температуре 95°C , размеры частиц не более 0,1-0,3 мм, концентрация азотной кислоты 15% [63, 66].

Авторами работ [62, 66] представлены результаты разложения термически обработанного борного сырья азотной кислотой. Отмечено, что при повышении температуры до 95°C отмечается максимальная степень извлечения оксидов B_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и CaO (мас%), соответственно, 75, 4; 86.7; 68.9 и 72.5.

Для разложения обожженной борсодержащей руды азотной кислотой в [63, 66] предложены следующие условия: продолжительность термообработки руды от 50 до 60 мин при температуре от 950 до 980°C; продолжительность разложения кислотой 60 мин при температуре 95°C; концентрация азотной кислоты 15-20 мас% при дозировании кислоты до 140% от стехиометрического количества, размер частиц борсодержащей руды не менее 0.1 мм.

Рассчитана экспериментальная энергия активации разложения предварительно обожженной борсодержащей руды азотной кислотой, составившая 21.19 кДж/моль, свидетельствующая о протекании процесса в диффузионной области [66, 67].

Авторами работ [65, 66] изучено азотнокислотное разложение концентрата борсодержащей руды.

Для вскрытия концентрата борсодержащей руды азотной кислотой найдены следующие наиболее рациональные условия разложения: длительность разложения руды 60 мин при температуре 95°C; концентрация азотной кислоты от 10 до 15 мас% и размер частиц менее 0.1 мм.

В работах [67, 68] также приводятся результаты разложения обожжённого концентрата борсодержащей руды азотной кислотой.

По результатам исследований [66, 67] разложения представлены следующие наиболее рациональные условия разложения обожжённого борного концентрата: длительность обработки кислотой 60 мин, продолжительность обжига 60 мин при температуре от 950 до 980°C; температура азотнокислотного разложения 95°C; концентрация азотной от 12 до 15 мас% с дозированием азотной кислоты от 100 до 140% от стехиометрического количества.

Авторами работы [66] изучена кинетика разложения борсодержащего концентрата азотной кислотой, экспериментально рассчитана кажущаяся энергия активации, составившая 14.83 кДж/моль. Отмечается, что азотнокислотное разложение обожжённого концентрата борсодержащей

руды протекает в смешанной области, о чем свидетельствует численное значение энергии активации, а также зависимость скорости реакции от продолжительности процесса и величины частиц [66, 67].

В работе [66] представлена разработанная авторами принципиальная технологическая схема разложения борсодержащей руды Ак-Архарского месторождения азотной кислотой с получением борной кислоты (рисунок 1.4.).

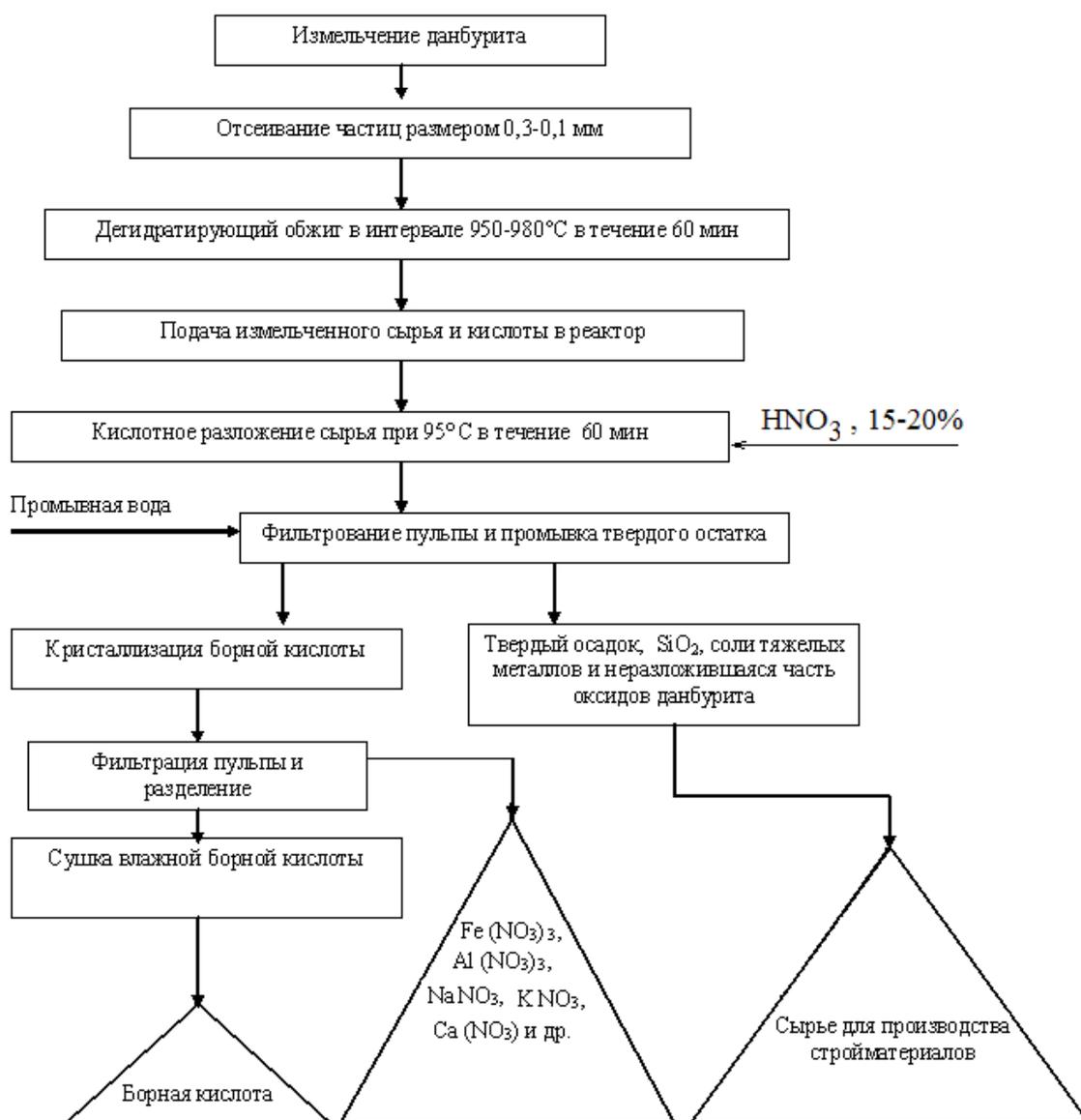


Рисунок 1.4. - Принципиальная технологическая схема получения борной кислоты из исходного данбурита и данбуритового концентрата азотнокислотным способом.

По данной схеме авторами предложен предварительный обжиг борной руды до начала кислотного разложения, температура обжига от 950 до 980°C в течение 60 мин. Затем борсодержащую руду предлагается измельчать до размера частиц 0,1-0,3 мм и выщелачивать азотной кислотой с концентрацией от 15 до 20%.

1.4. Щелочные и спекательные способы переработки боратных руд

Буру и некоторые другие соединения бора получают, в основном, спекательными и щелочными методами. Известно, что некоторые руды щелочами разлагаются плохо, однако метод переработки боратных руд щелочью является наиболее простым и выгодным.

Для обоснования процесса получения из руды буры рядом исследователей изучены системы с участием B_2O_3 [68-70]. Особый интерес представляет растворимость солей в системе $Na_2O - B_2O_3 - H_2O$ [59, 68-70].

Авторами работ [59, 71-76] представлены результаты исследования растворимости водно-солевых систем, согласно которым рассмотрены получение буры и выявлены побочные нежелательные примеси. Выявлены признаки, являющиеся важными при определении оптимальных параметров процесса. Рассчитаны допустимые концентрации растворов по основным веществам и примесям. Найдены оптимальные температуры разложения борсодержащего сырья, а также кристаллизации готового продукта.

Кинетика взаимодействия борсодержащего сырья со щелочными растворами в литературных источниках представлена малочисленными данными. В Уральском научно-исследовательском химическом институте [71, 72] проводились исследования кинетики взаимодействия с содой и щелочью боратных минералов в водных растворах при температурах, приближенных к производственным.

В Институте химии Академии наук Республики Казахстан условиях вынужденной и естественной конвекции изучены механизмы растворения солей, в том числе боратов, в электролитических растворах [73-77].

Известен метод получения из борсодержащего сырья буры, основанный на прокаливании исходного сырья и разложении его содовыми и щелочными растворами различных концентраций [78-80].

Авторами работ [78-80] отмечается важность проковки руды при щелочной обработке борсодержащего сырья, в результате которой резко увеличивается степень извлечения буры.

Минералы, входящие в состав борсодержащей руды, часто трудно вскрываются минеральными кислотами. Поэтому при переработке борсодержащих руд степень извлечения полезных продуктов имеет большое значение.

Поэтому авторами работ [71, 72] исследовались процессы активации сырья, которые включали спекание датолита в присутствии минеральных солей. В качестве активаторов применяли хлориды щелочных и щелочноземельных металлов, введение которых разрушает внутреннюю структуру минералов сырья.

Возможно также в процессе спекания борсодержащего сырья использование хлоридов металлов с дальнейшим разложением полученного спека горячей водой и минеральными кислотами [20, 21, 111, 112].

В работах [78-85] борсодержащую руду до и после предварительного обжига разлагали щелочью. Найдены оптимальные условия разложения: длительность разложения 60 мин при температуре 95°C, концентрация щёлочи 20%.

Также были проведены исследования по разложению борсодержащего концентрата щёлочью [78, 79, 83]. Установлены наиболее рациональные условия щелочного разложения: продолжительность разложения 120 мин при температуре 95°C, концентрация $NaOH$ от 15 до 20%. Также выявлены условия выщелачивания предварительно обожжённого концентрата

борсодержащей руды, при котором извлечение борного продукта составляло 94,6%, то есть было максимальным.

В работе [82] авторами проведены кинетические исследования при щелочном разложении предварительно обожжённой борсодержащей руды. Выявлено, что процесс разложения протекает в кинетической области, так как рассчитанное значение экспериментальной энергии активации процесса равно 29,3 кДж/моль.

Проведено кинетическое изучение при разложении щёлочью обожжённого борного концентрата. Выявлено, что процесс разложения протекает в диффузионной области, так как вычисленная экспериментальная энергия активации процесса равна 24,62 кДж/моль [80].

В [85] авторами разработана принципиальная технологическая схема щелочного разложения борсодержащей руды Ак-Архарского месторождения с получением борного продукта. Схема состоит из этапов: предварительный обжиг при 950°C, разложение щелочью, фильтрация пульпы, кристаллизация продукта, разделение и высушивание готового продукта (рисунок 1.5).

1.5. Заключение по литературному обзору и основные задачи настоящей работы

Из обзора литературы можно сделать вывод, что по переработке борного сырья проводятся множество исследований. Большое внимание придается разработке эффективных методов, включающих получение в качестве конечного продукта оксида бора (в виде борной кислоты) и других ценных компонентов.

Для данных разработанных технологических методов переработки в качестве сырья использовались различные разновидности борного сырья - датолит, аксинит, турмалин, дюмортьерит и др.

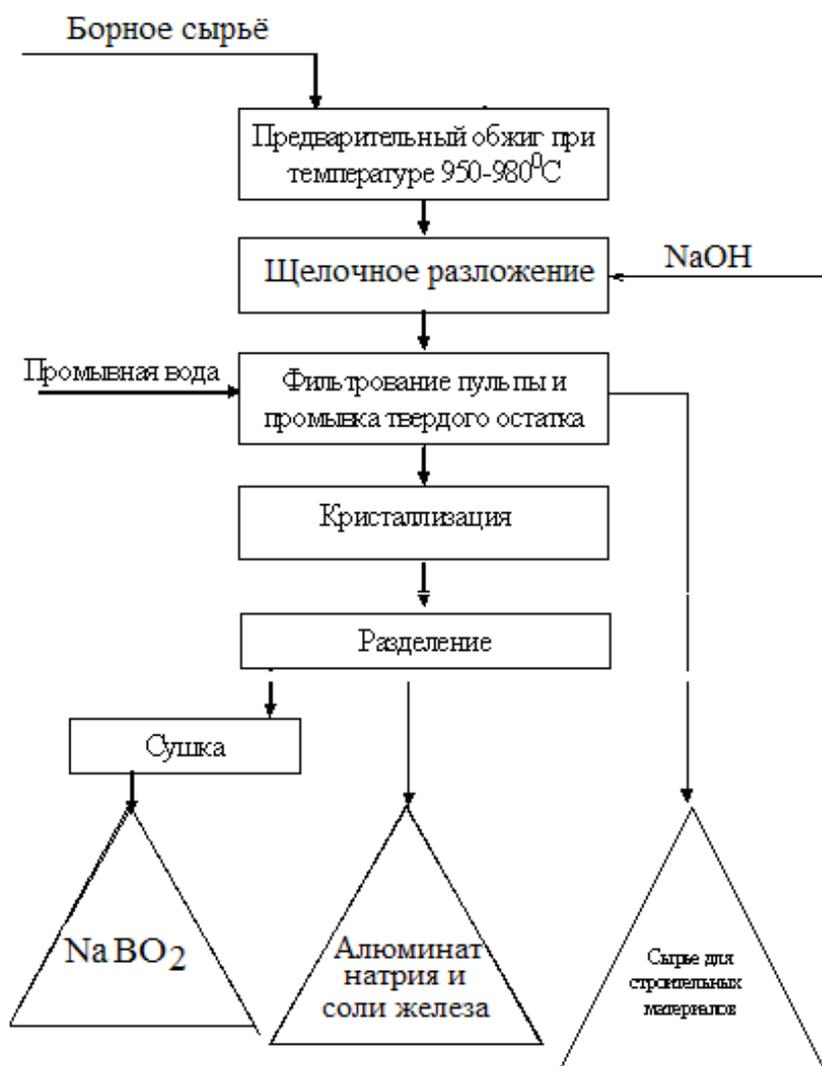


Рисунок 1.5 - Принципиальная технологическая схема переработки борного сырья щелочным способом.

Исследованиям переработки борсодержащих руд различными кислотами и щелочью в литературных источниках уделяется большое внимание, так как при разложении данных руд, кроме борной кислоты, возможно комплексное параллельное получение полезных продуктов.

При изучении литературных источников видно, что особое внимание исследователей направлено на переработку борного сырья различными минеральными кислотами (HCl, H₂SO₄, HNO₃).

В Институте химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан детально исследуются кислотные способы разложения борсодержащего сырья Ак-Архарского месторождения Республики Таджикистан [26-56].

Сотрудниками института, наряду с соляно- и сернокислотным разложением борсодержащего сырья, изучается разложение руд азотной кислотой [61-66]. Кроме того, в работах [78-85] исследованы щелочные способы разложения боратных руд.

В литературе подробно описан синтез боратов в водном растворе [86, 87]. Заслуживают особого внимания работы профессора Г.К. Годе и сотр. из Латвийского государственного университета, где описан синтез ряда боратов непереходных и переходных металлов [88, 101]. Получение борной кислоты, буры и борных удобрений приводятся в [90]. Ряд работ посвящен сорбции бора из минерализованных растворов [91-94]. В [95, 96] разработаны технологические основы использования смолы и ионитов для сорбции бора. Интерес представляет разложение борных руд смесью азотной и серной кислот [57].

Для научного обоснования процесса извлечения борных соединений подробно изучен ряд диаграмм растворимости с участием борной кислоты [97-100].

Особый интерес представляет сборник научных трудов по использованию боратов в народном хозяйстве [101]. В сборнике описаны применение синтетических боратов, электрические свойства боратов, экстрагенты борной кислоты, борсодержащие глазури для гончарных изделий и керамических красок, стекла на основе бора, борсодержащие вяжущие материалы и др.

Ниже приведены некоторые реакции с участием борной кислоты (рисунок 1.6). Из рисунка 1.6 видно, что борная кислота является важнейшим продуктом для многих областей химии. Исходя из этого, выделение H_3BO_3 из борных руд является актуальной задачей.

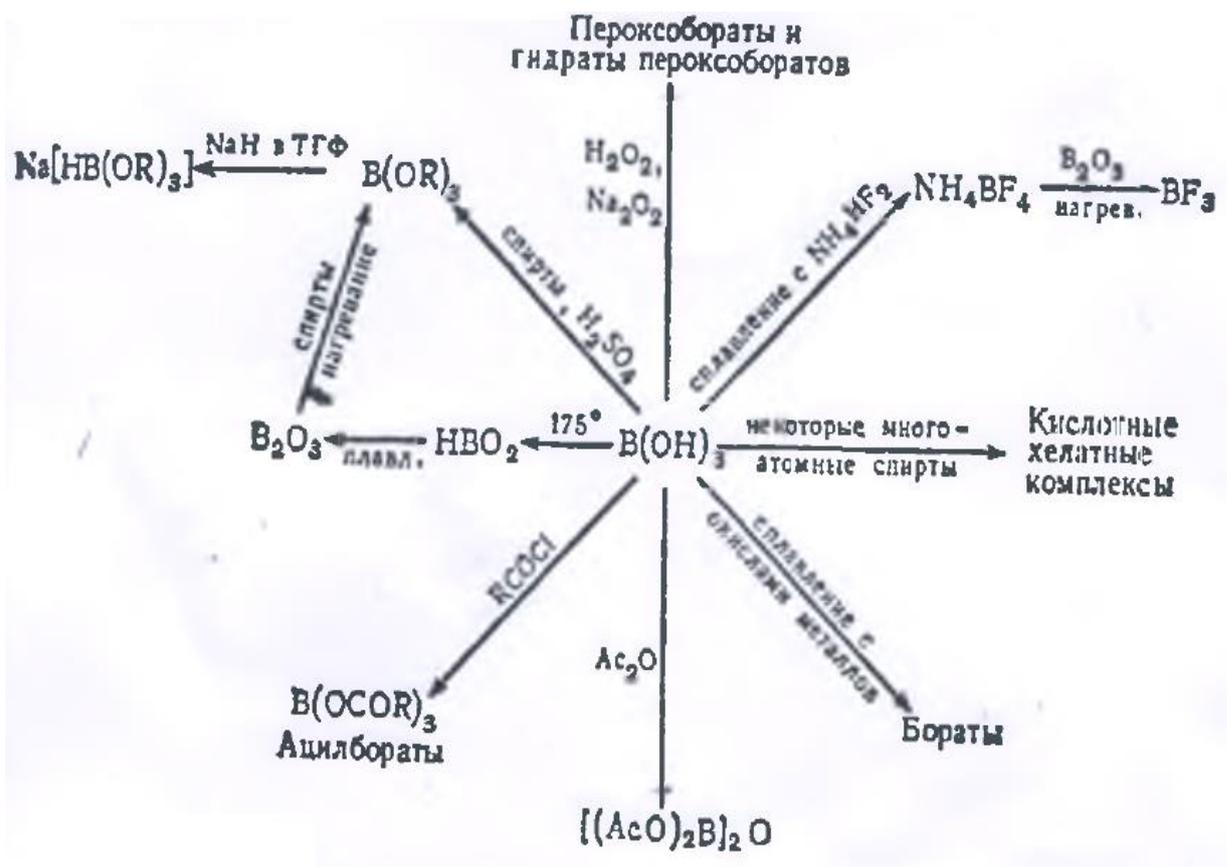


Рисунок 1.6 – Некоторые реакции с участием борной кислоты.

Как видно из обзора литературы, исследования по разложению боратных руд уксусной кислотой практически в литературе отсутствуют.

Исходя из вышеизложенного, в настоящей работе исследовано разложение борсодержащих руд Ак-Архарского месторождения Таджикистана уксуснокислотным способом и определены следующие задачи:

- изучение физико-химических свойств борсодержащих руд;
- изучение химического и минералогического состава борсодержащего сырья и продуктов методами РФА и ДТА;
- определение параметров разложения борсодержащего сырья и его концентрата для максимального выделения из него полезных продуктов;
- кинетические исследования процесса разложения борсодержащих руд уксусной кислотой;

- разработка принципиальных технологических схем переработки борсодержащего сырья уксусной кислотой;
- сравнительная оценка уксуснокислотного разложения с другими способами переработки боросиликатных руд.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ БОРСОДЕРЖАЩИХ РУД ТАДЖИКИСТАНА

2.1. Методики проведения химических и физико-химических анализов

Для определения химических составов боратных руд разработано большое количество различных методик химического анализа.

В настоящей работе были использованы комплексометрия, перманганатометрия, пламенная фотометрия, аргентометрия.

В исходных борсодержащих рудах содержание алюминия, железа, кальция и других металлов определялось весовым и комплексометрическим методами. Содержание хлора определяли методом Фольгарда - аргентометрическим методом. Сущность метода заключается в связывании хлор-иона азотнокислым серебром и титровании роданидом аммиака избытка реагента с добавлением солей трёхвалентного железа [103]. Содержание щелочных металлов натрия и калия определяли методом пламенной фотометрии на установке ПФМ-2.

Определение бора

Борная кислота вступает в химические реакции с многоатомными спиртами, в результате которых образуются более сильные комплексные кислоты, наличие которых можно подтвердить титрованием растворами едкого калия или натрия с использованием индикаторов (бромфеноловый синий или фенолфталеин), а также потенциометрическим методом [107, 108,125]. В наших исследованиях мы использовали эти свойства боной кислоты.

Кроме того, борная кислота проявляет оригинальные свойства - если при кристаллизации борной кислоты вводить в реакцию малые количества

различных органических веществ, наблюдается эффект флуоресценции и фосфоресценции.

Авторами работ [109,110,125] подчеркивается, что данные специфические свойства отчетливо видны при добавлении в растворы борной кислоты различных ароматических и гетероциклических соединений, таких, как нафтойная и терефталевая кислоты, ангидрид, фенантрен, уранин, ангидрид фталевой кислоты.

