

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

На правах рукописи

УДК 544+546:547

ДАВЛАТОВ Дилшод Облокулович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОВМЕСТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ
НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ ТУРПИ И БОРНОГО СЫРЬЯ
АК-АРХАРА КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ**

05.17.01 – Технология неорганических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук
Назаров Шамс Бароталиевич

Научный консультант:

доктор химических наук, профессор,
академик АН Республики Таджикистан
Мирсаидов Ульмас Мирсаидович

Душанбе - 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	7
ГЛАВА 1. МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ БОР- И ГЛИНОЗЁМ-СОДЕРЖАЩИХ РУД (обзор литературы)	12
1.1. Способы переработки борсодержащих руд.....	12
1.1.1. Кислотные способы переработки борсодержащего сырья.....	17
1.1.2. Хлорное разложение боросиликатных руд.....	20
1.2. Общая характеристика алюминийсодержащих руд и способы их переработки.....	21
1.2.1. Кислотные способы переработки нефелиновых сиенитов.....	22
1.2.2. Кислотное разложение алунитов.....	26
1.2.3. Кислотное разложение каолиновых глин и сиаллитов.....	29
1.2.4. Хлорное разложение алюмосиликатных руд.....	32
1.3. Соли алюминия и железа – эффективные коагулянты для очистки питьевых и промышленных сточных вод.....	33
1.4. Заключение по литературному обзору и задачи настоящей работы.....	36
ГЛАВА 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ И МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БОР- И АЛЮМОСОДЕРЖАЩИХ РУД	38
2.1. Минералогическая и геохимическая характеристики боросиликатов месторождения Ак-Архар и нефелиновых сиенитов Турпи.....	38
2.2. Методика экспериментов и химических анализов.....	40
2.3. Физико-химические методы анализа.....	40
2.4. Физико-химические характеристики боросиликатного сырья месторождения Ак-Архар.....	42
2.5. Рентгенофазовый анализ нефелиновых сиенитов месторождения Турпи.....	47
2.6. Дифференциально-термический анализ нефелиновых сиенитов.....	48

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ ТУРПИ И БОРНОГО СЫРЬЯ АК-АРХАРА МЕТОДОМ СПЕКАНИЯ С СУЛЬФАТОМ НАТРИЯ.....	50
3.1. Исследование процесса совместно спекания бор- и алюмосиликатного сырья с сульфатом натрия.....	50
3.2. Исследование водной обработки спека от совместной переработки алюмо- и боросиликатной руды с сульфатом натрия.....	61
3.3. Азотнокислотное разложение твёрдого силикатного остатка от водной обработки спека, полученного совместной переработкой нефелинового и борного сырья с сульфатом натрия.....	70
3.4. Кинетика спекания бор- и алюмосодержащей руды с сульфатом натрия.....	77
3.5. Кинетика азотнокислотного разложения смеси боросиликатной руды и нефелиновых сиенитов в присутствии сульфата натрия.....	81
ГЛАВА 4. ТЕХНОЛОГИЯ И МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС СПОСОБА СОВМЕСТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ ТУРПИ И БОРОСИЛИКАТОВ АК-АРХАРА МЕТОДОМ СПЕКАНИЯ С СУЛЬФАТОМ НАТРИЯ.....	85
4.1. Разработка принципиальная технологическая схема переработки нефелиновых сиенитов Турпи и боросиликатов Ак-Архара методом спекания с сульфатом натрия.....	85
4.2. Разработка принципиальная технологическая схема разделения компонентов азотнокислых растворов с применением глицерина.....	87
4.3. Материальный баланс способа совместной переработки нефелиновых сиенитов Турпи, боросиликатов Ак-Архара методом спекания с сульфатом натрия.....	89
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	97
ВЫВОДЫ.....	100
ЛИТЕРАТУРА.....	102

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В Таджикистане народное хозяйство развивается в зависимости от имеющихся в стране сырьевых источников, в частности, имеющихся месторождений глинозёмсодержащих руд, которые используются в получении солей алюминия, а также борсодержащих продуктов.

Комплексная переработка минерального сырья является эффективным методом для извлечения ценных компонентов. Одним из таких видов сырья являются боросиликатные руды Таджикистана, из которых могут быть получены борная кислота, соли алюминия и железа и строительные материалы.

Необходимость получения борных соединений обусловлена потребностями различных отраслей в борсодержащих продуктах.

Сотрудниками Института химии АН Республики Таджикистан в разные годы проводилась разработка принципиальных технологических схем, направленных на переработку боросиликатных руд различными способами, в частности, хлорным и кислотными. Указанные способы переработки направлены на перспективу, поскольку в Таджикистане имеется в больших количествах отработанный хлор и планируется производство минеральных кислот.

Борные соединения нашли широкое применение в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства. Одними из разнообразных и многочисленных областей использования борных соединений являются: получение стёкол, стекловолокон и ряда стекловидных продуктов, в частности, эмали, глазури и др., а также производство отбеливателей и моющих средств. Добавки боратов к бумаге, тканям, целлюлозным материалам и стройматериалам способствуют повышению их огнестойких свойств. Борат аммония и бура присутствует в различных огнестойких составах, которые используются для производства различных пенопластов, стружечных и древесных плит, ими пропитывают горючие материалы, такие, как деревянные плиты, текстильные изделия и др. Буру добавляют в составы огнегасящих средств, используемых при тушении пожаров.

Добавки бора в состав удобрений способствуют лучшему росту и развитию растений. Бор является жизненно важным элементом, необходимым для роста и плодоношения фруктовых деревьев, а также для ряда технических, фуражных и масличных культур. Добавки бора к удобрениям способствуют повышению урожайности сахарной свёклы, уменьшению пробкового слоя яблоневых и грушевых деревьев, повышают масличность арахиса, способствуют увеличению роста и развития кукурузы, а также урожайности сухой массы луговых культур – клевера и люцерны. Бор в составе микроудобрений повышает сопротивляемость плодов томатов и других овощей и фруктов к морозам. Бор применяется в составе удобрений, как в водо-, так и в лимоннорастворимой формах, его также используют в качестве внекорневой подкормки растений.

Переработку боросиликатных руд Памира целесообразно проводить комплексными способами, поскольку таким образом возможно расширить сферу получения ценных борных продуктов, однако для создания таких производств требуется развитие некоторых других производств, в частности, получение минеральных кислот и др. Поэтому вопросы переработки боросиликатных руд необходимо рассматривать с точки зрения комплексных мероприятий.

В алюминиевой промышленности в качестве основного сырья используют высококачественные бокситы, из которых получают глинозём по наиболее известному способу Байера, который также является экономичным. Однако учитывая растущие потребности народного хозяйства в алюминии, а также множества ценных продуктов на основе алюминия, а кроме того имеющуюся ограниченность бокситного сырья, вызывают необходимость введения в процесс других видов сырья, содержащих в своём составе глинозём. Благодаря изысканиям, направленным на использование различных видов глинозёмсодержащего сырья, произошло значительное расширение сырьевых баз химической, алюминиевой и фарфорово-фаянсовой промышленности. В настоящее время стали широко использовать в качестве глинозёмсодержащего сырья нефелиновые сиениты, алуниты, арсиллиты, каолиновые глины, бокситы, так как месторождения указанного сырья широко представлены в Республике

Таджикистан и обладают большими запасами. Данное сырьё, хотя и является низкосодержащим по глинозёму, однако в его составе содержатся кроме алюминия ряд других полезных компонентов. Исходя из этого, указанное низкосодержащее сырьё предлагается перерабатывать комплексными методами, что делает процессы переработки экономически целесообразными.

Также вышеуказанное низко глинозёмсодержащее сырьё является исходным сырьём для получения коагулянтов, в которых республика испытывает дефицит при обработке и очистке питьевых и сточных вод.

Таким образом, для получения из указанных алюминиевых руд ценных продуктов необходимы принципиально новые технологические разработки, направленные на совершенствование процесса получения алюминия и его солей с привлечением различных способов переработки.

В настоящее время высококремнистое алюминиевое сырьё перерабатывается различными методами, в частности, кислотными, щелочными, термическими и комбинированными.

Одним из известных и широко применяемых комплексных способов переработки нефелинового сырья с получением цементов, поташа и соды является метод спекания. Сущностью способа является то, что при высокотемпературном спекании (1200-1350°C) и добавлении реагентов (сода или известняк) происходит превращение оксида алюминия в алюминаты Na или Ca, а диоксида кремния переходит в двухкальциевый силикат. Далее из алюминатных растворов известными методами выделяют Al_2O_3 , из которого затем получают глинозём. Метод спекания обладает рядом преимуществ, но также имеет и недостатки, среди которых можно назвать значительные капитальные и материальные затраты, высокие топливные расходы.

Также известен и широко применяется для переработки нефелинового и алюмосиликатного сырья гидрохимический способ, сущностью которого является автоклавная обработка указанного сырья при температурах более 250°C в присутствии извести концентрированными растворами щелочи. В данном технологическом цикле происходит связывание кремнезёма в комплекс натриево-

кальциевого силиката $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который в дальнейшем разделяют на глинозём и кремнезём. Указанный способ является более перспективным, так как высокотемпературное спекание при 1200-1300°C заменено автоклавным выщелачиванием при температурах от 260 до 280°C, при этом в два раза снижаются расходы извести. Недостатки способа – высокий оборот щелочи по сравнению с методом Байера.

При переработке низкокачественного алюминийсодержащего сырья кислотными методами традиционно используют соляную, серную и азотную кислоты, кислотные методы позволяют селективно разделять кремнезём и глинозём в начале процесса кислотной обработки сырья.

Разработка и совершенствование перспективных методов переработки высококремнистого борного и алюминиевого сырья с получением ценных продуктов, установление химических реакций превращения минералов, входящих в состав сырья, усовершенствование стадий переработки является актуальной задачей.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Целью настоящей работы является изучение процессов совместной переработки алюминий- и борсодержащих руд: нефелиновых сиенитов Турпи и борного сырья Ак-Архар Республики Таджикистан методом спекания с сульфатом натрия, определение наиболее рациональных физико-химических и технологических параметров протекания спекания с дальнейшим разложением полученного спёка водой и HNO_3 , в результате которых происходит максимальное извлечение из состава сырья конечных продуктов, с дальнейшей разработкой эффективной и безотходной технологии переработки указанных руд Таджикистана.

Задачи исследования:

- исследование физико-химических характеристик исходного сырья, а также продуктов переработки сырья на промежуточных и конечной стадиях, изучение химических процессов, протекающих при вскрытии сырья методами комплексонометрии, ДТА и РФА, при использовании различных методов переработки алюминийсодержащих руд;

- анализ протекающих физико-химических процессов при совместном спекании нефелиновых сиенитов и боросиликатных руд с реагентом сульфатом натрия, изучение процессов, протекающих при водной обработке полученных спёков, а также при разложении азотной кислотой твёрдого силикатного остатка, полученного после водной обработки спёка, установление оптимальных условий переработки руд, извлечение полезных компонентов из их состава, содержащих бор, алюминий, железо, калий, натрий, кальций, магний и др;

- исследование кинетики процессов спекания с последующим разложением спёка водой и азотной кислотой;

- разработка технологии переработки руд.

Объекты и методы исследования, использованная аппаратура

Объектом исследования является изучение химического и минералогического состава нефелиновых сиенитов Турпи, боросиликатного

сырья Ак-Архар, процесс их спекания с сульфатом натрия. Исследования процесса разложения упорных минералов входящих в состав руд: альбита, микроклина, ортоклаза, данбурита, датолита и др. в расплаве сульфата натрия. Поведение минералов и их взаимодействие в расплаве сульфата натрия как между собой, так и с другими минералов руд. Материальный баланс и приемлемые схемы переработки сырья.

Физико-химические исследования сырья и продуктов их переработки проводился на основании современных приборов, включая дифференциально термического анализа (ДТА) и гравиметрического, рентгенометрического, микроскопического и комплексометрических методов анализов.

Степень достоверности и апробация результатов

Кинетические расчеты и статистическая обработка всех полученных экспериментальных данных осуществлены с привлечением компьютерных программ «EXCEL».

Основные результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на: Респ. науч-практ. конф. «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан», посвя. Дню химика и 80-летию со дня рождения д.т.н., проф., академика МИА А.В. Вахобова, Институт химии им. В.И.Никитина АН РТ (Душанбе, 2016); Конференсияи ҷумҳуриявии илмӣ-назариявии олимони ҷавони ДМТ «Мактаби сулҳпарваронаи пешвои миллат-роҳнамои ҷавонон барои имрӯзу ояндаи дурахшон» бахшида ба 20-солагии Ваҳдати Миллӣ ва Соли Ҷавонон (Душанбе, 2017); Респ. науч-практ. конф. «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана» Таджикский национальный университет (Душанбе, 2017); Респ. конф. «Проблемы применения современных физико-химических методов для анализа и исследования веществ и материалов» Таджикский национальный университет (Душанбе, 2017); XIV Нумановских чтениях «Вклад молодых учёных в развитие химической науки», посвящённых Году молодёжи Институт химии им. В.И.Никитина АН РТ (Душанбе, 2017); Меж. науч-практ. конф. «Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии, в промышленности

Республики Таджикистан» Институт химии им. В.И.Никитина АН РТ (Душанбе, 2018), XV Нумановских чтениях «Современное состояние химической науки и использование ее достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан» (Душанбе 2019).

Научная новизна работы: разработаны научные основы технологических процессов совместного спекания нефелиновых сиенитов и борного сырья;

определены оптимальные параметры процесса совместного спекания нефелиновых сиенитов и боросиликатов с сульфатом натрия;

установлены физико-химические преобразования минералов состава руд при их совместном спекании с сульфатом натрия, а также на стадии азотнокислотного разложения алюмо- и боросиликатного твёрдого остатка. Определены химические реакции, протекающие при спекании руд с сульфатом натрия, водной обработке спека, а также азотнокислотном разложении твёрдой силикатной массы от водной обработки спека;

изучены кинетические параметры и определены области протекания процессов, происходящих при спекании бор и алюминийсодержащего сырья с реагентом сульфатом натрия, при разложении руд азотной кислотой;

проведена разработка комплексной технологической схемы, которая основана на спекании нефелиновых сиенитов и боросиликатов Таджикистана с реагентом сульфатом натрия;

проведена разработка технологии по разделению продуктов, полученных после переработки указанного сырья, в которой использован в качестве органического растворителя глицерин.

Теоретическая значимость работы. Физико-химические исследования переработки алюмосиликатных руд месторождения Турпи и боросиликатного сырья Ак-Архар методом спекания с сульфатом натрия и разработка на их основе технологических схем комплексной их переработки охватывает исследования различных факторов на степень извлечения компонентов состава руд, изучение химического и минералогического состава исходных руд, свойства промежуточных и конечных продуктов, материальный баланс расхода материалов

и получаемых продуктов на каждой технологических стадиях и ветвях.

Практическая значимость работы. Результаты, полученные в процессе исследования, возможно использовать при разработках различных технологий по переработке борного и алюмосодержащего сырья низкого качества с получением широкого спектра ценных продуктов.

На защиту выносятся:

- результаты анализа минералогических, химических и физических свойств нефелиновых сиенитов и боросиликатных руд;

- результаты исследований химизма и механизма преобразований и разложения минералов состава руд при спекании с реагентом (сульфат натрия), водной обработки полученного спека с последующим азотнокислотным разложением твёрдых боросиликатных и алюмосодержащих остатков, их конечных продуктов разложения и определение на каждой стадии переработки форм химического и минералогического состояния указанных руд;

- результаты анализа кинетических процессов, протекающих при разложении борных и нефелиновых руд методом спекания;

- физико-химические особенности конечных полученных продуктов, расчёты материальных балансов исследованных методов переработки бор- и алюмосодержащего сырья;

- разработанные технологические схемы по переработки указанного сырья с разделением конечных продуктов с использованием глицерина в качестве органического растворителя.

Личный вклад автора. Автором диссертационной работы сформулированы цели и задачи исследования, проведены анализ литературных данных по теме, интерпретация и обработка экспериментальных результатов, сформулированы выводы. Все экспериментальные данные, включенные в диссертацию, получены лично автором или при его непосредственном участии, оформлены в виде публикаций.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 3 статей в журналах рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан,

Республики Таджикистан и 6 статей в материалах международных и республиканских конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа включает 4 главы, введение, литературный обзор, методики экспериментов и геохимические характеристики, технологию и материальный баланс способа совместной переработки борсодержащих и алюминийсодержащих руд Таджикистана, представляет собой рукопись, изложенную на 114 страницах компьютерного набора, включает 4 таблицы, 24 рисунка, список литературы включает 137 источников.

ГЛАВА 1. МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ БОР- И ГЛИНОЗЁМСОДЕРЖАЩИХ РУД (обзор литературы)

1.1. Способы переработки борсодержащих руд

Вопросы переработки боратных руд рассматривались во многих монографиях и трудах [1-10], в которых также затронуты вопросы исследования их физико-химических свойств, приводятся области их использования и рассмотрены сырьевые базы основных борных соединений. Авторами рассмотрены методы получения и разработанные технологии по получению соединений бора из различных сырьевых материалов. Приводится описание технологических основ процессов по получению продуктов на основе бора.

Ю.С. Плышевский и К.В. Ткачев в монографии [9] детально изучили технологию получения кислородсодержащих борных соединений.

У.М. Мирсаидов и Т.Н. Дымова в работах [11, 12] изучили и систематизировали борогидриды металлов, которые являются специфическими соединениями бора. Авторами изучены и анализированы основные виды химических реакций, протекающих при получении борогидридов металлов, исследованы основы структурирования их молекул.

В настоящей диссертационной работе приводятся результаты изучения комплексной переработки боросиликатного сырья (данбуритов) месторождений Республики Таджикистан в основном хлорными и кислотными методами. Изучение разложения именно боросиликатного сырья связано с усиливающимся интересом к широкому применению продуктов на основе бора в различных сферах народного хозяйства.

В Ак-Архарском месторождении широко представлены данбуриты с высокими содержаниями кремнезёма, поэтому при переработке их кислотными методами выделение кремнезёма возможно на начальных стадиях технологического цикла, что позволяет значительно снизить материальные потоки. Но при переработке данбуритов кислотными методами также имеется ряд недостатков, в частности, сложности разделения жидкой и твёрдой фазы.

Одним из селективных методов переработки данбуритовых руд является хлорный метод их переработки, так как при хлорировании данбуритовой руды на начальных этапах процесса переработки возможно выделение трёххлористого бора (BCl_3), который является ценным продуктом и используется в дальнейшем для получения ряда химических соединений.

Авторами работ [13, 14] выполнен цикл исследований, посвященный исследованиям кислотного и хлорного разложения борсодержащих и алюмосодержащих руд месторождений Таджикистана с разработкой научных основ их комплексной переработки. С применением рентгенофазового, дифференциально-термического и силикатного методов анализа авторы исследовали физико-химические характеристики, как исходных борсодержащих руд, так и конечных продуктов при разложении указанных руд хлором и некоторыми минеральными кислотами.

В работах [13, 14] также изучены кинетические процессы, протекающие при разложении боросиликатного сырья, для его комплексной переработки разработаны технологические схемы. Определены наиболее рациональные параметры разложения данбуритов хлором и минеральными кислотами.

Важное значение имеет разработка селективных способов получения борных соединений из природных вод. По этой проблеме исследования проводятся по трём направлениям:

- А.В. Николаев, А.Г. Курнашева [15] рассмотрели экстракцию из подкисленных вод борной кислоты при помощи органических растворителей;
- К.В. Ткачев, Ю.С. Плышевский в [9] разработали метод, основанный на получении борных концентратов адсорбцией и соосаждением борат-ионов из продуктивных растворов;
- способ извлечения бора анионообменными смолами из боратных руд [9].

Авторами [16] разработан метод извлечение бора из высокоминерализованных сточных вод различными сорбентами.

Авторы [17, 18] разработали технологические основы получения борных соединений из природных рассолов с использованием различных сорбционных

материалов.

Авторы [19] разработали метод получения бора из природных вод сорбцией на ионитах. Исследования проводились с природными водами с содержанием оксида бора не менее 0.85 г/л с целевым извлечением оксида бора на анионитах.

В [20-31] рассмотрены кислотные методы переработки боросиликатного сырья с применением азотной, соляной и серной кислот, преимуществами кислотных методов является возможность относительно простого селективного разделения кремнезёма и бора уже на начальных стадиях кислотной переработки сырья, на которых минеральные кислоты способствуют своего рода химическому обогащению исходного сырья.

Л.Е. Берлин [10] исследовал разложение датолитовых руд серной кислотой. Датолитовая руда в основном представлена минералом датолитом HCaBSiO_3 . Кроме того, в составе датолитовых руд имеются минералы кальцит (CaCO_3), гранат ($3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$) и геденбергит ($\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot 2\text{SiO}_2$). Тонкость помола датолитовой руды составляла 50 мкм, для разложения использовалась серная кислота, взятая в соотношении 1 весовая часть сырья на 0.55 весовых частей моногидрата; разложение кислотой осуществляли в течение 1 часа при температуре 95°C.

А.М. Поляк и др. [32] исследовали разложение индийских боратов смесью $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$. В работе также приведены технико-экономические оценки указанного способа переработки. Показано, что при переработке указанных боратных руд смесью серной и азотной кислот извлечение борной кислоты из состава сырья достигает 87.7%.

В работе М.В. Голощапова [33] изучена система $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-H}_2\text{O}$ в температурном интервале 10-60°C и приведено обоснование разложения боросиликатного сырья минеральными кислотами. Авторами [34, 35] разработана технология получения борной кислоты с получением побочного ценного продукта - калийной селитры. В [36] борную кислоту предложено получать из магниевых боратов и приведены результаты физико-химического обоснования данного метода.

Одним из известных методов получения борной кислоты из боратных руд является метод экстракции. В процессах экстракции борной кислоты применяются различные экстрагирующие агенты, в частности, органические растворители – амиловый спирт и диэтиловый эфир. А.В. Николаевым и А.Г. Курнаковой [35] рассчитаны распределительные коэффициенты борной кислоты при ее экстракции водой и амиловым спиртом. Также показана высокая растворимость H_3BO_3 в различных жидкостях, в частности, в этиловом спирте.

Г.С. Кунанбаева и Р.Ф. Савич исследовали разложение боратного сырья кислыми фосфатами натрия [36]. Проведён физико-химический анализ гетерогенных фосфато-боратовых систем и выявлены оптимальные параметры процесса разложения.

Авторами работы [37] предложена переработка боратного сырья с использованием процесса Blumenберга, сущность которого заключается в том, что сухое дроблёное сырьё обрабатывается диоксидом серы с последующим выщелачиванием горячей водой. Полученный раствор упаривали и выкристаллизовывали из него борную кислоту.

Г.К. Годе в работе [38] рассматривает получение борной кислоты разложением колеманита различными минеральными кислотами, в частности, угольной кислотой, рассмотрены также методы получения из боратных руд буры разложением щёлочью.

В промышленности широко применяются методы получения буры из колеманита разложением колеманитовых руд серной кислотой и содой, которые являются наиболее доступными и дешёвыми [38]. Преимущество данного технологического метода заключается в том, в начале технологического цикла образуются нерастворимые кальциевые соединения (карбонаты и гипс), которые в дальнейшем не влияют на протекание процесса извлечения бора из продуктивных растворов, конечными борными продуктами указанного метода являются бура и борная кислота.

А.В. Николаевым [39] показано, что ашарит, являющийся одним из основных минералов в составе боратных руд, практически невозможно разложить

раствором кальцинированной соды, которая является одним из доступных и дешевых щелочных реагентов. Ашаритовые руды не могут перерабатываться с применением кальцинированной соды с получением буры в качестве конечного продукта. Поэтому для переработки и разложения ашаритовых руд предлагается сернокислотный метод переработки, в котором получают борную кислоту в качестве первичного борного продукта. Указанный метод был разработан в Научно-исследовательском институте по удобрениям и инсектофунгицидам (НИУИФ), и изучены физико-химические основы разложения ашаритовых руд серной кислотой.

В работе [40] показано, что при разложении борсодержащего сырья серной кислотой в жидкой фазе кроме борной кислоты присутствует сульфат магния, который имеет хорошую растворимость. Отмечается, что извлечение H_3BO_3 из жидкой фазы кристаллизацией возможно до взаимного насыщения раствора сульфатом магния и борной кислотой.

В Уральском научно-исследовательском химическом институте (УНИХИМ) разработан флотационный способ получения борной кислоты и других борных соединений [41], который разработан на основе сернокислотного метода путём его коренного усовершенствования. В основе флотационного способа лежит способность борной кислоты к флотированию без использования флотореагентов, когда сырьё пропускается через воздушную суспензию с образованием пенного продукта. При использовании флотационного способа из раствора одновременно кристаллизуется борная кислота и сульфат магния, которые затем разделяются флотацией. В качестве товарных продуктов в указанном методе получают борную кислоту и гептагидрат сульфата магния.

В [41] проведены исследования по разложению датолитовых руд и выявлено, что они хорошо разлагаются сильными минеральными кислотами (соляной, азотной, серной, фосфорной), диоксидом углерода датолитовые руды разлагаются хуже, практически не разлагаются щелочными методами, а также кислотными методами с применением слабых кислот, в частности, угольной кислоты.

1.1.1. Кислотные способы переработки борсодержащего сырья

Способы переработки борных руд кислотами являются селективными и простыми способами получения борных продуктов [13, 14].

В работе [42] установлено, что сернокислотное разложение гидроборацита протекает быстрее и более полно, чем разложение ашарита. Степени разложения гидроборацита при температурах от 20 до 30°C напрямую зависят от крупности помола частиц гидроборацита, однако при более крупном помоле частиц (от 1 до 1.5 мм) и температуре 55-60°C степень извлечения полезных компонентов из состава руды увеличивается и составляет около 90%, и максимальное извлечение достигается при температурах от 90 до 95°C при продолжительности обработки серной кислотой в течение 25 минут. Полиминеральные руды с различными содержаниями ашарита разлагаются более трудно, для их разложения требуется больше времени обработки кислотой и более высокие температуры.

Кинетические процессы, протекающие при кислотном разложении различными минеральными кислотами борсодержащих руд, изучались в [43]. Выявлено, что максимальное растворение в серной кислоте происходит с кальциевыми минералами - гидроборацитом, иниоитом, улекситом, колеманитом, а их кривые растворимости аналогичны с изотермами растворимости сульфата кальция в сернокислотных растворах.

В Московском химико-технологическом институте Д.И.Менделеева под руководством Н.С. Торочешникова и сотрудников [44] разработан гидротермический способ переработки борсодержащих руд и руд, имеющих сложный минералогический состав, который проявил себя, как перспективный способ для получения борных продуктов, в частности, борной кислоты.

В Институте химии им.В.И.Никитина АН РТ У.М. Мирсаидовым и сотрудниками [13, 14] в течение ряда лет исследуется кислотное разложение боросиликатных руд месторождения Ак-Архар Таджикистана, исследования являются комплексными.

Помимо исходных борных руд Ак-Архара, проводится изучение разложения концентрата указанных руд кислотными методами с различными

кислотами, в частности, серной и соляной кислотами [20-23]. Найдены наиболее рациональные параметры протекающих процессов для максимального извлечения борных продуктов.

В [23, 24] исследованы кинетические процессы, протекающие при разложении боросиликатных руд соляной кислотой. Определена энергия активации указанного процесса, величина которой составила 29.5 кДж/моль, то есть процесс солянокислотного разложения протекает в кинетическом режиме. Проведено также исследование данбуритовых руд при помощи серной кислоты. Также определена величина энергии активации процесса сернокислотного разложения указанных руд, которая составила 16.8 кДж/моль, то есть процесс сернокислотного разложения происходит в смешанном режиме. По результатам исследования по переработке концентратов боросиликатных руд различными минеральными кислотами проведена разработка принципиальной технологической схемы. Схема включает следующие стадии: дробление руды, отсеивание частиц размерами от 0.1 до 0.3 мм, температурный обжиг руды в пределах температур от 900 до 1000°C, непосредственное разложение руды H_2SO_4 или HCl , разделение полученной пульпы с получением борных продуктов [23].

У.Х. Усмановой и др. [25-28] исследованы физико-химические основы разложения борного сырья минеральными кислотами (HCl , H_2SO_4). Определены оптимальные условия разложения руды с содержанием B_2O_3 10.4% до и после обжига. Найдено, что при концентрации HCl , равной 20%, температуре обжига 95°C в течение 1 часа из состава руды извлекается 53.2% борной кислоты. Рациональными условиями сернокислотного разложения являются следующие: разложение руды в течение 1 часа при температуре 95°C, концентрация H_2SO_4 – не менее 40%.

В [29-31] А.С. Курбоновым и др. проведены исследования по разложению данбуритовых руд Ак-Архара Таджикистана азотной кислотой. Исследования проводились непосредственно на исходных рудах, а также на концентратах указанных руд. Выявлены наиболее рациональные условия протекания азотнокислотного разложения исходных руд, которыми являются:

предварительный обжиг исходной руды при температурах от 950 до 1000°C в течение 1 часа с последующим азотнокислотным разложением спёка (разложение спёка в течение 1 часа при 95°C, концентрация азотной кислоты от 15 до 20%, дозирование кислоты – 140%. При разложении конечными продуктами являются соли железа, алюминия, кальция, борная кислота.

В [29-31] изучались кинетические процессы, протекающие при азотнокислотном разложении предварительно обожжённых исходных данбуритовых руд Ак-Архара. Для процесса разложения рассчитана энергия активации, которая составила 21.2 кДж/моль, то есть процесс разложения происходит в кинетическом режиме. Данные исследования по азотнокислотному разложению выполнены также и для концентрата данбуритовой руды. Энергия активации данного разложения составила 14.8 кДж/моль, то есть в этом случае процесс разложения происходит в смешанном режиме. По итогам исследований проведена разработка технологической схемы по комплексной переработке данбуритовых руд Ак-Архара азотнокислотным способом.

Физико-химические основы уксуснокислого разложения боросиликатных руд изучены в работах [45-51]. Для уксуснокислотного разложения были использованы исходные борсодержащие руды и предварительно обожжённые исходные борсодержащих руды. В [45-47] определены параметры, при которых происходит максимальное разложение указанного сырья: разложение уксусной кислотой при температуре 90°C в течение 1 часа, концентрация CH_3COOH - 20%.

Изучено уксуснокислотное разложение предварительно обожжённого концентрата борной руды и проведено определение оптимальных параметров, при которых происходит максимальное (91.5%) извлечение из концентрата соединений бора, в частности: термическая обработка концентрата при 90°C в течение 1 часа, концентрация уксусной кислоты в пределах от 15 до 20% [31, 45-47]. Для обожжённых боросиликатных руд определены кинетические параметры уксуснокислотного разложения. Определено, что энергия активации уксуснокислотного разложения равна 19.0 кДж/моль, то есть протекание процесса происходит в диффузионном режиме [46]. Изучение кинетических параметров

процесса уксуснокислотного разложения концентрата боратной руды показало, что кажущаяся энергия активации составляет 18.6 кДж/моль, то есть процесс происходит в диффузионном режиме [46, 51].

Авторами [51] по результатам исследования уксуснокислотного разложения борных руд Ак-Архара приводится разработанная технологическая схема, состоящая из следующих стадий: предварительная обработка руды при температуре 950°C, дробление, разложение уксусной кислотой, фильтрация пульпы, кристаллизация продукта, разделение и сушка готового борного продукта [51].

1.1.2. Хлорное разложение боросиликатных руд

Разработка эффективных хлорных методов переработки борного сырья позволяет существенно расширить ассортимент соединений на основе бора и использовать местные сырьевые ресурсы.

П.М. Ятимов и др. [52-63] исследовали хлорное разложение исходного борного сырья с содержанием B_2O_3 10.4% и концентрата B_2O_3 – 17.4%. Ими определены условия хлорного разложения исходного борсодержащего сырья. По результатам исследований найдены наиболее рациональные параметры хлорного разложения указанных руд [53]: предварительный обжиг руды при 950°C в течение 1 часа, хлорирование предварительного обожжённой данбуритовой руды при 800°C в течение 1 часа, количество в шихте восстановителя в пределах 130%.

Изучено разложение концентрата данбуритового сырья при помощи хлора. В работах [54, 55] авторы привели результаты исследования по поиску наиболее рациональных параметров разложения концентрата хлором, которые составили: термический обжиг концентрата в температурных пределах от 950 до 980°C в течение 1 часа, непосредственная обработка концентрата хлором при температуре 650°C в течение 1 часа, расход хлора 300 мл/мин; дозировка угля в качестве восстановителя от 100 до 125%.

Кинетические параметры хлорирования предварительно обожжённого данбуритового сырья изучены в [52] и определена энергия активации указанного

процесса, которая составила 15.2 кДж/моль, то есть показано, что процесс происходит в диффузионном режиме.

Авторами [52, 59] изучены кинетические характеристики хлорного разложения концентрата данбуритовой руды и вычислена энергия активации протекающего процесса - 16.8 кДж/моль, величина которой свидетельствует о прохождении хлорного разложения также в диффузионном режиме. По итогам исследования проведена разработка принципиальной технологической схемы по комплексной переработке данбуритовых руд Ак-Архара хлорным методом.

1.2. Общая характеристика алюминийсодержащих руд и способы их переработки

Изыскание технологических основ по комплексной переработке алюминиевых руд (нефелинов, алунитов, каолиновых глин и др.) является перспективным направлением исследований, направленных на усиление индустриального потенциала нашей страны. В результате комплексной переработки алюминиевых руд будут получены ценные конечные продукты, такие, как глинозём, соли алюминия и железа, редкие металлы, различные шламы для получения цементов и т.д. [26, 27].

В алюминийсодержащих рудах алюминий может находиться в составе минералов, слагающих те или иные руды. Имеется более 250 различных минералов, в составе которых присутствует алюминий, половина из которых является алюмосиликатами и представляет собой алюмосиликатные руды. Самыми распространёнными алюмосиликатами являются полевые шпаты (это альбит $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ и ортоклаз $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$), которые входят в состав различных магматических пород. Среди алюмосиликатов, широко используемых в промышленности, особое значение имеют кианиты и нефелины.

Как показано в работах [63-70], алюмосиликаты первичного происхождения с течением времени оказались разрушенными, и произошло формирование вторичных алюмосиликатных пород, с более высокими содержаниями в них алюминия – это каолиновые, алунитовые и бокситовые руды.

1.2.1. Кислотные способы переработки нефелиновых сиенитов

Горные породы, в составе которых имеются минералы нефелина, являются нефелиновыми породами. Нефелин – породообразующий минерал, вынесенный магматическими породами на поверхность земли, он представлен такими минералами, как нефелиновые сиениты, нефелиновые базальты, уртиты и др., которые являются бедными по содержанию в них кремнезёма, так как они являются щелочными изверженными породами. Нефелин имеет химическую формулу $R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2+n)SiO_2$, где: $R_2O = (Na, K)_2O$, $n = 0-2$. Нефелин имеет гексагональную кристаллическую решётку, оптически одноосную, кристаллооптические свойства характеризуются следующими показателями: удельный вес – 2.6 г/см^3 , твёрдость – $5.5-6.0$; $N_g = 1.54$; $N_p = 1.54$.

Согласно работе [71], нефелины легко подвергаются разложению практически всеми минеральными кислотами, а также рядом органических кислот, для разложения нефелина не нужны высокие температуры, он начинает разлагаться в кислотах даже при комнатных температурах. При повышении температуры разложение нефелина значительно усиливается. Одними из основных методов разложения нефелинов является их автоклавная обработка при высоких температурах (от 250 до 300°C) растворами едких щелочей с высокими концентрациями в присутствии реагентов, в частности, оксида кальция.

И.Н. Китлером и Ю.А. Лайнером [71] показано, что по своему минералогическому и химическому составу нефелин относится к комплексному сырью и конечными продуктами переработки нефелиновых руд являются такие ценные в промышленном плане продукты, как глинозём, сода, поташ, цемент и другие. Крупные запасы нефелинового сырья имеются на территории Российской Федерации – это Хибинское, Кия-Шалтырское, Тежсарское, Горячегорское, Кургусульское, Медведкинское и ряд других. В Казахстане имеется значительное месторождение нефелиновых руд – Кубасадырское, в Таджикистане – месторождение Турпи [63]. Нефелиновые руды являются более бедными по содержанию глинозёма по сравнению с бокситовыми рудами, но в составе нефелиновых руд присутствуют в значительных количествах поташ и сода, а

шламы, образующиеся в процессе переработки нефелиновых руд, широко используют для производства цементов с повышенной прочностью. Таким образом, можно констатировать, что нефелиновые руды при их комплексной переработки являются экономически выгодным и ценным видом сырья [66].

Авторами [72, 73] был получен нефелиновый коагулянт при сернокислотной переработке нефелиновых руд. Достигнуты высокие степени выделения ценного продукта – более 90%.

Имеются сведения о сернокислотной переработке нефелинового концентрата при пропускании его через тарельчатые питатели на лопастные шнеки [74].

Известен азотнокислотный способ переработки нефелиновых руд при интенсивном перемешивании руды с кислотой (концентрация кислоты 20%) с дальнейшей термической обработкой полученной пульпы при 300°C в течение 20-30 минут. После высушивания пульпа обрабатывается горячей водой (около 80°C) и из неё фильтрацией выделяют конечные продукты, в частности, нитраты натрия и калия. Твёрдую фазу, оставшуюся после фильтрации, обрабатывали серной кислотой (50%) для перевода в раствор железа и алюминия. Затем получали сернокислый алюминий, далее глинозём [75].

Авторы [76] разработали рациональную технологию переработки нефелиновых руд азотной кислотой. Сущность технологии заключается в обработке нефелинового сырья азотной кислотой с концентрацией от 30 до 40%. Для избирательного извлечения щелочных составляющих нефелиновой руды рекомендовано дозирование кислоты не более 120% от стехиометрического количества.

В работе [77] приведены результаты сернокислотного разложения нефелиновых сиенитов месторождения Турпи, определены наиболее рациональные параметры, при которых достигается максимальное извлечение полезных компонентов из состава нефелиновых сиенитов: термическое разложение нефелиновой руды при температуре от 150 до 200°C в течение 2

часов, концентрация серной кислоты от 40 до 55%; дозирование кислоты – не более 140% от стехиометрического количества.

В работе [78] рассматривается сернокислотный метод разложения нефелиновых руд, промежуточным продуктом которого являются алюмонатриевые и алюмокалиевые квасцы, которые затем проходят термическую обработку при температурах от 1000 до 1200°С в присутствии угля в качестве восстановителя. Конечными целевыми продуктами данного метода являются оксид алюминия, поташ и сода.

Х. Сафиев и сотр. в цикле работ [79-90] исследовали серно- и солянокислотное разложение нефелиновых сиенитов с определением параметров, при которых возможно максимальное выделение полезных продуктов. Сущность разработанного способа заключается в том, что нефелиновые сиениты предварительно подвергаются механической активации, что способствует переводу нефелиновых сиенитов из активированного состояния в аморфное, далее следует непосредственное разложение полученного полупродукта соляной кислотой. Данный метод является продуктивным, так как достигается практически 100% извлечение из состава нефелиновых сиенитов оксидов алюминия, натрия и калия, оксиды кремния в виде гидросиликагеля при этом выпадают в осадок. Авторами разработанного метода приводятся физико-химические характеристики исходных руд и конечных продуктов, подтвержденных методами РФА, ДТА, а также силикатным и кристаллооптическим методами.

В [79-81] приводятся результаты исследований разложения нефелиновых сиенитов серной и соляной кислотами. Приводится усовершенствованный разработанный метод, сущность которого заключается в том, что нефелиновые сиениты на первой стадии разлагаются серной кислотой с получением нерастворимого остатка, который на второй стадии разлагают соляной кислотой. Конечными целевыми продуктами указанного двухстадийного метода являются сульфаты Na, Ca и K, хлориды железа и алюминия, полевошпатовые материалы. Для указанного метода приводятся наиболее рациональные условия процессов,

при которых возможно максимальное извлечение конечных продуктов.

В [85-89] Ш.Б. Назаров и сотр. приводят результаты разработанного двухстадийного метода переработки нефелиновых сиенитов, который основан на разложении сырья смесями кислот ($\text{H}_2\text{SO}_4+\text{HCl}$, HNO_3+HCl , $\text{HNO}_3+\text{HNO}_3$). Конечным целевым продуктом разработанного метода являются хлориды железа и алюминия, сульфаты и нитраты натрия, кальция и калия. Для указанного метода приводятся наиболее рациональные условия процессов, при которых возможно максимальное извлечение конечных продуктов.

В [88-92] приводятся результаты кинетических исследований разложения нефелинового сырья кислотами, проведённых согласно уравнению Ротиняна-Дроздова. Для исследованных азотно-, серно- и солянокислотных процессов разложения вычислены энергии активации и определены области протекания.

Работы [90-94] посвящены изучению переработки различных алюмосодержащих руд, в частности алунитовых и нефелиновых с использованием реагента карбоната кальция. Промежуточными продуктами исследованных процессов являются серно-, соляно- и азотнокислые соли алюминия, а конечным целевым продуктом – глинозём. Для указанного метода приводятся наиболее рациональные условия процессов, при которых возможно максимальное извлечение конечных продуктов, в частности: термообработка полученных продуктивных растворов при температуре не выше 50°C в течение 30 мин; соотношение в пульпе жидкой и твёрдой фаз от 6:1 до 10:1, CaCO_3 – дозировался в стехиометрическом количестве 100%. Для указанного метода разложения сырья приводятся химические реакции образования гидроксида алюминия из его солей, точность и полнота которых подтверждена физико-химическими методами исследования. Протекание химических реакций взаимодействия хлоридов, нитратов и сульфатов алюминия с карбонатом кальция в водных растворах инициируется молекулами карбоната кальция.

Таким образом, в работах [90-92] приводятся серно-, соляно и азотнокислотные двухстадийные методы переработки нефелиновых сиенитов Таджикистана.

1.2.2. Кислотное разложение алунитов

Алунит по минералогическому содержанию является основными алюминиевыми квасцами $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$, в составе которых калий может быть заменён на натрий.

В составе алунитов присутствуют сульфатные группы, в связи с чем их переработка сернокислотными методами имеет свои отличительные особенности. Алуниды представлены тригональными основными сульфатами железа (III) или алюминия, в составе которых также имеются одно- или двухвалентные металлы. Химический состав алуниды следующий (в %): 11.4 - K_2O ; 37.7 - Al_2O_3 ; 38.6 - SO_3 и 13.0 - H_2O . Если в алуниды оксид калия замещается оксидом натрия – то минерал имеет название натроалуниды. В алуниды представлена тригональная сингония. Кристаллы толстотаблитчатые, псевдокубические или ромбоэдрические. Алунит – минерал белого цвета, встречаются минералы с красноватым, желтоватым или сероватым оттенками в зависимости от месторождения, на сколах проявляется стеклянный блеск, реже перламутровый. Кристаллооптические свойства следующие: $N_g = 1.59$, $N_p = 1.57$, твёрдость в пределах от 3.5 до 4.0, плотность 2.7 г/см³. Минералы алуниды не растворимы в воде и HCl. Слабо растворимы в серной кислоте, но при увеличении концентрации кислоты и ее температуры свыше 200°C растворимость значительно повышается. При прокаливании алуниды при температурах 500-600°C с дальнейшей обработкой водой в жидкую фазу переходят квасцы. Также при воздействии высоких температур 500-600°C алунит разлагается щелочами и серной кислотой слабых концентраций. В других минеральных кислотах практически не разлагается.

В природе в алуниды рудах содержится много различных примесей, среди которых наиболее часто встречаемые - это кварц, серицит и каолинит. В алуниды рудах кремнезём представлен кварцем, а также в виде аморфных форм – это вулканическое стекло, халцедоны, опалы и некоторые другие. Содержание непосредственно самого минерала алуниды в алуниды породах колеблется в широких пределах от 4 до 95%, что связано с большим количеством

различных примесных минералов.

Месторождения алунитовых руд широко представлены на территории СНГ – в это Загликское (Азербайджан), Акташ и Гушсай (Узбекистан), Беганьское (Украина), Искинское (Россия). Токмак (Таджикистан). В [11] показано, что алунитовые руды являются комплексным сырьём, так как спектр полезных продуктов, получаемых из них, широко используется в металлургической, химической промышленности и других отраслях народного хозяйства. Получаемые продукты – это глинозём, различные сернистые соединения, качественные цементы и ряд других. Алунитовые руды с содержанием 40-55% алуниита, имеют следующий минералогический состав (в %): Al_2O_3 – 19.0-23.0; Fe_2O_3 – 3.5-4.5; SiO_2 – 30.0-45.0; Na_2O – 1.0-2.5; K_2O – 3.0-4.0; SO_3 – 19.0-21.0; H_2O – 5.0-8.0.

Работы по переработке алунитов имеют большую практическую ценность. В работах [95-98] изучалась переработка алунитовых руд серной кислотой. Алунитовые руды разлагались слабыми растворами серной кислоты, далее спекались в печах «кипящего слоя» в температурных пределах от 500 до 650°C с получением гранул, которые затем подвергали выщелачиванию при температуре 100°C в потоке серной кислоты. Указанный метод позволял выгодно извлекать полезные продукты с высокими выходами глинозёма (87-90%) и серного ангидрида и оксидов щелочных металлов (90-95%).

Авторами [95, 98] разработан метод разложения алунитового концентрата 20% серной кислотой с последующим грануляционным спеканием пульпы при температурах от 200 до 250°C и последующим обжигом в печах «кипящего слоя» при температурах от 500 до 600°C. Далее гранулы обрабатывали серной кислотой (20%) в течение 20 минут при температуре 98°C. Разделение жидкой фазы (сернокислый раствор) и твёрдой (кремнезёмистый остаток) проводили фильтрованием. Из жидкой фазы при охлаждении выкристаллизовывали алюмокалиевые квасцы, а из маточного раствора серной кислотой высаливали сульфат алюминия. При использовании указанного метода выход полезных продуктов при разложении алунитового концентрата составляет 95%.

Известен способ получения из алунитового сырья квасцов. Алунитовую руду дегидратируют предварительным обжигом, выщелачивают водой, упаривают полученные продуктивные растворы и из них кристаллизуют конечный продукт [96].

В [97] приведены результаты разложения алунитового сырья месторождения Токмак, авторы проводили предварительный дегидратирующий обжиг алунитовых руд с последующим разложением полученного спекса серной кислотой. Также приводятся результаты изучения физико-химических характеристик процесса разложения с определением наиболее рациональных параметров проведения процесса, при которых достигается максимальный выход конечных целевых продуктов.

В [96, 97] изучены физико-химические основы разложения алунитового сырья на основании различных методов химического анализа. Разложение алунитов проводили дегидратирующим обжигом в температурном интервале от 450 до 580°C с дальнейшим сернокислотным разложением спекса. Показано, что процесс протекает с выделением конституционной воды, при этом образуются γ - Al_2O_3 и безводные алюминиевые и алюмонатриевые квасцы. Сернокислотная обработка способствует дальнейшему разложению γ - Al_2O_3 с образованием сульфатов железа и алюминия. Из алунитового спекса происходит выделение кремнезёма в виде α - SiO_2 .

1.2.3. Кислотное разложение каолиновых глин и сиаллитов

Основными и наиболее часто встречающимися алюмосодержащими породами являются глины, в минералогическом отношении представленные минералами каолинитом, монтмориллонитом и др. В незначительных количествах в состав глин входят минералы кварц, полевой шпат, слюды, кальцит и ряд других минералов.

Каолиновая глина является одной из разновидностей глин, это жирная на ощупь, рыхлая порода чаще белого цвета, иногда с различными оттенками. Основным минералом, входящим в состав каолиновой глины, является каолинит, имеющий следующий минералогический состав (в %): Al_2O_3 – 39.5; SiO_2 – 46.5;

H_2O -14.0. Химическая формула каолинита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$.

Генетически образование каолинов и глин происходило в результате выветривания изверженных горных пород, в составе которых имелись значительные количества алюмосиликатов, что определило присутствие в их составе таких минералов, как слюды и полевые шпаты. Согласно работе [64], в каолиновых глинах содержание гидрослюд составляет от 30 до 40%. Другие примеси имеют незначительные количества, так, содержание кварца находится в широких пределах от 0.01 до 60-70%, содержание железа (в виде минералов лимонита, сидерита или гематита) составляет от 5.0 до 8.0%, содержания диоксида титана (минералы ильменит или рутил) незначительны и составляют 1-2%. Высокие содержания глинозёма отмечаются в минералах гибbsite и диаспоре, в связи с тем, что оксид алюминия в их составе присутствует в свободном состоянии. Показано, что химический состав каолинов может изменяться в довольно широких пределах, что связано с содержанием в них большого спектра различных минералов.

В странах СНГ имеются значительные запасы каолинов и глин, сосредоточенные в Челябинской области РФ – месторождения Кыштым, Журавлиный лог и ряд других, месторождения каолиновых глин также имеются на территории Узбекистана и Таджикистана, в частности, месторождение Зидды [63].

Основными традиционными методами переработки каолиновых глин являются спекание их с применением в качестве реагентов соды и известняка, и спекание с реагентом известняком, в обоих методах конечным продуктом является глинозём.

Известны также и кислотные способы переработки каолиновых глин, которые отличаются тем, что уже в начале кислотного разложения без использования дополнительных реагентов от каолиновой руды чисто механически можно отделить SiO_2 . Кислотные способы переработки являются менее материально затратными по сравнению со щелочными способами, так как в

них отсутствует стадия предварительного обогащения исходного сырья. Однако руда при кислотном способе переработки проходит предварительный обжиг, при котором происходит разрушение молекул каолинита, обжиг способствует увеличению реакционной способности оксида алюминия, содержащегося в каолиновой руде.

Известен метод переработки каолинового сырья с предварительной дегидратацией исходного сырья и дальнейшей обработкой концентрированной серной кислотой (75-80%) с получением сиштофа, разделение которого на фракции осуществляется фильтрацией с получением сульфатов железа и алюминия [100].

Некоторые авторы предлагают с целью исключения дегидратирующего обжига из технологического цикла переработки каолинсодержащих руд проводить сернокислотное разложение указанных руд методом автоклавного выщелачивания при температурах не выше 200°C [101]. В [102, 103] рассмотрена возможность автоклавного выщелачивания каолинсодержащих руд при температурах от 200 до 300°C с использованием в качестве реагента сернокислые соли железа. В [104-106] из технологического процесса разложения каолинсодержащих руд исключена стадия дегидратирующего обжига, предлагается проводить спекание исходной руды с серной кислотой в температурном интервале от 100 до 400°C, далее выщелачивать полученные спекы серной кислотой слабой концентрации или водой. В [106] описано спекание каолинсодержащих руд с серной кислотой при температурах 550-850°C, однако данные результаты вызывают сомнения, поскольку сульфат алюминия начинает разлагаться при температуре выше 700°C.

Большое количество разработок по разложению каолиновых руд проводится в настоящее время в США. Авторы [107, 108] разработали азотнокислотный метод переработки, согласно которому исходные каолинсодержащие глины подвергаются предварительному обжигу при температуре 800°C с дальнейшим автоклавным разложением азотной кислотой (с концентрацией 50-70%). Температура автоклавного разложения составляет от 160

до 180°C. Азотную кислоту для разложения глинозёма дозируют меньше стехиометрического количества с целью частичного перехода солей железа в раствор. Далее полученный раствор фильтруют, выпаривают с возвращением маточного раствора на кислотную обработку, твёрдую фазу разлагают при температуре концентрированной HNO₃ и получают конечный целевой продукт - азотнокислый алюминий.

Известен способ получения глинозёма солянокислотным разложением исходных каолинсодержащих руд [109], метод является технологически простым и экономичным с точки зрения используемого оборудования. Конечный продукт представляет интерес для дальнейшего использования при электролизе.

Известен метод перколяционного выщелачивания каолинсодержащего сырья [110], при котором исходное сырьё (зёрна не менее 5-10 мм) подвергают предварительному обжигу в температурном интервале от 750 до 800°C с последующим перколяционным солянокислотным выщелачиванием в прямоточных реакторах при температуре до 105°C. Использовалось каолинсодержащее сырьё следующего минералогического состава: Fe₂O₃ – 3.1%; Al₂O₃ – 37.0%; SiO₂ – 53.0%; TiO₂ – 2.6%.

В Таджикистане большой цикл работ по солянокислотному разложению каолинсодержащих руд проведён Х.Э. Бобоевым и сотр., результаты которых приводятся в [70, 111-114]. Разложение каолинсодержащего сырья было изучено в широких интервалах изменения физико-химических параметров (t и время разложения, дозирование и концентрация соляной кислоты) с целью нахождения наиболее рациональных условий получения целевых продуктов с максимальными выходами. При проведении исследований солянокислотного разложения каолинсодержащего сырья рекомендованы следующие наиболее рациональные параметры проведения процесса: разложение каолинового сырья в температурном интервале от 80 до 98°C в течение 0.5 часа соляной кислотой с концентрацией не более 20%.

Авторами [113, 114] рассмотрено разложение каолинсодержащего сырья – сиаллитов, которые были выбраны в качестве исходного сырья в связи с

высоким содержанием в своём составе железа. Было изучено сернокислотное разложение сиаллитов, конечными целевыми продуктами которого явились глинозём и коагулянты для очистки вод, а также сырьё для производства фарфоровых и фаянсовых изделий.

1.2.4. Хлорное разложение алюмосиликатных руд

Хлорное разложение нефелиновых сиенитов изучено в работах [82, 90, 91, 115]. Определены оптимальные параметры хлорирования нефелиновых сиенитов. Показано, что при хлорном разложении исходного сырья в температурном интервале от 800 до 850°C в течение 1.5-2 часов достигается максимальное извлечение из состава сырья оксида алюминия, которое составило, согласно [90, 91] более 98%. Быстрее и легче хлорируются оксиды железа, кальция и натрия, которые имеются в составе нефелиновых сиенитов.

Для каолинсодержащих глин и сиаллитов разработаны методы их хлорного разложения, представленные в [116-118]. Показано, что вскрываемость каолинсодержащих глин и сиаллитов зависит от различных параметров протекания хлорного разложения, в частности, от тонкости помола сырья, времени обработки сырья хлором, температуры и др.

Авторами [119-121] изучено разложение алюминийсодержащих руд аргиллитов месторождений Чашма-Санг и Зидды с применением хлора. Авторы изучили химико-минералогические характеристики исходных руд и конечных продуктов, определили наиболее рациональные параметры протекания процесса для максимального выхода конечных продуктов, кинетические параметры процесса хлорирования, а также определили выходы конечных продуктов - оксидов железа и алюминия.