Определение кальция

Определение кальция проводили следующим образом. Поскольку в испытуемом растворе параллельно с кальцием находится алюминий, то первоначально в растворе связывали алюминий комплексном, а затем проводили осаждение кальция в виде оксалата.

Полученное количество исследуемого раствора доводили дистиллированной водой до объема 200 мл, а затем аммиаком нейтрализовали до pH=4. В колбу с раствором добавляют 15-25 мл ацетатного буферного раствора и трилона Б (2-5 г), полученную смесь доводят до кипения и добавляют в неё также доведенный до кипения раствор оксалата аммония (4%). После выдержки раствора в течение 3-6 часов через стеклянный фильтр №4 фильтруют выпавший осадок оксалата кальция.

Осадок оксалата кальция (CaC_2O_4) помещают в тигель, а затем тигель – в стакан, осадок обрабатывают подогретой 4н серной кислотой в количестве 100 мл при постоянном перемешивании до полного растворения выпавшего осадка, затем полученный раствор нагревают до температуры 65-75°C и оттитровывают ионы оксалата перманганатом калия до появления устойчивой розовой окраски, не исчезающей в течение 1,5 мин.

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

где: V – объем перманганата калия, израсходованного на титрование, мл;

N – нормальность перманганатного раствора;

20,04 – г-экв кальция;

a – навеска вещества, г.

Определение оксида алюминия

Для определения алюминия использовали комплексометрический метод анализа. Сущность метода заключается в способности алюминия образовывать наиболее прочные комплексные соединения с производными ЭДТА, в том числе с её двух замещённой натриевой солью – трилоном Б [76, 77, 103].

К аликвотной части испытуемого раствора с рН=4,5, добавляют 0,1н раствор трилона Б, взятый в избытке (около 10-20 мл), содержимое колбы тщательно перемешивают и для полноты связывания алюминия нагревают до кипения. Затем раствор охлаждают, добавляют 20-25 мл ацетатного буферного раствора, 100-150 мл воды, 5-7 капель ксиленолового оранжевого и оттитровывают избыток трилона Б раствором стандартного уксуснокислого цинка до перехода окраски раствора из лимонно-желтой в розовую.

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

где: $V_{\delta\delta}$ и V_{zn}^{2+} – объемы трилона Б и уксуснокислого цинка

$Zn(CH_3COO)_2$, мл;

$N_{\delta\delta}$ и N_{zn}^{2+} – нормальность растворов трилона Б и $Zn(CH_3COO)_2$, мл;

a – навеска вещества, г;

ϵ – разведение;

13,49 – г-экв алюминия.

Если в титруемом растворе кроме алюминия находятся другие катионы (например, Ca^{2+}), подобно ионам алюминия реагирующие с комплексоном, предварительно необходимо установить, какое количество комплексона III

связано с ионами алюминия непосредственно. Для этого после связывания ионами цинка всего избытка комплексона к полученному раствору необходимо добавить 30 мл концентрированного раствора фторида натрия и кипятить в течение 5 мин. Поскольку комплекс алюминия с комплексом III не является термостойким, то под влиянием высокой температуры он разрушается с выделением эквивалентного количества комплексона, который был ранее связан с ионами алюминия. При кипячении не разлагается внутрикомплексное соединение кальция. Полученный раствор охлаждают, вновь прибавляют вышеуказанный индикатор и титруют выделившийся комплексон III раствором соли цинка (стандартным). Относительная ошибка данного химического анализа составляет около $\pm 0,25\%$.

Пламенная фотометрия. В породах образцах содержание натрия и калия определяли методом пламенной фотометрии (ПФМ) [103]. Наиболее мощная, характерная для натрия линия спектра выделялась при помощи интерференциального светового фильтра и регистрировалась приемником. Была построена градуировочная кривая в координатах содержание натрия в стандартных образцах - интенсивность излучения, по которой было определено содержание натрия в образцах по формуле:

$$\%Na = \frac{c \cdot v \cdot 100}{a \cdot 1000},$$

где: а – навеска вещества, г;

v - разведение;

c – содержание натрия в навеске, г.

Уксусная кислота

Для разложения борсодержащего сырья использовалась уксусная кислота марки «ХЧ». CH_3COOH - уксусная кислота представляет собой бесцветную жидкость с характерным резким запахом и кислым вкусом. CH_3COOH смешивается со многими растворителями и минеральными кислотами. Абсолютная уксусная кислота называется ледяной, так как при замерзании образует льдовидную массу [108, 109].

Дифференциально-термический анализ

Дифференциально-термический анализ (ДТА), как известно, это метод исследования, который заключается в последовательном нагревании или охлаждении образца с определённой фиксированной скоростью, когда временная зависимость разницы температур между эталонным образцом сравнения и определяемым образцом в рассматриваемом температурном интервале не претерпевает никаких изменений [78, 81, 85].

Для борсодержащих руд метод использован для регистрации фазовых превращений и разложения некоторых компонентов, входящих в состав борсодержащей руды.

ДТА нами был проведён на дериватографе Q-1000 системы Паулик-Эрдей. Одним из важных факторов для проведения ДТА является скорость нагрева. Нами была использована скорость подъёма температуры, которая составляла 7°С/мин.

Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) исследуемых продуктов осуществлялся на установке «Дрон-2,0» Cu_α излучением при помощи дифракции рентгеновских лучей на порошковые и полукристаллические образцы.

2.2. Геологическая характеристика и химико-минералогические составы борсодержащих руд

Известно множество основных промышленных типов месторождений бора: инфильтрационно-остаточные солевых куполов, осадочные (морские) хлоридные и сульфатно-хлоридные, вулканогенно-соленосные, вулканогенно-глинистые, магнезиально-скарновые, известково-скарновые (таблица 2.1). Скарновые месторождения представляют наибольший интерес с точки зрения практических эндогенных месторождений.

Месторождения бора - Дальнегорское и Золотой Курган в России, Ак-Архар в Таджикистане, являющиеся известково-скарновыми, представляют собой известковые скарны и скарноиды, состоящие из волластонитов,

пироксенов и гранатов. Борные минералы в таких месторождениях представлены боросиликатами (датолитом и данбуритом); рассеянная минерализация кальциевых боратов наблюдается в слабо скарнированных известняках. В крупных месторождениях наблюдается сравнительно равномерное распределение борной минерализации, в мелких месторождениях - изменчивое.

В Республике Таджикистан расположены значительные запасы боратных руд, отличающиеся по структуре, минералогическому и химическому составу от других боратных руд - коллеманита, улексита, ашарита, иньюита, датолитов и других руд.

Химические составы боратных руд и их концентратов определялись объемным и пламенно-фотометрическим методами, результаты исследования представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.1 - Промышленные типы месторождений бора

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

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

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

Наименование	Компоненты												
	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	П.п.п.
Исходная руда	10,4	59,8	1,27	2,2	1,39	19,6	0,75	0,15	0,29	0,1	0,03	0,11	3,91
Концентрат	17,1	46,8	2,45	2,67	1,68	23,6	0,86	0,17	0,33	0,11	0,05	0,12	4,06

Химическим и минералогическим методами анализа определено содержание минералов и оксидов в составе борсодержащих руд. Результаты исследования представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 - Содержание минералов в составе борсодержащих руд

№	Наименование минералов	Содержание минералов в составе руды (мас%)
1.	Данбурит	20
2.	Датолит	10
3.	Гранат	29
4.	Пироксены	10
5.	Кварц	17
6.	Кальцит	7

2.3. Физико-химическое исследование борсодержащих руд месторождения Ак-Архар

Как известно, рентгенофазовый анализ (РФА) применяется для изучения структурных свойств материалов, основан на свойствах

дифракции рентгеновских лучей на кристаллические, полукристаллические и порошковые образцы.

Методом РФА была исследована исходная борсодержащая руда Ак-Архарского месторождения и выявлено, что её главными рудообразующими минералами являются: гранат, гидроборатит, кальцит, датолит, гидрослюда, данбурит, кварц, пироксены (или геденбергит) и др.

Проведено изучение методом РФА исходной и предварительно обожжённой борсодержащей руды. Результаты исследования приведены на рисунках 2.1 и 2.2.

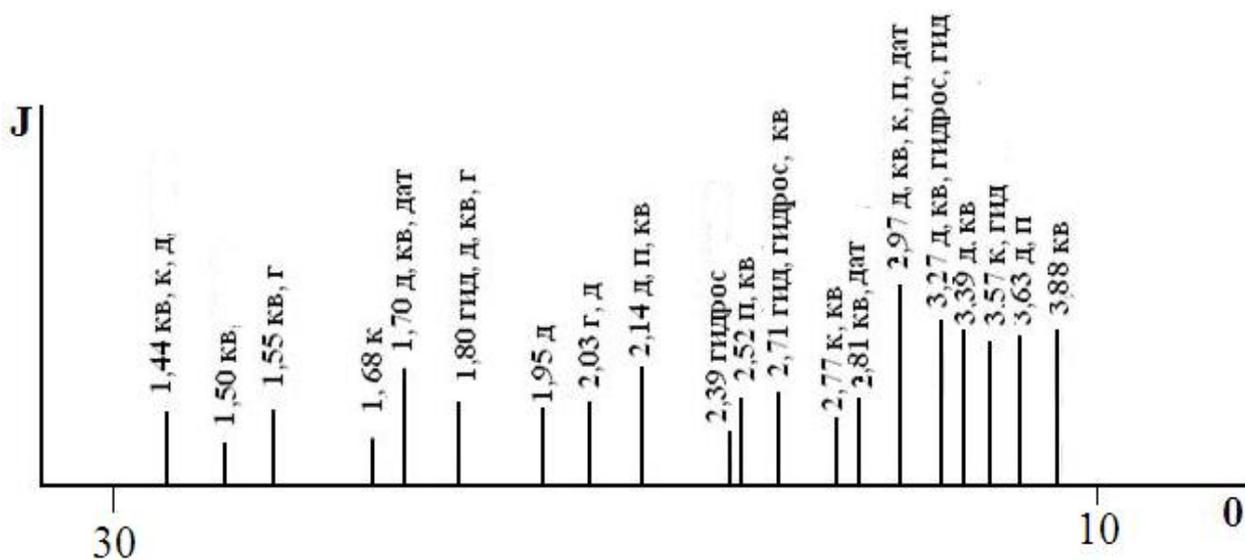


Рисунок 2.1 - Штрих-диаграмма исходной борсодержащей руды: гид – гидроборатит, дат - датолит, д – данбурит, кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, п – пироксены, г – гидрослюда.

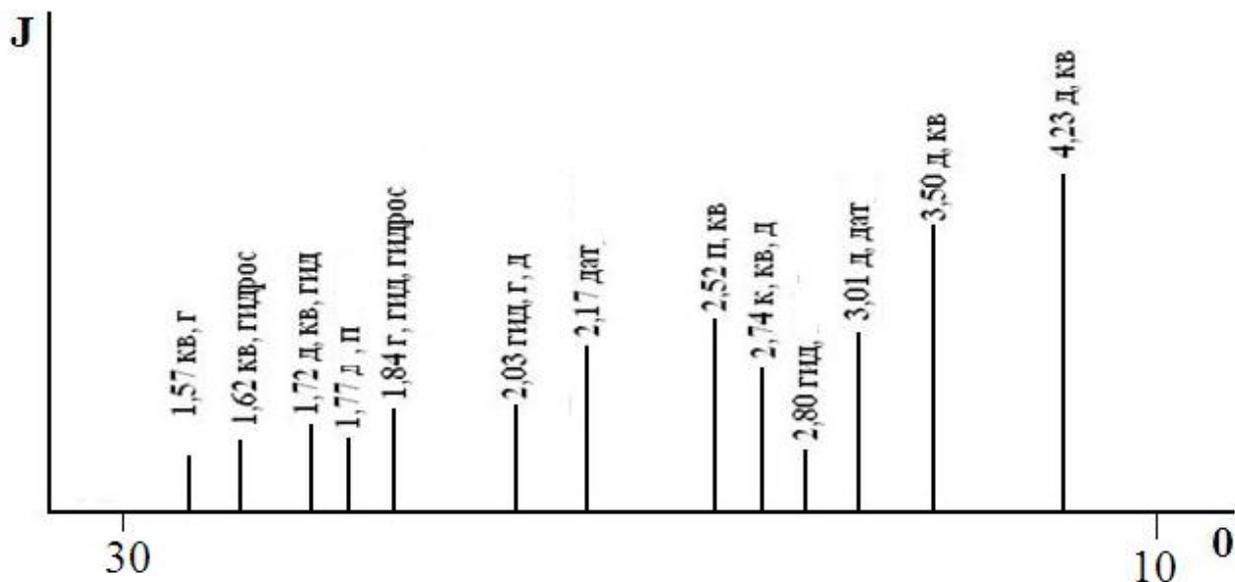


Рисунок 2.2 - Штрих-диаграмма предварительно обожжённой борсодержащей руды: гид – гидроборацит, дат - датолит, д – данбурит, кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, п – пироксены, гидрос – гидрослюда.

Методом рентгенофазового анализа также изучен исходный концентрат борсодержащей руды до и после прокаливания при температуре от 950 до 980°С. Результаты исследования приведены на рисунках 2.3 и 2.4.

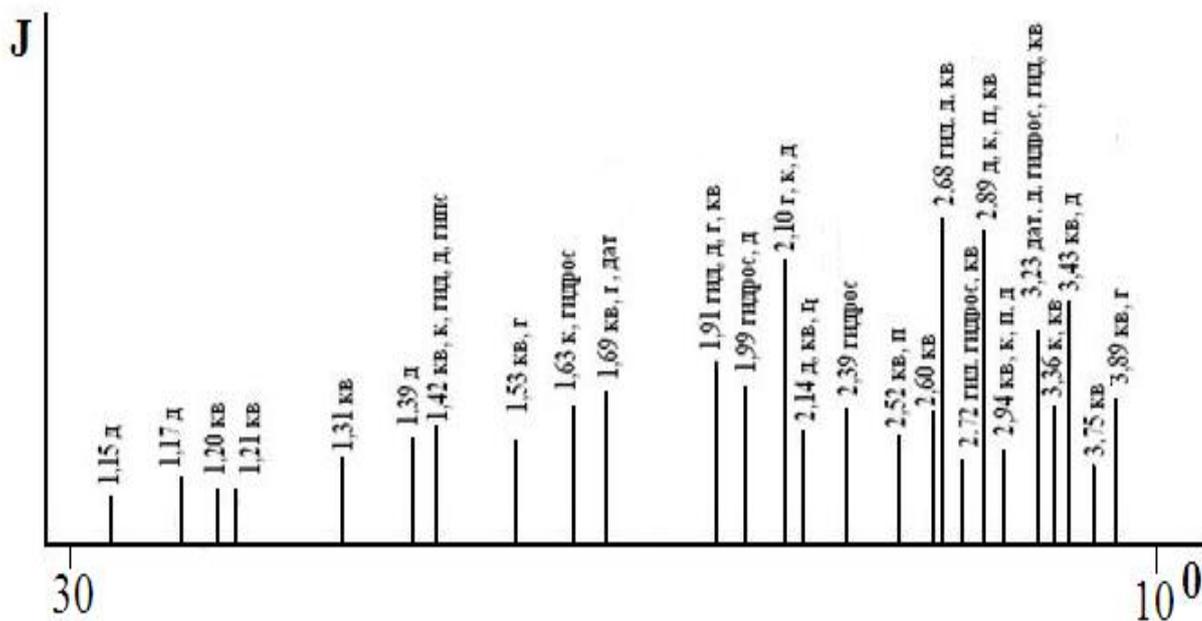


Рисунок 2.3 - Штрих-диаграмма борсодержащего концентрата: гид – гидроборацит, дат - датолит, д – данбурит, кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, п – пироксены, гидрос – гидрослюда.

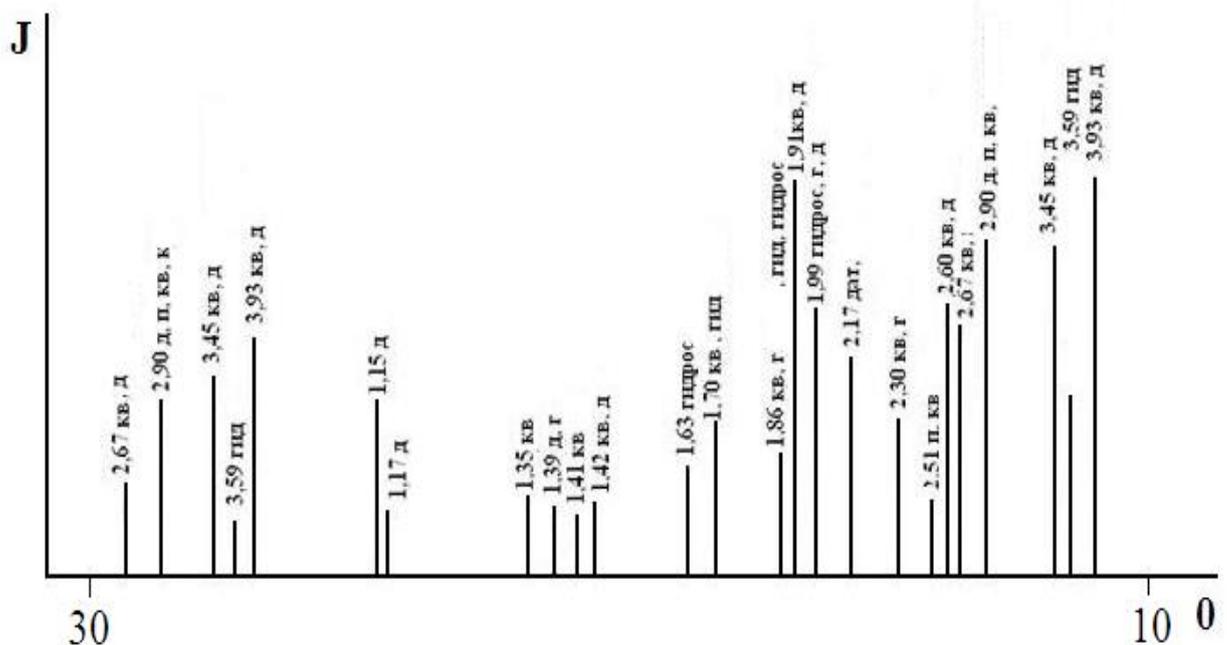


Рисунок 2.4 - Штрих-диаграмма борсодержащего концентрата после предварительного обжига: гид – гидроборацит, дат - датолит, д – данбурит, кв – кварц, г – гранат, п – пироксены, гидрос – гидрослюда.

На рентгенограммах исходной борсодержащей руды (рисунок 2.2) и её концентрата (рисунок 2.4) видны идентичные пики, относящиеся к железо-, алюминий- и борсодержащим минералам. Выявлено, что после обжига при высоких температурах (от 950 до 1000°С) алюмосодержащие минералы частично превращаются в минерал муллит.

При проведении РФА предварительно обожжённой при температуре 950°С исходной борсодержащей руды выявлено, что в процессе предварительного обжига состав руды значительно изменяется. При сравнении рентгенограмм исходной и обожжённой руды - данбурита выявлено, что химически и механически связанная вода удаляется из состава минерала первой. Однако на данном этапе не наблюдается изменений в кристаллической структуре руды. Также с удалением воды из данбурита образуется более реакционно способное соединение, чем необожжённая руда. Очевидно, что при высоких температурах прокаливания идет процесс термодеструкции этих минералов, и кристаллическая структура минералов α-

модификаций превращается в β - или γ -формы, обладающие более высокой растворимостью.

У минерала кварца это явление наблюдается особенно часто по сравнению с другими минералами борной руды. При высоких температурах кварц превращается в аморфную, более активную форму, которая вступает в реакции с оксидами кальция.

На рисунке 2.5 приведена дериватограмма исходной борсодержащей руды, на которой заметен значительный эндоэффект при температуре 780°C , отмечающий, по-видимому, удаление связанной воды, и еще один эндоэффект при 950°C , связанный с разложением основной борсодержащей руды.

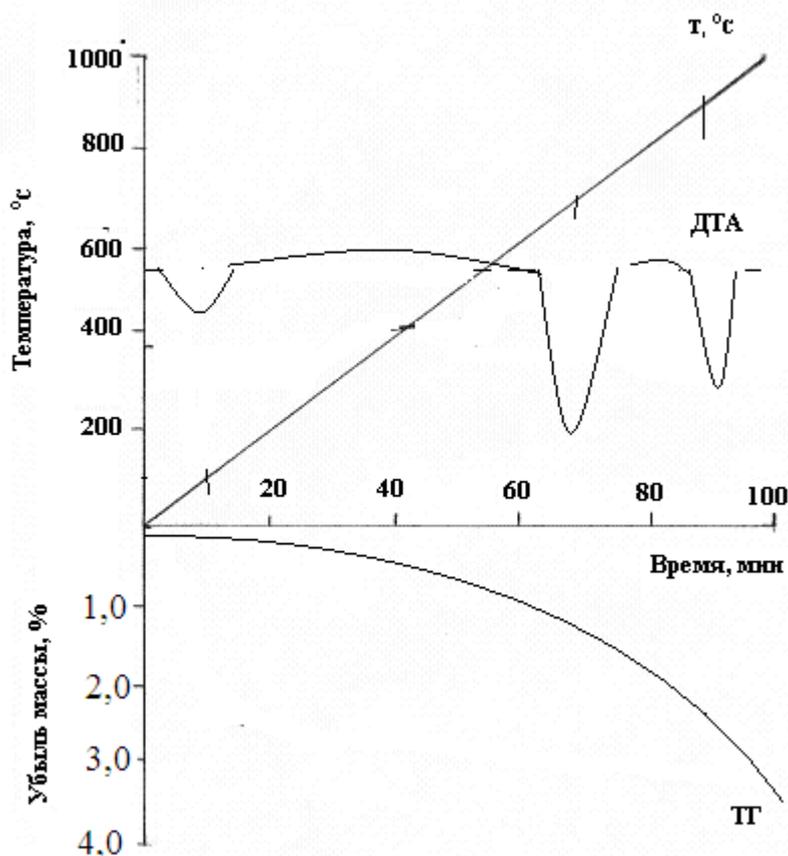


Рисунок 2.5 - Дериватограмма исходной борсодержащей руды (данбурита).

Также была сделана и изучена дериватограмма концентрата борсодержащей руды при более медленной скорости нагрева ($10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$), на

которой отмечаются незначительные эндозффекты при температурах 860, 950 и 1020 °С. По-видимому, при 735 °С из руды удаляется связанная вода, затем происходит расплавление и фазовое превращение минералов борсодержащей руды. Результаты исследования приведены на рисунке 2.6.

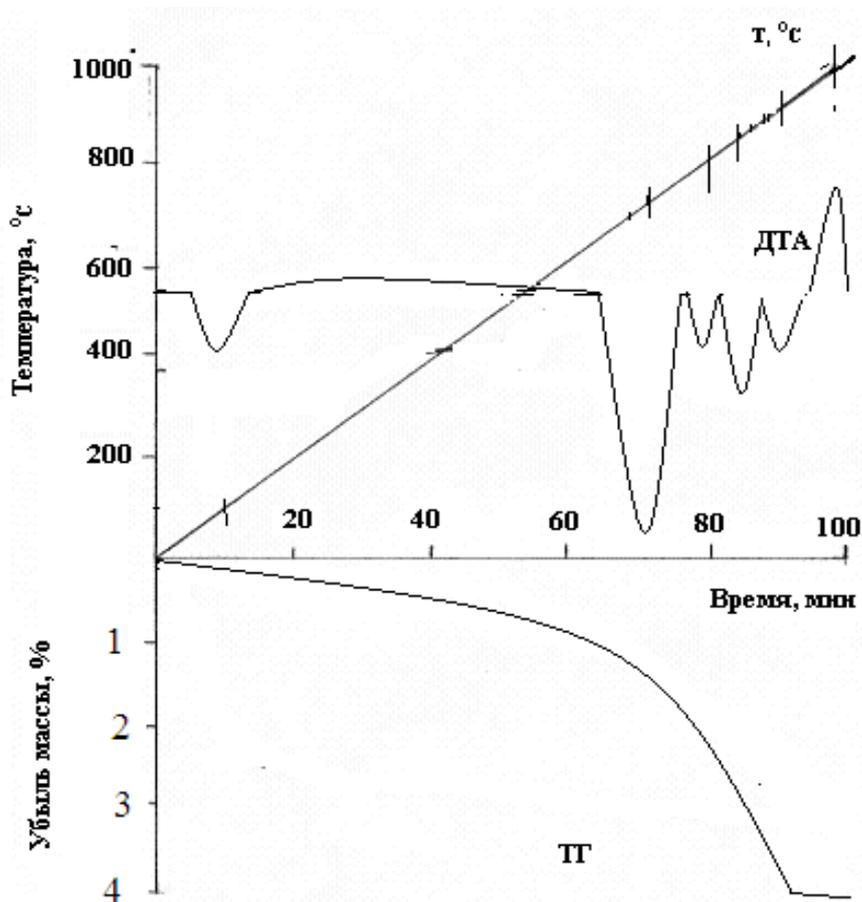


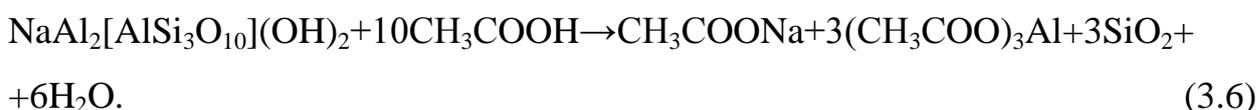
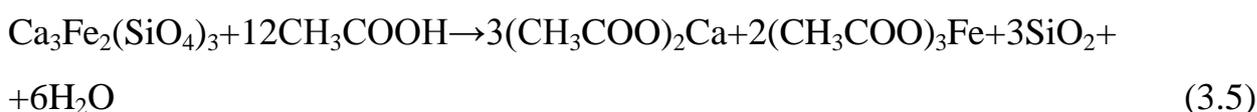
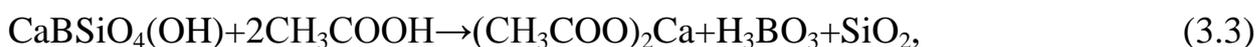
Рисунок 2.6 - Дериватограмма концентрата борсодержащей руды.

ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ БОРСОДЕРЖАЩИХ РУД УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

3.1. Термодинамические характеристики реакций, протекающих при разложении борсодержащих руд уксусной кислотой

Основными рудообразующими минералами боросиликатных руд месторождения Ак-Архар являются: данбурит - $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, датолит - $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, пироксены - $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$, гранат - $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$, кальцит - CaCO_3 , и в меньшей мере присутствует гидроборацит - $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (или $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Пустая порода представлена гипсом - $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, глинистыми минералами (гидрослюда - $(\text{Na})\text{Al}_2(\text{AlSi}_3) \cdot \text{O}_{10}[(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$), и кварцем - SiO_2 .

При разложении минералов, входящих в состав борсодержащих руд, возможно протекание следующих реакций:



Основными функциями, характеризующими состояние системы, являются следующие термодинамические характеристики: энтальпия, энтропия и энергия Гиббса. Термодинамическое обоснование вышеприведенных реакций проведено с использованием следующих уравнений:

$$\Delta H_p = \sum \Delta H_{\text{кон}} - \sum \Delta H_{\text{нач}}, \quad (3.7)$$

$$\Delta S_p = \sum \Delta S_{\text{кон}} - \sum \Delta S_{\text{нач}}, \quad (3.8)$$

$$\Delta G_p = \Delta H_p - T\Delta S_p. \quad (3.9)$$

При расчетах использованы справочные значения стандартных термодинамических характеристик [110]. Результаты расчетов приведены в таблице 3.1. Наиболее благоприятный интервал температур для обработки уксусной кислотой лежит в пределах от 298 до 368 К, так как при более низких температурах скорость реакции замедляется, а при более высоких - раствор начинает закипать. Из-за небольшого интервала изменения температуры влиянием теплоемкости на энтальпию веществ можно пренебречь.

Таблица 3.1 - Термодинамические величины веществ

№	Вещество	$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	S^0 , Дж/моль·град
1	$CaB_2Si_2O_{8кр}$	-3882,75	154,8
2	$CaBSiO_4(OH)_{кр}$	-2465,60	110,0
3	$CaFeSi_2O_{6кр}$	-2849,30	166,5
4	$Ca_3Fe_2(SiO_4)_{3кр}$	-5806,56	341,0
5	$NaAl_3H_2Si_3O_{12}$	-5932,50	284,5
6	$CaCO_{3кр}$	-1206,83	91,7
7	$CO_2_{газ}$	-393,50	213,6
8	$H_2O_{ж}$	-285,84	70,0
9	$SiO_{2кр}$	-905,40	43,5
10	CH_3COOH_p	-485,64	87,6
11	$(CH_3COO)_3Fe_p$	-1503,27	-46,2
12	$(CH_3COO)_3Al_p$	-1986,60	-38,5
13	CH_3COONa_p	-726,05	146,5
14	$(CH_3COO)_2Ca_p$	-1514,36	118,7
15	$(CH_3COO)_2Fe_p$	-1058,38	44,3
16	$H_3BO_3_p$	-1094,00	88,7

Из таблицы 3.1 видно, что благоприятное сочетание термодинамических факторов имеется для реакции (1) ($\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$), которые способствуют самопроизвольному протеканию процесса. Для других реакций энтропийный фактор ($\Delta S < 0$) является доминирующим, особенно при более высоких температурах, при расчете энергии Гиббса реакций по формуле (9).

На основе изменения энтальпии и энтропии реакций были рассчитаны изменения энергии Гиббса в интервале температур 298-368 К (таблица 3.3) и построен график зависимости ΔG от температуры (рисунок 3.1).

Таблица 3.2 – Термодинамические характеристики рассматриваемых реакций

№ реакции	ΔH^0_{298} , кДж/моль	ΔS^0_{298} , Дж/моль·град	ΔG^0_{298} , кДж/моль
1	-15,59	135,35	-55,9243
2	-87,45	-86,74	-61,6015
3	-76,88	-34,26	-66,6705
4	-163,36	-126,96	-125,526
5	-346,62	-578,18	-174,322
6	-328,19	-579,11	-155,615

Как видно из таблицы 3.3 и рисунка 3.1, первая реакция, которая протекает с увеличением энтропии ($\Delta S > 0$) и повышением температуры, приводит к увеличению отрицательного значения энергии Гиббса, что благоприятствует протеканию процесса. Для остальных реакций, которые протекают с уменьшением энтропии, с повышением температуры отрицательные значения ΔG снижаются. Следовательно, в этом случае высокотемпературный режим препятствует протеканию процесса. При более высоких температурах ΔG приобретает положительное значение. Но в данных системах процессы разложения происходят при не очень высоких

температурах и изменения энергии Гиббса незначительны. Поэтому имеется термодинамическая возможность протекания всех рассмотренных реакций.

Таблица 3.3 - Изменения энергии Гиббса (ΔG^0_T , кДж/моль) при различных температурах

№ реакции	ΔG^0_{298}	ΔG^0_{308}	ΔG^0_{318}	ΔG^0_{328}	ΔG^0_{338}	ΔG^0_{348}	ΔG^0_{358}	ΔG^0_{368}
1	-55,92	-57,27	-58,63	-59,98	-61,33	-62,69	-64,04	-65,39
2	-61,60	-60,73	-59,86	-58,99	-58,13	-57,26	-56,39	-55,52
3	-66,67	-66,32	-65,98	-65,64	-65,30	-64,95	-64,61	-64,27
4	-125,52	-124,25	-122,98	-121,71	-120,44	-119,17	-117,9	-116,63
5	-174,32	-168,54	-162,75	-156,97	-151,19	-145,41	-139,63	-133,85
6	-155,61	-149,82	-144,03	-138,24	-132,45	-126,66	-120,86	-115,07

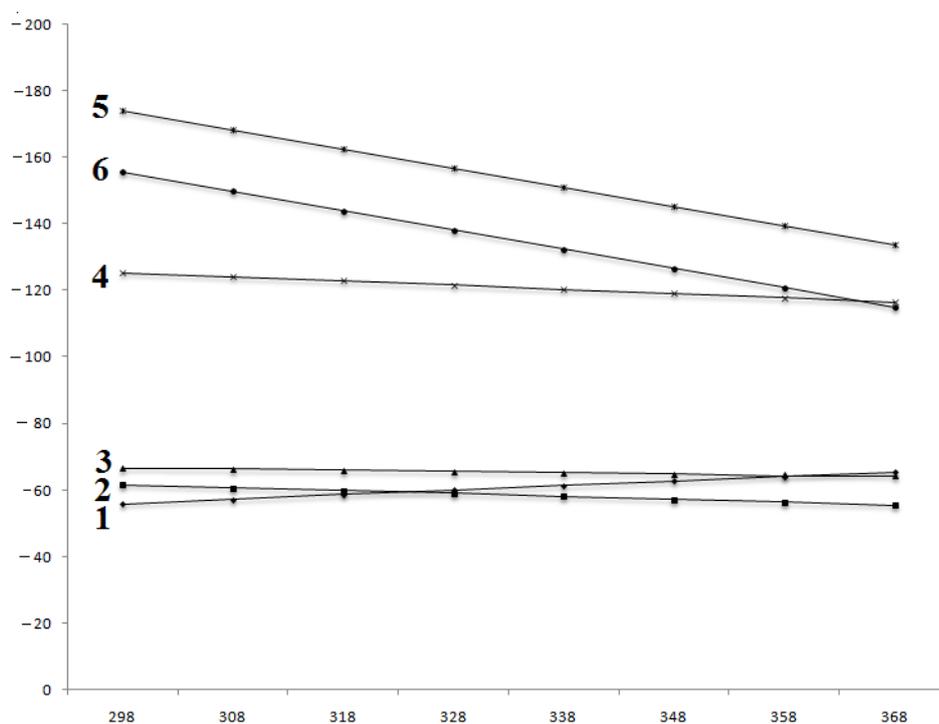


Рисунок 3.1 - Зависимости ΔG реакций от температуры (1 - кальцит, 2 - данбурит, 3 - датолит, 4 - пироксены, 5 - гранат, 6 – гидрослюда).

3.2. Стехиометрический расчет уксусной кислоты при разложении борсодержащей руды

Для расчета приемлемого соотношения (уксусная кислота : руда) определяли количество израсходованной уксусной кислоты по реакциям взаимодействия с каждым оксидом из состава исходной борсодержащей руды. Предварительно был определен химический и минералогический состав исходной борсодержащей руды и её концентрата.

Химический состав исходной борсодержащей руды представлен в таблице 3.4.

Таблица 3.4 -Химический состав исходной борсодержащей руды (мас%)

B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	П.п.п
10,4	59,8	1,27	2,2	1,39	19,6	0,75	0,15	0,29	0,1	0,03	0,11	3,91

Расчет проведем для 10 г боросиликатной руды. Сначала определяем содержание каждого оксида на 10 г сырья:

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

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

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

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

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

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

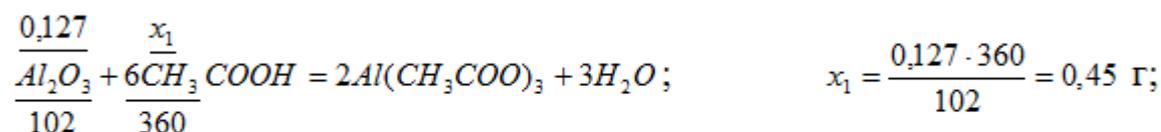
$$\text{оксида марганца (II) - } m(\text{MnO}) = \frac{10 \cdot 0,29}{100} = 0,029\text{г};$$

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

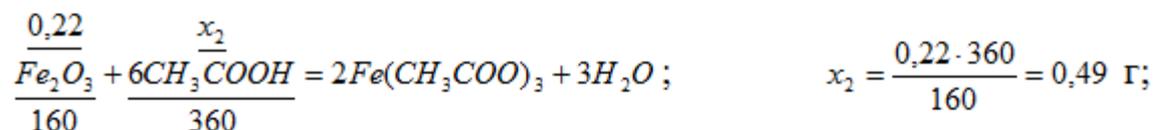
$$\text{и оксида калия} - m(\text{K}_2\text{O}) = \frac{10 \cdot 0,10}{100} = 0,010\text{г}.$$

Для каждого оксида из состава борсодержащей руды была проведена реакция взаимодействия с уксусной кислотой для определения количества израсходованной уксусной кислоты:

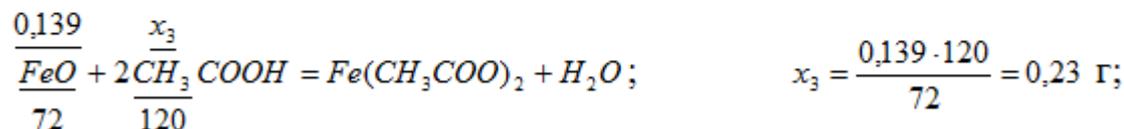
для оксида алюминия:



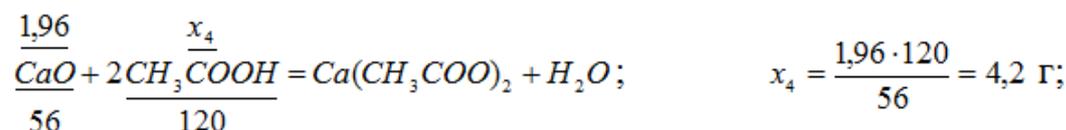
для оксида железа (III):



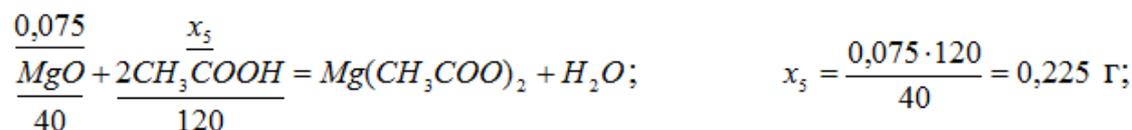
для оксида железа (II):



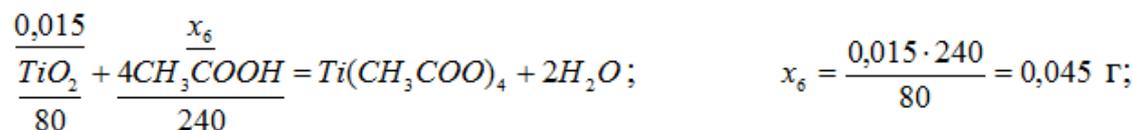
для оксида кальция:



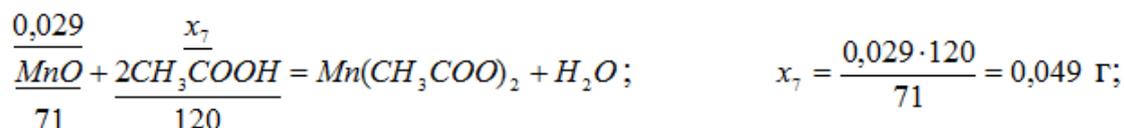
для оксида магния:



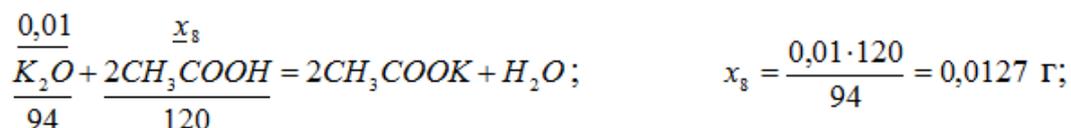
для оксида титана (IV):



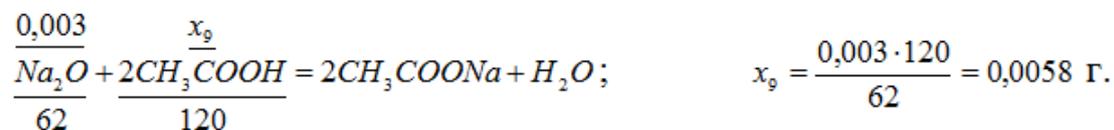
для оксида марганца (II):



для оксида калия:



и для оксида натрия:



Для каждой реакции было найдено количество уксусной кислоты, расходуемое в процессе химической реакции, которые затем суммировали и получали общую массу, необходимую для разложения 10 г исходной борсодержащей руды:

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,45 + 0,49 + 0,23 + 4,2 + 0,225 + 0,045 + 0,049 + 0,0127 + 0,0058 = 5,7075 \text{ г}.$$

С целью изучения зависимости разложения борсодержащих руд от концентрации кислоты, было рассчитано количество уксусной кислоты, необходимой для каждой концентрации отдельно.

5% CH_3COOH		
100 г – 5 г x – 5,7075 г	$x = \frac{100 \cdot 5,7075}{5} = 114,15 \text{ г}$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{114,15}{1,0055} = 113,5 \text{ мл}$
10% CH_3COOH		
100 г – 10 г x – 5,7075 г	$x = \frac{100 \cdot 5,7075}{10} = 57,075 \text{ г}$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{57,075}{1,013} = 56,34 \text{ мл}$
20% CH_3COOH		
100 г – 20 г x – 5,7075 г	$x = \frac{100 \cdot 5,7075}{20} = 28,54 \text{ г}$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{28,54}{1,026} = 27,8 \text{ мл}$

30% CH_3COOH		
100 г – 30 г x – 5,7075 г	$x = \frac{100 \cdot 5,7075}{30} = 19,025г$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{19,025}{1,038} = 18,33мл$
40% CH_3COOH		
100 г – 40 г x – 5,7075 г	$x = \frac{100 \cdot 5,7075}{40} = 14,27г$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{14,27}{1,049} = 13,6мл$
50% CH_3COOH		
100 г – 50 г x – 5,7075 г	$x = \frac{100 \cdot 5,7075}{50} = 11,415г$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{12,28}{1,310} = 9,4мл$
60% CH_3COOH		
100 г – 60 г x – 5,7075 г	$x = \frac{100 \cdot 5,7075}{60} = 9,5125г$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{10,2}{1,366} = 7,5мл$
70% CH_3COOH		
100 г – 70 г x – 5,7075 г	$x = \frac{100 \cdot 5,7075}{70} = 8,15г$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{8,15}{1,069} = 7,6мл$
80% CH_3COOH		
100 г – 80 г x – 5,7075 г	$x = \frac{100 \cdot 5,7075}{80} = 7,13г$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{7,13}{1,070} = 6,66мл$
90% CH_3COOH		
100 г – 90 г x – 5,7075 г	$x = \frac{100 \cdot 5,7075}{90} = 6,34г$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{6,34}{1,066} = 5,9мл$

3.3. Разложение борсодержащей руды

Выщелачивание борсодержащей руды - данбурита уксусной кислотой проводили в термостатированном реакторе – сосуде с рубашкой емкостью 0.20 л, снабженном мешалкой и обратным холодильником.

При достижении необходимой температуры данбурит помещали в реактор с добавлением уксусной кислоты в определенном соотношении.

После окончания процесса уксуснокислотного разложения пульпу отфильтровывали и определяли химический состав твердой фазы (остатка) и жидкой (аликвотной) фазы. Масса навески борсодержащей руды в экспериментах составляла 5 г.

Дозировка кислоты при разложении исходной боросиликатной руды была рассчитана, исходя из содержащихся в ней оксидов Al, Fe, B и Ca, с учетом их перехода в ацетаты. Кислоту дозировали стехиометрически, в количестве 100-150% от расчета. При такой дозировке уксусной кислоты, размере частиц руды не более 0,1 мм и температуре 90°C за 60 мин около 19.5% B_2O_3 переходит в раствор в виде борной кислоты.