1.3. Соли алюминия и железа – эффективные коагулянты для очистки питьевых и промышленных сточных вод

Использование смеси солей железа и алюминия в составе смешанных коагулянтов представляет значительный интерес, так как при добавлении указанного смешанного коагулянта в воду даёт высокий положительный эффект очистки. Эффект от использования указанного смешанного коагулянта

наблюдается даже при низких температурах воды, а образование и осаждение хлопьев происходит до фильтров. Происходит равномерное осаждение образовавшихся хлопьев по сравнению с классическим коагулянтом сульфатом алюминия или применением солей железа и алюминия по отдельности. При использовании смешанного коагулянта на основе солей железа и алюминия отмечается более полное осветление воды, что способствует значительно меньшему засорению фильтров. В [122-127] показано, что при обработке воды с температурой 20°C разработанным смешанным алюможелезистым коагулянтом достигается такой же эффект очистки, как при обработке воды с температурой 80°C сульфатом алюминия и при обработке воды с температурой 50°C сульфатом железа. Также авторами предложен коагулянт, являющийся смесью хлоридов железа и сульфата алюминия в одинаковых пропорциях. В предложенном коагулянте при соотношении $Al_2O_3:Fe_2O_3$, равном 1:0.5 достигается максимальное очищение воды. Авторами для получения указанного коагулянта были использованы гиббситовые бокситы с высоким содержанием железа, которые подвергали сернокислотной обработке (концентрация серной кислоты 60%, взятой в соотношении 90% стехиометрии). Обработку проводили в температурном интервале от 100 до 150°C в течение 1 часа. Пульпу высушивали в температурном интервале от 150 до 200°C или кристаллизовали в специальных кристаллизаторах с функцией обезвоживания с получением смешанного алюможелезистого коагулянта.

У. Мирсаидов и сотр. [127] на основании исследований по разложению каолинсодержащего сырья и сиаллитов предложены ряд технологических схем по их переработке с получением товарных целевых продуктов, в частности, коагулянтов (рисунок 1.1).

При проведении разложения сиаллитов минеральными кислотами отмечается практически полное извлечение имеющихся в составе сырья оксидов железа и частичное извлечение оксидов алюминия. Твёрдая фаза представлена обогащенным каолином, который можно использовать в качестве сырья в фарфорово-фаянсовой промышленности.

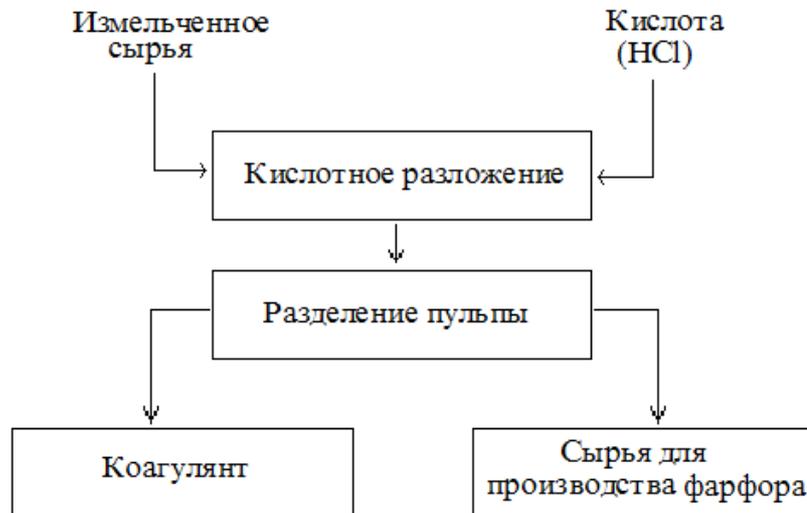


Рисунок 1.1 – Принципиальная технологическая схема получения коагулянта из каолинсодержащего сырья и силлитов

В работах [90, 127] в качестве сырья для получения коагулянтов использовали нефелиновые сиениты, запасы которых в Таджикистане имеются в достаточных количествах. На рисунке 1.2 приводится разработанная технологическая схема по получению из нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикистана смешанных кремниево-алюможелезистых коагулянтов.



Рисунок 1.2 – Принципиальная технологическая схема получения смешанног коагулянта из нефелиновых сиенитов Турпи

Смешанный кремниево-алюможелезистый коагулянт получен в виде раствора коричнево-жёлтого цвета, активными компонентами в котором являются оксиды железа, оксиды алюминия и оксиды кремния. Проявляет активные коагулирующие свойства в большом интервале рН – от 6.5 до 11.5, при этих рН воды коагулянт образует упругие плотные хлопья, которые проявляют высокую коагулирующую способность, быстро оседают с образованием плотного осадка. При проведении испытаний показано, что этот коагулянт особенно эффективен при высокой мутности вод. Так, при значениях мутности воды 3367 мг/л добавки коагулянта в количестве 40 мг/л (по сумме оксидов алюминия и железа) обеспечивает очистку воды на 98%. При его использовании в воде не остается посторонних примесей и остаточных химических веществ, то есть он безопасен для здоровья людей.

Таким образом, в работах [90, 114, 127] показана возможность получения из нефелиновых сиенитов высококачественных коагулянтов и материалов для фарфорово-фаянсовой промышленности на основании разработанных методов переработки нефелинового сырья кислотными способами.

1.4. Заключение по литературному обзору и задачи настоящей работы

При рассмотрении литературных источников показана возможность получения из бор- и алюминийсодержащих руд (каолиновых глин, алунитов, нефелиновых сиенитов) целого спектра ценных продуктов на основе бора и алюминия, среди которых пользуются большим спросом борный ангидрид, коагулянты, соединения на основе бора и алюминия. Образующиеся вторичные продукты при переработке указанных руд являются также сырьём для получения жидких стёкол, цементов, фарфорово-фаянсовых изделий. Ценностью рассматриваемых руд является возможность их комплексной переработки, то есть они практически являются безотходным или малоотходным сырьём.

Как видно из обзора литературных источников по тематике переработки боратных и алюминиевых руд, в данной области интенсивно проводятся исследования, направленные на разработку эффективных и малозатратных способов переработки указанного сырья, широко представленного в Республике

Таджикистан, с целью получения ценных конечных продуктов на основе бора и алюминия. Исследования проводились на различных бор- и алюмосодержащих рудах, в частности, на данбуритах, нефелиновых сиенитах, каолиновых глинах, сиаллитах, алунитах и других, которые широко представлены в месторождениях Таджикистана.

Как видно из литературного обзора, бор- и алюмосодержащие руды исследованы разложением минеральными кислотами и хлорированием, изучены физико-химические свойства исходных бор- и алюмосиликатных руд методами химического анализа, ДТА, РФА с установлением механизмов процессов разложения минеральными кислотами и хлором. Изучены физико-химические характеристики продуктивных растворов и твёрдых фаз, образующихся в процессе разложения руд, исследована кинетика процессов кислотного разложения сырья, разработаны принципиальные технологические схемы переработки бор- и алюмосиликатных руд.

Спекательные методы переработки бор- и алюмосиликатных руд практически не изучены. Имеется много работ по спекательным методам разложения нефелиновых сиенитов и данбуритов [128-131]. Переработка алюминиевого сырья спеканием с CaCl_2 изучена В. Гюнтером [128]. Метод спекания с предварительной активацией опробован для нефелиновых сиенитов в работах [124-131]. Изучены различные физико-химические факторы, оказывающие непосредственное воздействие на процесс переработки руд спеканием с добавлением реагента CaCl_2 , так и на водную и кислотную обработку полученных спёков.

Для боросиликатных руд метод спекания изучен в работах [132-137]. В этих работах исследовано разложение боросиликатных руд спеканием с хлоридом кальция и хлоридом натрия в качестве реагентов-активаторов и найдены оптимальные параметры спекания: спекание руды в температурном интервале от 800 до 850°C в течение 1 часа, соотношение руды и реагента = 1:2. По результатам исследования проведена разработка технологических схем по переработке исходных борсодержащих руд и их концентратов спекательными

способами.

Исходя из данных, представленных в литературных источниках, нами в качестве диссертационного исследования выбрана переработка боросиликатного и алюминийсодержащего сырья Таджикистана спекательными способами с использованием в качестве реагентов-активаторов NaOH, сульфатов и карбонатов натрия. А также совместное спекание боратных и нефелиновых руд сульфатом натрия.

ГЛАВА 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ И МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БОР- И АЛЮМОСОДЕРЖАЩИХ РУД

2.1. Минералогическая и геохимическая характеристики боросиликатов месторождения Ак-Архар и нефелиновых сиенитов Турпи [4-А]

Эндогенные месторождения бора располагаются на многих территориях Земного шара, имеют различные минеральные типы и, естественно, руды, слагающие их, незначительно различаются между собой. Месторождений бора, имеющих промышленное значение имеется значительно меньше, во тем не менее достаточно для получения борных продуктов в промышленных масштабах. На территории СНГ среди различных борных месторождений можно выделить два наиболее крупных и продуктивных – это месторождение на Дальнем Востоке, в г. Дальнегорске (ООО Дальнегорский химический комбинат Бор») и месторождение Ак-Архар, расположенное в Таджикистане на Памире. Ак-Архар по своим запасам и химико-минералогическим характеристикам борного сырья является уникальным месторождением.

Территория Таджикистана располагает огромными запасами минеральных ресурсов, в число которых также входят большие количества боросиликатных руд – данбуритов, имеющих некоторые физико-химические и минералогические отличия от других борсодержащих руд, в частности, от датолитов, ашаритов, улукситов, колеманитов и других. Как известно, именно химико-минералогические составы тех или иных руд являются определяющими факторами для их применения в различных отраслях народного хозяйства, причём определённые руды возможно использовать в их исходных природных состояниях, а для других требуется специальная переработка. Однако большинство известных руд так или иначе нашли своё использование и представляют практический интерес в плане их переработки с получением множества полезных продуктов. Данбуриты Ак-Архара являются именно такими рудами, интерес к которым со стороны многих отраслей народного хозяйства высок.

Данбуриты Ак-Архара изучены достаточно подробно, в том числе имеются методики разложения данбуритов различными кислотами, в частности азотной, конечными продуктами при разложении данбурита в данном случае является широкий спектр химических соединений – это борная кислота, нитраты Al, Fe, Ca, Na, K, из которых в дальнейшем возможно получение других ценных продуктов, например, микроудобрений или борного стекла, имеющего уникальные свойства.

Борсодержащие руды Ак-Архара имеют уникальные химические и минералогические составы, что неоднократно подтверждено исследования их различными методами анализа (РФА, ДТА, объёмный метод, пламенная фотометрия и др.). Ак-Архарское месторождение является уникальным, так как руды, слагающие тело месторождения, имеют индивидуальный, характерный химико-минералогический состав, отличный от боросиликатных руд других месторождений. Исследование руд Ак-Архара позволило определить общие закономерности, согласно которых происходит формирование и размещение боросиликатных руд в магматических породах, сложенных высокотемпературными известково-железистыми силикатами.

Химико-минералогический состав борсодержащих руд Ак-Архара находится в широких пределах значений (в %): 1.31 - Al_2O_3 ; 2.35 - Fe_2O_3 ; 10.45 - B_2O_3 ; 59.75 - SiO_2 ; 1.36 - FeO ; 19.59 - CaO ; 0.73 - MgO ; 0.18 - TiO_2 ; 0.31 - MnO ; 0.12 - K_2O ; 0.03 - Na_2O ; 0.11 - P_2O_5 ; 3.91 - примеси. Основными породообразующими минералами боросиликатной руды месторождения Ак-Архар являются: данбурит, датолит, кальцит, гранат, пироксены, имеются незначительные количества гидроборацита, гипса, глинистых минералов, кварца и монтмориллонита.

Алюмосодержащие руды месторождения Турпи представлены нефелиновыми сиенитами, они содержат незначительные количества алюминия, однако содержат различные металлы (редкие и щелочные), а также полевошпатовые минералы, что делает их переработку перспективной с точки зрения комплексности. Химико-минералогический состав нефелиновых сиенитов Турпи следующий (в %): 53.05 - SiO_2 ; 22.45 - Al_2O_3 ; 6.41 - Fe_2O_3 ; 6.53 - Na_2O ; 6.61

- K_2O ; 2.51 - CaO . Рудные материалы представлены нефелином – 20-26%; кальцитом – 3-7%; микроклином – 51-58%, альбитом – 4.1%, биотитом – 6.4%, канкринитом – 3-7%, ряд других минералов присутствует в нефелиновых рудах в незначительных количествах.

По своему химико-минералогическому составу нефелиновые сиениты Турпи, как представители щелочных пород, являются перспективным сырьём для использования их в промышленности, в частности, алюминиевой и других.

2.2. Методика экспериментов и химических анализов

Для подтверждения точности проведённых исследований автор применял современные методы исследования, в частности, химический анализ, перманганатометрию, метод пламенной фотометрии, комплексонометрический метод исследования.

Количественное содержание щелочных металлов – калия и натрия определяли с использованием метода пламенной фотометрии с помощью прибора ПФМ-2. Содержание оксидов в исходных рудах, а также в концентратах исходных руд определялись методом комплексонометрии и весовым методом. Были определены содержания бора, алюминия, железа, кремния, кальция, магния, натрия, титана, фосфора и некоторых других, входящих в состав исследуемых руд. При использовании весового метода точность составляла $\pm 0.3\%$, при использовании комплексонометрического составляла $\pm 0.5\%$.

2.3. Физико-химические методы анализа

Рентгенофазовый анализ [б-А]

Для исследования химико-минералогических составов минералов, входящих в состав руд, а также подтверждения химического состава получаемых при переработке руд конечных продуктов в основном применяют метод рентгенофазового анализа (РФА).

Каждое соединение имеет своё уникальное строение, то есть атомы и молекулы каждого химического вещества располагаются в строго определённом порядке, присущем каждому индивидуальному соединению, именно на этом и основаны методы определения строения веществ. Индивидуальность каждого

вещества определяется не только количеством атомов и молекул, но также и их пространственным расположением, то есть пространственной геометрией.

Для идентификации полученных результатов использовали рентгенодифракционный (рентгеноструктурный) анализ, который позволяет исследовать атомную структуру веществ, а также пространственное расположение элементарных ячеек, их размеры и формы методом дифракции рентгеновских лучей. Указанный метод в настоящее время широко применяется в химических исследованиях, так как с помощью его можно определять строение любых молекул, он довольно прост и универсален. В нашем исследовании рентгенограммы исходного сырья и продуктов его переработки снимались на приборе «Дрон-3» с использованием камер РКД-57 и РКД-86, анод медный, фильтр никелевый, при следующих условиях съёмки: сила электрического тока (I) - 10 мА; напряжение тока (U) - 36 кВ; диапазон импульса - 10^3 сек; метод съёмки - асимметричный.

Дифференциально – термический анализ

Дифференциально-термический метод исследования (ДТА) позволяет регистрировать и определять фазовые превращения веществ и исследовать их параметры. ДТА основан на нагревании или охлаждении исследуемых образцов с заранее заданной скоростью и дальнейшем сравнении с эталонным образцом, на который воздействие температур не оказывает влияния. Эталонным образцом часто выбирают инертные вещества, которые по своим величинам теплопроводности или теплоёмкости близки к исследуемому веществу и при изменении температур в заданном диапазоне не претерпевают фазовых или структурных изменений. ДТА позволяет получить широкий спектр данных по исследуемым образцам, он является одним из распространённых методов анализа. При использовании метода ДТА можно определить в исследуемых образцах протекающие фазовые изменения, а также характер протекания процесса во времени и температуры начала и окончания исследуемого процесса.

Изменения, которые происходят в веществах при равномерном стабильном нагревании или охлаждении, в методе ДТА отражаются в виде кривых нагревания

или охлаждения. Мы в основном использовали те функции ДТА, которые являются определяющими при нагревании руды, которые графически представлены в виде кривых нагревания. Также для количественной характеристики воды или оксидов серы и оксидов углерода, находящихся в составе пород, которые являются летучими веществами, можно воспользоваться методом ДТА, который определяет изменение веса с построением кривых изменения веса.

Для процессов, протекающих в составе минералов исследуемых пород, применяли метод ДТА. Определяли степени окисления минералов руды, выделения различных типов воды, изменение кристаллических решёток веществ, входящих в состав минералов с построением кривых нагревания или кривых обезвоживания. Используя литературные данные по термическим характеристикам известных веществ, для исследуемых веществ методом сравнения определяли их минералогические составы. Для этого непрерывно и равномерно нагревали исследуемые образцы в температурном интервале от 20 до 1200°C. Для изучения термолиза исходного данбуритового сырья Ак-Архара и его концентрата изменения температуры регистрировали в температурном интервале от 100 до 1100°C с помощью дериватографа марки «Q-1000» системы Паулик-Паулик-Эрдей при скорости подъема температуры 10 градусов в минуту.

2.4. Физико-химические характеристики боросиликатного сырья месторождения Ак-Архар

Комплексная переработка минеральных руд, разработка ресурсосберегающих и малоотходных технологий с максимальным получением полезных продуктов из перерабатываемого сырья являются важнейшим направлением народно-хозяйственного комплекса Республики Таджикистан, позволяющего экономить материальные и энергетические ресурсы страны. Такие технологические разработки необходимо использовать при переработке боросиликатных руд (данбуритовых, ашаритовых, датолитовых и др.), которые широко представлены в рудных месторождениях Таджикистана. Переработка борное руд в настоящее время проводится различными методами, в зависимости

от получаемых конечных продуктов, это кислотные, щелочные и спекательные методы. Все указанные методы переработки являются эффективными и экономически выгодными, и их возможно применять для переработки данбуритовых руд месторождения Ак-Архар. Для данбуритовых руд Ак-Архара необходимо использовать комплексные методы переработки, с получением максимального выхода конечных продуктов, в частности, борной кислоты и др.

В нашем исследовании приводятся результаты изучения химико-минералогического состава исходных данбуритовых руд и нефелиновых сиенитов с применением современных методов исследования (РФА, ДТА и др.) и возможности переработки указанных руд наиболее эффективными методами.

Исходная данбуритовая руда была изучена методом рентгенофазового анализа для выявления основных минералов, входящих в состав данбуритовой руды и выявлено, что в состав исходной данбуритовой руды входят следующие минералы: кварц, данбурит, кальцит, монтмориллонит, датолит, геденбергит, пироксены, гранат и другие.

Необходимо отметить, что при обработке данбуритовой руды при температуре ниже 900°C пироксены и гранаты, являющиеся железосодержащими минералами, не разлагаются, однако при повышении температуры до 1020°C их структура меняется и они превращаются в легко вскрываемые формы. Также этому превращению способствует увеличение длительности термической обработки. Так как основные содержания оксидов железа находятся именно в составе минералов граната и пироксена, то для обработки данбуритовой руды требуются высокие температуры переработки. Оксиды алюминия в данбуритовой руде находятся в составе минералов монтмориллонита и гидрослюды, для разложения которых требуется обжиг при температурах от 950 до 1000°C.

На рентгенограмме данбуритовой руды нами идентифицированы пики, относящиеся, как к железосодержащим минералам, так и к алюминийсодержащим минералам. Определено, что при увеличении температуры от 950 до 1020°C сначала начинают проявляться пики, относящиеся к алюминийсодержащим минералам, а далее по мере увеличения температуры переработки – к

железосодержащим минералам. Монтмориллонит и гидрослюда под воздействием высоких температур претерпевают изменения, частично превращаясь в муллит, который является самым высокотемпературным соединением оксида алюминия.

При предварительном обжиге исходной данбуритовой руды при температуре 950°C в ней происходят изменения. Было проведено сравнение рентгенограмм исходной и предварительно обожжённой данбуритовой руды и выявлено, что при предварительном обжиге из состава данбуритовой руды происходит испарение механически и химически связанной воды, при этом кристаллическая структура руды не претерпевает изменений, однако увеличивается реакционная способность по сравнению с необожжённой исходной рудой. Минералы данбуритовой руды при обжиге меняют свою кристаллическую структуру, происходит переход α -форм в β - или γ -модификации, которые имеют более лучшую растворимость. Такие превращения в основном претерпевает минерал кварц, входящий в состав данбуритовой руды, обладающий способностью переходить в более активную форму при увеличении температуры обжига, он в процессе обжига частично вступает во взаимодействие с оксидом кальция. В результате проведенных исследований для данбуритовой руды определены оптимальные параметры проведения процесса: обжиг руды при температуре от 950 до 980°C в течение 1 часа, далее при кислотном разложении данбуритовой руды степень разложения составляет 95%.

На рисунке 2.1 приводятся результаты дифференциально-термического анализа исходной данбуритовой руды. Как видно из термограммы, состав данбуритовой руды при температуре до 700°C остается неизменным, затем на термограмме видно проявление первого эндотермического эффекта, при котором из состава руды происходит удаление воды. Удаление воды происходит до увеличения температуры до 800°C , но кристаллическая структура данбуритовой руды при этом остается неизменной. Возможно, при удалении воды из состава данбурита происходит образование новых соединений, имеющих большую реакционную способность по сравнению с исходной, не прокалённой рудой.

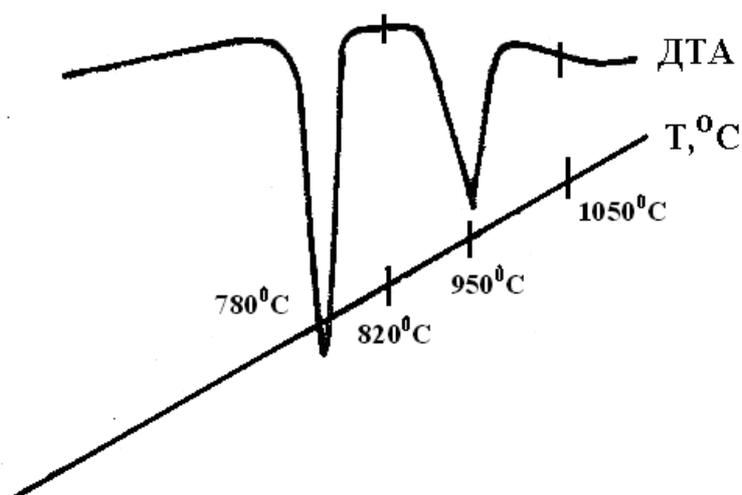
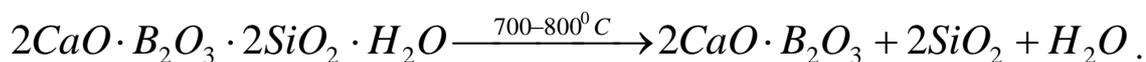


Рисунок 2.1 – Термограмма данбуритовой руды

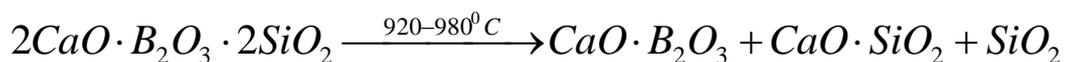
При повышении температуры в пределах от 950 до 980°C отмечается проявление второго эндотермического эффекта, который характеризует разложение данбуритовой руды и образование новых соединений - дибората кальция $CaO \cdot B_2O_3$, силиката кальция $CaO \cdot SiO_2$ и кварца $\alpha - SiO_2$.

Датолит. Боросиликаты, к числу которых относится минерал датолит, это прочные соединения ($2CaO \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$), разлагающиеся при нагревании только сильными минеральными кислотами, слабыми кислотами датолит не разлагается. При обжиге датолит претерпевает следующие изменения: при увеличении температуры в пределах от 700 до 750°C из состава датолита происходит удаление химически связанной воды, при температуре 800°C удаление воды заканчивается, далее при повышении температуры происходит образование оксида кремния SiO_2 , затем силиката кальция $CaO \cdot SiO_2$. Удаление из состава датолита химически связанной воды можно представить следующей реакцией:



При температуре 920-980°C датолит начинает разлагаться с образованием дибората кальция $CaO \cdot B_2O_3$ и силиката кальция $\beta - CaO \cdot SiO_2$, кварца SiO_2 и

кристобалита SiO_2 по реакции:



При увеличении температуры обжига датолита до 860 и 930°C на термограмме проявляются второй и третий эндотермические эффекты, которые визуальюно проявляются в изменении цвета - датолит меняет цвет из бурого в серый. При дальнейшем повышении температуры обжига датолита до 950°C происходит образование минералов бора и силикатов кальция, что проявляется на термограмме в виде четвёртого пятого эндотермических эффектов.

Кальцит, является составным минералом данбуритовых руд. При обжиге происходит его разложение до оксида кальция, который вступает в реакции с продуктами диссоциации данбуритовой руды – оксидом кремния и диборатом кальция $CaO \cdot B_2O_3$, образуя силикат кальция $CaO \cdot SiO_2$ и кальциевый борат $CaO \cdot B_2O_3$.

Гранат в процессе термической обработки не претерпевает изменений.

Пироксены превращаются с увеличением температуры от 950 до 1020°C в легко вскрываемые соединения. В составе данбуритовой руды основные содержания железосодержащих компонентов сосредоточены именно в минералах пироксена. При температуре свыше 1000°C пироксен начинает разлагаться с освобождением оксида железа и степень извлечения Fe_2O_3 из данбуритовой руды значительно увеличивается.

Гидроборацит, в данбуритовой руде содержится в незначительных количествах. При увеличении термообработки данбуритовой руды до 1000°C гидроборацит переходит в легко вскрываемую форму, теряет из своего состава химически связанную во с освобождением из своего состава с освобождением свободного оксида бора.

2.5. Рентгенофазовый анализ нефелиновых сиенитов месторождения Турпи

Как известно, основной задачей рентгенофазового анализа (РФА) является идентификация различных фаз руды на основе анализа дифракционной картины.

Учитывая, что алюмосиликатные руды в своём составе имеют различные минералы, поэтому РФА является удачным методом для определения фаз в рудах в процессах их разложения.

В различных работах сняты рентгенограммы алюмосиликатных руд. В [3] сняты рентгенограммы нефелиновых сиенитов. Авторы работ [2-4] приводят результаты РФА других алюмосодержащих руд различных месторождений Таджикистана.

В настоящей работе проведён РФА нефелиновых сиенитов и сняты их рентгенограммы. Показано, что РФА даёт возможность определить минералы, которые содержатся в алюмосиликатных породах. На рисунке 2.2 представлена рентгенограмма исходного нефелинового сиенита, где чётко наблюдаются линии, соответствующие минералам: альбит, кальцит, нефелин, биотит, микроклин.

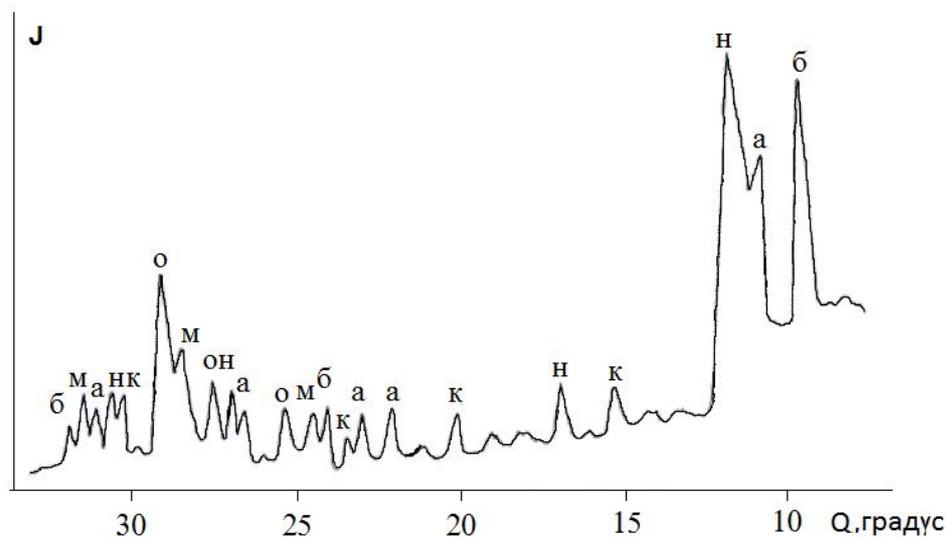


Рисунок 2.2 – Рентгенограмма исходного нефелинового сырья: б – биотит, а – альбит, н – нефелин, к – кальцит, о – ортоклаз, м – микроклин

2.6. Дифференциально-термический анализ нефелиновых сиенитов

Термограммы алюмосиликатных руд отличаются друг от друга. Термограмма нефелинового сырья представлена на рисунке 2.3, из которого видно, что эффекты при 150-240°C соответствуют процессу удаления воды. В интервале температур 690-850°C, по-видимому, происходит процесс спекания и

фазовых превращений минералов. При увеличении температуры разложения нефелинового сиенита до 975°C минерал кальцит термически разлагается с проявлением на термограмме эндотермического эффекта. Увеличение температуры разложения руды до 1100-1260°C минерал нефелин разлагается до корнегиита, а далее происходят процессы расплавления минералов, главным образом - полевошпатовых компонентов.