Было изучено влияние различных физико-химических факторов на уксуснокислотное разложение борсодержащей руды. Результаты исследования представлены на рисунке 3.2.

Влияние температуры. В ходе реакции температуру меняли в пределах от 20 до 100°C (рисунок 3.2а). Выявлено, что борсодержащая руда уже при температуре от 20 до 25°C начинает вскрываться. Пульпу обрабатывали в течение 60 мин уксусной кислотой концентрацией от 15 до 20%. Извлечение оксидов в раствор возрастает с ростом температуры и при 100°C составляет (в %): оксид бора - 19; оксид железа – 14,9; оксид кальция – 25.5 и оксид алюминия - 10.9.

Влияние продолжительности процесса. Степень извлечения оксидов из борсодержащей руды изучали в зависимости от продолжительности процесса разложения. Постоянными были температура - 90°C и 90°C и концентрации кислоты 15-20%. Опыты показали, что уже через 15 минут с начала взаимодействия CH_3COOH с борсодержащей рудой вскрываемость достигает (в %): B_2O_3 – 8.3; Al_2O_3 – 4,9 Fe_2O_3 – 6.4 и CaO – 11,7 (рисунок 3.2б). При обработке руды в течение 75 мин степень извлечения из руды оксидов возрастает до максимальных значений, составляя (в %): B_2O_3 – 19.7; Al_2O_3 – 11,6; Fe_2O_3 – 15.4 и CaO – 26.8. Увеличение продолжительности процесса

разложения свыше 75 минут не приводит к увеличению степени разложения оксидов.

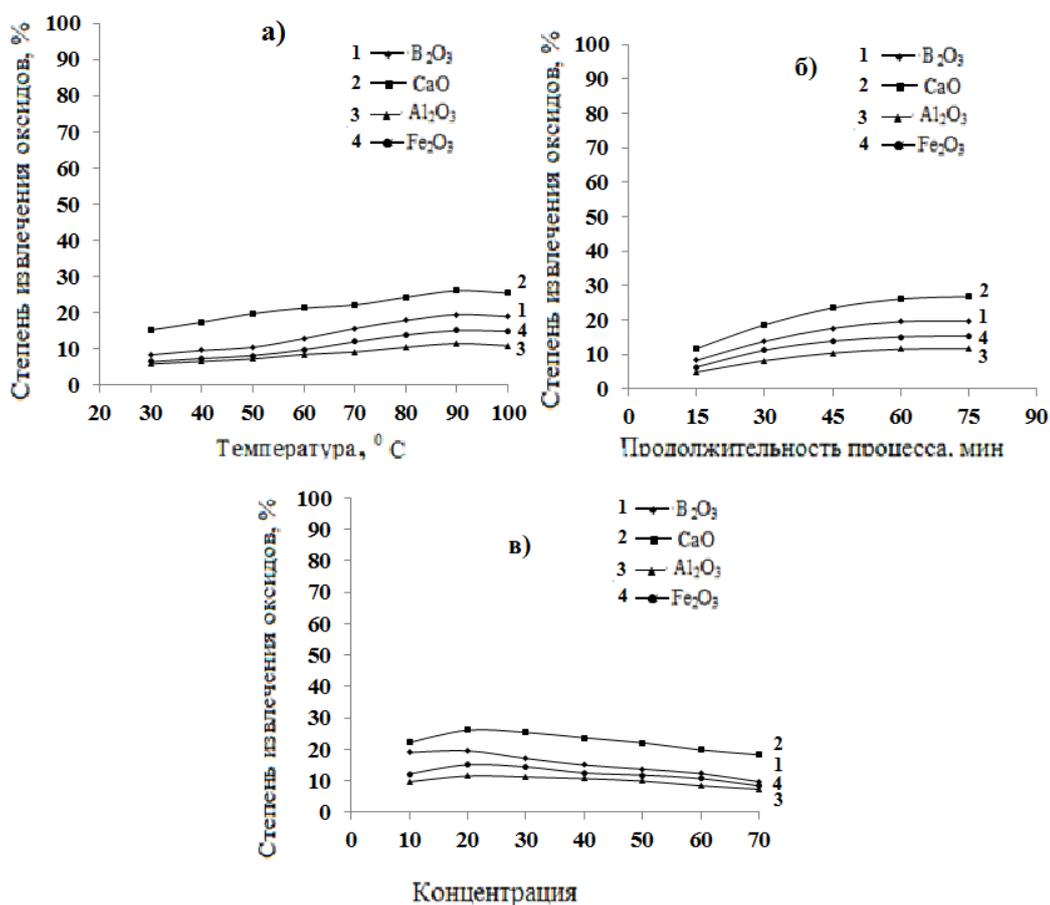


Рисунок 3.2 - Зависимости степени извлечения оксидов бора, алюминия, железа и кальция из состава исходной борсодержащей руды от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации CH_3COOH (размер частиц менее 0.1 мм; температура 90°C ; длительность разложения 60 мин).

Влияние концентрации уксусной кислоты. Вскрываемость борсодержащей руды была изучена в зависимости от концентрации уксусной кислоты и ее дозирования. Результаты опытов показали, что с увеличением концентрации уксусной кислоты от 10 до 70% степень извлечения из неё оксидов увеличивается. Из рисунка 3.2в видно, что при концентрации кислоты, равной $\sim 20\%$, степень извлечения из руды оксидов

увеличивается, достигая максимальных значений, и составляет (в %): оксид бора – 19,7; оксид кальция – 26,8; оксид алюминия - 11,6 и оксид железа – 15,4. При повышении уксусной кислоты выше указанных значений степень извлечения полезных компонентов значительно не меняется.

После ряда экспериментов по уксуснокислотному разложению исходной борсодержащей руды рекомендованы следующие оптимальные условия проведения процесса разложения: длительность разложения 60 мин при температуре от 90 до 95°C; концентрация уксусной кислоты – 15-20 мас%, стехиометрическое количество кислоты - 140-150%.

Результаты серии опытов по определению степени извлечения оксидов из борсодержащей руды от концентрации кислоты, температуры и длительности разложения представлены в таблице 3.5.

3.4. Разложение обожжённой борсодержащей руды

Термическая обработка исходной борсодержащей руды была проведена в течение одного часа при температуре от 900 до 1050°C. В результате термической обработки в борсодержащей руде протекает ряд изменений и процесс разложения протекает быстрее с высоким выходом полезных компонентов.

Дозирование уксусной кислоты при разложении исходной борсодержащей руды рассчитывали, учитывая содержание в ней оксидов бора, кальция, железа и алюминия, при их превращении в ацетаты.

Уксусную кислоту дозировали в количестве 100-150% от стехиометрического количества, учитывая неполное разложение минералов пустой породы. При таких условиях ведения процесса разложения (время разложения 45-60 мин, температура не ниже 100°C, размер частиц руды не более 0,1 мм) в раствор переходит около 78,3% оксидов бора в виде борной кислоты.

Было изучено влияние различных физико-химических факторов на уксуснокислотное разложение предварительно обожженного борсодержащего сырья. Результаты исследования представлены на рисунке 3.3.

Таблица 3.5 - Зависимость степени уксуснокислотного извлечения оксидов из состава исходной борсодержащей руды

№ П/П	Условия уксуснокислотной обработки концентрата данбурита					Степень извлечения оксидов, мас%			
	темпе- ратура, °С	продол- житель- ность, мин	конц. <i>СН₃СООН</i> , %	размер частиц, мм	дозы- ровка, %	<i>Fe₂O₃</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>CaO</i>	<i>B₂O₃</i>
1	30	60	20	0,1	150	6,5	5,9	15,3	8,4
2	40	60	20	0,1	150	7,4	6,6	17,4	9,6
3	50	60	20	0,1	150	8,2	7,3	19,8	10,5
4	60	60	20	0,1	150	9,8	8,5	21,3	12,9
5	70	60	20	0,1	150	12	9,2	22,2	15,7
6	80	60	20	0,1	150	13,9	10,5	24,3	17,9
7	90	60	20	0,1	150	15,1	11,5	26,1	19,5
8	100	60	20	0,1	150	14,9	10,9	25,5	19
9	90	15	20	0,1	150	6,4	4,9	11,7	8,3
10	90	30	20	0,1	150	11,2	8,2	18,6	13,8
11	90	45	20	0,1	150	13,9	10,4	23,5	17,6
12	90	60	20	0,1	150	15,1	11,5	26,1	19,5
13	90	75	20	0,1	150	15,4	11,6	26,8	19,7
14	90	60	10	0,1	150	12,2	9,7	22,2	19
15	90	60	20	0,1	150	15,1	11,5	26,1	19,5
16	90	60	30	0,1	150	14,4	11,2	25,4	17,1
17	90	60	40	0,1	150	12,5	10,7	23,7	15
18	90	60	50	0,1	150	11,8	9,9	22,1	13,7
19	90	60	60	0,1	150	10,7	8,4	19,8	12,3
20	90	60	70	0,1	150	8,4	7,3	18,3	9,7

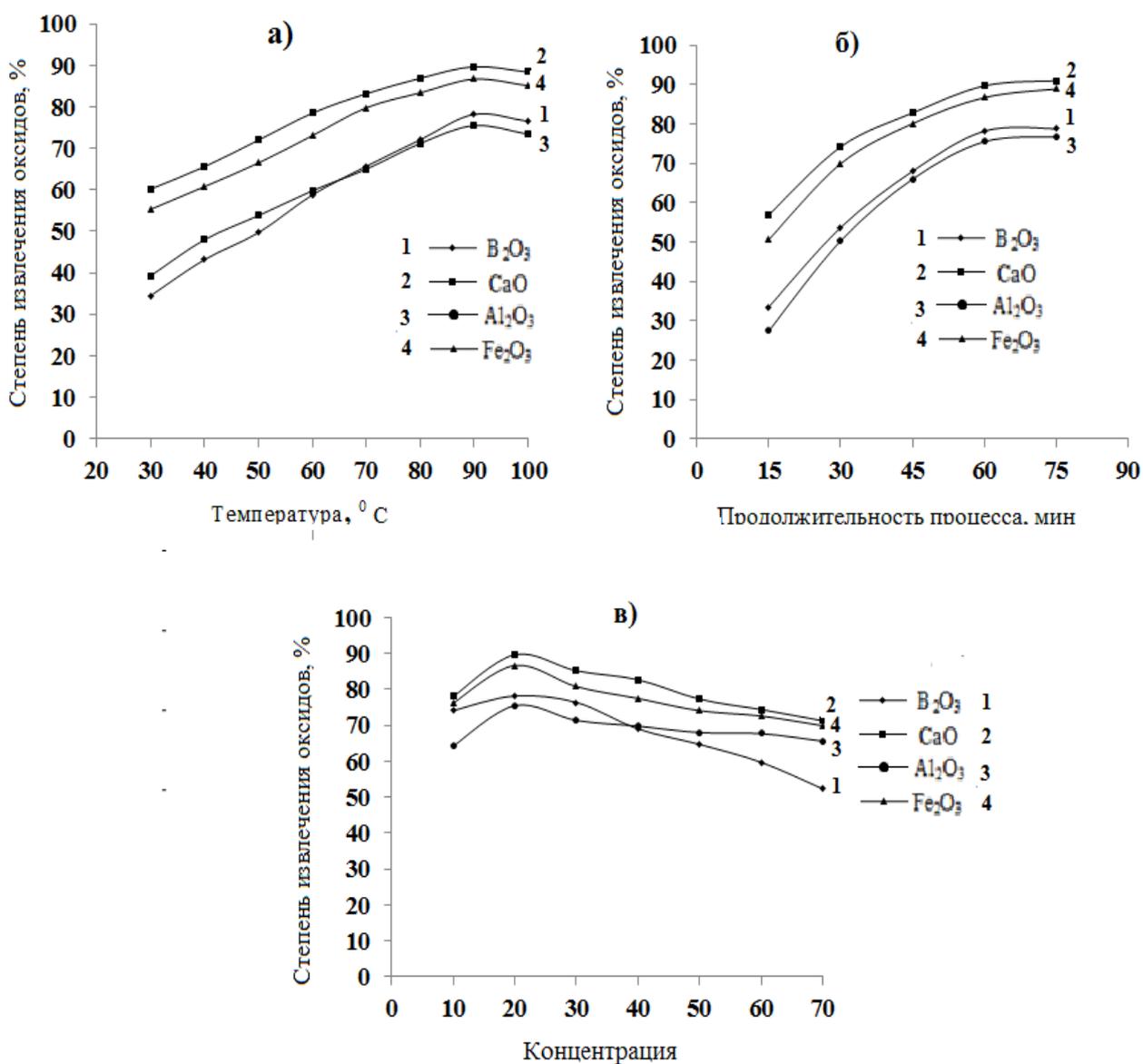


Рисунок 3.3 - Зависимости степени извлечения оксидов бора, железа, алюминия и кальция из состава предварительно обожженной борсодержащей руды от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации CH_3COOH (размер частиц < 0.1 мм; температура – 90°C ; продолжительность процесса – 60 мин).

Влияние температуры. На рисунке 3.3а графически приведены результаты изучения влияния температуры на разложение предварительно обожженной руды в пределах $20\text{-}100^\circ\text{C}$. Установлено, что предварительно обожженная борсодержащая руда разлагается уже при температуре от 20 до 25°C при взаимодействии в течение 60 мин с уксусной кислотой

концентрацией 18-20%. Из графика 3.3а видно, что при увеличении температуры степень извлечения оксидов руды в раствор повышается, достигая при 100 °С значений (в %): оксид кальция – 88,4; оксид железа – 85,1; оксид алюминия - 73,4 и оксид бора – 76,5.

Влияние продолжительности процесса. При изучении зависимости степени извлечения компонентов разложения предварительно обожженной борсодержащей руды постоянными значениями были: температура - 90°С и концентрация уксусной кислоты - 15-20%. В результате исследования показано, что уже после 15 мин с момента взаимодействия CH_3COOH с рудой вскрываемость достигает (в %): B_2O_3 – 33,5; Al_2O_3 – 27,9; Fe_2O_3 – 50,6 и CaO – 56,9 (рисунок 3.3б). При увеличении времени уксуснокислотной обработки сырья до 75 мин достигается максимальное извлечение оксидов, составляющих руду, которое равно (в %): оксид кальция – 91,0; оксид алюминия – 76,7; оксид железа – 88,9 и оксид бора – 78,8. При увеличении длительности процесса разложения свыше 75 увеличения степени извлечения оксидов не отмечается.

Влияние концентрации уксусной кислоты. Было проведено изучение влияния концентрации и дозировки уксусной кислоты на степень вскрытия предварительно обожжённой борсодержащей руды. Из рисунка 3.3в видно, что при увеличении концентрации уксусной кислоты от 10 до 70% степень вскрытия руды значительно увеличивается. Выявлено, что оптимальной концентрацией уксусной кислоты является ~20%, при которой достигается максимальное извлечение оксидов из руды, составляя (в %): оксид кальция – 89,7; оксид алюминия - 75,5; оксид железа – 86,7 и оксид бора – 78,2. При увеличении концентрации уксусной кислоты свыше 70% степень извлечения оксидов из руды не увеличивается.

В результате изучения уксуснокислотного разложения предварительно обожженной борсодержащей руды найдены следующие оптимальные условия разложения: длительность разложения один час; длительность обжига – один час при температуре от 950 до 980°С; температура

разложения 90°C; концентрация уксусной кислоты 15-20 мас%, взятая в стехиометрическом количестве 140-150%. Результаты изучения уксуснокислотного извлечения оксидов из обожженной борсодержащей руды приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 - Зависимость степени уксуснокислотного извлечения оксидов из состава обожжённой исходной борсодержащей руды

№ П/П	Условия уксуснокислотной обработки концентрата данбурита					Степень извлечения оксидов, мас%			
	темпе- ратура, °C	продол- житель- ность, мин	конц. CH_3COOH , %	размер частиц, мм	дозы- ровка, %	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	B_2O_3
1	30	60	20	0,1	150	55,3	39,3	60,2	34,5
2	40	60	20	0,1	150	60,8	48	65,6	43,2
3	50	60	20	0,1	150	66,5	53,8	72	49,7
4	60	60	20	0,1	150	73,1	59,8	78,5	58,8
5	70	60	20	0,1	150	79,8	65	83,2	65,7
6	80	60	20	0,1	150	83,4	71,2	86,9	72,1
7	90	60	20	0,1	150	86,7	75,5	89,7	78,2
8	100	60	20	0,1	150	85,1	73,4	88,4	76,5
9	90	15	20	0,1	150	50,6	27,4	56,9	33,5
10	90	30	20	0,1	150	69,9	50,3	74,2	53,7
11	90	45	20	0,1	150	80,1	66	82,8	68
12	90	60	20	0,1	150	86,7	75,5	89,7	78,2
13	90	75	20	0,1	150	88,9	76,7	91	78,8
14	90	60	10	0,1	150	76,2	64,2	78	74,1
15	90	60	20	0,1	150	86,7	75,5	89,7	78,2
16	90	60	30	0,1	150	80,8	71,4	85,2	76,4

17	90	60	40	0,1	150	77,5	69,8	82,7	69
18	90	60	50	0,1	150	74,1	68	77,3	64,7
19	90	60	60	0,1	150	72,6	67,7	74,4	59,7
20	90	60	70	0,1	150	69,9	65,6	71,3	52,3

При уксуснокислотном разложении борного сырья данбуритовая руда химически насыщается, из технологического цикла выводятся посторонние примеси и полезные ценные компоненты извлекаются в раствор.

В результате проведения химических анализов отмечается, что степень извлечения оксидов Fe_2O_3 , B_2O_3 и CaO при уксуснокислотном разложении руды достигает максимальных значений. Параллельное исследование штрих-диаграммы остатка борсодержащей руды после проведения уксуснокислотного разложения (рисунок 3.4) подтверждает результаты химических анализов.

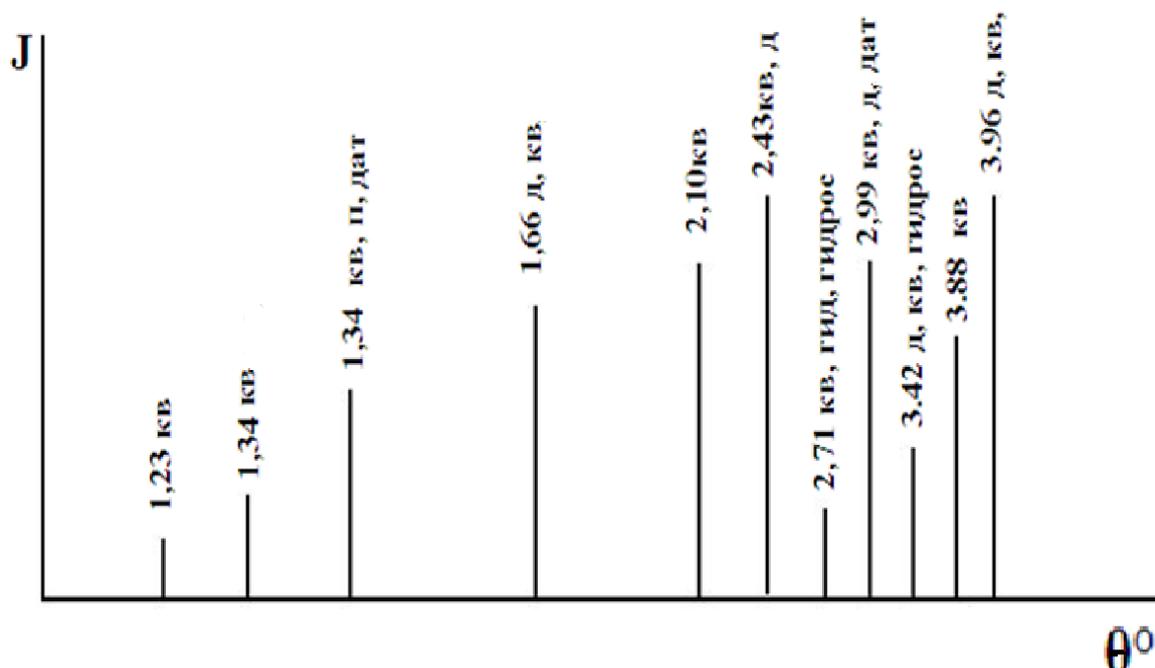


Рисунок 3.4 - Штрих-диаграмма остатка борсодержащей руды после уксуснокислотного разложения исходной обожженной руды: кв – кварц, д - данбурит, дат – датолит, п - пироксен, гид - гидроборацит, гидрос – гидрослюда.

3.5. Кинетика уксуснокислотного разложения обожжённой борсодержащей руды

Из кинетических кривых (рисунок 3.4а) уксуснокислотного разложения исходной борсодержащей руды видно, что разложение борного сырья происходит достаточно быстро, и в течение 1 часа при температуре 90°C извлечении оксида бора составляет 78,2-78,8%. При снижении температуры процесса извлечения до 80°C в течение часа извлечение снижается и составляет 72,1%.

Были рассчитаны константы скорости разложения борсодержащей руды с использованием кинетического уравнения первого порядка [81].

Из рисунка 3.4б, графика зависимости $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени видно, что процесс протекает прямолинейно. Данная зависимость $\lg K_{\text{ср.}}$ от $1/T \cdot 10^3$, представленная на рисунке 3.4в, показывает, что константа скорости уксуснокислотного разложения борсодержащей руды в зависимости от температуры подчиняется закону Аррениуса.

Кажущаяся энергия активации уксуснокислотного разложения исходного борного сырья была рассчитана по уравнению Аррениуса и по тангенсу угла наклона кривой по оси $1/T$. Оба значения совпадают и равны 19 кДж/моль, что указывает на протекание процесса разложения в диффузионной области.

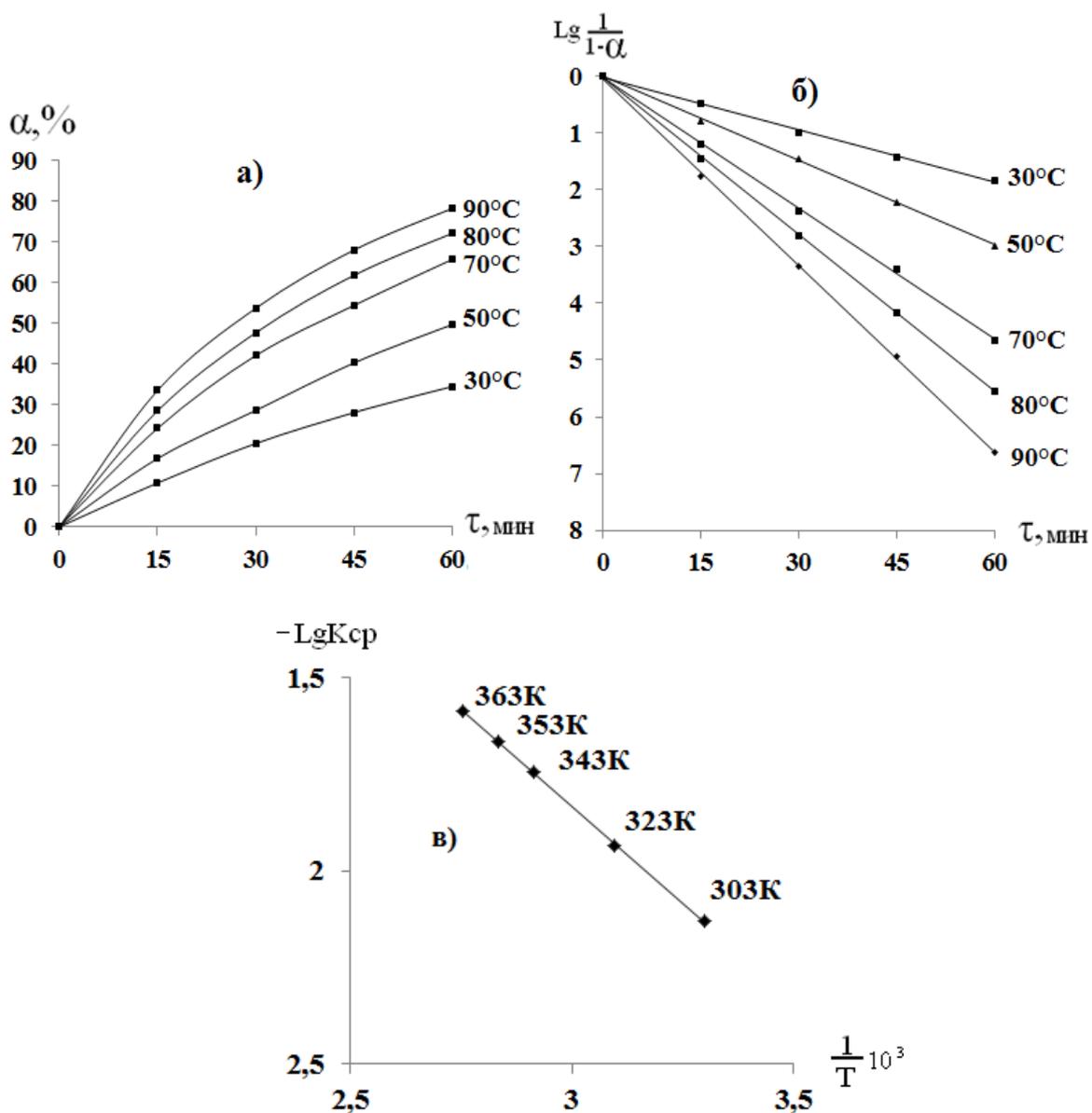


Рисунок 3.4 - Зависимость степени извлечения V_2O_5 от: продолжительности процесса разложения (а), зависимости $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени (б) и зависимости $\lg K_{cp}$ от обратной абсолютной температуры $1/T \cdot 10^3$ (в) при извлечении в раствор в результате обработки исходной борсодержащей руды 20% CH_3COOH .

Таблица 3.7 - Кинетика уксуснокислотного разложения обожжённой борсодержащей руды

$\tau_{\text{мин}}$	A	1- α	$\ln(1/1-\alpha)$	$k = \ln(1/1-\alpha) / \tau_{\text{мин}}$	$k_{\text{ср}}$	$-\lg k_{\text{ср}}$	t	T	$(1/T) \cdot 10^3$	$\lg(1/1-\alpha) \cdot 10$	E_a
15	0,108	0,892	0,114289	0,007619	0,007412	2,13004	30	303	3,30033	0,496351	18,22639
30	0,205	0,795	0,229413	0,007647						0,996329	
45	0,281	0,719	0,329894	0,007331						1,432711	
60	0,345	0,655	0,42312	0,007052						1,837587	
15	0,168	0,832	0,183923	0,012262	0,011602	1,93548	50	323	3,095975	0,798767	20,20983
30	0,286	0,714	0,336872	0,011229						1,463018	
45	0,403	0,597	0,515838	0,011463						2,240257	
60	0,497	0,503	0,687165	0,011453						2,98432	
15	0,242	0,758	0,277072	0,018471	0,017993	1,74491	70	343	2,915452	1,203308	18,66402
30	0,421	0,579	0,546453	0,018215						2,373214	
45	0,544	0,456	0,785262	0,01745						3,410352	
60	0,657	0,343	1,070025	0,017834						4,647059	
15	0,285	0,715	0,335473	0,022365	0,021658	1,66438	80	353	2,832861	1,45694	19,02936
30	0,477	0,523	0,648174	0,021606						2,814983	
45	0,618	0,382	0,962335	0,021385						4,179366	
60	0,721	0,279	1,276543	0,021276						5,543958	
15	0,335	0,665	0,407968	0,027198	0,025893	1,58681	90	363	2,754821	1,771784	19,06389 $E_{a \text{ ср}} =$ 19,0387
30	0,537	0,463	0,770028	0,025668						3,34419	
45	0,68	0,32	1,139434	0,025321						4,9485	
60	0,782	0,218	1,52326	0,025388						6,615435	

ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ БОРСОДЕРЖАЩЕГО КОНЦЕНТРАТА УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

4.1. Стехиометрический расчет уксусной кислоты при разложении борсодержащего концентрата

В таблице 4.1 представлен химический состав концентрата борсодержащей руды.

Таблица 4.1 -Химический состав концентрата борсодержащей руды (данбурита), мас%

B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	П.п.п
17.4	46.8	2.45	2.67	1.68	23.6	0.75	0.15	0.29	0.1	0.03	0.11	3.91

Стехиометрический расчет провели на 10 г концентрата борсодержащей руды. Вначале было определено содержание каждого оксида в 10 г борсодержащей руды:

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

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

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

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

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

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

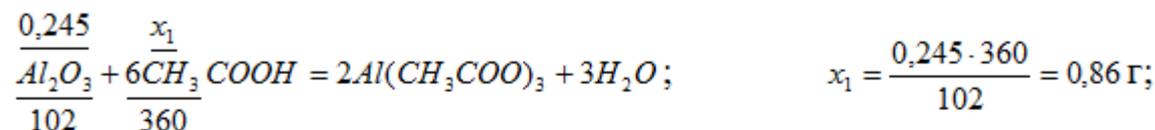
$$\text{оксид титана (IV) - } m(\text{TiO}_2) = \frac{10 \cdot 0,15}{100} = 0,015\text{г};$$

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

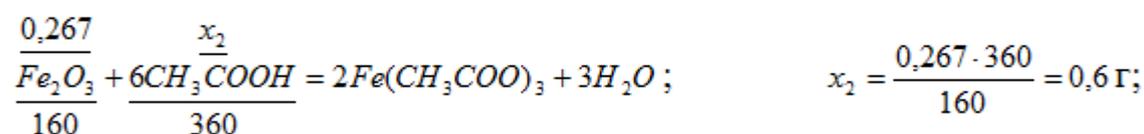
$$\text{и оксид калия} - m(\text{K}_2\text{O}) = \frac{10 \cdot 0,10}{100} = 0,010\text{г}.$$

По реакциям взаимодействия каждого оксида в отдельности с уксусной кислотой был определен расход уксусной кислоты для каждого оксида руды:

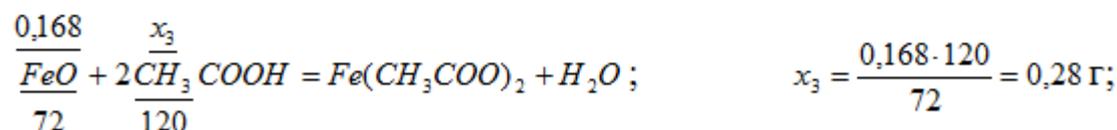
для оксида алюминия:



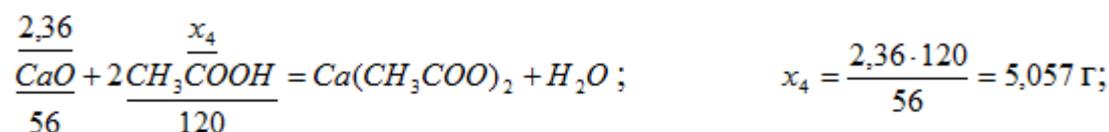
для оксида железа (III):



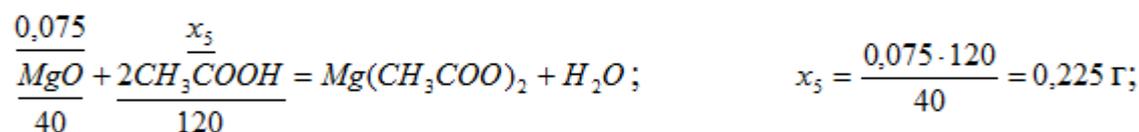
для оксида железа (II):



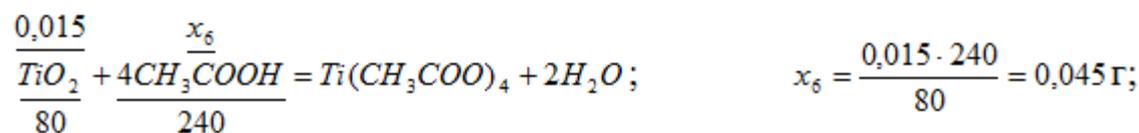
для оксида кальция:



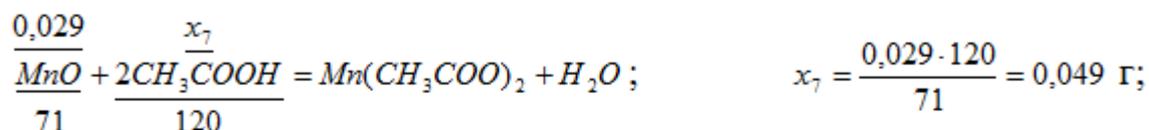
для оксида магния:



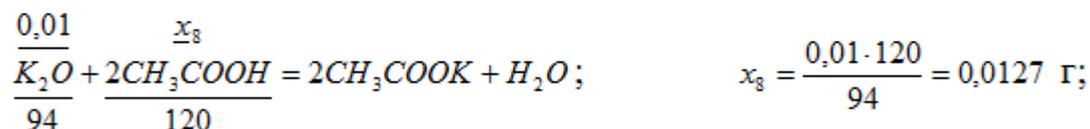
для оксида титана (IV):



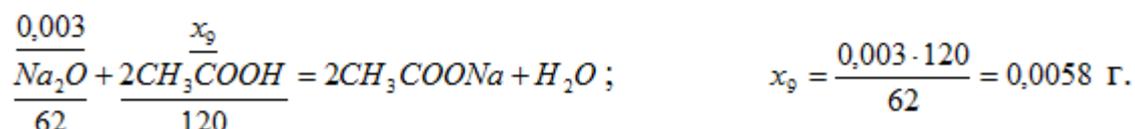
для оксида марганца (II):



для оксида калия:



и для оксида натрия:



Для получения общего количества уксусной кислоты, необходимой для разложения концентрата борсодержащей руды, суммируем частные полученные значения для каждого оксида:

$$m(CH_3COOH) = x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 + x_7 + x_8 + x_9 = \\ = 0,86 + 0,6 + 0,28 + 5,057 + 0,225 + 0,045 + 0,049 + 0,0127 + 0,0058 = 7,1345 \text{ г}.$$

Так как разложение концентрата борсодержащей руды зависит от концентрации уксусной кислоты, определяем количество кислоты для ее каждой концентрации (от 5 до 100%).

5% CH_3COOH		
100 г – 5 г x – 7,1345 г	$x = \frac{100 \cdot 7,1345}{5} = 142,69 \text{ г}$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{142,69}{1,0055} = 141,9 \text{ мл}$
10% CH_3COOH		
100 г – 10 г x – 7,1345 г	$x = \frac{100 \cdot 7,1345}{10} = 71,345 \text{ г}$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{71,345}{1,013} = 70,4 \text{ мл}$
20% CH_3COOH		
100 г – 20 г x – 7,1345 г	$x = \frac{100 \cdot 7,1345}{20} = 35,67 \text{ г}$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{35,67}{1,026} = 34,8 \text{ мл}$

<i>30% CH₃COOH</i>		
100 г – 30 г x – 7,1345 г	$x = \frac{100 \cdot 7,1345}{30} = 23,78г$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{23,78}{1,038} = 22,9мл$
<i>40% CH₃COOH</i>		
100 г – 40 г x – 7,1345 г	$x = \frac{100 \cdot 7,1345}{40} = 17,84г$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{17,84}{1,049} = 17мл$
<i>50% CH₃COOH</i>		
100 г – 50 г x – 7,1345 г	$x = \frac{100 \cdot 7,1345}{50} = 14,27г$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{14,27}{1,057} = 13,5мл$
<i>60% CH₃COOH</i>		
100 г – 60 г x – 7,1345 г	$x = \frac{100 \cdot 7,1345}{60} = 11,9г$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{11,9}{1,064} = 11,2мл$
<i>70% CH₃COOH</i>		
100 г – 70 г x – 7,1345 г	$x = \frac{100 \cdot 7,1345}{70} = 10,2$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{10,2}{1,069} = 9,5мл$
<i>80% CH₃COOH</i>		
100 г – 80 г x – 7,1345 г	$x = \frac{100 \cdot 7,1345}{80} = 8,9г$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{8,9}{1,070} = 8,3мл$
<i>90% CH₃COOH</i>		
100 г – 90 г x – 7,1345 г	$x = \frac{100 \cdot 7,1345}{90} = 7,93г$	$V = \frac{m}{\rho} = \frac{7,93}{1,066} = 7,4мл$

Расчетным путем найдены данные стехиометрического расчета кислоты, которые мы в дальнейшем применим для уксуснокислотного разложения исходной борсодержащей руды и её концентрата.

4.2. Определение оптимального режима разложения борсодержащего концентрата

Концентрат борсодержащей руды разлагали с расчетом количества уксусной кислоты, необходимой для превращения в ацетаты содержащихся в руде оксидов бора, алюминия, железа и кальция. Уксусная кислота для разложения борсодержащего концентрата была дозирована стехиометрически, в количестве 100-150%. При таком стехиометрическом количестве уксусной кислоты, температуре не ниже 90°C и размере частиц 0,1 мм за один час в раствор переходит количество оксида бора, равное 20.1%.

На рисунке 4.1 представлены результаты изучения влияния температуры, продолжительности процесса и концентрации уксусной кислоты на разложение концентрата борсодержащей руды.

Влияние температуры. Влияние температуры на разложение концентрата борсодержащей руды изучали в пределах от 20 до 100°C (рисунок 4.1а). Показано, что концентрат борсодержащей руды вскрывается уже при 20-25°C. Обработку руды проводили 10-15% уксусной кислотой в течение одного часа. Степень извлечения оксидов в раствор возрастает с увеличением температуры процесса разложения, достигая при 100°C следующих значений: оксид кальция -30.4%, оксид железа – 17,2%, оксид бора - 20.1%; оксид алюминия - 12.5%.

Влияние продолжительности процесса. Зависимость степени извлечения оксидов от продолжительности процесса разложения концентрата борсодержащей руды изучали при постоянных значениях температуры и концентрации уксусной кислоты, равных, соответственно, 100°C и 10-15%. Уже через 15 мин с начала процесса уксуснокислотного разложения концентрата борсодержащей руды вскрываемость руды достигает значений (в %): B_2O_3 – 9.1; Al_2O_3 – 5,2 Fe_2O_3 – 8.8 и CaO –14,8 (рисунок 4.1б). При увеличении до одного часа времени уксуснокислотной обработки степень

извлечения оксидов из борсодержащего сырья становится максимальной, равной (в %): оксид кальция – 30.2, оксид железа – 17.6, оксид алюминия – 11,5, оксид бора – 20.1. При дальнейшем увеличении времени процесса разложения степень извлечения оксидов не меняется.

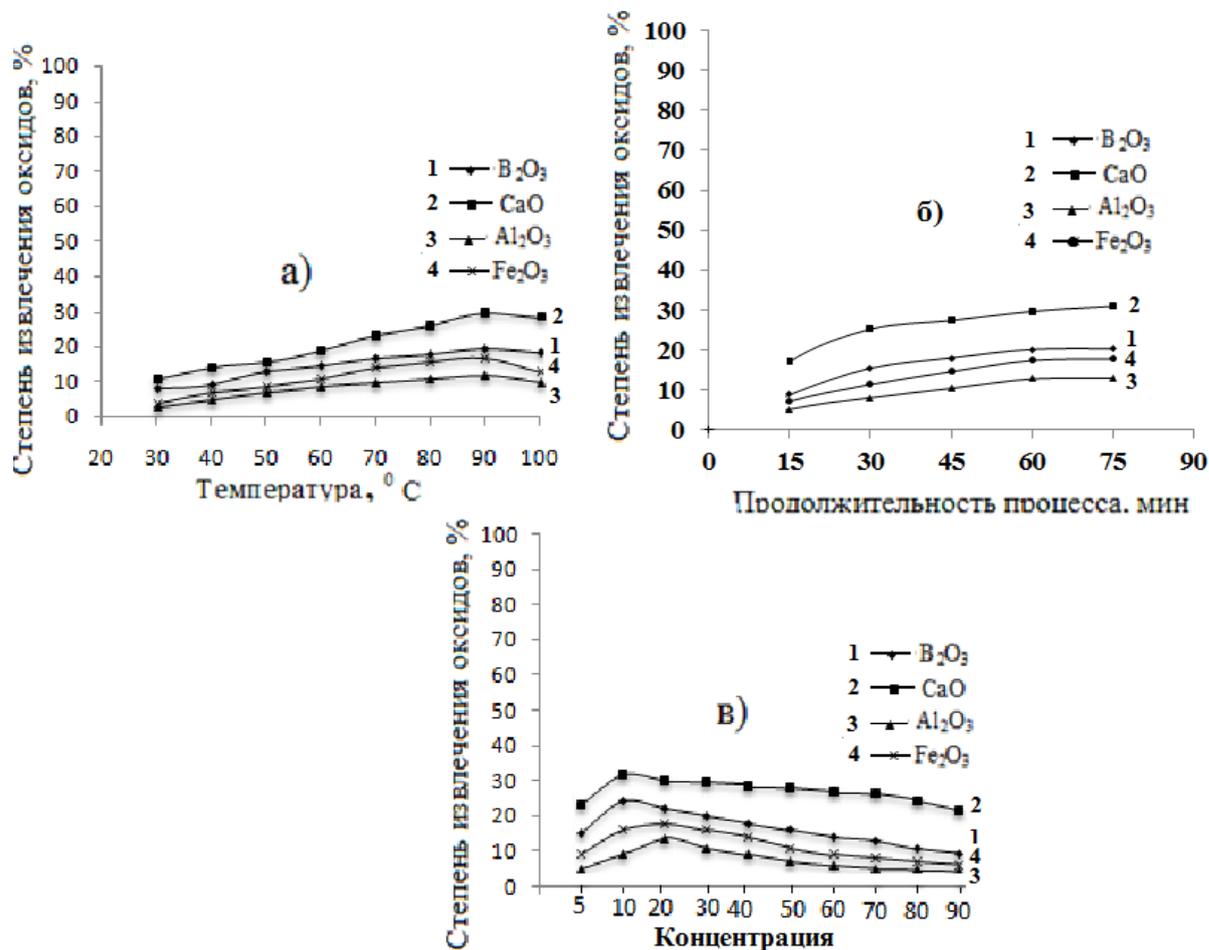


Рисунок 4.1 - Зависимости степени извлечения оксидов из состава концентрата борсодержащего сырья от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации СН₃СООН (размер частиц < 0.1 мм; температура – 90°С; продолжительность процесса - 1 час; 1 – В₂О₃; 2 – СаО; 3 – Аl₂О₃; 4 – Fe₂О₃).

Влияние концентрации уксусной кислоты. Отмечается, что повышение концентрации уксусной кислоты от 5 до 90% существенно влияет на степень вскрытия борсодержащего концентрата. Оптимальная концентрация уксусной кислоты, вводимая в процесс, равна ~15%, при которой достигаются максимальные степени извлечения оксидов, равные:

оксид кальция – 29,2, оксид алюминия - 12,9, оксид железа – 17,5, оксид бора – 20,9 (рисунок 4.1в). Увеличение концентрации уксусной кислоты при разложении выше 15% не приводит к увеличению степени извлечения оксидов из руды.

На основании изучения разложения концентрата борсодержащей руды уксусной кислотой рекомендованы наиболее рациональные условия проведения процесса разложения: температура разложения 90-95°C в течение одного часа, концентрация уксусной кислоты 10-15 мас%, взятая при стехиометрическом количестве 140-150%.