Полученные данные по термическому анализу показывают, что при средней скорости нагрева 7°C/мин фиксируются основные эффекты алюмосиликатных руд. Среди алюмосиликатных руд наиболее сложный характер распада имеют нефелиновые сиениты (рисунок 2.3). Полученные результаты показывают, что метод ДТА может быть эффективен при выборе режимов спекания сырья с другими реагентами.

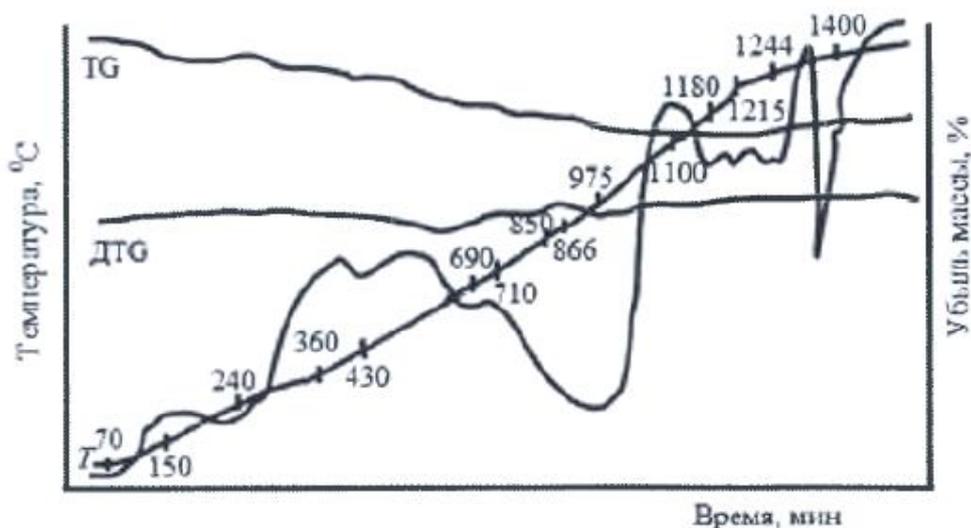


Рисунок 2.3 – Термограмма нефелинового сырья

Исследование образцов сырья методом ДТА показало для всех образцов наличие эффекта при температурах 120-240°C, соответствующего удалению кристаллизационной воды, а эндоэффекты при более высоких температурах указывают на фазовые превращения минералов в составе руды.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ ТУРПИ И БОРНОГО СЫРЬЯ АК-АРХАРА МЕТОДОМ СПЕКАНИЯ С СУЛЬФАТОМ НАТРИЯ

3.1. Исследование процесса совместного спекания боросиликатного и алюмосиликатного сырья с сульфатом натрия [2-А, 5-А, 7-А, 8-А]

Выбор сульфата натрия, как реагента, разрушающего каркасные структуры упорных бор и алюмосодержащих минералов, сводится к тому, что в природе сульфат натрия широко распространён и доступен. Кроме того этот реагент в технологическом цикле не претерпевает значительных химических изменений, в связи с чем после проведения последующей водной обработки спека боросиликатного сырья практически всё его исходное количество (80-90%) можно возвращать в начало технологического процесса для спекания, что значительно позволяет снизить массу потока веществ в технологическом цикле.

По итогам изучения ряда физико-химических факторов, влияющих на процесс совместного спекания и разложения данбуритовых и нефелиновых руд с сульфатом натрия результаты представлены на рисунке 3.1.

Влияние температуры спекания на степень разложения руд изучено в интервале от 600 до 1000°C (рисунок 3.1а). При этом неизменными факторами являлись продолжительность процесса спекания - 40 мин; массовое соотношение данбурит: нефелиновые сиениты к сульфату натрия = 1:1:3.5; крупность частиц сырья от 0.1 до 0.3 мм. По окончании спекания с целью перевода компонентов состава спека в растворимую форму твёрдый остаток подвергался вначале водной при 100°C и продолжительности 60 мин, а затем азотнокислотной обработкам при 100°C продолжительностью 60 мин с концентрацией кислоты 10-15%. В фильтратах определяли количество извлеченных в раствор компонентов.

Начало заметного разложения минералов состава данбуритовой и нефелиновой руд наблюдается при температуре 700°C, где степень извлечения компонентов из состава сырья находится выше 55-75%. Однако при этом значении температуры упорные бор- и алюминийсодержащие минералы, такие как: данбурит, гидроборацит, альбит, микроклин и биотит не претерпевают

полного химического изменения и степень извлечения оксидов находится в пределах, %: B_2O_3 – 57.1; Al_2O_3 – 75.0; Fe_2O_3 – 81.2; CaO – 63.7. Степень извлечения оксидов натрия и калия отмечается равной 57-69%. Для спекания определена оптимальная температура, при которой достигается максимальная степень извлечения составляющих, составившая 950-1000°C. В этом пределе температуры происходит изменение структуры данбурита. В системе $CaO-B_2O_3-SiO_2$ при массовом отношении $CaO : SiO_2 = 0.9 : 1.0$ происходит образование твёрдой фазы, состоящей из $CaO \cdot B_2O_3$, $CaO \cdot SiO_2$ и SiO_2 . Доскональное исследование продуктов спекания данбурита подтвердило образование этих соединений в соответствие со следующим преобразованием: $CaO \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2 \rightarrow CaO \cdot B_2O_3 + 2SiO_2$. При данной температуре также практически полностью разлагаются все трудно вскрываемые минералы, включая полевые шпаты: альбит, микроклин (ортоклаз) и др.

При этих условиях в жидкую фазу практически полностью переходят основные составляющие исследуемых руд, при этом степени извлечения компонентов являются высокими (более 97%), отмечается, что выход оксида бора равен 98.0%; оксида алюминия – 97.5%; оксида железа – 99.8; оксида кальция – 98.9%. Также степень извлечения щелочных составляющих сырья - Na_2O , K_2O и MgO достигают 95.7- 98.4%, то есть практически все минералы подвергаются химическому изменению, а в твёрдом остатке остаются оксид кремния, имеющий аморфную структуру, и примеси геля кремниевой кислоты.

На рисунке 3.1б приводятся результаты изучения массовые соотношения компонентов, участвующих в спекании – это нефелиновые сиениты, данбурит и сульфат натрия, так как данный фактор является важным и существенно влияет на выход конечных продуктов при разложении исходного сырья. Влияние массового соотношения компонентов, участвующих в процессе разложения сырья, исследовано в пределах массовых соотношений (данбурит: нефелин: сульфат натрия) от 1:1:1 до 1:1:5, то есть сырьё : $Na_2SO_4 = 2:5$. Увеличение массовых соотношений сырья к сульфату натрия от 1:1:1 до 1:1:3 приводит к постепенному извлечению компонентов состава спека, где степень извлечения оксидов

достигает, %: B_2O_3 – 82.0; Al_2O_3 – 84.5; Fe_2O_3 – 91.8; CaO – 85.9%.

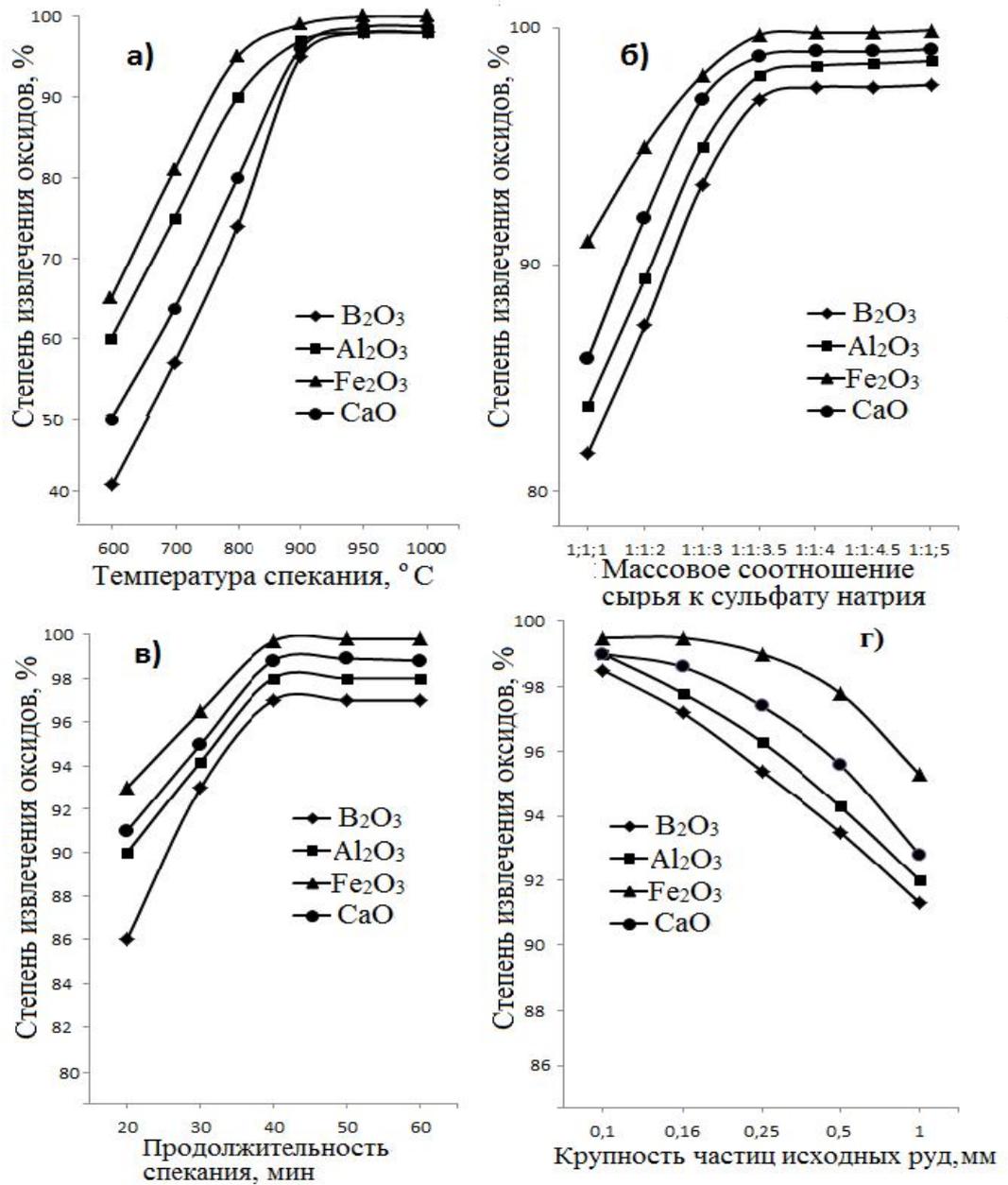


Рисунок 3.1 – Зависимости степеней извлечения оксидов бора, алюминия, железа и кальция от температуры спекания (а); массового соотношения руд к сульфату натрия (б); продолжительности спекания (в) и размера частиц исходной руды

При значениях массовых соотношений сырья к Na_2SO_4 , равных 1:1:3 и 1:1:3.5, степени извлечения компонентов достигают максимума и находятся на уровне 95-99.9%. Оптимальным массовым соотношением сырья к сульфату натрия является: 1:1:3.5, где степень извлечения оксидов составляет, %: B_2O_3 –

97.3; Al_2O_3 – 98.5; Fe_2O_3 – 99.9; CaO – 98.4.

Продолжительность процесса спекания руд с сульфатом натрия исследована в интервале от 20 до 60 мин (рисунок 3.1в). Длительность процесса спекания, равная 40 мин, обеспечивает достаточное разложение минералов из состава сырья. Степень извлечения компонентов из состава спёка достигает значений от 96.5 до 99.9%, в частности: оксида алюминия – 98.6%; оксида железа – 99.9%, оксида бора – 97.4% и оксида кальция – 98.8%.

Проведение спекания реакционной массы более 40 мин нецелесообразно в связи с высокими энергозатратами. Применения сульфата натрия, как реагента, разрушающего структуру трудно вскрываемых минералов, является целесообразным, так как указанный реагент хорошо разлагает минералы состава нефелиновых сиенитов и данбуритового сырья - нефелина, датолита, гидроборацита, кальцита. Эти минералы при соотношении жидкой к твёрдой фазе (Ж:Т), равном 12:1, имеют большую скорость разложения. Первыми в течение 2-4 минут от начала реакции взаимодействия разлагаются минералы кальцит, нефелин и гранат. Далее в течение 10-30 минут разлагаются датолит и гидроборацит на 60-70%. Такие минералы, как данбурит (обожжённый), амфибол, биотит, пироксены, монтмориллонит, глинистые минералы и др. разлагаются постепенно в течение 60 мин и более. А минералы микроклин (ортоклаз) и альбит в кислотах практически не растворяются. Разрушение и разложение структур этих минералов, а также извлечение в раствор их составляющих компонентов связано с воздействием Na_2SO_4 , вследствие чего минералы сырья преобразовываются в новые водо- и кислоторастворимые формы.

Влияние размера частиц данбуритового и нефелинового сырья на степень извлечения их составляющих компонентов изучено в пределах от 0.1 до 1.0 мм (рисунок 3.1г). Неизменными факторами при исследовании являлись: температура спекания – 950°C , длительность спекания - 40 мин. Соотношение руд и сульфата натрия в массовом отношении было равно 2:3.5.

На разложение руд большое влияние оказывает тонкость помола руды, показано, что при использовании фракций размеров 0.1-0.2 мм происходит

максимальное извлечение полезных компонентов, которое составило от 96 до 99%. При размере частиц сырья 0.1 мм и менее железосодержащие минералы: биотит, гранат, пироксены и монтмориллонит полностью разрушаются, и достигается практически полное извлечение из них оксида железа (99.9%). После водной и азотнокислотной обработки спека образуется кремнеземистый остаток, который подвергается дроблению до размера частиц 0.1- 0.7 мм с дальнейшим полным разложением его составляющих минералов.

Изучено поведение каждого отдельного минерала нефелинов Турпи и борсодержащего сырья Ак-Архарского месторождения Таджикистана в процессе их спекания с сульфатом натрия и определены химические реакции и фазовые превращения минералов при термической обработке, а также установлен химизм протекающих реакций, лежащих в основе разложения сырья и его отдельных минералов.

В связи с полиминеральным составом боросиликатного сырья Ак-Архарского месторождения, в состав которого входят более 12 минералов, как данбурит, датолит, гидроборацит, уллексит, монтмориллонит, каолинит, кальцит, гипс, гранат, пироксены, кварц и др., исследование процесса спекания сырья с сульфатом натрия представляет собой сложный процесс.

Из всего набора минералов сырья при его спекании с сульфатом натрия образуется большое число новых. Зачастую некоторые из этих минералов рентгенофазовым анализом обнаружить трудно. Кроме того, пики рентгенограмм большинства минералов покрывают друг друга, а незначительное содержание некоторых минералов в руде влияет на интенсивность их пиков, вследствие чего идентификации минералов на основе дифрактограмм удается с затруднениями.

При спекании нефелиновых сиенитов и борсодержащих руд с сульфатом натрия минералы данбурит, датолит и аксинит разлагаются легко (до 94-98%) и эффективно. В то время как в большинстве ранее известных способов переработки этого вида сырья степень извлечения компонентов, в частности оксида бора, достигнута на уровне 75-90%. Этот факт показывает особую роль сульфата натрия в процессе деструктуризации и вскрытия минералов и в фазовых

переходах минералов боросиликатных руд. Эти минералы могут кристаллизоваться в разных пространственных группах, и фазовые переходы их при термической обработке различны.

Для проведения рентгенофазового анализа бралась навеска исходного спекса руды в количестве 80 г. Спёк был получен из руды при следующих условиях: руда спекалась при 950°C, массовое соотношение сырья и сульфата натрия 1:2, продолжительность процесса спекания 50 мин и крупность частиц исходной руды 0.16 мм и менее. Эти выбранные физико-химические параметры обеспечивают максимальное разложение исходной руды при спекании с сульфатом натрия, при котором минералы переходят в новые фазовые состояния.

Для определения полученных новых фазовых состояний спекса предварительно снимались рентгенограммы исходных данбуритовых руд Ак-Архара (рисунок 3.2) и исходного безводного сульфата натрия (рисунок 3.3). Рентгенограммы снимали на модифицированном дифрактометре ДРОН-2 со следующими характеристиками: излучение $\text{CuK}\alpha$, никелевый фильтр, сила тока – 20 мА, напряжение тока – 40 кВ, скорость вращения 1-2 градуса в минуту.

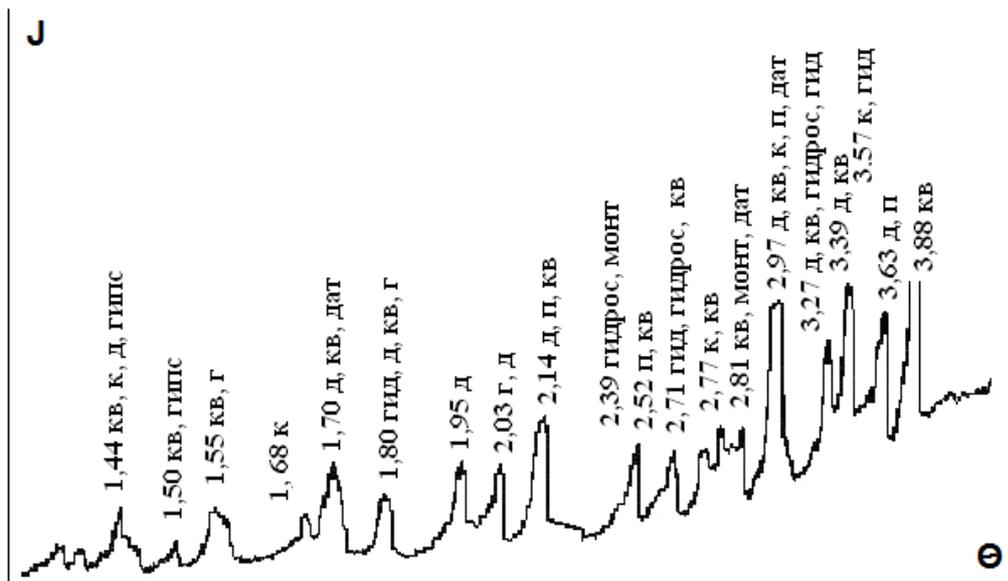


Рисунок 3.2 – Рентгенограмма исходного данбурита месторождения Ак-Архар: кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, д – данбурит, дат – датолит, п – пироксены, г – гидрослюда, гид – гидроборацит, монт – монтмориллонит

Из рисунка 3.2 видно, что основными породообразующими минералами данбуритового сырья Ак-Архара являются данбуриты, кальциты, датолиты, пироксены, гранаты, гидроборциты, монтмориллониты, кварцы, и глинистые минералы (гидрослюда).

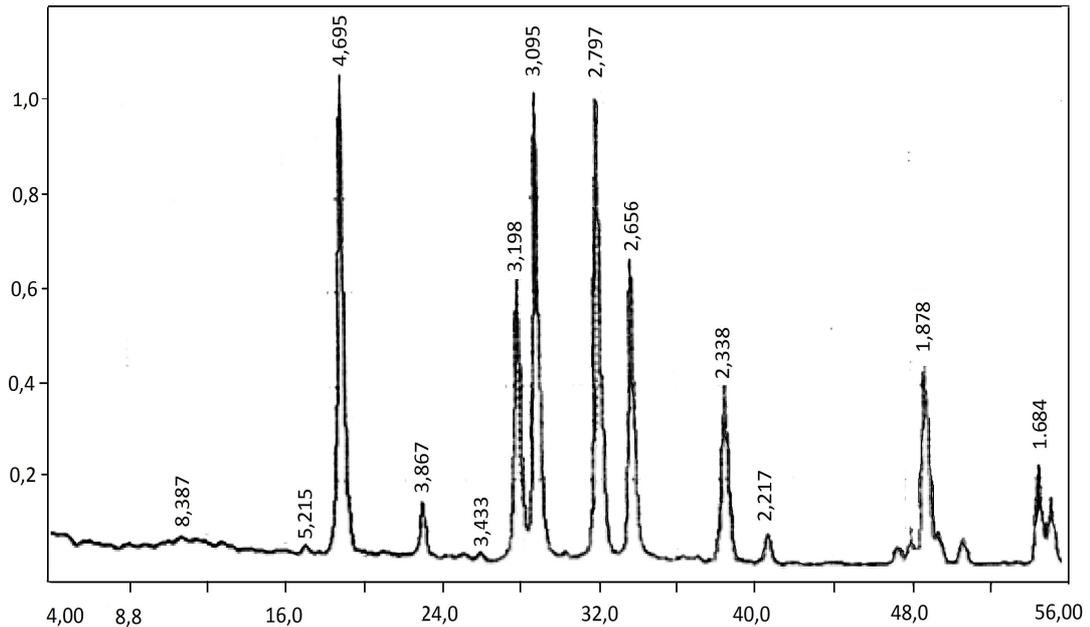


Рисунок 3.3 - Рентгенограмма исходного безводного сульфата натрия

При спекании руд с сульфатом натрия все минералы исходной руды разлагаются с образованием новых минералов и фазовых превращений. Для исследования преобразования минералов и фазовых превращений был исследован спёк нефелинового сиенита и борного сырья с Na_2SO_4 , который получен при оптимальных условиях: температура спекания - 950°C , длительность процесса спекания - 40 мин, массовое соотношение - нефелиновые сиениты : борная руда : сульфат натрия=1:1:3,5. При этом крупность частиц реагируемых исходных руд и Na_2SO_4 не превышала 0,16 мм.

По окончании процесса высокотемпературного спекания смеси руд и сульфата натрия полученный спёк охлаждали, измельчали до крупности 0.01 мм и менее и снимали его рентгенограмму. Рентгенограмму спёка снимали на дифрактометре ДРОН-2.

Полученная штрих-диаграмма спёка от совместной переработки

нефелиновых сиенитов, борного сырья и сульфата натрия методом спекания представлена на рисунке 3.4. Как видно из штрих-диаграммы (рисунок 3.4), первоначально наблюдаются линии, характерные минералам:

- 1) мета - тенардит (Na_2SO_4 - 3.48; 3.10; 2.82; 2.63; 1,86);
- 2) гаюин ($3\text{Na}[\text{AlSiO}_4]\cdot\text{CaSO}_4$ - 6.44; 4.49; 3.23; 2.61);
- 3) α -кристобалит (SiO_2 - 4.15; 2.53; 2,07; 1.64; 1.46);
- 4) анортит ($\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ - 4.03; 3.18; 2.94; 2.51; 2.14);
- 5) силикат натрия (Na_2SiO_3 - 0.47; 0.32; 0.2; 0.15);
- 6) силикат калия (K_2SiO_3 - 0.43; 0.37; 0.315; 0.216);
- 7) кальциборит (CaB_2O_4 - 2.66; 1.97; 1.87; 1.78);
- 8) гематит (Fe_2O_3 - 2.69; 2.52; 1.83; 1.69; 1.48);
- 9) волластонит (CaSiO_3 - 3.30; 2.96; 2.16; 1.70; 1.53);
- 10) диборат магния (MgB_2O_4 - 5.2; 4.45; 3.48; 2.83; 2.68; 1.92);
- 11) эгирин ($\text{NaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ - 6.54; 3.0; 2.92; 2.54; 2.48);
- 12) лейцит ($\text{KAl}[\text{Si}_2\text{O}_8]$ - 3.42; 3.11; 2.95; 2.36; 1.78; 1.66).

Нами в спёке выявлено и расшифровано 12 минералов с интенсивностями дифракционных линий от 30 до 100%.

На основании расшифровки рентгеновских характеристик минералов состава спёка разложение минерала альбита в процессе спекания с Na_2SO_4 можно представить следующим уравнением химической реакции:



То есть кислотонерастворимый минерал альбит при спекании превращается в анортит, который растворим в растворах минеральных кислот. Таким же образом, минерал ортоклаз (микроклин) разрушается в расплаве сульфата натрия при взаимодействии с минералами данбурит и кальцит:

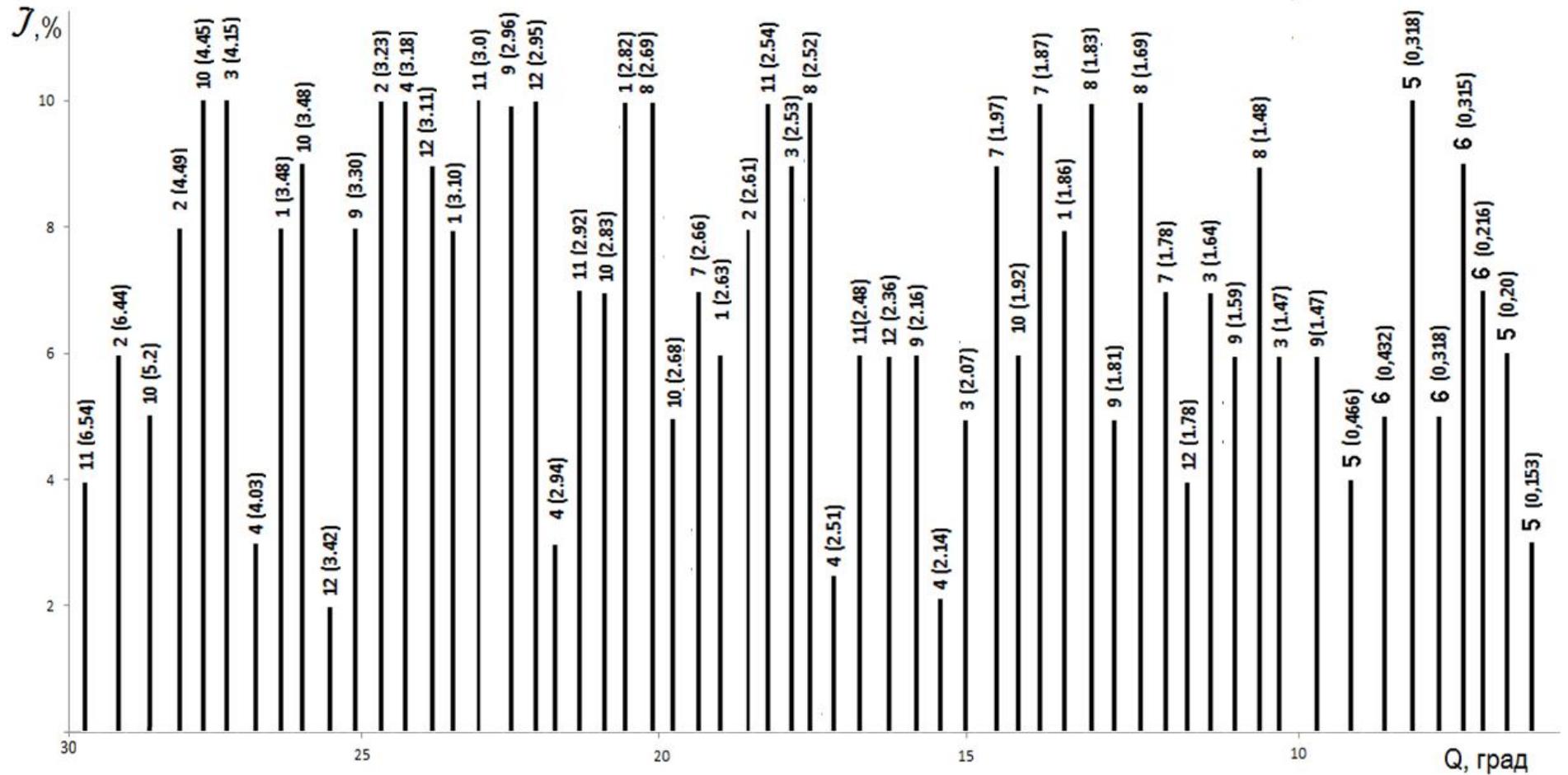
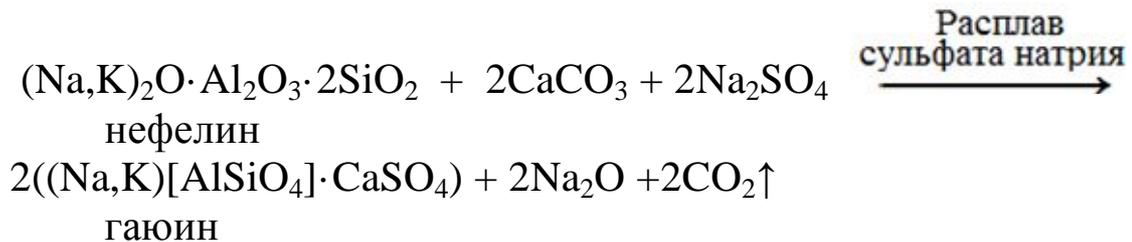


Рисунок 3.4 – Штрих-диаграмма спектра, полученного переработкой боросиликатных руд Ак-Архара и нефелиновых сиенитов Турпи с сульфатом натрия (1 - мета-тенардит; 2 - гаюин; 3 - α -кристобалит; 4 - анортит; 5 - силикат натрия; SiO_3); 6 - силикат калия; 7 - кальциборит; 8 - гематит; 9 - волластонит; 10 - диборат магния; 11 - эгирин; 12 – лейцит

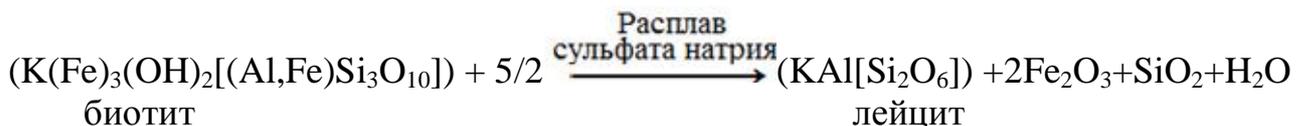


Минерал нефелин при спекании в расплаве сульфата натрия частично взаимодействует с ним и кальцийсодержащими минералами руд ($\text{CaO}_{\text{связанная}}$ и CaCO_3). Например, взаимодействуя с карбонатом кальция, превращается в другое соединение, в частности, в гаюин по реакции:

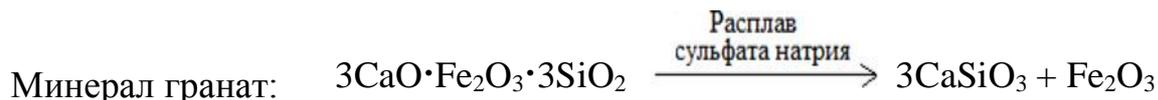


На штрих-диаграмме спека, полученного совместной переработкой нефелиновых сиенитов, борной руды и сульфата натрия, присутствие минерала гаюина подтверждается наличием дифракционных линий, соответствующих этому минералу (6.44; 4.49; 3.23; 2.61), однако линий, характерных для оксида натрия, не наблюдается. По всей вероятности, освободившийся оксид натрия из-за большой активности взаимодействует со свободным кремнезёмом, выделившимся от термодеструкции минерала данбурита или же с SiO_2 от разложения альбита и ортоклаза по реакции: $\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{SiO}_3$. Что касается последнего, то характерные дифракционные линии силиката натрия в исходном спеке присутствуют, что подтверждает сделанное предположение.

Минерал биотит также проявляет специфическую упорность, которая проявляется в малом извлечении железа из его состава при кислотных обработках. Однако в расплаве сульфата натрия извлечение последнего достигает до 95-98%. При спекании Fe^{2+} окисляется за счёт кислорода других минералов руд (нефелин), а также воздуха до Fe^{3+} , образуя минерал гематит - Fe_2O_3 по следующему уравнению химической реакции:



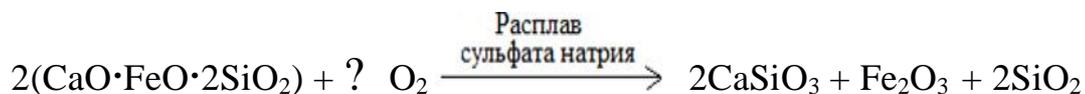
Другие минералы состава руд взаимодействуют и преобразуются по следующему уравнению химической реакции:



В составе нефелиновой и борной руды присутствуют железосодержащие минералы – это пироксены, гранаты, биотит, они при спекании в расплаве сульфата натрия преобразовываются в гематит - Fe_2O_3 и в эгирин ($\text{NaFe[Si}_2\text{O}_6\text{]}$). Можно предположить, что минерал эгирин образуется за счёт высокотемпературного взаимодействия освобожденного при спекании кремнезёма силикатных соединений, оксида железа и силиката натрия по схеме: $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 6\text{SiO}_2 = 4\text{NaFe[Si}_2\text{O}_6\text{]}$.

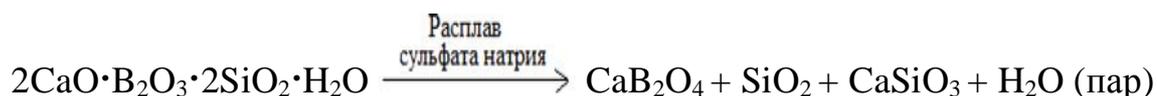
Образующемуся в процессе спекания руд с Na_2SO_4 минералу эгирин ($\text{NaFe[Si}_2\text{O}_6\text{]}$) соответствуют следующие дифракционные линии - 6.54; 3,0; 2.92; 2.54; 2.48. А минералу лейцит - ($\text{KAl[Si}_2\text{O}_8\text{]}$) - 3.42; 3.11; 2.95; 2.36; 1.78; 1.66). Оба минерала растворимы в минеральных кислотах и нерастворимы в воде. Следовательно, они обнаружены в рентгенограмме спека алюмо- и боросиликатных руд, а также в твёрдом остатке от водной обработки спека.

Минералы пироксены:

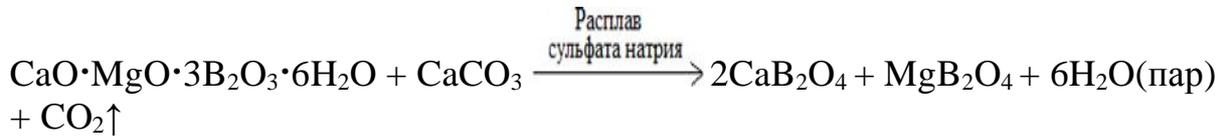


Минералы датолит и гидроборцит также разрушаются в расплаве сульфата натрия с образованием водонерастворимых боратов кальция и магния.

Минерал датолит:



Минерал гидроборцит:



Далее исследовали процесс водной обработки спёка. Были исследованы некоторые параметры, влияющие на протекание вскрытия водорастворимых составляющих спёка, проведено установление оптимальных технологических условий проведения водной обработки спека, обеспечивающих максимальное извлечение компонентов в раствор.

3.2. Исследование водной обработки спёка от совместной переработки алюмо- и боросиликатной руды с сульфатом натрия

Исследуемый спёк получали при совместной термической обработке Ак-Архарской борной руды, нефелиновых сиенитов Турпи и сульфата натрия при оптимальных условиях проведения процесса спекания: температура спекания 900°C, продолжительность спекания - 40 мин, массовое соотношение борная руда : нефелин : сульфат натрия = 1:1:3.5 и крупность частиц исходных руд – 0.16 мм и менее. Процесс спекания осуществили в платиновых тиглях в муфельной печи.

По окончании процесса спёк выгружали из тигля и помещали в реактор, снабжённый магнитной мешалкой и соединённый с термостатом. Туда же добавляли дистиллированную воду из расчета массового соотношения Ж:Т = от 5 до 12. Далее в зависимости от выбранных условий водной были исследованы различные условия, влияющие на разложение спёка и извлечение в раствор водорастворимых соединений.

Полученную пульпу подвергали фильтрационному разделению на твёрдую и жидкую фазу и в каждой из них определяли содержание химических соединений гравиметрическим, титриметрическим и пламенно-фотометрическим методами анализа. Также для исследования химического и минералогического состава твёрдой фазы пульпы применяли дериватометрический и рентгенофазовый методы анализа.

Результаты анализов показали, что при водной обработке спёка в жидкую фазу переходит сульфат натрия. Проведённые анализы и расчёты показали, что

92-95% сульфата натрия, применённого в процессе совместного спекания сырьевых материалов, при водной обработке спёка переходит в раствор, то есть не претерпевает химических превращений, что позволяет повторно его использовать в технологическом цикле. Это намного уменьшает массу потока сырьевых материалов в технологическом процессе, что является выгодным с экономической точки зрения. Что касается соединений бора, алюминия, железа, кальция, магния, натрия и калия, входящих в состав руды, то они остаются в спёке в составе новой силикатной структуры и не переходят при водной обработке из состава спёка в водный раствор.

Для определения перехода в жидкую фазу основной массы сульфата натрия из состава спёка, проводили фильтрацию пульпы, которая была получена после обработки спёка водой, затем проводили разделение полученной массы на жидкую и твёрдую фазы, жидкую фазу упаривали до сухого остатка. Остаток сушили в муфельной печи при 450°C и подвергали рентгенографическому исследованию.

Другая же часть сульфата натрия (2-5%), взаимодействующая с силикатами руд, претерпевает химические изменения и тем самым разрушает структуру упорных минералов, таких, как альбит, микроклин, данбурит и др. При введении в состав расплава оксидов типа Me_2O или MeO или их солей (например, сульфата натрия) отношение $\text{Si}:\text{O}$ в расплаве увеличивается, а мостиковые связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (силоксановая связь) заменяются связями $\text{Si}-\text{O}-\text{Me}$. В данном случае металлами являются натрий и кальций (из состава данбуритового сырья), находящиеся в данной руде в количестве 17-23%.

Результаты изучения зависимостей степеней перехода Na_2SO_4 в жидкую фазу при обработке спёка водой от различных физико-химических факторов приводятся на рисунке 3.5.

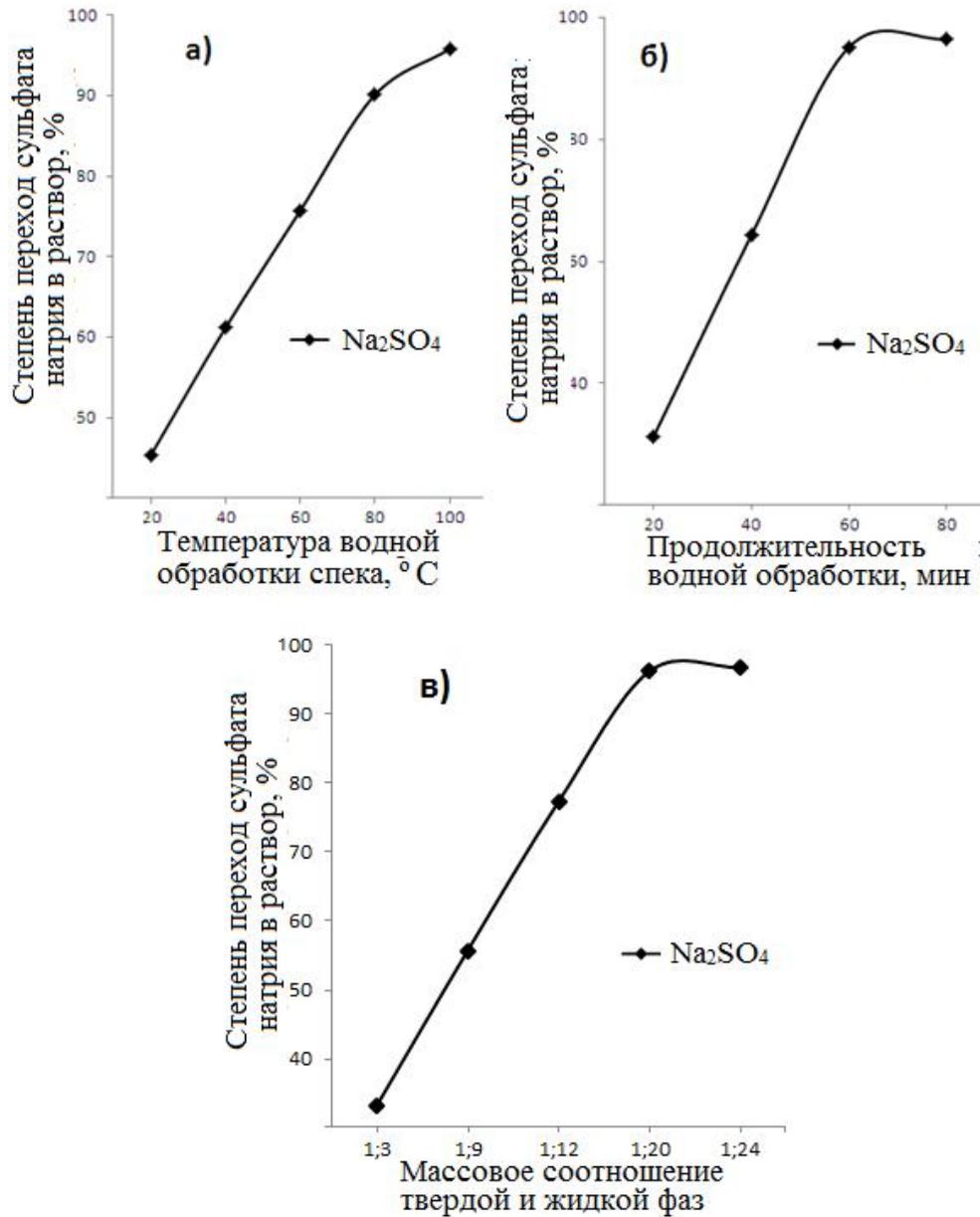


Рисунок 3.5 – Зависимости степеней перехода Na_2SO_4 в жидкую фазу при обработке спека водой от различных физико-химических факторов: а) температура водной обработки спека; б) продолжительность процесса водной обработки; в) массовое соотношение твёрдой и жидкой фаз пульпы

На рисунке 3.5а показано влияние температуры на протекание процесса водной обработки спека. Неизменными параметрами являлись: отношение жидкой и твердой фазы пульпы, равное 12:1, крупность частиц спека - 0.16 мм и менее, продолжительность выщелачивания - 60 мин. С повышением температуры степень извлечения сульфата натрия увеличивается. При росте температуры

водной обработки спёка от 20 до 80°C наблюдается постепенное увеличение перехода сульфата натрия в раствор от 42.5 до 91.8%. Максимальное извлечения сульфата натрия (94.1%) происходит при температуре водной обработки 100°C.

Влияние продолжительности процесса водной обработки спёка на переход сульфата натрия из состава твердой массы в раствор представлено на рисунке 3.5б. Степень перехода сульфата натрия из состава спёка в водную фазу постоянно увеличивается. При увеличении длительности процесса водной обработки спёка от 10 до 60 мин степень перехода сульфата натрия в жидкую фазу повышается от 15.2 до 94.2%. Это свидетельствует о том, что не все молекулы сульфата натрия в составе спёка находятся в свободном состоянии, а расположены в молекулярных структурах натриевых, калиевых и кальциевых силикатах бора, алюминия, железа, магния и др. Освобождение внедрённых молекул сульфата натрия из пор силикатных структур происходит с трудом при определённой затрате тепловой энергии и длительном интервале времени водной обработки спёка. В итоге, для полного перехода сульфата натрия в раствор требуется 1-часовая водная обработка спёка кипячением при температуре 100°C.

На переход сульфата натрия в раствор из состава спёка большое значение имеет массовое соотношения твёрдой и жидкой фаз пульпы, то есть спёка к воде. Массовое соотношение жидкой и твёрдой фаз (Ж:Т) необходимое для максимального извлечения сульфата натрия исследовали в интервале 1:1 до 20:1. На рисунке 3.5в представлены данные по переходу сульфата натрия в водную фазу в зависимости от массового соотношения жидкой и твёрдой фаз. В интервале Ж:Т от 6:1 до 20:1 наблюдается постепенное извлечение Na_2SO_4 в жидкую фазу, где степень перехода соли в раствор составляет от 31 до 94%.

Оптимальным соотношением Ж:Т является: 15-20:1, при котором сульфат натрия из состава спёка высвобождается и переходит полностью в раствор. Степень перехода в раствор сульфата натрия в при этих условиях увеличивается, составляя 92-96%, было проведено сравнение извлечения сульфата натрия при соотношении жидкой и твёрдой фаз, равное 12:1, здесь переход Na_2SO_4 отмечается более низким, всего 70%. При изучении влияния соотношения жидкой

и твёрдой фаз на переход Na_2SO_4 константами процесса были приняты: температура - 100°C ; длительность процесса - 60 мин, крупность частиц спёка - 2.5 мм и менее.

Опыты по исследованию влияния крупности частиц спёка на извлечение его водорастворимых составляющих показали, что оптимальным размером частиц для максимального извлечения является размер от 0.16 до 1.3 мм, при этом извлечение сульфата натрия равно 92-96% (таблица 3.1). При увеличении помола руды до крупности частиц более 1.5-2.0 мм переход сульфата натрия в раствор несколько снижается и составляет порядка 85%.

Таблица 3.1 – Влияние крупности частиц на степень перехода сульфата натрия из состава спёка в жидкую фазу

Крупность частиц спека	Степень перехода сульфата натрия из состава спёка в жидкую фазу, %
0.16 мм и менее	94.0
0.55 и менее	93.4
0.8 и менее	92.2
1.5 мм и менее	87.1
2.0 мм и менее	83.7

Таким образом, оптимальными условиями проведения процесса водной обработки спёка можно считать: обработка спёка в температурном интервале от 90 до 100°C в течение 1 часа при массовом соотношении Ж:Т, составляющим от 8:1 до 12:1; тонкость помола спёка - 1 см - 2.5 мм и менее.

С целью определения водорастворимой составляющей полученного спёка от совместной переработки нефелиновых и борных руд методом спекания с сульфатом натрия, шлакообразная масса, состоящая из силикатов алюминия, бора, железа, кальция, натрия, калия, магния и др., подвергалась водной обработке. Водную обработку спёка проводили при следующих условиях: температура водного разложения спека - 100°C , продолжительность обработки - 60 мин, массовое соотношение жидкой и твердой фаз - 10:1. При этом в раствор

переходят сульфат натрия, силикаты натрия и калия. Однако в связи с гидролизом двух последних веществ они расщепляются на H_2SiO_3 , KOH и NaOH .

Рентгенограмма высушенного твёрдого остатка от водной обработки спека показывает, что в водный раствор извлекается лишь сульфат натрия в количестве от 87.2 до 93.0% из расчета общего количества вводимого в состав шихты соли - Na_2SO_4 . То есть, 7-12% сульфата натрия связывается с минералами спека и участвует в процессе образования нового минерала - гаюина, имеющего сульфатную группировку: $3\text{Na}[\text{AlSiO}_4]\cdot\text{CaSO}_4$.

По окончании процесса спекания полученный спёк помещают в реактор, снабженный магнитной мешалкой и соединенный с термостатом. Туда же добавляли дистиллированную воду из расчета массового соотношения жидкой и твердой фаз пульпы от 5:1 до 12:1. Далее в зависимости от избранных условий водной обработки были исследованы некоторые физико-химические факторы, оказывающие существенное влияние на разложение спёка и извлечение в раствор водорастворимых соединений. Полученную пульпу подвергли фильтрационному разделению на твёрдую и жидкую фазу и в каждой из них определяли содержание извлечённых химических соединений гравиметрическим, титриметрическим, пламенно-фотометрическим методами анализа.

Как видно из штрих-диаграммы после водной обработки спека (рисунок 3.6), в составе твёрдой фазы пульпы остаются следующие минералы: 2 - гаюин ($3\text{Na}[\text{AlSiO}_4]\cdot\text{CaSO}_4$); 3- α -кристобалит (SiO_2); 4 - анортит ($\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$); 7 - кальциборит (CaB_2O_4); 8 - гематит (Fe_2O_3); 9 - волластонит (CaSiO_3); 10 - диборат магния (MgB_2O_4); 11- эгирин ($\text{NaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$); 12 - лейцит ($\text{KAl}[\text{Si}_2\text{O}_8]$).

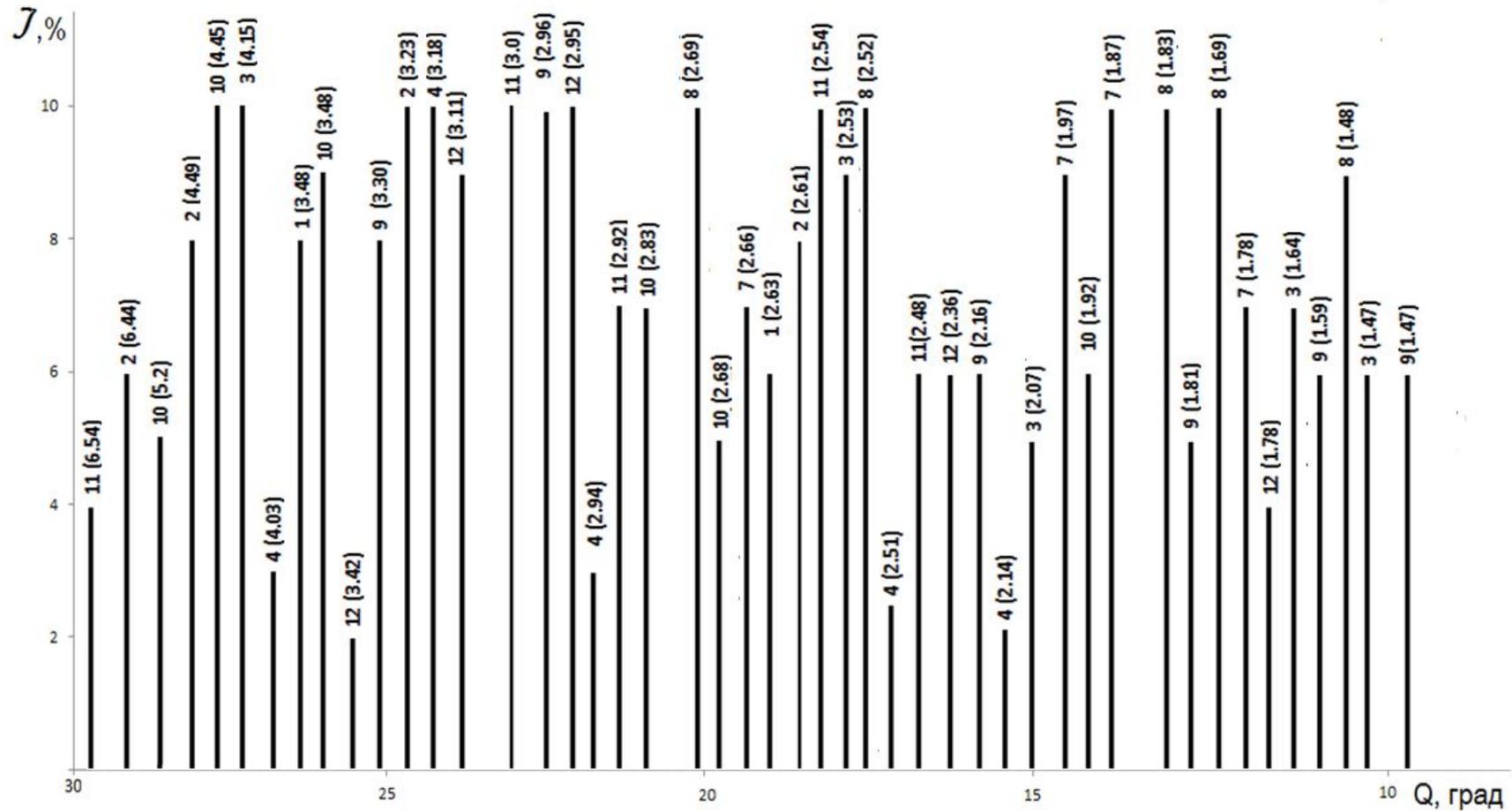


Рисунок 3.6 – Штрих-диаграмма твердого остатка от водной обработки спека от переработки боросиликатного сырья Ак-Архар и нефелиновых сиенитов Турпи с сульфатом натрия (2 - гаюин; 3 - α -кристобалит; 4 – анортит; 7 - кальциборит; 8 – гематит; 9 - волластонит; 10 – диборат магния; 11- эгирин; 12 – лейцит)

Таким образом, в результате совместного спекания нефелиновых сиенитов, боросиликатного сырья и сульфата натрия упорные минералы обеих руд при взаимодействии друг с другом в расплаве сульфата натрия образуют новые кислоторастворимые минералы. Эти минералы, легко разлагаясь, обеспечивают полное извлечение компонентов спека и создают условия для комплексной их переработки и получения продукции для нужд отраслей промышленности и сельского хозяйства.

Чтобы удостовериться в переходе в жидкую фазу основного количества сульфата натрия, спек обрабатывали водой с последующей фильтрацией и разделением твёрдой и жидкой фаз, полученную жидкую фазу упаривали до получения сухого остатка, который высушивали при температуре 450°C в муфельной печи, а затем снимали его рентгенограмму.

На рисунке 3.7 показана рентгенограмма твёрдого остатка фильтрата от водной обработки спека. Как показали рентгенографические исследования, в жидкой фазе основным компонентом является безводная соль сульфата натрия (метатенардит).

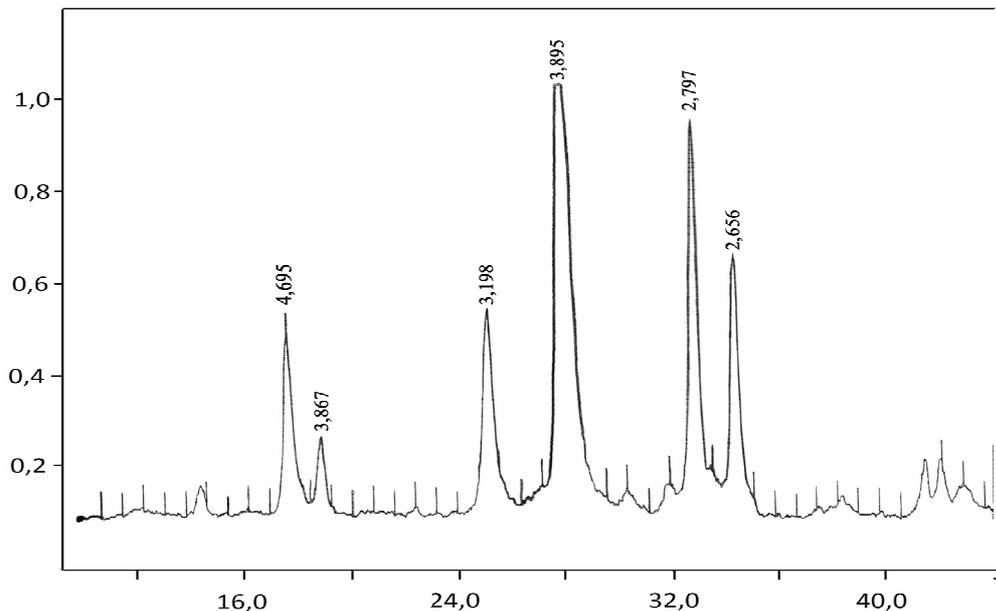


Рисунок 3.7 – Рентгенограмма сульфата натрия, полученного упариванием фильтратного раствора от водной обработки спека

Следовательно, результатами рентгенофазового анализа подтверждено, что при спекании боросиликатных руд Ак-Архара с реагентом (сульфат натрия) в руде происходит ряд химических преобразований, в частности, из минералов состава руды происходит дегидратация имеющейся в их составе кристаллизационной воды, что вызывает разрушение каркасных структур минералов с образованием новых соединений.