В таблице 4.2 приведены результаты серии опытов по выявлению зависимости уксуснокислотного выделения из концентрата руды оксидов В, Al, Fe и Ca от температуры процесса, концентрации уксусной кислоты и длительности кислотной обработки.

Таблица 4.2 - Зависимость степени уксуснокислотного извлечения оксидов из состава концентрата борсодержащей руды

№ П/П	Условия уксуснокислотной обработки концентрата данбурита					Степень извлечения оксидов, мас%			
	темпе- ратура, °С	продол- житель- ность, мин	конц. CH_3COOH , %	размер частиц, мм	дозн- ровка, %	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	B_2O_3
1	30	60	10	0,1	150	4,1	3,2	10,8	8,2
2	40	60	10	0,1	150	7,1	5,6	14,4	9,6
3	50	60	10	0,1	150	9,2	7,3	15,7	11,6
4	60	60	10	0,1	150	11,4	9,5	19,2	13,9
5	70	60	10	0,1	150	14,3	10,7	23,4	15,8
6	80	60	10	0,1	150	16,9	11,3	26,3	18,9
7	90	60	10	0,1	150	17,4	12,8	29,7	20,2
8	100	60	10	0,1	150	13,7	10,3	27,9	19,3

Продолжение таблицы 4.2

9	90	15	10	0,1	150	7,2	5,2	17,1	8,8
10	90	30	10	0,1	150	11,4	8,1	25,2	15,4
11	90	45	10	0,1	150	14,6	10,4	27,4	18,1
12	90	60	10	0,1	150	17,4	12,8	29,7	20,2
13	90	75	10	0,1	150	17,8	13	30,9	20,4
14	90	60	5	0,1	150	7,1	3,2	21,1	13,3
15	90	60	10	0,1	150	17,4	12,8	29,7	20,2
16	90	60	20	0,1	150	15,1	11,8	28,2	19,6
17	90	60	30	0,1	150	14,6	9,2	27,4	18,3
18	90	60	40	0,1	150	12,2	7,3	26,8	16,1
19	90	60	50	0,1	150	9,3	5,6	26,1	14,5
20	90	60	60	0,1	150	7,2	3,8	25,1	12,4
21	90	60	70	0,1	150	6,4	3	24,4	11,1
22	90	60	80	0,1	150	5,1	2,9	22,5	8,6
23	90	60	90	0,1	150	4,2	2,2	19,8	7,3

4.3. Исследование оптимальных условий разложения обожжённого борсодержащего концентрата

Концентрат борсодержащей руды в течение 50-60 мин предварительно подвергали термической обработке температурой от 900 до 1050°С, в результате чего с борсодержащим концентратом происходит ряд изменений и процесс разложения протекает быстрее с высоким выходом полезных продуктов.

Для разложения концентрата борсодержащего сырья уксусную кислоту дозировали в количестве 100-150% от стехиометрического количества, размер частиц руды был не более 0,1 мм, температура не ниже 95°С, при таких параметрах процесса за 35-45 мин в раствор переходит около 91.4% оксида бора.

На рисунке 4.2 графически представлены результаты изучения влияния различных физико-химических факторов на уксуснокислотное разложение предварительно обожженного концентрата борсодержащей руды.

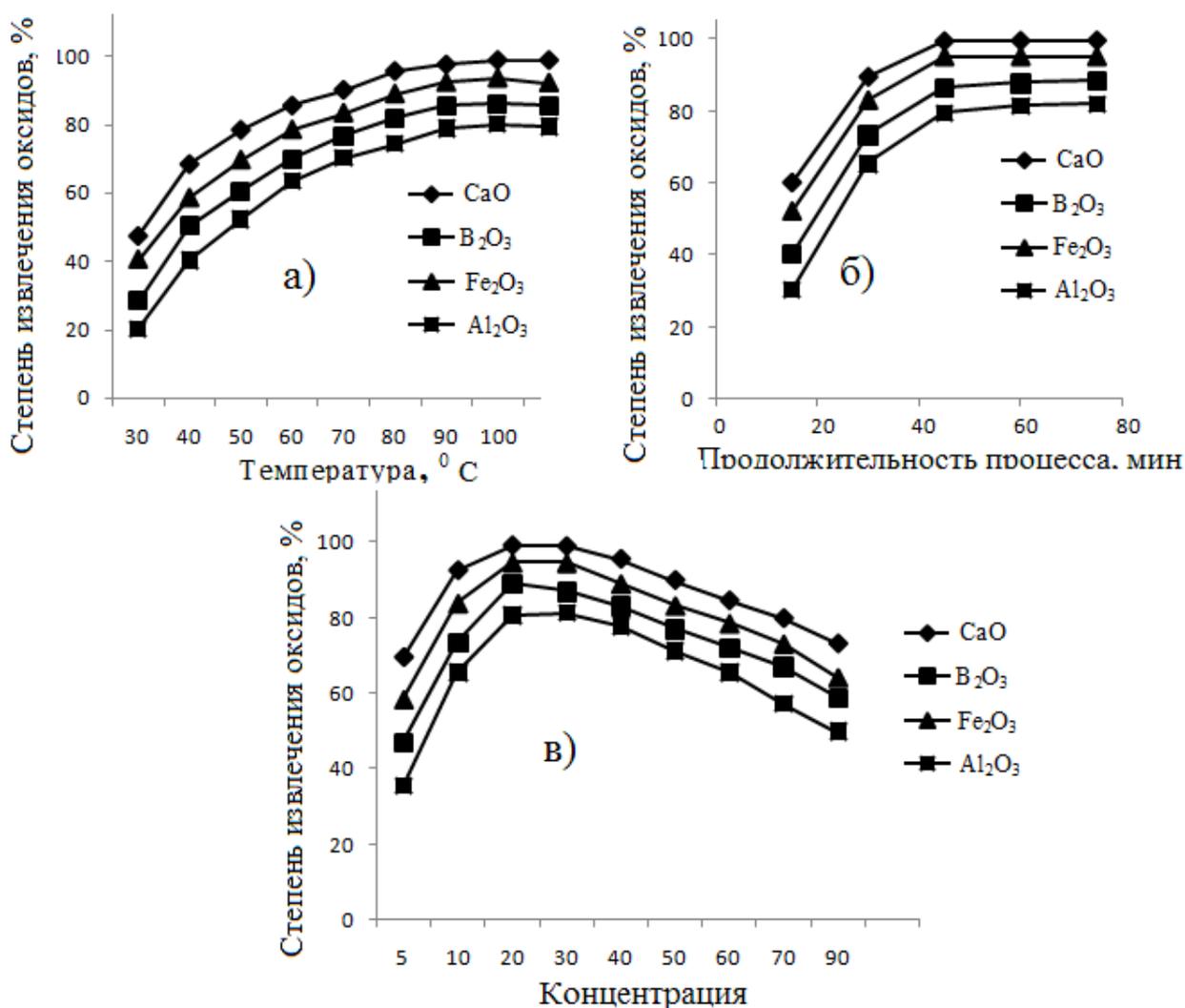


Рисунок 4.2 - Зависимости степени извлечения оксидов бора, алюминия, железа и кальция из состава обожженного концентрата борсодержащего сырья от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации CH_3COOH (размер частиц < 0.1 мм; температура – 90°C ; продолжительность процесса – 60 мин).

Влияние температуры. Изучалось в пределах от 20 до 100°C (рисунок 4.2а). Установлено, что уже при температуре $20\text{-}25^\circ\text{C}$ предварительно обожженный концентрат борсодержащей руды начинает вскрываться. Далее борсодержащая руда в течение 45 мин была обработана

16-20% уксусной кислотой. При повышении температуры до 95 °С степень извлечения оксидов увеличивается, составляя: оксид бора – 91.3%; оксид железа – 92,2%; оксид алюминия - 87.5% и оксид кальция – 96.7%.

Влияние продолжительности процесса. В серии опытов постоянными величинами были: температура процесса - 90°С и концентрация уксусной кислоты - 15-20%. Отмечается, что по мере повышения времени разложения вскрываемость предварительно обожженной борсодержащей руды увеличивается, и после 15 минут с начала процесса составляет: оксид бора - 41.2%; оксид алюминия – 32,5%; оксид железа – 52.4% и оксид кальция – 60,3% (рисунок 4.2б), а через один час обработки руды уксусной кислотой составляет, соответственно: 91.3; 87.7; 92.3 и 95.8%, достигая максимального извлечения.

Влияние концентрации уксусной кислоты. В серии опытов постоянными значениями были длительность и температура разложения руды. Концентрация уксусной кислоты в опытах составляла от 5 до 93%. Отмечено, что концентрация уксусной кислоты значительно влияет на степень вскрытия руды. Показано, что при концентрации уксусной кислоты, равной ~20% достигается максимальная степень извлечения из руды оксидов: оксид бора – 90.5%; оксид алюминия - 86.4%; оксид железа – 93% и оксид кальция – 95,4 (рисунок 4.2в). Дальнейшее увеличение концентрации уксусной кислоты не приводит к положительным результатам.

Таким образом, по уксуснокислотному разложению предварительно обожженного концентрата борсодержащей руды рекомендованы следующие оптимальные условия: длительность разложения 45 мин; длительность обжига один час при температуре от 950 до 980°С; температура разложения – 95°С; концентрация уксусной кислоты – 15-20 мас%, взятой в стехиометрическом количестве 140-150%.

Результаты зависимости уксуснокислотного разложения руды от вышеприведенных параметров приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3.- Зависимость степени уксуснокислотного извлечения оксидов из предварительно обожжённого концентрата борсодержащей руды

№	Условия уксуснокислотной обработки концентрата данбурита					Степень извлечения оксидов, мас%			
	температура, °С	продолжительность, мин	конц. CH_3COOH , %	размер частиц, мм	дозировка, %	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	B_2O_3
1	30	60	20	0,1	150	28,15	40,52	44,91	35,88
2	40	60	20	0,1	150	46,71	58,67	65,33	53,27
3	50	60	20	0,1	150	59,64	69,73	76,54	64,63
4	60	60	20	0,1	150	69,41	78,52	83,51	73,15
5	70	60	20	0,1	150	76,68	83,28	88,16	79,58
6	80	60	20	0,1	150	81,75	89,16	92,64	85,46
7	90	60	20	0,1	150	87,44	91,59	96,55	90,89
8	95	60	20	0,1	150	87,71	92,28	96,79	91,31
9	100	60	20	0,1	150	85,13	90,79	94,26	89,66
10	90	15	20	0,1	150	32,54	52,44	60,28	41,23
11	90	30	20	0,1	150	57,91	75,63	80,57	68,27
12	90	45	20	0,1	150	77,48	88,94	93,49	83,45
13	90	60	20	0,1	150	87,67	92,29	95,79	91,28
14	90	75	20	0,1	150	87,67	92,27	95,80	91,31
15	90	60	5	0,1	150	43,15	58,48	65,27	49,62
16	90	60	10	0,1	150	70,82	83,82	88,34	77,58
17	90	60	20	0,1	150	86,35	92,95	95,38	90,48
18	90	60	30	0,1	150	83,61	90,22	93,49	88,16
19	90	60	40	0,1	150	80,11	88,31	91,35	84,57
20	90	60	50	0,1	150	74,56	83,25	86,73	79,49
21	90	60	60	0,1	150	68,34	78,56	81,66	73,44
22	90	60	70	0,1	150	60,52	73,15	76,54	67,19

Достоверность результатов химических анализов подтверждает штрих-диаграмма остатка после уксуснокислотного разложения борсодержащего концентрата (рисунок 4.3). На штрих-диаграмме пики граната, пироксена (железосодержащих минералов), а также данбурита исчезают, а пик кварца увеличивается. В раствор переходят бор- и железосодержащие минералы (данбурит, гидроборцит и др.).

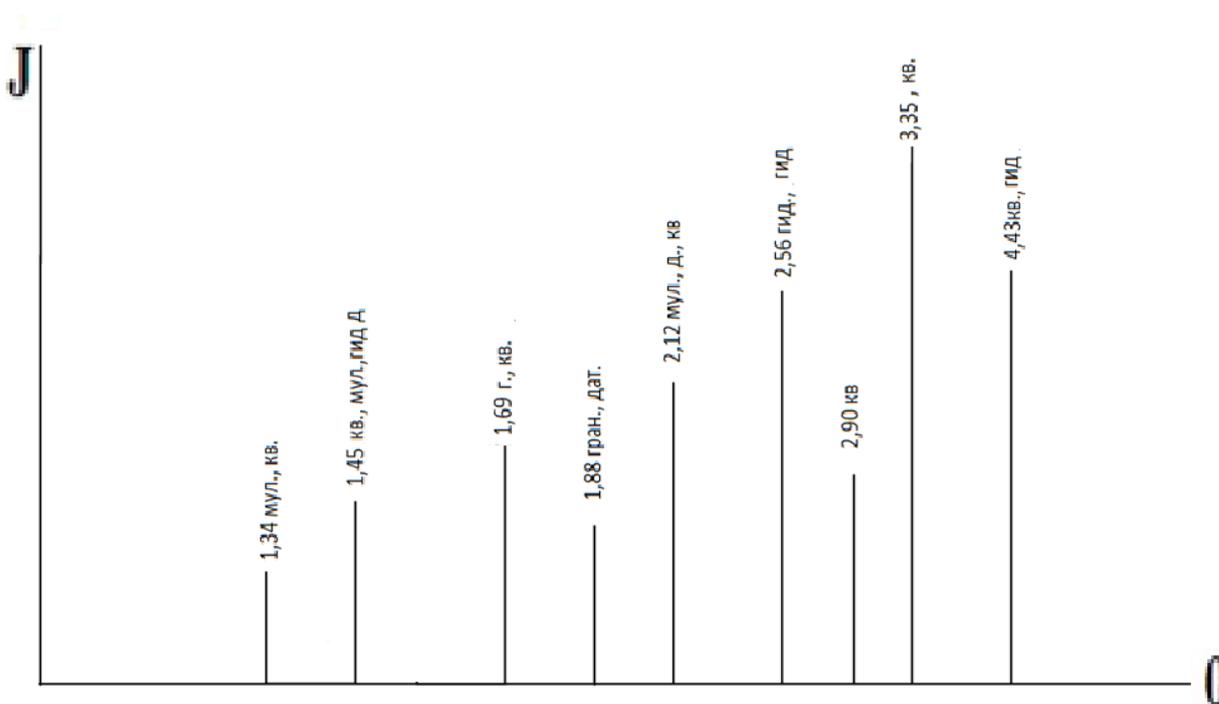


Рисунок 4.3 - Штрих-диаграмма остатка борсодержащего концентрата после уксуснокислотного разложения: кв – кварц, д – данбурит, дат – датолит, гид – гидроборцит, мул - муллит, г- гранат.

4.4. Кинетика уксуснокислотного разложения обожжённого борсодержащего концентрата

Кинетика извлечения оксида бора из предварительно обожженного концентрата борсодержащей руды разложением уксусной кислотой изучалась при длительности разложения от 15 мин до одного часа в интервале температур от 30 до 90°C. Результаты представлены на рисунке 4.4.

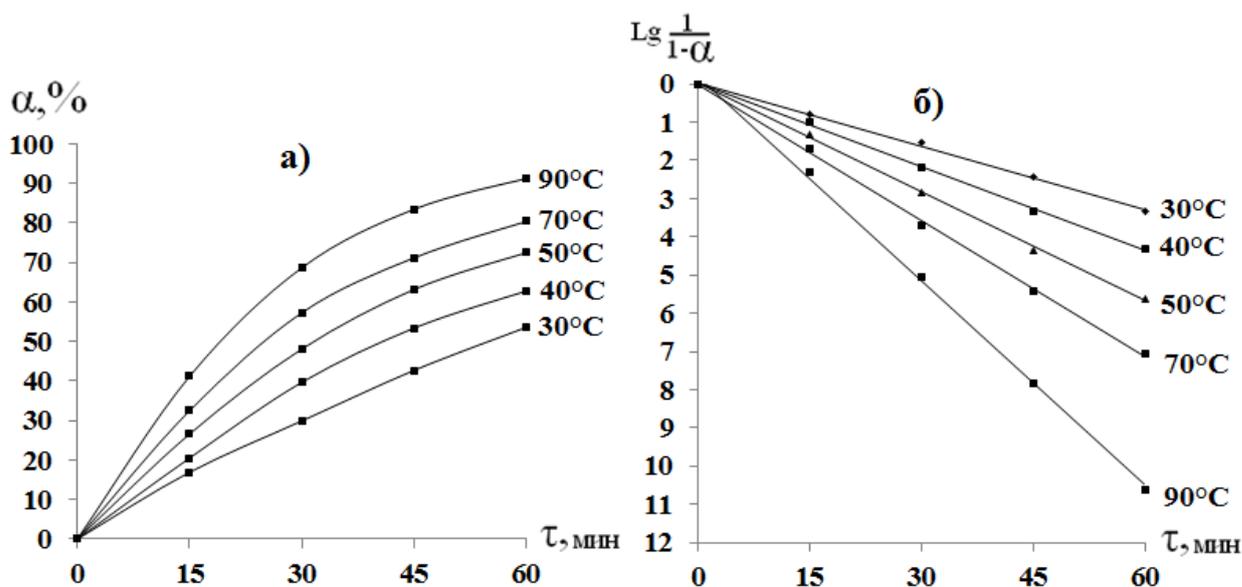


Рисунок 4.4 - Зависимость степени разложения (α) оксида бора от времени (а) и $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени (б) при уксуснокислотном разложении концентрата борсодержащей руды.

Из рисунка 4.4а видно, что извлечение оксида бора увеличивается с повышением температуры, и за один час при температуре 90°C достигается максимальное извлечение B_2O_3 , равное 90.10%.

Был построен график зависимости $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени (рисунок 4.4б), из которого наглядно видно, что при различных температурах экспериментальные точки создают прямую линию с отрицательным наклоном.

Энергию активации определяли построением графика зависимости $\lg k$ от $(1/T \cdot 10^3)$, график имеет прямолинейный вид (рисунок 4.5).

Из рисунка 4.5 видно, что точки удовлетворительно расположены на прямой линии Аррениуса, и была вычислена кажущаяся энергия активации, равная 18,36 кДж/моль, значение которой свидетельствует о протекании уксуснокислотного разложения обожженного концентрата борсодержащей руды в диффузионной области.

В таблице 4.4 представлены результаты исследования кинетики данного процесса с учетом изменения всех параметров, влияющих на скорость протекания процесса разложения руды.

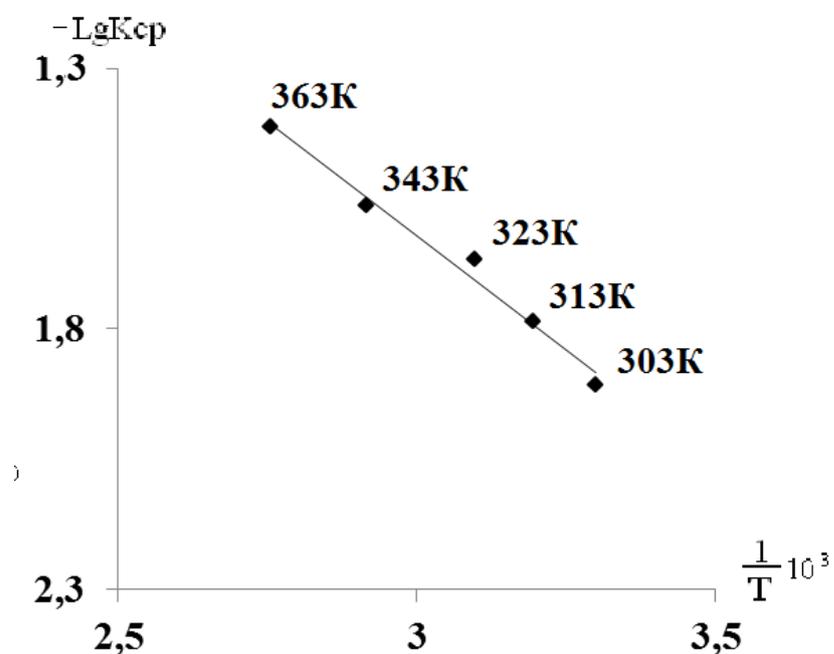


Рисунок 4.5 - Зависимость lgK от обратной абсолютной температуры при уксуснокислотном разложении концентрата борсодержащей руды.

Таблица 4.4- Кинетика уксуснокислотного разложения обожжённого борного концентрата

$\tau_{\text{мин}}$	A	1- α	$\ln(1/1-\alpha)$	$k = \ln(1/1-\alpha) / \tau_{\text{мин}}$	$k_{\text{ср}}$	$-\lg k_{\text{ср}}$	t	T	$(1/T) \cdot 10^3$	$\lg(1/1-\alpha) \cdot 10$	E_a
15	0,169	0,831	0,185125	0,012342	0,012339	1,90872	30	303	3,30033	0,80399	22,43954
30	0,299	0,701	0,355247	0,011842						1,54282	
45	0,427	0,573	0,55687	0,012375						2,418454	
60	0,536	0,464	0,767871	0,012798						3,33482	
15	0,205	0,795	0,229413	0,015294	0,016401	1,785125	40	313	3,194888	0,996329	22,9578
30	0,397	0,603	0,505838	0,016861						2,196827	
45	0,534	0,466	0,76357	0,016968						3,316141	
60	0,628	0,372	0,988861	0,016481						4,294571	
15	0,266	0,734	0,309246	0,020616	0,021552	1,666505	50	323	3,095975	1,343039	10,96807
30	0,481	0,519	0,655851	0,021862						2,848326	
45	0,632	0,368	0,999672	0,022215						4,341522	
60	0,725	0,275	1,290984	0,021516						5,606673	
15	0,325	0,675	0,393043	0,026203	0,027348	1,563077	70	343	2,915452	1,706962	17,99001
30	0,573	0,427	0,850971	0,028366						3,695721	
45	0,712	0,288	1,244795	0,027662						5,406075	
60	0,804	0,196	1,629641	0,027161						7,077439	
15	0,412	0,588	0,531028	0,035402	0,038714	1,412126	90	363	2,754821	2,306227	17,42709 $E_{a \text{ ср}} =$ 18,3565
30	0,687	0,313	1,161552	0,038718						5,044557	
45	0,835	0,165	1,80181	0,04004						7,825161	
60	0,913	0,087	2,441847	0,040697						10,60481	

4.5. Разработка принципиальной технологической схемы переработки борсодержащих руд уксусной кислотой

Промышленное применение уксуснокислотного метода получения борной кислоты обуславливается доступностью технического оборудования и использованием уксусной кислоты относительно низких концентраций.