Дегидратация связанной воды из состава боросиликатных руд вызывает образованием дополнительно боратов кальция и тетраборатов магния, которые затем легко разлагаются минеральными кислотами, в связи с чем извлечение полезных компонентов из состава исследуемой руды значительно увеличивается и достигает 97-98%. Можно констатировать, что сульфат натрия в этом случае является катализатором, который способствует лучшей дегидратации минералов, в результате чего происходит образование новых минералов и их различных фаз.

Методом РФА выявлено, что монтмориллонит и гидрослюда, присутствующие в составе борного сырья одновременно с минералами, имеющими в составе бор-, алюмо- и железосиликаты, в процессе переработки образуют смешанные бораты, а также силикатные минералы с определёнными содержаниями алюминия, железа, кальция и магния. При спекании этих минералов они хорошо дегидратируются, легко вскрываются и имеют хорошую растворимость в минеральных кислотах.

Спёк после переработки вышеуказанных руд получили при следующих условиях: температура спекания - 900-950°C, массовое соотношение руд и соли - нефелиновые сиениты : боросиликатное сырьё : сульфат натрия = 1:1: 3.5, крупность частиц исходных руд и соли – 0.16 мм и менее, длительность процесса совместного спекания - 40-50 мин.

Для извлечения водорастворимых компонентов из состава спека последний подвергался водной обработке в реакторе с мешалкой, соединенной с термостатом. Обработка проводилась при температуре 100°C, массовое соотношение спека к воде = 1:8, продолжительность водной обработки 60 мин. По завершению водной обработки полученная пульпа фильтровалась с разделением

твёрдой и жидкой фазы. Твёрдая фаза является смесью бор- и алюминийсодержащих минералов, нерастворимых в воде, в жидкой фазе в основном содержится концентрированный раствор сульфата натрия.

3.3. Азотнокислотное разложение твёрдого силикатного остатка от водной обработки спёка, полученного совместной переработкой нефелинового и борного сырья с сульфатом натрия [1-А, 3-А]

Интерес к азотнокислотному вскрытию алюминийсодержащего сырья связан со свойством азотной кислоты легко регенерировать при термическом гидролизе, так как нитратные соли разлагаются легче, чем сульфатные и хлоридные. Кроме того, благодаря окислительным свойствам HNO_3 , в процессе переработки бор- и алюминийсодержащих железо из состава минералов руд легко переходит из состояния степени окисления (+2) в степень окисления (+3), что способствует более быстрому разделению железа от алюминия, и определяет качество глинозёма для алюминиевого производства.

Выбор азотнокислотного разложения спёка от совместной переработки руд и сульфата натрия исследован с целью извлечения полезных компонентов, в частности, натрия, калия, кальция, магния в виде нитратов, которые могут использоваться как конечный продукт в качестве смешанного азотного удобрения. При разложении указанных руд HNO_3 бор извлекается в составе борной кислоты. Азотнокислые соли бора, железа и алюминия легко выделить из растворов по известным способам [6-10]. Изучены различные физико-химические параметры, оказывающие влияние на разложение твёрдой алюмосиликатной фазы от водной обработки спека и степени извлечения её составлявших компонентов (рисунок 3.8).

Влияние концентрации азотной кислоты (рисунок 3.8а) на степень извлечения компонентов из твёрдого остатка изучали в пределах концентрации от 5 до 30%. С увеличением концентрации HNO_3 от 5 до 20% наблюдается постепенное увеличение степени извлечения всех компонентов спёка в раствор. Максимальные значения степени извлечения компонентов наблюдаются при значении концентрации кислоты, равной 15-20%, которую можно считать

оптимальной. При этом степень извлечения компонентов достигает следующих значений, в %: Al_2O_3 – 98.6; Fe_2O_3 – 99.4; B_2O_3 – 97.5 и CaO – 98.5.

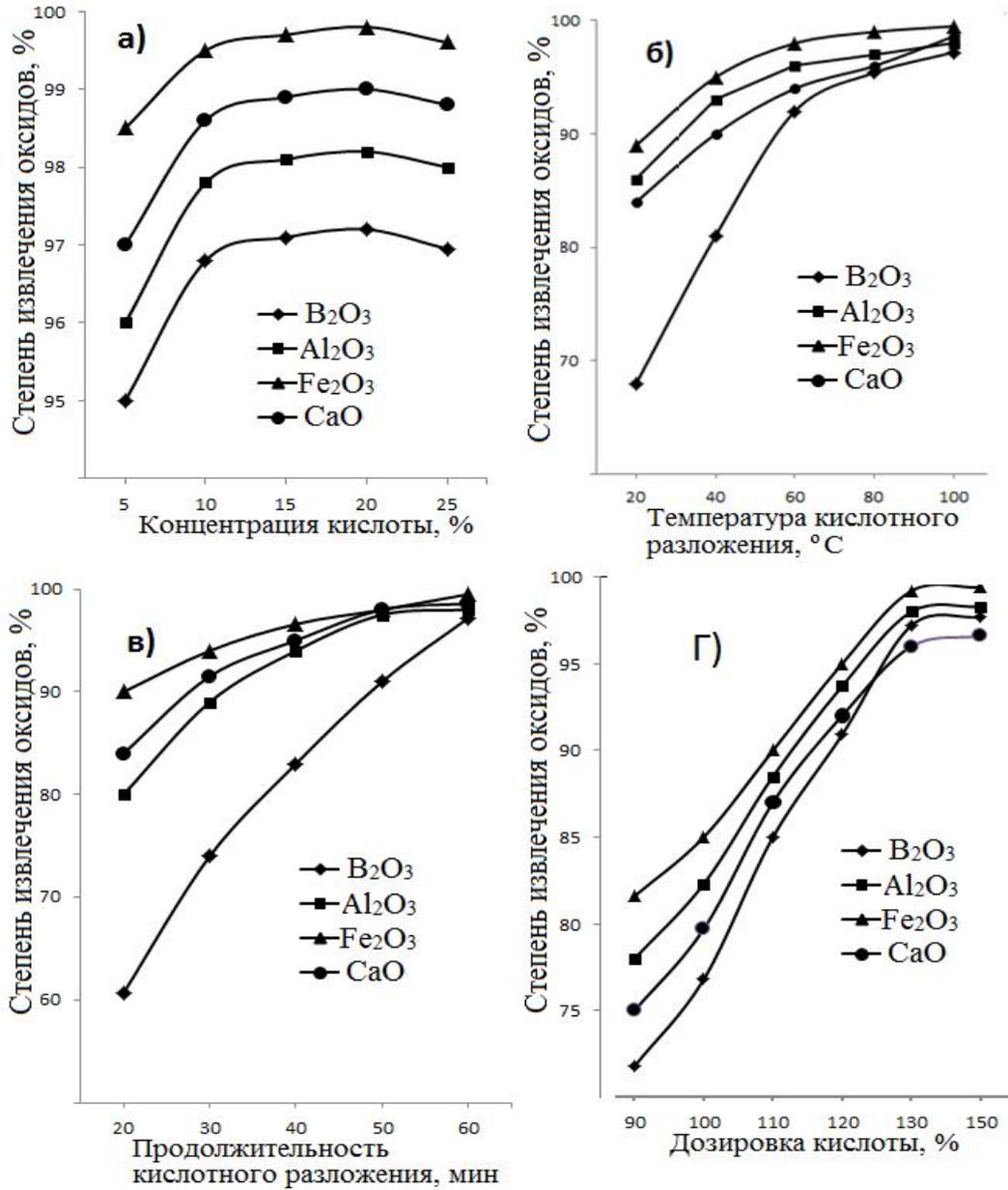


Рисунок 3.8 – Зависимость степени извлечения компонентов спека при его азотнокислотной обработке от: а - концентрации азотной кислоты; б - температуры кислотного разложения; в - продолжительности обработки; г - дозировки кислоты.

Влияние температуры на кислотное разложение (рисунок 3.8б) изучено в интервале от 20 до 100°C. Начало заметного разложения минералов руд

наблюдается при температуре 40°C, где степень извлечения компонентов достигает, в %: V_2O_3 – 81.3; Al_2O_3 – 93.2; Fe_2O_3 – 95.4; CaO – 90.9.

С увеличением температуры степень извлечения компонентов в раствор увеличивается. Оптимальным условием данного фактора можно считать 90-100°C, которое обеспечивает максимальное извлечение компонентов в жидкую фазу: V_2O_3 – 98.2%, Al_2O_3 – 98.4%, Fe_2O_3 – 99.5%, CaO – 98.4%.

Влияние продолжительности разложения указанных руд HNO_3 приводится на рисунке 3.8в. Разложение руды азотной кислотой изучали в пределах 20-60 мин. При определении этого физико-химического параметра константами являлись: t - 95-100°C; концентрация HNO_3 - 15%; с дозировкой 115% стехиометрии для образования азотнокислых солей компонентов спёка. Значительное извлечение оксидов начинается при продолжительности процесса от 40 до 60 мин. Степень извлечения компонентов возрастает в пределах: V_2O_3 - от 83.8 до 97.0%, Al_2O_3 - от 94.1 до 98.0%, Fe_2O_3 - от 96.5 до 99.3%, CaO - от 97.6 до 98.2%.

На рисунке 3.8г приведены результаты влияния дозировки азотной кислоты на степень извлечения твёрдого остатка в раствор. При дозировке азотной кислоты, равной 130% от стехиометрически необходимого количества, максимальные извлечения компонентов твёрдого остатка достигают следующих значений: V_2O_3 – 97.2%, Al_2O_3 – 98.7%, Fe_2O_3 – 99.6%, CaO – 98.9%. Таким образом, при азотнокислотном разложении твёрдого остатка от водной обработки спёка при вышеуказанных условиях в жидкую фазу переходят практически полностью все компоненты сырья. Степень извлечения полезных компонентов составляет выше 99%, а точнее для V_2O_3 – 98.0; Al_2O_3 – 97.5; Fe_2O_3 – 99.8; CaO – 98.9% и MgO – 97.6. Также степени извлечения щелочных составляющих сырья - Na_2O и K_2O достигают 97.7-98.4%, то есть практически все минералы разлагаются, а в остатке остаётся оксид кремния, имеющий аморфную структуру и примеси геля кремниевой кислоты.

По завершению процесса азотнокислотного разложения твёрдого силикатного остатка полученная пульпа подвергалась фильтрации для разделения

твёрдой и жидкой фаз. Проведённые анализы показали, что твёрдая фаза представляет собой соединения кремния, а точнее, в меньшей степени - гель кремниевой кислоты - H_2SiO_3 (17.2%) и в большей степени - оксид кремния - SiO_2 (82.8%).

Что касается жидкой фазы, то после её упаривания в вакуумной установке и сушки в муфельной печи при 95-105°C полученная сухая смесь солей подвергалась рентгенофазовому анализу. Рентгенофазовое исследование солей проводилось с использованием модифицированного рентгеновского дифрактометра ДРОН-2.0.

Анализ рентгенограммы смеси нитратов (рисунок 3.9) показал, что алюминий находится в виде кристаллогидрата $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, а железо - $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, которым соответствуют следующие дифракционные линии: нитрат алюминия: 6.21; 4.49; 4.07; 3.94; 3.60; 3.02; 2.59; нитрат железа: 4.52; 4.10; 3.29; 3.05; 2.62; 2.40.

Также выявлены соответствующие рентгеновские характеристики нитратов калия, натрия, кальция, магния, которые подтверждают наличие этих солей в составе азотнокислой пульпы, полученной при азотнокислотном разложении твёрдого остатка от водной обработки спёка.

Минералогическая форма калия, натрия, кальция и магния соответствуют минералам: селитра - KNO_3 (3.77, 3.03, 2.66, 2.19, 1.96), натриевая селитра - NaNO_3 (3.03, 2.31, 1.89, 1.65, 1.46, 1.17), нитрокальцит - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5.2, 3.13, 2.81, 2.32, 2.03), нитромагnezит - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5.84, 4.43, 4.15, 3.29). В смеси солей бор находится в виде минерала сассолина - H_3BO_3 со следующими дифракционными характеристиками: 5.94, 4.23, 3.18, 2.65, 1.58.

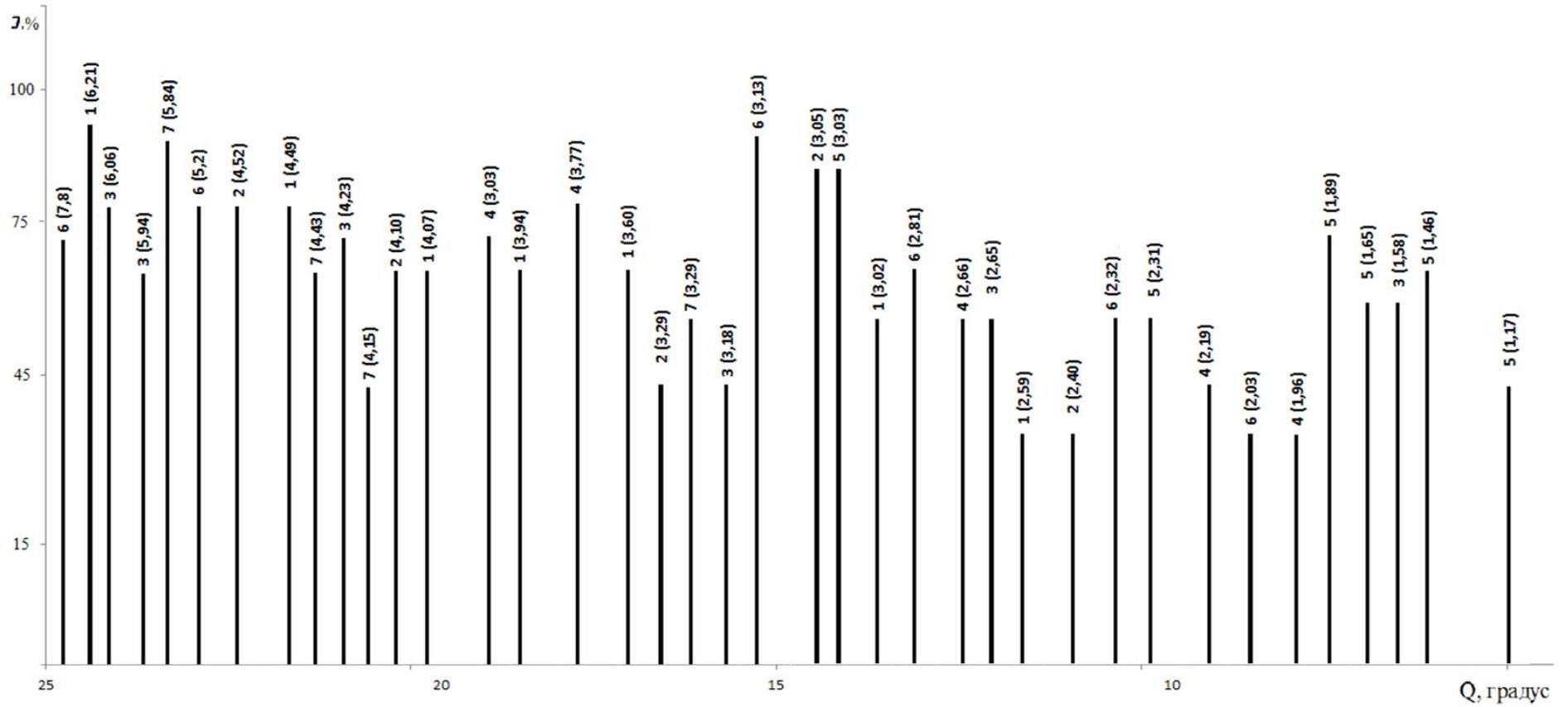
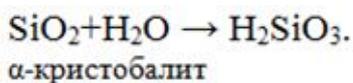
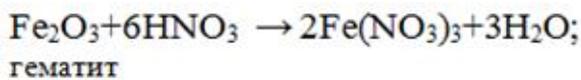
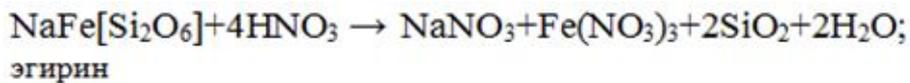
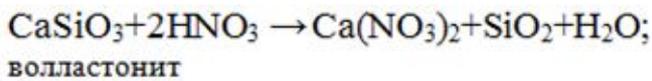
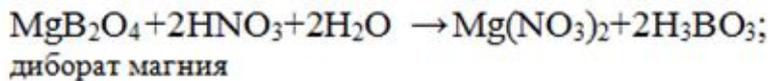
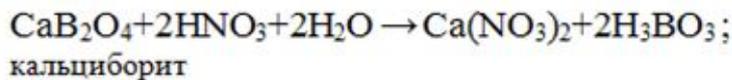
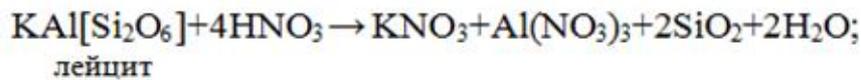
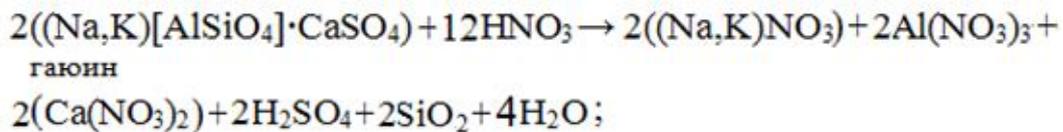
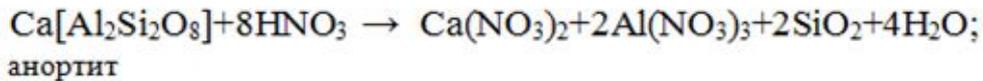


Рисунок 3.9 – Штрих-диаграмма азотнокислых солей, полученных при переработке твёрдого силикатного остатка:

1 - Al(NO₃)₃·9H₂O, 2 - Fe(NO₃)₃·9H₂O, 3 - H₃BO₃, 4 - KNO₃, 5 - NaNO₃, 6 - Ca(NO₃)₂·4H₂O, 7 - Mg(NO₃)₂·6H₂O

На основании сравнения и анализа полученных результатов рентгенофазового анализа смеси азотнокислых солей и рентгенограммы минералов, исходных руд, а также рентгенограммы спека после его водной обработки химические превращения при азотнокислотной разложении твёрдого силикатного остатка, для каждого отдельного минерала можно представить следующими уравнениями химических реакций:



Следующим этапом наших исследований явилось изучение условий азотнокислотного разложения полученного спека с извлечением оксидов калия и оксидов натрия из состава спека в широких интервалах физико-химических параметров (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Влияние физико-химических факторов на степень извлечения оксидов натрия и калия

Условия кислотного разложения спека от переработки бор- и алюмосиликатного сырья с Na_2SO_4				Степень извлечения оксидов, мас %	
Концентрация кислоты, %	Температура кислотного разложения, °С	Продолжительность кислотного разложения, мин	Дозировка кислоты, %		
5	100	60	130	88.50	85.56
10	100	60	130	93.95	92.54
15	100	60	130	98.30	97.20
20	100	60	130	98.20	97.10
25	100	60	130	98.02	96.89
15	20	60	130	63.25	60.95
15	40	60	130	72.50	69.25
15	60	60	130	83.65	79.65
15	80	60	130	93.25	90.10
15	100	60	130	98.20	96.50
15	100	60	130	59.85	55.65
15	100	60	130	70.12	67.45
15	100	20	130	80.32	77.25
15	100	30	130	89.85	87.65
15	100	40	130	97.94	96.50
15	100	50	130	98.03	97.45
15	100	60	90	62.58	61.30
15	100	80	100	72.45	69.87
15	100	60	110	83.25	80.30
15	100	60	120	94.45	92.65
15	100	60	130	98.12	96.90
15	100	60	150	98.64	97.59

После проведения исследования разложения боратных и алюмосиликатных руд с получением после водной обработки твёрдого остатка можно констатировать, что конечными продуктами разложения указанных руд азотной кислотой являются азотнокислые соли металлов.

3.4. Кинетика спекания бор- и алюмосодержащей руды с сульфатом натрия [9-А]

Кинетические процессы, протекающие при совместном спекании нефелиновых сиенитов Турпи и данбурита Ак-Архарского месторождения Таджикистана с сульфатом натрия были изучены в температурном интервале от 650 до 950°C, тонкость помола руд сиенитов и данбурита составляла <0,16 мм. Оптимальное соотношение исходных продуктов - нефелиновых сиенитов, данбурита и Na₂SO₄ составляло 1:1:3.5. Перед спеканием исходные сиениты с данбуритом и сульфатом натрия растирались до порошка и смешивались с получением однородной массы. Для спекания была использована унифицированная муфельная печь СШОЛ-116.12-МЗ-У4.2.

Серия опытов была проведена, начиная процесс спекания с 650°C, с повышением температуры на 50°C через каждые 10 мин, то есть конечная температура процесса спекания достигалась через 1 час.

Полученный спёк после спекания сырья с Na₂SO₄ обрабатывали водой, а затем подвергали азотнокислотной обработке при оптимальных условиях. В азотнокислых растворах титриметрическим и пламенно-фотометрическим методами было определено количество оксида бора и оксида алюминия, извлечённых в раствор. Для процесса извлечения В₂О₃ и Al₂О₃ были получены кинетические кривые, на которых видна монотонность извлечения оксидов при увеличении температуры и времени спекания (рисунок 3.10).

Максимальное извлечение оксидов алюминия и оксидов бора происходит при увеличении температуры спекания до 950°C и времени взаимодействия руды с сульфатом натрия в пределах от 40 минут до 1 часа. При этом извлечение В₂О₃ достигает 95.4-97.8% и извлечение Al₂О₃ - 96.5-98.7%.

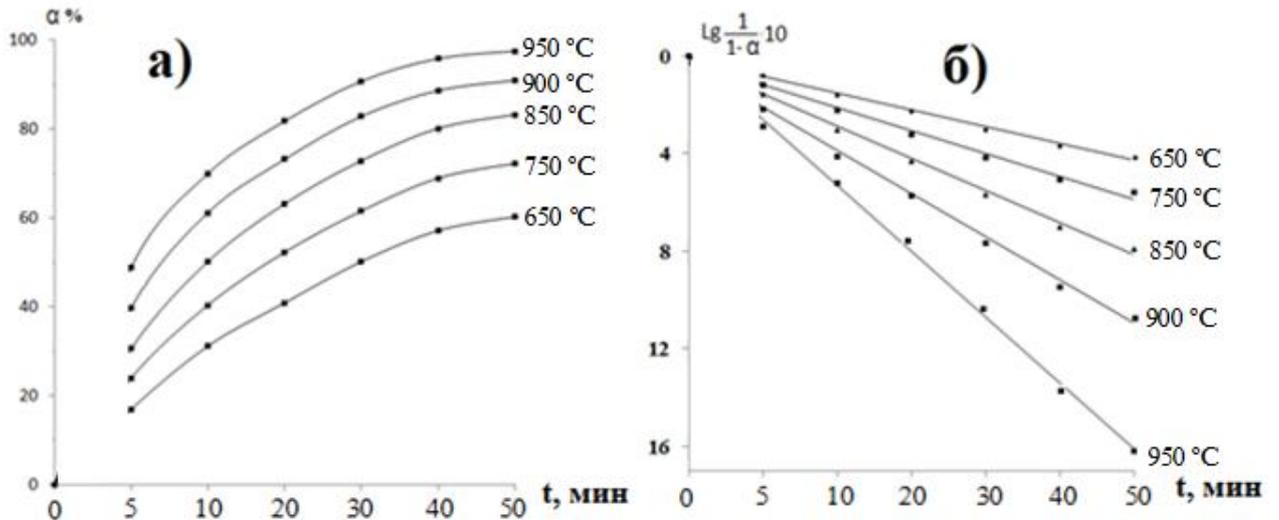


Рисунок 3.10 – Зависимость степени извлечения оксида бора от времени при различных температурах (а) $\lg 1/1-\alpha$ от времени при различных температурах в процессе спекания руд (б)

При совместной переработке исследуемых руд (нефелиновые сиениты и борная руда) с реагентом сульфатом натрия протекают твёрдофазные реакции. Кинетика таких твёрдофазных процессов изучена достаточно полно и с точки зрения кинетики процесс можно представить в виде следующих стадий, протекающих последовательно: на поверхности твёрдого сульфата натрия образуются отдельные молекулы твёрдого продукта (ТП) → образование ядер фаз ТП → увеличение в размерах ядер ТП → образование слоя ТП и рост его толщины. Показано, что скорость протекания твёрдофазной реакции (в нашем случае нефелиновые сиениты + борная руда + сульфат натрия) прямо зависит от протекания каждой вышеприведённой стадии.

Кинетические параметры рассчитывали и обрабатывали, исходя из уравнений Ротиняна-Дроздова и Аррениуса, предложенных для исследования кинетических параметров в работах [24, 46, 54, 116].

Полученные кинетические кривые были рассчитаны, исходя из уравнения Ротиняна-Дроздова:

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\alpha}{1-\alpha} - \beta \frac{\alpha}{\tau}$$

где: K – константа скорости реакции, мин^{-1} ;

α - степень превращения (извлечения) вещества, %;

τ - время протекания процесса, мин;

β - коэффициент торможение реакции.

В нашем исследовании мы графически определяли для протекающих процессов коэффициент торможения, с этой целью был построен график зависимости $\frac{1}{\tau} \text{Ln} \frac{\alpha}{1-\alpha}$ от α/τ который представлял прямую линию, для полученной прямой линии рассчитывали тангенс наклона, который и являлся коэффициентом торможения реакции (β). Как показали исследования, максимальная величина коэффициента торможения (β) составляет значение $1/\alpha$, значит можно предположить, что $\beta \rightarrow 1/\alpha$, но величине $1/\alpha$ оно не равно.

Согласно уравнению Ротиняна-Дроздова, когда $\beta = 1/\alpha$, то можно считать реакцию законченной, а взаимодействие веществ, участвующих в реакции, протекало на поверхностных слоях реагентов.

Согласно используемому уравнению Ротиняна-Дроздова, протекание процесса возможно, если в координатах $\frac{1}{\tau} \text{Ln} \frac{\alpha}{1-\alpha}$ от α/τ экспериментальные точки располагаются на прямой линии или близко к прямой линии. По нашим экспериментальным данным, полученным при спекании нефелиновых сиенитов и данбуритов с сульфатом натрия, для оксида бора был построен график и видно, что полученные нами значения дают прямые линии (рисунок 3.11).

На рисунке 3.12 приведена зависимость степени извлечения оксида алюминия от времени спекания в широких интервалах температур (рисунок 3.12а) и $\lg 1/1-\alpha$ от времени также в широких интервалах температур (рисунок 3.12б).

По нашим экспериментальным данным, полученным при спекании нефелиновых сиенитов и данбуритов с сульфатом натрия, для оксида алюминия также был построен график и видно, что полученные нами значения располагаются на прямой линии или близко к прямой линии (рисунок 3.13)

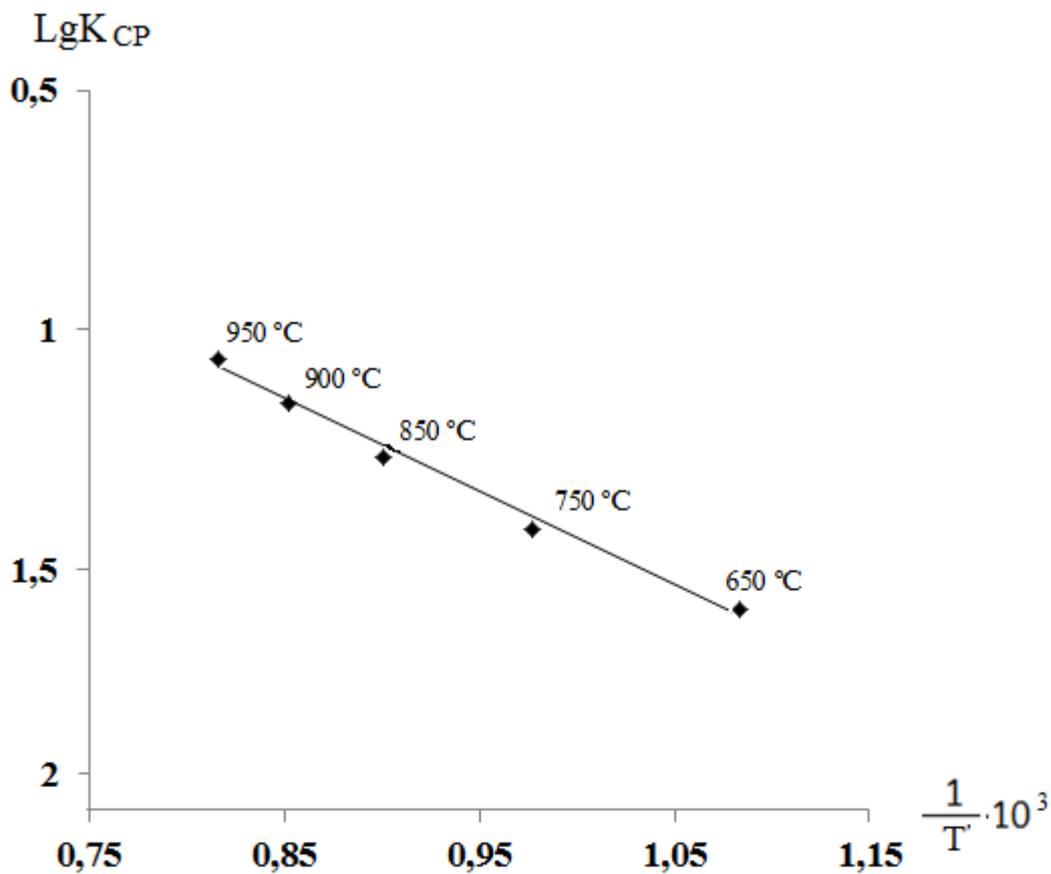


Рисунок 3.11 – Зависимость lgK от обратной абсолютной температуры при извлечении оксида бора

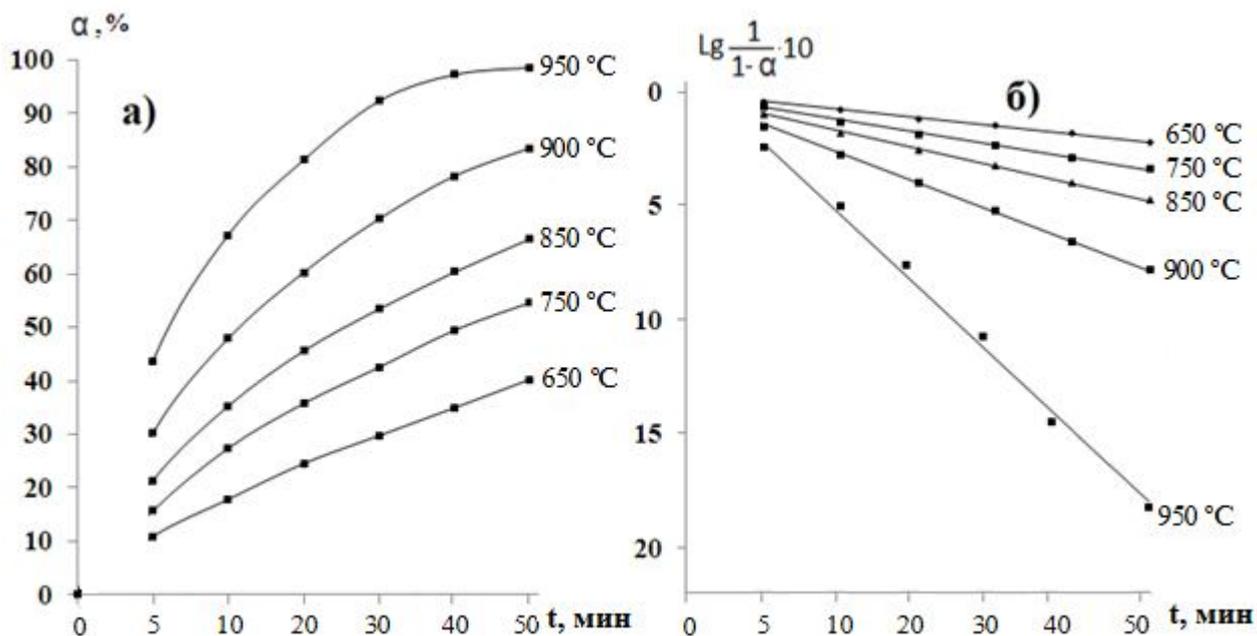


Рисунок 3.12 – Зависимость степени извлечения оксида алюминия от времени при различных температурах (а) $lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени при различных температурах (б) в процессе спекания руд

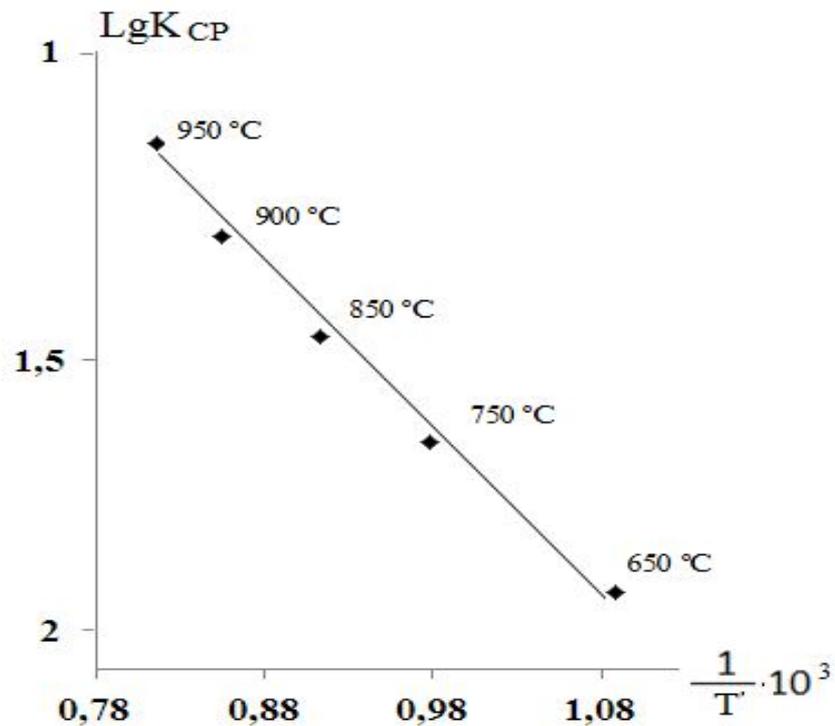


Рисунок 3.13 – Зависимость lgK от обратной абсолютной температуры при извлечении оксида алюминия

По полученным кинетическим параметрам для процесса спекания руд с сульфатом натрия была определена энергия активации спекания, значение которой составило 65,3 кДж/моль, который свидетельствует о протекании процесса в кинетическом режиме.

3.5. Кинетика азотнокислотного разложения смеси боросиликатной руды и нефелиновых сиенитов в присутствии сульфата натрия

В данном подразделе приводятся результаты изучения процесса азотнокислотного выщелачивания спека от совместного спекания смеси бор- и алюмосиликатных руд с реагентом (сульфат натрия) и изучены кинетические параметры протекания указанного процесса.

Для процесса спекания подготавливали навеску, содержащую боросиликатную руду, алюмосодержащую руду и сульфат натрия при массовых соотношениях 1:1:3,5, тщательно перемешивали и прокаливали в течение 1 часа при $t=650-950^{\circ}\text{C}$. При таких высоких значениях температурах обработки

происходит разрушение внутренних конструкций упорных минералов, которые под действием кислот переходят в легко-вскрываемые формы. Далее получали спёк, который дробили и затем подвергали водной обработке в течение 1 часа при температуре воды 100°C, соотношение жидкой фазы к твёрдой составляло 12:1.

Кинетические процессы, протекающие при азотнокислотной переработке бор- и алюмосодержащих руд в присутствии сульфата натрия изучали в рамках температур 30-90°C, соответственно время протекания процесса составляло 10-60 мин.

Для изучения кинетических процессов были определены зависимости степеней извлечения оксида бора и оксида алюминия от времени и их $\lg 1/1-\alpha$. Как видно из рисунка 3.14, извлечение оксида бора (рисунок 3.14а) прямо пропорционально увеличению t процесса и его продолжительности. На графике зависимости $\lg 1/1-\alpha$ (рисунок 3.14б) от времени построенные линии являются прямыми с отрицательным наклоном

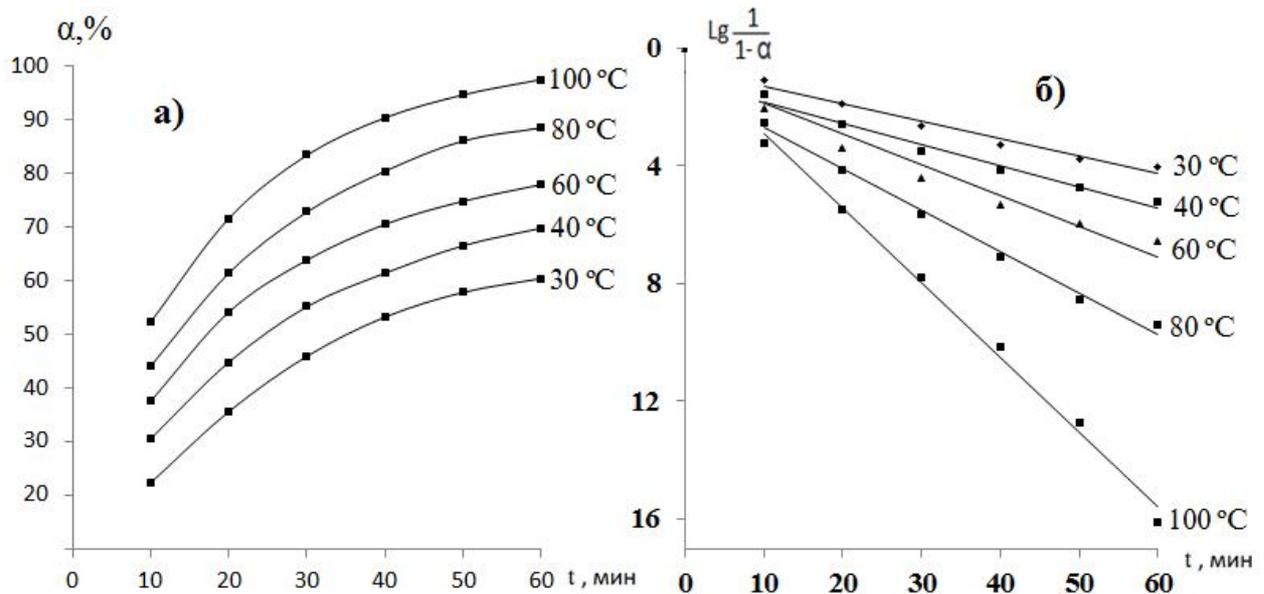


Рисунок 3.14 – Зависимость степени извлечения (α) оксида бора от времени при (а) и $\lg 1/1-\alpha$ от времени (б) при кислотной разложении спека

По нашим экспериментальным данным, полученным при азотнокислотном спекании нефелиновых сиенитов и данбуритов с сульфатом натрия, для оксида алюминия также был построен график и видно, что полученные нами значения

располагаются на прямой линии или близко к прямой линии (рисунок 3.15).

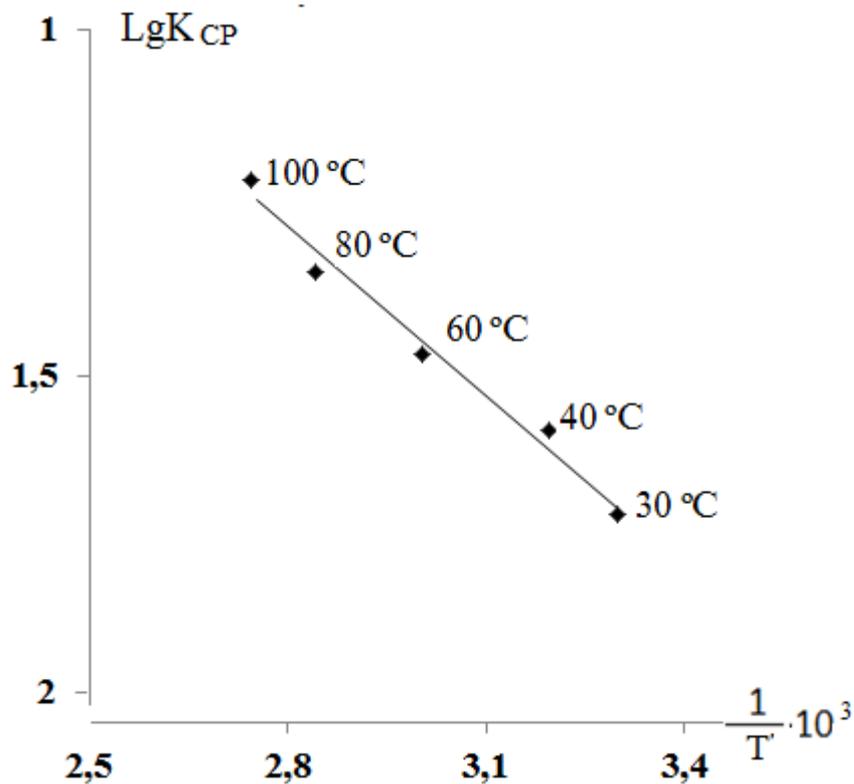


Рисунок 3.15 – Зависимость $\lg K$ от обратной абсолютной температуры при извлечении оксида бора

Для извлечения оксида алюминия при азотнокислотном совместном разложении борсодержащих, алюминийсодержащих руд и сульфата натрия проведены похожие исследования, результаты приводятся на рисунках 3.16 и 3.17.

Для процесса азотнокислотного разложения боросиликатной и алюминийсодержащей руд совместно с сульфатом натрия нами найдена энергия активации указанного процесса (20,10 кДж/моль), то есть процесс проходит в диффузионном режиме.

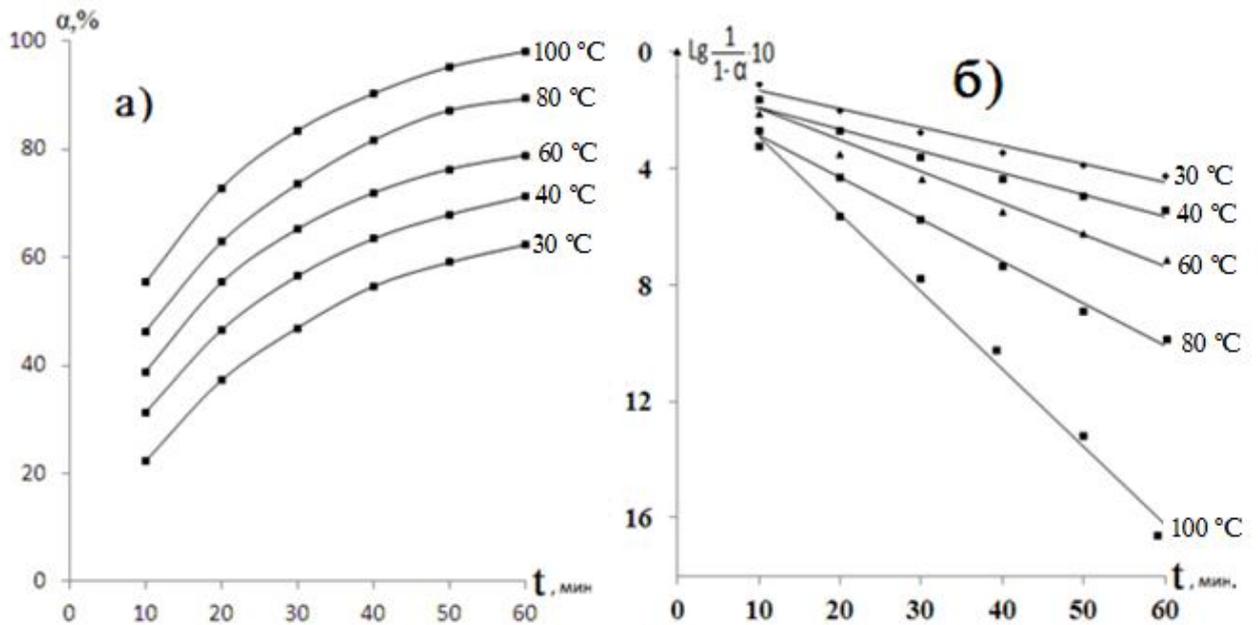


Рисунок 3.16 – Зависимость степени извлечения (α) оксида алюминия от времени (а) и $\lg 1/1-\alpha$ от времени (б) при кислотной разложении спека алюмосиликатной руды

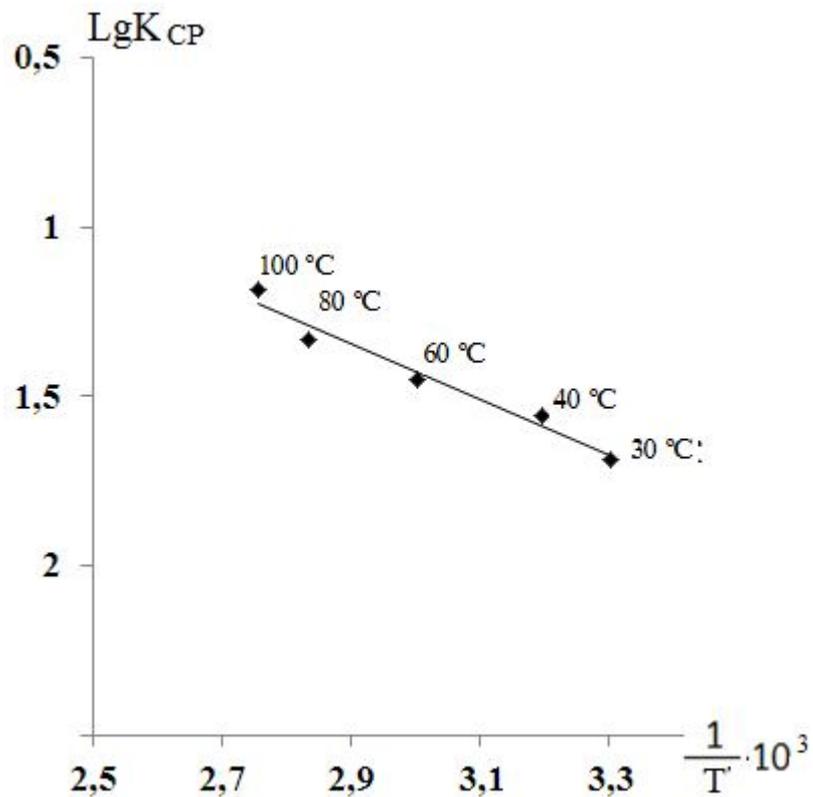


Рисунок 3.17 – Зависимость $\lg K$ от обратной абсолютной температуры при извлечении оксида алюминия

ГЛАВА 4. ТЕХНОЛОГИЯ И МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС СПОСОБА СОВМЕСТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ ТУРПИ И БОРОСИЛИКАТОВ АК-АРХАРА МЕТОДОМ СПЕКАНИЯ С СУЛЬФАТОМ НАТРИЯ

4.1. Разработка принципиальной технологической схемы переработки нефелиновых сиенитов Турпи и боросиликатов Ак-Архара методом спекания с сульфатом натрия

На основании проведённых исследований и полученных результатов предложена принципиальная технологическая схема совместной комплексной переработки нефелиновых сиенитов Турпи и боросиликатных руд Ак-Архарского месторождения (рисунок 4.1).

Согласно вышеуказанной разработанной технологии совместной переработки нефелиновых сиенитов Турпи и боросиликатов Ак-Архара методом спекания с сульфатом натрия, на первом этапе эти руды измельчаются в мельнице до крупности частиц 0.16 мм и менее. Далее смесь измельчённых руд ленточным транспортёром переводится в бункер для смешения с сульфатом натрия. При этом массовое соотношение компонентов придерживается в пределах: нефелиновые сиениты : боросиликатное сырьё : сульфат натрия (безводный) = 1:1:3.5. Это массовое соотношение (1 тонна нефелиновых сиенитов : 1 тонна борного сырья : 3.5 тонны сульфата натрия) является оптимальной. Так как именно при массовом соотношении Na_2SO_4 , равном 3.5, образуется разрыхлённый спёк, легко подающийся переработке. Соотношение сульфата натрия менее 3.5 не обеспечивает полного разрушения упорных минералов руд (альбит, микроклин, ортоклаз, данбурит, датолит, пироксены и др.), что отрицательно влияет на степень извлечения полезных компонентов сырья. В этих условиях степень извлечения большинство компонентов не достигает 80%, что не рентабельно. А при массовом соотношении Na_2SO_4 более 3.5 образуется расплав, который после охлаждения прилипает на стенки вращающей печи, затрудняя технологический цикл. Увеличение расхода сульфата натрия также экономически нецелесообразно.

После тщательного смешения полученная масса загружается во вращающуюся печь, где процесс спекания проводится при температуре 900 - 950°C и в течение времени 50 мин.

По окончании процесса спекания остывшие гранулы спека крупностью от 4,5 до 15 мм подвергаются измельчению в шаровых мельницах до крупности 0,2 мм и менее. Далее посредством ленточного транспортёра из бункера шаровой мельницы измельченный спек размещается в реактор с мешалкой. Туда же подаётся вода для обработки. Суть данного этапа заключается в разделении водорастворимых компонентов спека и сульфата натрия, не претерпевавшего химического изменения в процессе спекания силикатной массы. Масса потерь сульфата натрия (то есть вступившего в реакцию с образованием новых соединений, и не возвратившегося в начало технологического цикла) очень незначительная, в пределах 2.5-5% от общего количества Na_2SO_4 , участвующего в разложении. Расход сульфата натрия зависит от присутствия в исходных компонентах (нефелиновых сиенитах и боросиликатах) минерала гаюина, который является основным поставщиком сульфат-ионов. Как показали исследования, основная часть (95-98%) Na_2SO_4 при спекании руд не претерпевает химических изменений, а переходит в раствор при обработке спека водой (то есть является катализатором реакций). Сульфат натрия из состава спека переходит в жидкую фазу в течение 60 мин, что свидетельствует о сложности минеральной формы его нахождения в составе спека. Сульфат натрия в случае его свободного нахождения в составе спека легко и быстро растворялся бы в связи с его хорошей растворимости. Однако Na_2SO_4 с трудом переходит в водную фазу, что свидетельствует о внутри каркасном расположении соли в алюмо- и боросиликатных структурных ячейках.

Оптимальным режимом водной обработки спека являются: - температура обработки от 95 до 100°C в течение 50 мин – 1 часа; массовое соотношение фаз (Ж:Т) в пределах от 5:1 до 10:1, тонкость помола частиц спека <0,2 мм.

Далее полученная пульпа подвергается разделению методом фильтрации, где в жидкую фазу переходит сульфат натрия, который после кристаллизации и

сушки в вакуумном испарителе подаётся ленточным транспортёром в начало процесса, то есть на стадию смешения руд и соли, а твёрдая фаза пульпы представляет собой твёрдые алюмо- и боросиликатные минералы. Последние подвергаются азотнокислотному разложению. Кислотное разложение твёрдого алюмо- и боросиликатного остатка от водной обработки спёка осуществляется в следующих режимах: концентрация азотной кислоты 15-18%; температура обработки - 100°C; длительность процесса - 60 мин; массовое соотношение жидкой к твёрдой фазе - Ж:Т - 8:1, дозировка кислоты - 115% от стехиометрически необходимого из расчета образования азотнокислых солей металлов, входящих в состав руд.

Твёрдая фаза представляет собой смесь минералов: мета-тенардита (Na_2SO_4); гаюина ($3\text{Na}[\text{AlSiO}_4]\cdot\text{CaSO}_4$); α -кристобалита (SiO_2); анортита ($\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$); силиката натрия (Na_2SiO_3); силиката калия (K_2SiO_3); кальциборита (CaB_2O_4); гематита (Fe_2O_3); волластонита (CaSiO_3); дибората магния (MgB_2O_4); эгирина ($\text{NaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$); лейцита ($\text{KAl}[\text{Si}_2\text{O}_8]$), которая направляется в реактор для кислотного разложения.

По завершению процесса кислотного разложения полученная пульпа, которая состоит из: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 , KNO_3 , NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, α -кристобалита (SiO_2), геля кремневой кислоты и воды перекачивается на нутч- фильтр. Далее пульпа подвергается фильтрации с разделением жидкой и твёрдой фаз.

Твёрдая фаза, представляющая собой кремнезём в виде альфа-кристобалита ($\alpha\text{-SiO}_2$), аморфного кремнезёма и геля кремниевой кислоты, может использоваться в строительной и стекольной промышленности, а также в качестве наполнителя. Жидкая фаза, которая представлена раствором (нитраты алюминия, железа, магния, натрия, калия, и борная кислота), далее разделяется на составляющие компоненты.

На рисунке 4.1 показана разработанная на основе классических методов принципиальная технологическая схема разделения компонентов из азотнокислых растворов с получением ценных продуктов – солей Al, Fe, Ca, Mg, Na, K и борной

кислоты, основными стадиями которой являются упаривание, кристаллизация, осаждение и разделение продуктов.