Выявлены основные параметры уксуснокислотного разложения концентрата борсодержащей руды, обеспечивающие высокую степень перехода борной кислоты, составляющую от 81,5 до 91,2% (время разложения один час, температура не ниже 95°C, крупность частиц руды 0.1-0.3 мм, дозировка кислоты 100-140% от стехиометрического количества).

На рисунке 4.6 представлена разработанная принципиальная технологическая схема переработки борсодержащего сырья (исходного данбурита и данбуритового концентрата) уксуснокислотным способом, где предлагается до начала кислотного разложения сырьё обжигать при температуре 950-980°C в течение 60 мин. После термической обработки данбуриты измельчали до размера частиц 0,1-0,3 мм и выщелачивали 15-20% уксусной кислотой.

Для растворения гидролизованных ацетатов после разложения уксусной кислотой в реакционную смесь добавляли разбавленную соляную кислоту.

Из полученного раствора выкристаллизовывали борную кислоту и отделяли из раствора фильтрованием, затем высушивали. Побочными полезными продуктами в данной технологической схеме являются хлориды алюминия, железа и кальция. Неразложившиеся минералы - кварц, кальцит и другие, возможно использовать в качестве сырья для строительных материалов.

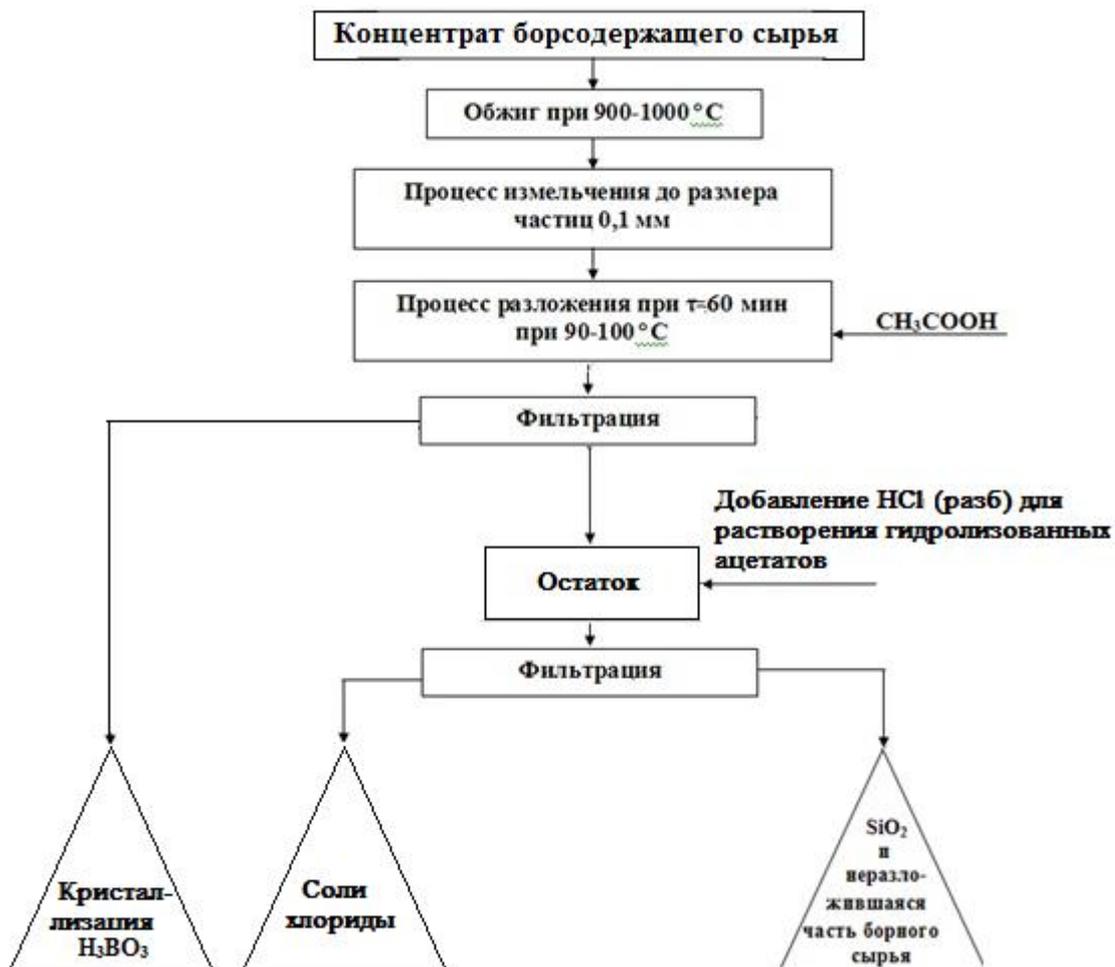


Рисунок 4.6 - Принципиальная технологическая схема переработки борсодержащих руд уксуснокислотным способом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оптимальные параметры солянокислотного разложения обожжённого боросиликатного концентрата при $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ следующие: температура разложения от 80 до 90°C в течение одного часа, концентрация HCl 20%. Выход полезных компонентов составляет (мас%): B_2O_3 – 86.7; Fe_2O_3 – 96.2; Al_2O_3 – 86.4 [42, 49, 114].

А.С.Курбоновым и сотр. [61-66] изучено азотнокислотное разложение обожжённого боросиликатного концентрата и найдены следующие условия проведения процесса: температура разложения от 90 до 95°C в течение часа, концентрация азотной кислоты от 15 до 20 мас%. Выход составляет: оксид бора - 93.9%; оксид железа – 98.2%; оксид алюминия – 84.1%.

Для уксуснокислотного разложения нами найдены следующие параметры: температура обжига от 950 до 980°C , температура разложения после обжига 95°C , продолжительность разложения 45 мин, концентрация уксусной кислоты от 15 до 20 мас%. Извлечение достигает (%): B_2O_3 - 91.3; Al_2O_3 – 87.5; Fe_2O_3 – 92.3 [114,121,123].

На рисунке 5.1 показана диаграмма процесса извлечения компонентов при разложении обожжённого борсодержащего концентрата различными кислотами.

Как видно из рисунка 5.1, при разложении уксусной кислотой процесс протекает с выходом полезных компонентов более 90%.

Найдены оптимальные условия протекания процесса разложения щёлочью [78-85].

Нами дана сравнительная оценка процесса разложения обожжённого борсодержащего концентрата уксусной кислотой и щёлочью [118].

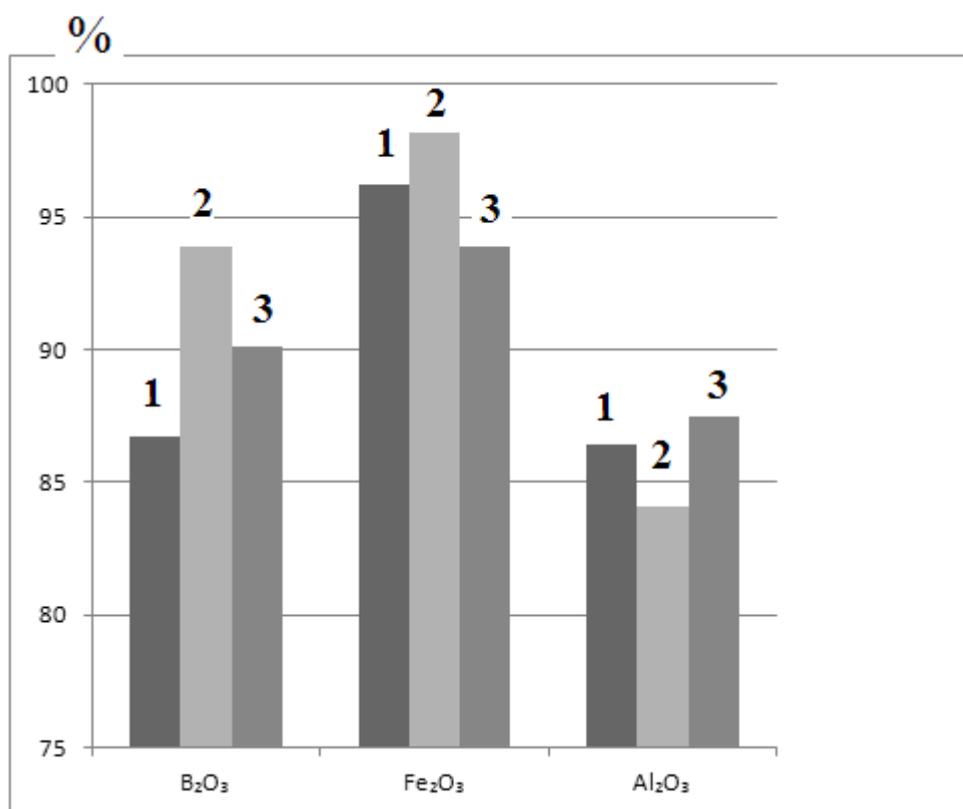


Рисунок 5.1 - Извлечение полезных компонентов из обожжённого борсодержащего концентрата соляной, азотной и уксусной кислотами (1 – HCl, 2 - HNO₃, 3 – CH₃COOH).

Оптимальные параметры щелочного разложения обожжённого боросиликатного концентрата при температуре от 900 до 1000°C следующие: температура разложения от 80 до 90°C в течение 120 мин, концентрация NaOH - 10-12% [78]. Выход полезных компонентов составляет (мас%): оксид алюминия – 83.6, оксид железа – 96.5 и оксид бора – 94.8.

Для уксуснокислотного разложения обожженного концентрата борсодержащей руды найдены следующие параметры: температура обжига – 950-980°C, температура разложения после обжига 95°C в течение 45 мин, концентрация уксусной кислоты от 15 до 20 мас%. Извлечение достигает (в %): B₂O₃ - 91.3; Fe₂O₃ – 92.3; Al₂O₃ – 87.5 [116, 123].

На рисунке 5.2 представлена диаграмма процесса извлечения полезных компонентов при уксуснокислотном и щелочном разложении обожжённого борсодержащего концентрата, из которого видно, что при щелочном

разложении процесс протекает с выходом полезных компонентов более 94%. Указанная кислота и NaOH являются хорошими реагентами для борсодержащих руд.

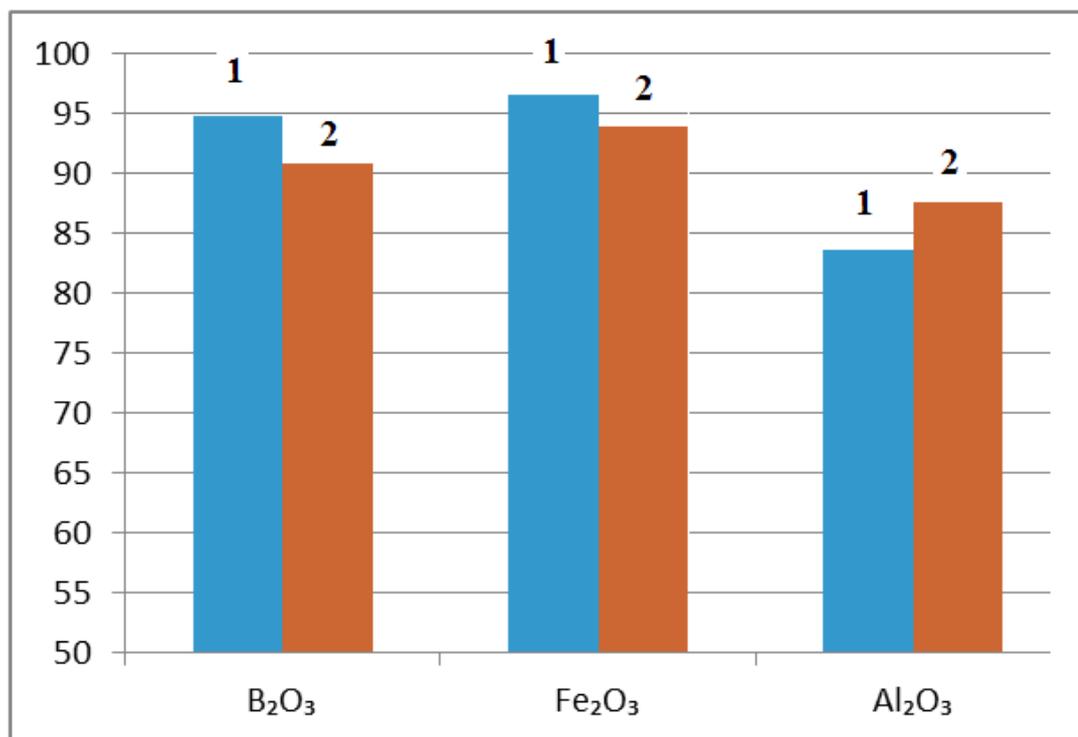


Рисунок 5.2 - Извлечение полезных компонентов из обожжённого борсодержащего концентрата уксусной кислотой и щёлочью (1 – NaOH, 2 – CH₃COOH).

Нами также дана сравнительная оценка разложения борсодержащего концентрата уксусной кислотой и при хлорировании (рисунок 5.3).

Результаты хлорирования обожженного концентрата данбуритовой руды показали, что оптимальными условиями для хлорирования являются [26-33]:

- температура хлорирования - 800°C;
- продолжительность процесса – 60 мин;
- содержание восстановителя (угля) – 30%.

Извлечение B₂O₃ составило ~80%.

Максимальное извлечение компонентов при уксуснокислотном разложении концентрата борсодержащей руды следующее [117,123]:

- температура кислотного разложения – 95 °С;
- продолжительность процесса – 45 мин;
- концентрация уксусной кислоты – 15-20 мас%.

Извлечение B_2O_3 составляет ~90%.

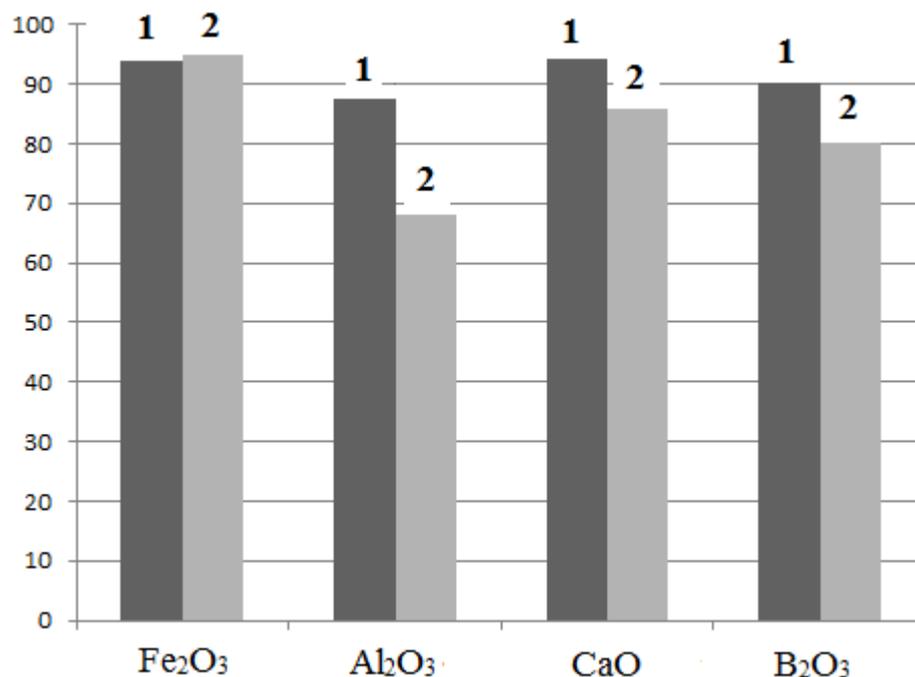


Рисунок 5.3 - Извлечение оксидов из состава борсодержащего концентрата при оптимальных условиях: 1 - при разложении уксусной кислотой, 2 - при хлорировании.

Оценивая процессы хлорирования данбурита, можно заметить, что основными продуктами хлорирования являются BCl_3 и $FeCl_3$. Эти хлориды – важнейшие соединения для многих отраслей народного хозяйства. Химические основы хлорного метода переработки борсодержащих руд показывают, что они протекают при высоких температурах, и хлорный метод позволяет селективно выделять полезные компоненты.

Особенности уксуснокислотной обработки данбурита заключаются в том, что химическое обогащение происходит уже на первой стадии процесса и балластная смесь SiO_2 выводится из технического потока, а из раствора извлекаются полезные компоненты B_2O_3 и Fe_2O_3 .

Таким образом, анализируя кислотное разложение данбурита минеральными кислотами - соляной, серной, азотной, и уксусной кислотой, можно констатировать, что установлены наиболее рациональные условия при разложении борного сырья.

В настоящей работе изучено разложение обожжённой борсодержащей руды и её концентрата уксусной кислотой для более полного и рационального использования боратных руд Таджикистана.

Основные реакции, протекающие при разложении борсодержащей руды уксусной кислотой, представлены на стр.47.

Изучен химический состав обожжённой борсодержащей руды и её концентрата Ак-Архарского месторождения и результаты приведены в таблице 2.2 (стр.41).

Для увеличения степени извлечения полезных компонентов изучено влияние основных параметров, влияющих на извлечение полезных компонентов: температуры, концентрации кислоты и продолжительности процесса. Размер частиц составлял 0.1 мм.

Результаты уксуснокислотного разложения исходной обожженной борсодержащей руды показали, что оптимальными условиями являются следующие:

- температура кислотного разложения – 90-95 °С;
- продолжительность процесса – 60 мин;
- концентрация уксусной кислоты – 15-20 мас%.

Извлечение V_2O_3 составило ~78%.

Оптимальными условиями уксуснокислотного разложения концентрата борсодержащей руды являются:

- температура кислотного разложения – 95 °С;
- продолжительность процесса – 45 мин;
- концентрация уксусной кислоты – 15-20 мас%.

Извлечение V_2O_3 составляет ~90%.

На рисунке 5.4 приводится сравнительная диаграмма процесса извлечения полезных компонентов при уксуснокислотном разложении исходного борсодержащего сырья и концентрата борсодержащего сырья при оптимальных условиях процесса.

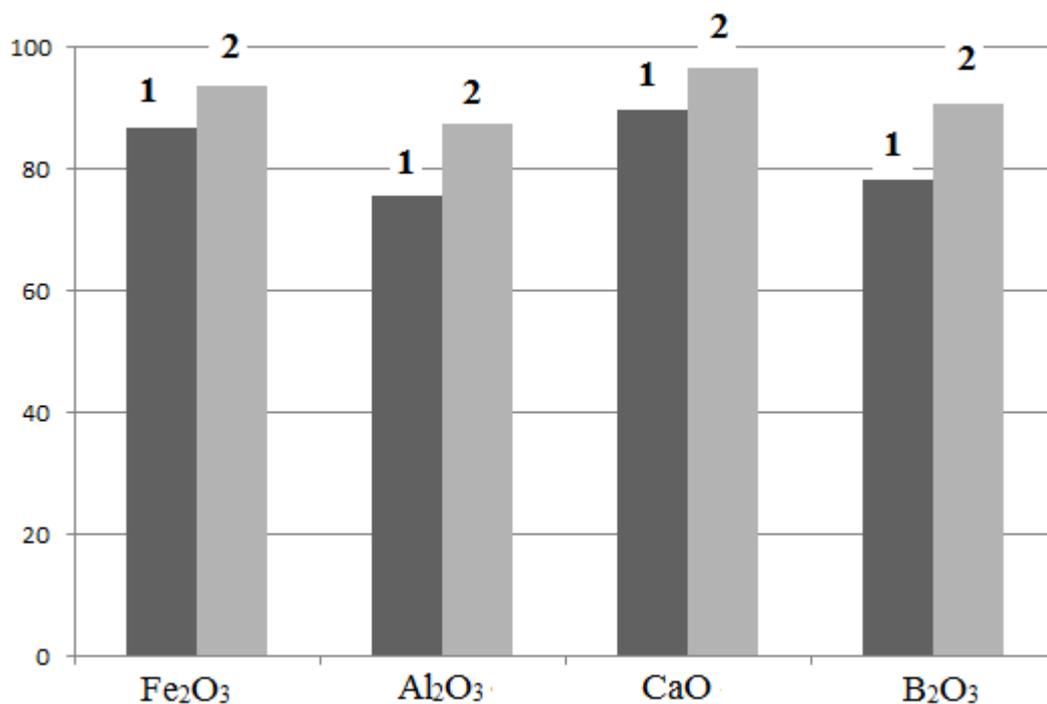


Рисунок 5.4 - Извлечение оксидов из состава: 1 - исходной обожженной борсодержащей руды, 2 - борсодержащего концентрата при оптимальных условиях процесса.

Из рисунка 5.4 видно, что при разложении концентрата борсодержащей руды отмечается более полное извлечение полезных компонентов. Поэтому рекомендовано концентрат борсодержащей руды предварительно обжигать.

Настоящая работа посвящена исследованию переработки борсодержащих руд Ак-Архарского месторождения (исходной руды и её концентрата) уксуснокислотным методом, что способствует рациональной и комплексной переработке борсодержащих руд.

Борсодержащие руды Таджикистана, которые используются в качестве сырьевой базы химической промышленности, а также широко используются в производстве строительных материалов, истощаются.

В настоящее время исследования необходимо направить на разработку способов переработки низкосортных борсодержащих руд.

ВЫВОДЫ

1. Выявлены минералогический и химический составы борсодержащих руд месторождения Ак-Архар Республики Таджикистан методами рентгенофазового, дифференциально-термического и химического анализа. Изучены физические и химические свойства исходного и предварительно обожжённого борсодержащего сырья, а также продуктов их переработки в процессе разложения уксусной кислотой.
2. Выявлены наиболее рациональные условия разложения предварительно обожженной и необожженной борсодержащих руд уксусной кислотой. Найдены рациональные параметры процесса: температура разложения 90°C в течение одного часа, концентрация кислоты 20%.
3. Найдены наиболее рациональные условия процесса разложения борсодержащего концентрата уксусной кислотой: температура разложения 95°C в течение 45 мин, концентрация CH_3COOH – 15-20%, максимальное извлечение борного продукта равно 91,3%.
4. Изучена кинетика разложения обожжённой борсодержащей руды уксусной кислотой. Процесс разложения протекает в диффузионной области, о чем свидетельствует энергия активации процесса, равная 19,0 кДж/моль.
5. Изучена кинетика уксуснокислотного разложения обожжённого борсодержащего концентрата. Процесс разложения также протекает в диффузионной области, о чем свидетельствует энергия активации процесса, равная 18,6 кДж/моль.
6. Разработана принципиальная технологическая схема уксуснокислотной переработки борсодержащей руды Ак-Архарского месторождения Таджикистана с получением борного продукта, включающая следующие этапы: обжиг при 950°C, измельчение руды, выщелачивание уксусной кислотной, фильтрация пульпы, кристаллизация продукта, разделение и сушка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горбов, А.Ф. Геохимия бора / А.Ф. Горбов. – Л.: Недра, 1976. -207 с.
2. Вант-Гофф, Я.Г. Исследование условий образования океанических соляных отложений, в особенности стассфуртских соляных залежей / Я.Г. Вант-Гофф. – Л.: ОНТИ Химтеорет., 1936. – 344 с.
3. Teeple, J.E. The Industrial Development of Searies Lake Brines / J.E. Teeple. - 1929.
4. Хлопин, В.Г. Бор и его соединения / В.Г. Хлопин. – Л.: ОНТИ, 1919. – 86 с.
5. Николаев, А.В. Физико-химическое изучение природных боратов / А.В. Николаев. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1947. – 240 с.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. Глухов, И.А. О кинетике восстановительного хлорирования молибдата свинца, молибдата кальция и трехокси молибдена / И.А. Глухов, Л.М. Шалухина // Доклады АН ТаджССР. -1969. -Т.10. -№3. -С.37-39.

11. 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.
12. Хлорирование нефелиновых сиенитов месторождения Турпи / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А.К. Запольский, У. Мирсаидов // Комплексное использование минерального сырья. -1986. -№8. -С.40-42.
13. Двухстадийное хлорирование сиаллитов Зидды / Э.Д. Маматов, Х.Э. Бобоев, Х.С. Сафиев, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2000. -Т.43. -№1-2. -С.23-26.
14. Маматов, Э.Д. Хлорирование сиаллитов месторождения Зидды / Э.Д. Маматов, Х.Э. Бобоев, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2000. -Т.43. -№1-2. -С.27-30.
15. 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.
16. 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.
17. Изучение процессов хлорирования нефелинов / А. Шарипов, Х. Сафиев, Ибрагим Сори, И. Сахибов // Доклады АН Республики Таджикистан. -1994. -Т.37. -№7-8. -С.21.
18. 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.
19. Ятимов, П.М. Хлорное разложение боросиликатных руд Таджикистана: автореф. дис. ... канд. хим. наук / П.М. Ятимов. – Душанбе. -2015. – 21 с.

20. Фурман, А.А. Основы химии и технологии безводных хлоридов / А.А. Фурман, Б.Г. Рабовский. – М.: Химия, 1970. - 256 с.
21. Морозов, И.С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов / И.С. Морозов. – М.: Наука, 1966. - 253 с.
22. Спицын, В.И. Хлорирование окислов и природных соединений / В.И. Спицын, О.М. Гвоздева. – М.: И-т прикладной минералогии, 1931.
23. Фурман, А.А. Неорганические хлориды / А.А. Фурман. - М.: Химия, 1980. - 416 с.
24. Фурман, А.А. Хлорсодержащие окислительно-отбеливающие и дезинфицирующие вещества / А.А. Фурман. – М: Химия, 1976. - 86 с.
25. Норматов, И.Ш. Об особенностях низкотемпературной плазмы в переработке алюмо- и борсодержащих минералов / И.Ш. Норматов, У.М. Мирсаидов // II Международная конференция «Физика плазмы и плазменные технологии». – Минск, 1997. -С.108.
26. Ашуров, Н.А. Хлорирование данбурита месторождения Ак-Архар / Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов, А.С. Курбонов, П.М. Ятимов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2009. -Т.52. -№2. -С.95-98.
27. Хлорирование предварительно обожженного концентрата данбурита и расчёт кинетических параметров / У.М. Мирсаидов, П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. -2013. - №2(151). -С.79-84.
28. Хлорирование концентрата данбурита / У.М. Мирсаидов, П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. -2014. -№1(154). -С.84-87.
29. 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.
30. Переработка борсодержащих руд газообразным хлором / П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, А. Тагоев // Вестник Курган-Тюбинского

государственного университета имени Носира Хусрава (научный журнал). – 2014. -№1(27). -С.29-32.

31. Ятимов, П.М. Разложение данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана хлорным способом / П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов // Республиканская научно-практическая конференция, посвящ. 100-летию академика АН РТ С.М. Юсуповой «Горные, геологические, экологические аспекты и развитие горнорудной промышленности в XXI веке». - Душанбе, 2010. -С.129-132.
32. Разработка принципиальной технологической схемы переработки данбурита месторождения Ак-Архар / П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов, Р.Г. Шукуров [и др.] // Республиканская конференция «Новые теоретические и прикладные исследования химии в высших учебных заведениях Республики Таджикистан. – Душанбе, 2010. –С.139-142.
33. Ятимов, П.М. Хлорирование данбуритового концентрата месторождения Ак-Архар / П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов // Материалы семинаров «2011 год - Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана». - Душанбе, 2011. -С.71-73.
34. Маматов, Э.Д. Низкотемпературное хлорирование данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана / Э.Д. Маматов, М.П. Ятимов V Международная научно-практическая конференция «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствование технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ». – Душанбе, 2011. –С.299-301.
35. Ятимов, П.М. Перспективы переработки данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана хлорным методом / П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов // Республиканская научно-практическая конференция, посвящ. 16-ой сессии Верховного Совета, 15-летию мира и национального согласия Республики Таджикистан и 2012 году - году развития энергетики. -Курган-Тюбе, 2012. -С.345-347.

36. Особенности хлорирования борсодержащего сырья Таджикистана / Э.Д. Маматов, П.М. Ятимов, Н.А. Ашуров, А. Тагоев // Сб. научных статей по итогам Международной научно-практической конференции «От кризиса к модернизации: мировой опыт и российская практика фундаментальных и прикладных научных разработок в экономике, проектном менеджменте, образовании, юриспруденции, языкознании, культурологии, экологии, зоологии, химии, биологии, филологии, философии, медицине, психологии, политологии, социологии, градостроительстве, информатике, технике, математике, физике, истории, растениеводстве». -Санкт-Петербург, 2014. -С.80-88.
37. Ятимов, П.М. Получение борной кислоты хлорным методом – материала для защиты от нейтронов / П.М. Ятимов, З.Т. Якубов // Республиканская конференция «Ядерно-физические методы анализа состава биологических, геологических, химических и медицинских объектов». – Душанбе, 2014. –С.135-138.
38. Процесс хлорирования данбурита с использованием углей Таджикистана / У.М. Мирсаидов, Э.Д. Маматов, У.Х. Усмонова [и др.] // Конференция «Комплексный подход к использованию и переработке угля»: тезисы докладов. – Душанбе, 2013. -С.149-151.
39. Мирсаидов, У.М. Кислотное разложение боросиликатных руд / У.М. Мирсаидов, А.С. Курбонов, Э.Д. Маматов. – Душанбе: Дониш, 2015. – 91 с.
40. 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.
41. 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.

42. 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.
43. 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.
44. Маматов, Э.Д. Изучение взаимодействия данбуритовой породы с соляной кислотой / Э.Д. Маматов, У.Х. Усмонова, А.Н. Ашуров, Машаллах Сулаймони // Республиканская научно-практическая конференция «Вклад биологии и химии в обеспечение продовольственной безопасности и развитие инновационных технологий в Таджикистане», посвящ. 80-летию ХГУ имени академика Б.Гафурова и 80-летию факультета биологии и химии. - Худжанд, 2012. -С.231-233.
45. Усманова, У.Х. Получение борной кислоты – материала для защиты от нейтронов из данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана / У.Х. Усманова, Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов // Международный семинар «Урановое наследие Советского Союза в Центральной Азии: проблемы и решения». - Душанбе, 2012. -С.76-78.
46. Усмонова, У.Х. Физико-химические основы разложения боросиликатных руд соляной и серной кислотой: автореф. дис. ... канд. хим. наук / У.Х. Усмонова. – Душанбе, 2015. – 22 с.
47. Маматов, Э.Д. Изучение химического и минералогического состава данбурита и выщелачивания серной и соляной кислотами / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, А. Шарипов // Международная научно-практическая конференция «Сино и мировая цивилизация». –Душанбе, 2006. -С.79-81.
48. 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.

49. 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.
50. 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.
51. 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.
52. Ашуров, Н.А. Сернокислотное разложение предварительно обожженного данбурита месторождения Ак-Архар / Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов // Международная конференция «Наука и современное образование: проблемы и перспективы», посвящ. 60-летию ТГНУ. – Душанбе, 2008. -С.131-132.
53. Кинетика сернокислотного разложения данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана / Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов, П. Ятимов, У.М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. -2008. -№4(133). –С.43-47.
54. Ашуров, Н.А. Кислотное разложение данбуритов месторождения Ак-Архар (Таджикистан): автореф. дис. ... канд. хим. наук / Н.А. Ашуров. – Душанбе, 2009. – 23 с.
55. 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.
56. Усмонова У.Х., Маматов Э.Д., Мирсаидов У.М. Кинетика соляно- и сернокислотного разложения исходного обожжённого данбурита

- месторождения Ак-Архар // Доклады АН Республики Таджикистан, 2015. –Т.59. -№3-4. -С. 138-141.
57. 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.
58. Мирсаидов, У.М. Комплексная переработка бор- и алюминий силикатных руд Таджикистана / У.М. Мирсаидов, Э.Д. Маматов. – Душанбе: Дониш, 2013. – 115 с.
59. Ткачев, К.В. Технология неорганических соединений бора / К.В. Ткачев, Ю.С. Плышевский. – Л.: Химия, 1983. – 208 с.
60. Технология борных соединений: Труды УНИХИМ. – Свердловск, 1976. - Вып.40. – 92 с.
61. Курбонов, А.С. Разложение данбурита выщелачиванием азотной кислотой / А.С. Курбонов, Э.Д. Маматов // Республиканская научно-практическая конференция, посвящ. 100-летию академика АН РТ С.М.Юсуповой «Горные, геологические, экологические аспекты развития горнорудной промышленности в XXI веке». – Душанбе, 2010. - С.126-128.
62. Рентгенофазовый анализ исходного и прокаленного данбурита месторождения Ак-Архар / А.С. Курбонов, Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов [и др.] // Республиканская научно-практическая конференция «Роль образования и науки в учении и воспитании молодого поколения». - Курган-Тюбе, КТГУ, 2010. - С.271-273.
63. 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.
64. Разработка принципиальной технологической схемы переработки данбурита кислотными способами / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, А.С. Курбонов, Д.Е. Малышев // IV Международная научно-практическая

- конференция «Перспективы развития науки и образования». - Душанбе, ТТУ, 2010. - С.211-213.
65. 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.
66. Курбонов, А.С. Азотнокислотное разложение данбуристов месторождения Ак-Архар Таджикистана: автореф. дис. ... канд. хим. наук / А.С. Курбонов. –Душанбе, 2011. -25 с.
67. 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.
68. Топорцева, Н.Т. – В кн.: Химия кислородных соединений бора / Н.Т. Топорцева, Н.Е. Хомутов. – Рига: ЛГУ им.П. Стучки, 1981. – С.114.
69. Федорова, Т.П. – В кн.: Химия кислородных соединений бора / Т.П. Федорова, Н.Б. Кондриков. – Рига: ЛГУ им.П. Стучки, 1981. – С.147.
70. Хохлов, Ю.А. – В кн.: Химия кислородных соединений бора / Ю.А. Хохлов, Н.Т. Топорцева, Н.Е. Хомутов. – Рига: ЛГУ им.П. Стучки, 1981. – С.158.
71. Работы по технологии борных соединений. – Свердловск: УНИХИМ, 1969. –С.233-261.
72. Ткачёв, К.В. Технология соединений бора / К.В. Ткачёв. - Л.: Химия, 1974. -120 с.
73. 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.
74. 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.

75. 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.
76. 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.
77. 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.
78. Изучение физико-химических основ щелочной обработки данбуритов / Э.Д. Маматов, Д.Н. Худоёров, А.С. Курбонов, Н.А. Ашуров // Вестник Таджикского национального университета. – 2012. -№1/2(88). -С.122-126.
79. 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.
80. Кинетика щелочной обработки обожжённого данбуритового концентрата / Э.Д. Маматов, Д.Н. Худоёров, А.С. Курбонов, М.С. Пулатов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2013. -Т.56. -№11. -С.889-892.
81. Переработка боросиликатной руды с гидроксидом натрия / Д.Н. Худоёров, А.М. Баротов, А.С. Курбонов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. -2015. -№2(159). –С.12-15.
82. Кинетика разложения обожжённой исходной борсодержащей руды с гидроксидом натрия / Д.Н. Худоёров, А.М. Баротов, А.С. Курбонов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. -2015. -№2(159). –С.55-58.
83. Маматов, Э.Д. Разложения данбуритов щелочью ($NaOH$) / Э.Д. Маматов, Д.Н. Худоёров, У.М. Мирсаидов // Материалы семинаров «2011 год -

- Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана», Душанбе, 2011. -С.57-61.
84. Худоёров, Д.Н. Щелочная обработка данбурита месторождения Ак-Архар / Д.Н. Худоёров, Э.Д. Маматов // V Международная научно-практическая конференция «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ». Ч.2. - Душанбе, 2011. -С.140-142.
 85. Худоёров, Д.Н. Щелочная переработка боросиликатных руд Таджикистана: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Д.Н. Худоёров. – Душанбе, 2016. – 24 с.
 86. Кешан, А.Д. Синтез боратов в водном растворе и их исследование / А.Д. Кешан. – Рига: Изд-во АН ЛатвССР, 1955. – 240 с.
 87. Kemp, P.H. The Chemistry of the Borates. Pt. I. / P.H. Kemp. – London, 1956. – 90 p.
 88. Годе, Г.К. Синтезы боратов / Г.К. Годе. -Рига, 1971. -Ч.1. – 58 с.
 89. Christ, C.L., Clark, J.K. – Phys. A. Chem. Miner. -1977. -V.2. -№1-2. -P.59-87.
 90. Берлин, Л.Е. Производство борной кислоты, буры и борных удобрений / Л.Е. Берлин. – М.: ГХИ, 1950. – 56 с.
 91. Пельш, А.Д. // Химическая наука и промышленность. -1957. -Т.31. - С.734.
 92. Николаев, А.В. Сборник «Бор» / А.В. Николаев, А.Г. Курнашева // Труды конференции по химии бора и его соединений. – М.: ГХИ, 1958. - С.19.
 93. Сорбенты для извлечения бора из минерализованных растворов / Н.Б. Галиция, Л.Д. Слабков, Г.Н. Кононова [и др.] // Ионнообменные материалы. – 1983. -С.83-84.
 94. 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.
95. Мартюшин, А.И. Разработка технологических основ использования смолы АНБ-II для сорбции бора из природных рассолов / А.И. Мартюшин, Г.Н. Кононова, К.Ю. Одинцов // VI Всесоюзное совещание: «Химия и технология неорганических соединений бора»: тезисы докладов. – Рига, 1987. -С.136.
96. Сорбция бора из природных вод ионитами / А.Н. Нуриев, А.Д. Аббасов, В.К. Алиев, Х.А. Ильичева. – Там же. -С.142.
97. Голощাপов, М.В. Взаимная растворимость в системах $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ / М.В. Голощাপов // Журнал прикладной химии. -1958. -Т.26. - №3. -С.303.
98. 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.
99. Николаев, А.В. Экстракция борной кислоты / А.В. Николаев, А.Г. Курнакова // Конференция по химии бора и его соединениям. – М.: ГХИ, 1958. -С.157.
100. Кунанбаева, Г.С. Физико-химический анализ гетерогенных фосфороборатных систем / Г.С. Кунанбаева, Р.Ф. Савич / Совещание по физико-химическому анализу: тезисы докладов. – Фрунзе, 1988. -С.299.
101. Бораты народному хозяйству // Сборник научных трудов; под ред. Г.К. Годе. – Рига, 1982. – 135 с.
102. Christ, G.L. // Amer. Chem. Soc., Dio Water, Air and Waste Chem. Symposium. - Wahington, D. C., 1976. -V.11. -P.187-189.
103. Гиллербанд В. Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. – М.: Госхимиздат, 1957
104. Смирнов, А.А. Разработка технологии извлечения бора из гидроминерального сырья / А.А. Смирнов, Е.Е. Фроловский. - В кн.: Бораты народному хозяйству. – Рига: ЛГУ, 1982. -С.50-60.

105. 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.
106. 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.
107. 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.
108. Geoffrey, M. Industrial and Manufacturing Chemistry. –Part 1. Organic / M. Geoffrey. –London: Crosby Lockwood, 1917. –330 p.
109. Реутов, О.А. Органическая химия. Т.4 / О.А. Реутов. – М.: Изд-во МГУ, 1999.
110. Глушко, В.П. Термические константы веществ / В.П. Глушко. – М., 1978 (все выпуски).
111. Спекание борного концентрата хлоридом кальция / А.М. Баротов, А.С. Курбонов, Д.О. Давлатов, У.М. Мирсаидов // Сборник материалов Республиканской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан». -Душанбе, 2016. –С.126-128.
112. Разложение концентрата боросиликатной руды методом спекания с хлоридом кальция / А.С. Курбонов, А.М. Баротов, Ф.А. Назаров, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2015. -Т.59. -№ 1-2. –С. 53-56.
113. Способ получения трёххлористого бора из данбурита / У.М. Мирсаидов, З.Т. Якубов, А.М. Баротов, М.З. Ахмедов, П.М. Ятимов // Патент № ТЈ 749
114. Оценка процесса разложения обожжённого боросиликатного концентрата минеральными кислотами и уксусной кислотой / А.С.

- Курбонов, З.Т. Якубов, Ф.А. Назаров [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. -2014. -№2(159). -С.43-46.
115. Кинетика уксуснокислотного разложения обожжённого данбуритового концентрата / А.С. Курбонов, А.М. Баротов, З.Т. Якубов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. -2014. -№4(157). -С. 829-833.
116. Извлечение борного ангидрида из боросиликатных руд / У.М. Мирсаидов, А.С. Курбонов, Ж.А. Мисратов, З.Т. Якубов // Известия АН Республики Таджикистан. – 2015. -№2(159). -С.21-24.
117. Извлечение полезных компонентов из боросиликатного сырья с различным содержанием бора кислотными методами / У.М. Мирсаидов, А.С. Курбонов, З.Т. Якубов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. – 2015. -№2(159). -С.25-28.
118. Сравнительная оценка процесса разложения обожжённого боросиликатного концентрата уксусной кислотой и щёлочью / А.С. Курбонов, Д.Н. Худоёров, З.Т. Якубов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. – 2015. -№2(159). -С.29-32.
119. Сравнительная оценка хлорного и уксуснокислотного разложения данбуритового концентрата / А.С. Курбонов, П.М. Ятимов, З.Т. Якубов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. – 2016. -№2(163). -С.76-80.
120. Кинетика соляно- и сернокислотного разложения обожжённой боросиликатной руды месторождения Ак-Архар / У.Х. Усмонова, Э.Д. Маматов, З.Т. Якубов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2016. -Т.59. -№3-4. -С.138-141.
121. Якубов, З.Т. Азотно- и уксуснокислотное разложение боросиликатных руд Таджикистана / З.Т. Якубов, А.С. Курбонов, У.М. Мирсаидов // Материалы республиканской научно-практической конференции: XII Нумановские чтения «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан». – Душанбе, 2015. -С.49-51.

122. Разложение борного концентрата месторождения Ак-Архара Таджикистана минеральными кислотами / А.С. Курбонов, Ф.А. Назаров, З.Т. Якубов [и др.] / Там же. - С.51-53.
123. Уксуснокислотное разложение боросиликатного концентрата / А.С. Курбонов, З.Т. Якубов, Д.Дж. Джураев, У.М. Мирсаидов // Материалы республиканской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан». – Душанбе, 2016. -С.128-130.
124. Хлорное и кислотное разложение боросиликатных руд Таджикистана / А.С. Курбонов, З.Т. Якубов, Ф.А. Назаров [и др.] // Материалы VIII Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования». –Душанбе, 2016. -С.23-25.
125. Немодрук, А.А. Аналитическая химия бора / А.А. Немодрук, З.К. Каралова. – М.: Наука, 1964.