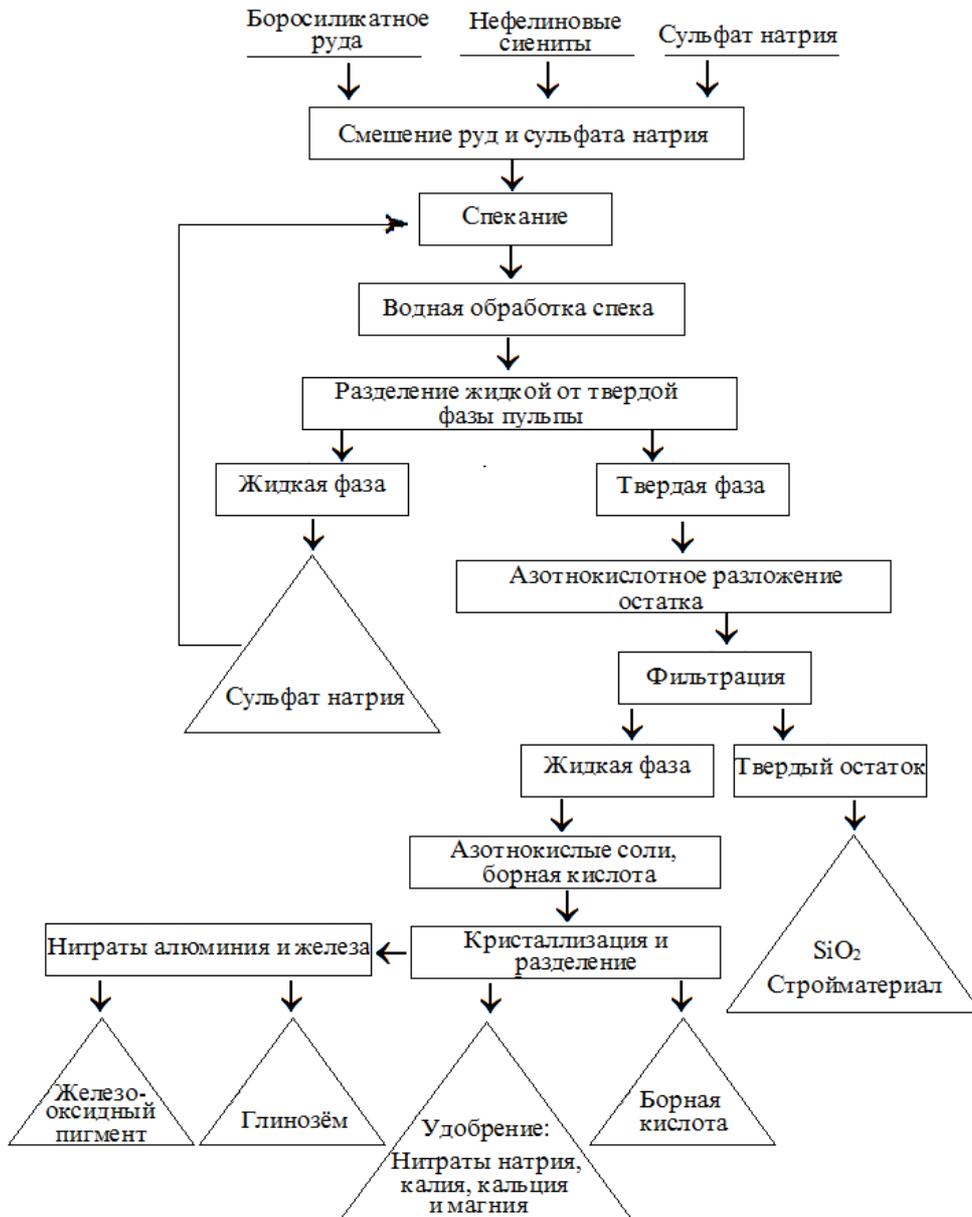


Рисунок 4.1 – Комплексная технологическая схема переработки нефелиновых сиенитов Турпи и боросиликатов Ак-Архара методом спекания с сульфатом натрия

4.2. Разработка принципиальной технологической схемы разделения компонентов азотнокислых растворов с применением глицерина

Также изучено разделение компонентов азотнокислых растворов с применением органического растворителя глицерина, который является сильным

растворителем для борной кислоты. Использование органических растворителей в этих целях намного упрощает и удешевляет технологический процесс разделения товарных продуктов. Схема разделения компонентов азотнокислых растворов глицерином представлена на рисунке 4.2.

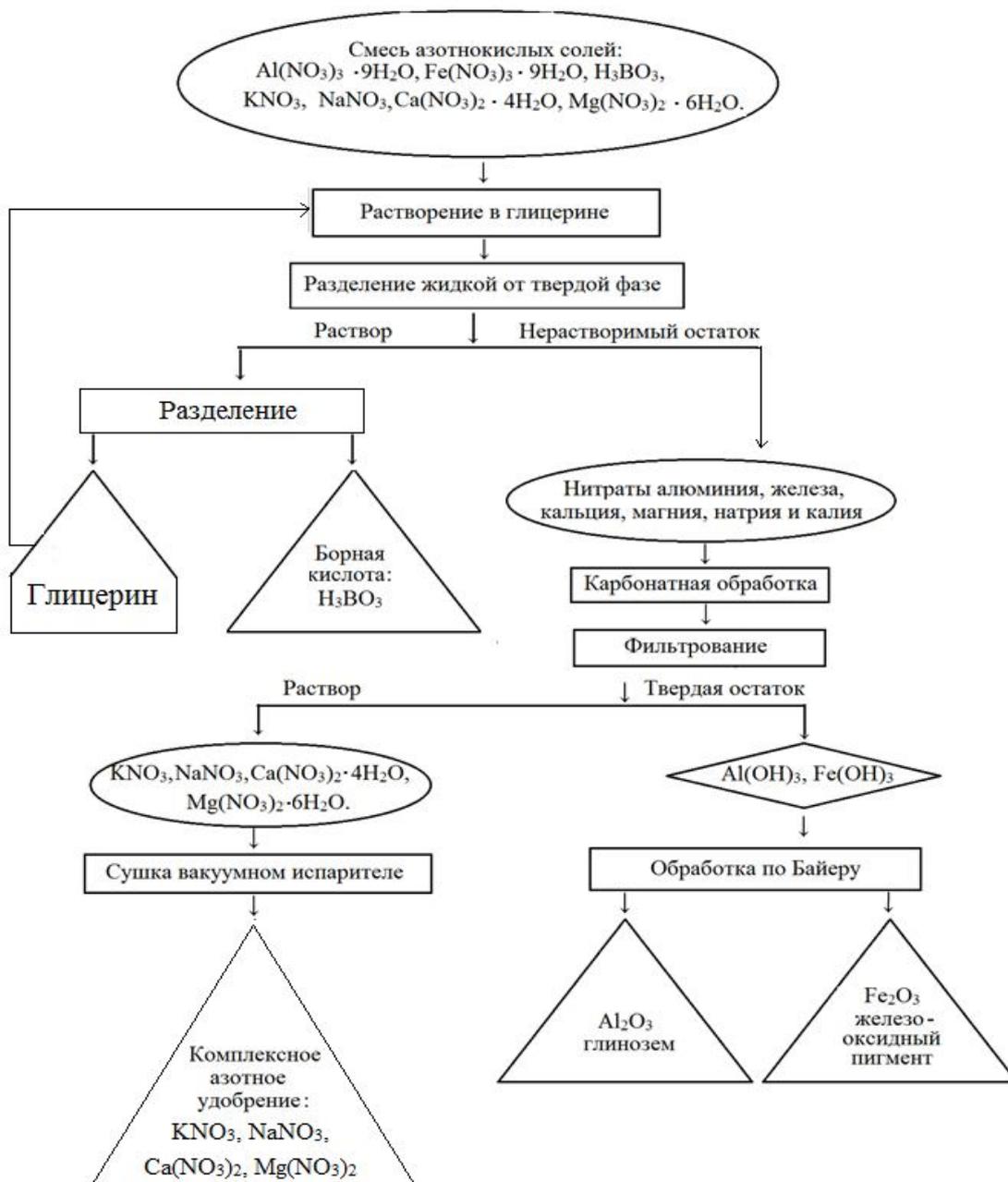


Рисунок 4.2 - Принципиальная технологическая схема разделения компонентов азотнокислых растворов с применением глицерина

С этой целью смесь нитратов, высушенных в вакуум-фильтре при температуре 50-65°C, массой 200 г, состоящей из: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, KNO_3 , NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и H_3BO_3 помещают в реактор с мешалкой и туда же добавляют органический растворитель - глицерин. После 20-минутного смешивания полученную густую массу фильтровали. Твёрдая фаза состоит из смеси нитратных солей, а жидкая - из растворённой в глицерине H_3BO_3 . Далее жидкая фаза помещается в делительную воронку и туда же добавляется вода. После разделения органической фазы от водной, из водного раствора упариванием в вакууме при 50°C выделяют борную кислоту.

Согласно разработанной методике нерастворимые в глицерине нитраты алюминия, железа, кальция, магния, натрия и калия разделяют следующим образом: раствор смеси солей насосом перекачивают в реактор и туда же добавляют карбонат кальция из расчёта размещения алюминия и железа в их нитратных соединениях с кальцием. Процесс карбонатной обработки смеси нитратных солей проводят в течение 30 мин при температуре 50-60°C. Далее полученную пульпу фильтруют. В раствор переходят нитраты калия, натрия, кальция и магния, являющиеся смешанным азотным удобрением, в остатке остаются гидроксиды алюминия и железа, которые по известной технологии Байера перерабатываются на глинозём и красный шлам - $\text{Fe}(\text{OH})_3$, из которого получают железистый оксидный пигмент - Fe_2O_3 .

4.3. Материальный баланс способа совместной переработки нефелиновых сиенитов Турпи, боросиликатов Ак-Архара методом спекания с сульфатом натрия

Для разработанной технологии совместной переработки нефелиновых сиенитов Турпи, боросиликатов Ак-Архара методом спекания с сульфатом натрия составлен материальный баланс. Для каждой стадии переработки сырья и полученных продуктов были составлены уравнения химических реакций процесса переработки. В балансе мы учитывали процессы спекания алюмо- и боросиликатных руд с Na_2SO_4 , водной обработки спека, азотнокислотного разложения твёрдого остатка от водной обработки спека, а также процессы,

протекающие при разделении конечных соединений. Предварительно перед составлением баланса были проведены расчёты по расходу азотной кислоты при кислотном разложении твёрдого силикатного остатка от водной обработки спека (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Расчёты по расходу азотной кислоты при кислотном разложении твёрдого силикатного остатка от водной обработки спека

№	Химические уравнения реакций азотнокислотного разложения минералов спека	Расход кислоты, тонна
1.	$\begin{array}{r} 0.104 \text{ т} \quad 0.094 \text{ т} \quad 0.081 \text{ т} \quad 0.185 \text{ т} \quad 0.094 \text{ т} \\ \text{B}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{HNO}_3 \\ 69.62 \text{ т} \quad 63.01 \text{ т} \quad 54.06 \text{ т} \quad 123.68 \text{ т} \quad 63.01 \text{ т} \end{array}$	0.094
2.	$\begin{array}{r} 0.237 \text{ т} \quad 0.879 \text{ т} \quad 0.991 \text{ т} \quad 0.126 \text{ т} \\ \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HNO}_3 = 2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O} \\ 101.96 \text{ т} \quad 378.06 \text{ т} \quad 426.26 \text{ т} \quad 54.06 \text{ т} \end{array}$	0.879
3.	$\begin{array}{r} 0.066 \text{ т} \quad 0.16 \text{ т} \quad 0.200 \text{ т} \quad 0.022 \text{ т} \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HNO}_3 = 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O} \\ 159.70 \text{ т} \quad 378.06 \text{ т} \quad 484,06 \text{ т} \quad 54.06 \text{ т} \end{array}$	0.16
4.	$\begin{array}{r} 0.221 \text{ т} \quad 0.497 \text{ т} \quad 0.647 \text{ т} \quad 0.071 \text{ т} \\ \text{CaO} + 2\text{HNO}_3 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \\ 56.08 \text{ т} \quad 126,02 \text{ т} \quad 164.10 \text{ т} \quad 18.02 \text{ т} \end{array}$	0.497
5.	$\begin{array}{r} 0.0075 \text{ т} \quad 0.023 \text{ т} \quad 0.027 \text{ т} \quad 0.003 \text{ т} \\ \text{MgO} + 2\text{HNO}_3 = \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O} \\ 40.32 \text{ т} \quad 126,02 \text{ т} \quad 146,32 \text{ т} \quad 18.02 \text{ т} \end{array}$	0.023
6.	$\begin{array}{r} 0.066 \text{ т} \quad 0.088 \text{ т} \quad 0.140 \text{ т} \quad 0.013 \text{ т} \\ \text{K}_2\text{O} + 2\text{HNO}_3 = 2\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \\ 94.20 \text{ т} \quad 126,02 \text{ т} \quad 202,02 \text{ т} \quad 18.02 \text{ т} \end{array}$	0.088
7.	$\begin{array}{r} 0.065 \text{ т} \quad 0.132 \text{ т} \quad 0.178 \text{ т} \quad 0.019 \text{ т} \\ \text{Na}_2\text{O} + 2\text{HNO}_3 = 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \\ 61.98 \text{ т} \quad 126,02 \text{ т} \quad 170.02 \text{ т} \quad 18.02 \text{ т} \end{array}$	0.132
	<i>Сумма:</i>	1.873
	Итого, учитывая дозировку HNO ₃ 115% от стехиометрически необходимого количества для образования нитратов металлов спека	2,154

Для составления материального баланса учитывали химический состав боросиликатных руд месторождения Ак-Архар, в частности, оксидов (в %): бора - 10.40; кремния - 59.80; алюминия - 0.0127; железа - 0.066; кальция - 0.196; магния - 0.0075; калия - 0.001; натрия - 0.0003; примесей - 0.15. После проведённых расчётов определено, что в одной тонне боросиликатной руды Ак-Архара находится: оксида бора - 0.1040 тонны; оксида железа (III) с учётом окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} - 0.0660 тонны; оксида алюминия - 0.0127 тонны; оксида кальция - 0.1960 тонны; оксида натрия - 0.0003 тонны; оксида калия - 0.0010 тонны; оксида магния - 0.0075 тонны; оксида кремния - 0.5980 тонны, а также не учтённых примесей – оксидов титана, фосфора, марганца и др. - 0.015 тонн.

Также при составлении баланса учитывался химический состав нефелиновых сиенитов месторождения Турпи, в %: Al_2O_3 – 22.4 (0.224 т); Fe_2O_3 – 6.4 (0.064 т); Na_2O – 6.5 (0.065 т); K_2O – 6.6 (0.066 т); CaO – 2.5 (0.025 т); SiO_2 – 53.0 (530 т) и примеси 0.27% (0.0027 т).

Расчёт материального баланса для процесса совместной переработки нефелиновых сиенитов Турпи, боросиликатов Ак-Архара спеканием с сульфатом натрия представлен в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Материальный баланс совместной переработки нефелиновых сиенитов Турпи, боросиликатов Ак-Архара спеканием с сульфатом натрия

<i>1. Спекание алюмо- и боросиликатного сырья с сульфатом натрия</i>					
№	Приход		Расход		
	Исходные вещества	т	Продукты	т	
1.	Нефелиновые сиениты Турпи,	1.00 т			
	в том числе:				
	SiO_2		0.530		
	Al_2O_3		0.224		
	Fe_2O_3		0.064		
	CaO		0.025		
	K_2O		0.066		
	Na_2O		0.065		
	Рудные примеси	0.026			

<i>Продолжение табл. 4.2</i>				
2.	Боросиликаты Ак-Архара, в том числе:	1.00 т		
	B ₂ O ₃	0.104		
	SiO ₂	0.598		
	Al ₂ O ₃	0.0127		
	Fe ₂ O ₃	0.066		
	CaO	0.196		
	MgO	0.007	1. Спёк	5.470
	K ₂ O	0.001	2. H ₂ O (пар)	0.010
	Na ₂ O	0.0003	3. CO ₂	0.003
	Рудные примеси	0.015	4. Пыль спёка	0.017
	Сульфат натрия	3.50		
	<i>Итого</i>	5.50	<i>Итого</i>	5.50
2. Водная обработка спека				
№	Приход		Расход	
	Исходные вещества	т	Продукты	т
3.	Спёк исходный с вычетом массы H ₂ O (пар), CO ₂ и пыли спёка	5.470.	5. Na ₂ SO ₄ 6. H ₂ O 7. Силикаты:	3.335 14.95
4.	Вода для обработки спёка	15.000	гаюин - 3Na[AlSiO ₄]·CaSO ₄ ; волластонит - CaSiO ₃ , метатенардит - Na ₂ SO ₄ , метаборат магния - MgB ₂ O ₄ , кальциборит - Ca(BO ₂) ₂ , анортит - Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈], лейцит - KAl[Si ₂ O ₈], гематит - Fe ₂ O ₃ , эгирин - NaFe[Si ₂ O ₆], α-кристобалит (α-SiO ₂)	2.135
			пары воды	0.05
	<i>Итого:</i>	20.47	<i>Итого:</i>	20.47
3. Азотнокислотное разложение твердого силикатного остатка от водной обработки спека				
№	Приход		Расход	
	Исходные вещества	т	Продукты	т
5.	<i>Силикатный остаток:</i>	2.135	8. <i>Продукты реакции:</i>	

<i>Продолжение табл. 4.2</i>				
	гаюин - $3\text{Na}[\text{AlSiO}_4]\cdot\text{CaSO}_4$; волластонит - CaSiO_3 , метатенардит - Na_2SO_4 , метаборат магния - MgB_2O_4 , кальциборит - $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$, анортит - $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, лейцит- $\text{KAl}[\text{Si}_2\text{O}_8]$, гематит - Fe_2O_3 , эгирин - $\text{NaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ α -кристобалит ($\alpha\text{-SiO}_2$)		H_3BO_3 - сассолин, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 , NaNO_3 , SiO_2 , H_2SiO_3 - гель кремниевой кислоты,	0.185 0.991 0.200 0.647 0.027 0.140 0.178 1.128
	HNO_3 конц.	2.150	HNO_3 - свободная,	0.195
	H_2O	9.8	H_2O (свободная и связанная в кристаллогидратах),	0.1 7.80 0.07
			H_2O (пар)	0.228
	<i>Итого</i>	14.089	<i>Итого</i>	14.089

Следовательно, можно констатировать, что разработанная технология представляет собой безотходный и комплексный спекательный способ переработки нефелиновых сиенитов Турпи и борных руд Ак-Архара с использованием реагента - сульфата натрия.

Таким образом, при переработке 1 тонны борных руд Ак-Архара + 1 тонны нефелиновых сиенитов Турпи + 3.33 тонны сульфата натрия + 2.154 тонны $\text{HNO}_{3(\text{конц.})}$ и 9.80 тонны воды без учёта тепло- и энергозатрат на выходе возможно получение широкого спектра товарных продуктов. Товарными продуктами переработки сырья являются: борная кислота (H_3BO_3) - 0.185 т, нитрат алюминия ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) - 0.991 т, нитрат железа ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) - 0.200 т, нитрат кальция ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) - 0.647 т, нитрат магния ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) - 0.027 т, нитрат калия (KNO_3) - 0.140 т, нитрат натрия (NaNO_3) - 0.178 т, SiO_2 - 1.118 т, H_2SiO_3 - гель кремниевой кислоты - 0.195 т.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей диссертационной работе изучены физико-химические и технологические основы переработки нефелиновых сиенитов спекательным методом с сульфатом натрия.

Исследование такого рода были вызваны необходимостью использования значительных запасов данбуритов Ак-Архарского месторождения на Памире и нефелинового сиенита Турпи, являющихся немаловажной сырьевой базой химической и металлургической промышленности Таджикистана. Запасы указанных руд в перспективе могут поддержать развитие ряда производств в стране. Например, из них можно получать удобрения, микроудобрения, коагулянты, борную кислоту, строительные материалы, глинозем для производства алюминия и др.

Исходя из этого, поиск и оценка рациональных методов переработки указанных руд является актуальной задачей.

В последние годы в Институте химии АН Республики Таджикистан широко ведутся исследования в области переработки алюмо- и борсодержащих руд [2-8]. Эти исследования показали перспективность исследованных руд для промышленности.

Как видно из литературного обзора диссертации, ранее были изучены кислотные, хлорные и другие методы переработки алюмо- и борсодержащих руд [2, 4-7].

Спекательные методы переработки боросиликатов и нефелиновых сиенитов изучены недостаточно. Исходя из этого, в данной работе исследованы:

- совместная переработка алюмо- и боросиликатных руд методом спекания с сульфатом натрия;
- водная и кислотная обработка спёка руд;
- кинетика спекания алюмо- и боросиликатных руд с Na_2SO_4 ;
- азотнокислотное разложение спёка, полученного совместной переработкой нефелиновых сиенитов и борного сырья;

- кинетика азотнокислотного разложения нефелиновых сиенитов и боросиликатных руд с Na_2SO_4 ;

- предложена технология совместной переработки нефелиновых сиенитов и боросиликатного сырья методом спекания с сульфатом натрия.

- предложена технология разделения товарных продуктов переработки руд органическим растворителем.

В диссертации подробно исследованы физико-химические свойства процессов, протекающих при совместной переработке нефелиновых сиенитов и борного сырья. Методом рентгенофазового анализа спёка нефелиновых сиенитов, боросиликатного сырья Ак-Архарского месторождения и сульфата натрия установлены возможные химические превращения, определены механизмы вскрытия руд и взаимосвязи между минералами в расплавах, а также фазовые их превращения в процессе термической обработки.

Полученный спёк обрабатывается водой и азотной кислотой. Проведение водной обработки было необходимо для удаления Na_2SO_4 из состава спёка. Установлено, что температура водной обработки - 100°C , длительность процесса - 60 мин и массовое соотношение жидкой фазы к твёрдой фазе равно 10:1, при которых обеспечивается максимальный переход Na_2SO_4 из состава спёка в раствор. Из последнего сульфат натрия выделяют известными способами, и снова подают на стадию спекания руд.

При азотнокислотной обработке твёрдого остатка от водной обработки спёка оптимальными параметрами являются: температура обработки - $95-100^\circ\text{C}$, концентрация кислоты - 15%, продолжительность процесса - 60 минут. Степень извлечения полезных продуктов при этих условиях составила (в %): Al_2O_3 - 98,62; Fe_2O_3 - 99,5; CaO - 99,5; MgO - 98,6, K_2O - 98,9; Na_2O - 99,6.

В работе изучена кинетика процесса спекания нефелиновых сиенитов и боросиликатного сырья с сульфатом натрия. Кинетика процесса взаимодействия руд с Na_2SO_4 изучена при температурах спекания 650, 750, 850, 900 и 950°C . Вычислена величина кажущейся энергии активации данного процесса.

Также в третьей главе диссертации приведены результаты исследования азотнокислотного разложения спёка от совместной переработки руд и Na_2SO_4 . Изучено влияние различных физико-химических факторов на процесс извлечения компонентов состава спёка при его азотнокислотной разложении. Установлены оптимальные параметры проведения процесса кислотной обработки.

Оптимальными условиями физико-химических факторов, влияющих на процесс разложения спёка и обеспечивающих максимальное извлечение щелочных металлов при его азотнокислотном разложении можно считать: концентрация кислоты - 15-20%, температура кислотного разложения - 90-100°C, продолжительность азотнокислотного разложения - 60-70 минут и дозировка кислоты - 120-130% от стехиометрически необходимого для получения азотнокислых солей натрия, калия, кальция, алюминия, железа, магния и др. При этом бор извлекается в виде H_3BO_3 и степень его извлечения достигает 97-98%.

Полученный спёк от переработки нефелиновых сиенитов и боросиликатного сырья легко вскрывается при азотнокислотном разложении, обеспечивая комплексную и безотходную переработку.

Физико-химическими методами анализа: комплексонометрическим, пламеннофотометрическим, дериватографическим, рентгенофазовым анализом установлены химические, минералогические формы промежуточных и конечных продуктов на каждой технологической стадии переработки руд. Разработанная и предложенная технологическая схема совместной переработки руд имеет хорошие экономические и экологические показатели и вполне применима

Проведена разработка технологии по разделению компонентов азотнокислых растворов с применением глицерина.

ВЫВОДЫ

Основные научные результаты исследования:

1. Методами дифференциально-термического, рентгенофазового и химического анализов определены минералогические и химические составы нефелиновых сиенитов Турпи и боросиликатных руд Ак-Архара Таджикистана [2-А].

2. Изучен процесс совместной переработки нефелиновых сиенитов, боросиликатных руд методом спекания с сульфатом натрия с последующими водным и азотнокислотным разложением спека. Установлены оптимальные режимы проведения процессов для каждой стадии технологической ветви [5-А]:

- *спекание руд с сульфатом натрия*: температура спекания 900-950°C, продолжительность спекания 40-45 мин, массовое соотношение борная руда : нефелиновые сиениты : сульфат натрия - 1:1:3.5 и крупность частиц исходных руд – 0.16 мм и менее;

- *водная обработка спека*: температура обработки от 95 до 100°C в течение 50 мин - 1 часа; массовое соотношение Ж:Т от 5:1 до 10:1, тонкость помола спека <0.315 мм;

- *кислотное разложение твёрдого алюмо- и боросиликатного остатков*, полученных после обработки спека водой: обработка твёрдых остатков при $t=100^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, азотная кислота с концентрацией от 15 до 18%, взятой в количестве 115% от стехиометрии расчёта выделения азотнокислых соединений состава рассматриваемых руд.

3. Установлены химические преобразования соединений из состава руд, фазовые переходы минералов руд для всех стадий переработки: спекания руд с сульфатом натрия, водной обработки спека и азотнокислотного разложения твёрдых алюмо- и боросиликатного остатков от водной обработки спека. Установлено, что на стадии спекания нефелиновых сиенитов, борного сырья и сульфата натрия трудноскрываемые минералы состава руд - альбит, ортоклаз, данбурит, биотит и пироксены преобразовываются в натриевый и калиевый лейциты, анортит, кальциборит, гематит, воласстонит и др., которые в

дальнейшем легко разлагаются минеральными кислотами, в частности, азотной кислотой, образуя азотнокислые соли: селитру - KNO_3 , NaNO_3 , нитрокальцит - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, нитромагnezит - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, нитраты $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В смеси солей бор находится в виде минерала сассолина - H_3BO_3 [3-А].

4. Изучена кинетика процесса спекания бор- и алюмосиликатных руд с Na_2SO_4 . Найдено численное значение энергии активации (65,3 кДж/моль), показывающее прохождение спекания в кинетическом режиме. Также изучена кинетика процесса азотнокислотного разложения твёрдого остатка от водной обработки спёка и определена кажущаяся энергия процесса (20,1 кДж/моль), то есть процесс проходит в диффузионном режиме [9-А].

5. Разработана принципиальная технологическая схема переработки алюмо- и боросиликатного сырья, которая состоит из следующих основных операций: смешение руды с Na_2SO_4 , спекание шихты, водная и кислотная обработка, разделение пульпы, возврат остатка Na_2SO_4 в начало процесса спекания, азотнокислотное разложение спёка, разделения кремнезёма фильтрацией пульпы с получением строительных материалов, борной кислоты, удобрений (нитраты калия, кальция), сырья для получения глинозёма и коагулянтов (азотнокислые соли железа и алюминия), а также геля кремниевой кислоты.

6. Разработана технология разделения товарных продуктов, полученных при переработке руд органическим растворителем - глицерином и определены оптимальные параметры проведения процесса.

Рекомендации по практическому использованию результатов:

- разработанные технологии переработки нефелиновых сиентов и борного сырья и разделения их товарных продуктов можно использовать в промышленности переработке алюмо- и боросодержащего руды;
- результаты исследования рекомендуются для получения ряда ценных продуктов из бор и алюмосиликатных руд, как борная кислота и глинозём при разработке технологических основ для комплексной переработки сырья, а также в сельском хозяйстве, как комплексное удобрение.

ЛИТЕРАТУРА

Список использованной литературы:

- [1]. Горбов, А.Ф. Геохимия бора / А.Ф. Горбов. -Л.: Недра, 1976. -207 с.
- [2]. Вант-Гофф, Я.Г. Исследование условий образования океанических соляных отложений, в особенности стассфуртских соляных залежей / Я.Г. Вант-Гофф. -Л.: ОНТИ Химтеорет, 1936. -344 с.
- [3]. Teeple, J.E. The Industrial Development of Searies Lake Brines, 1929.
- [4]. Хлопин, В.Г. Бор и его соединения / В.Г. Хлопин. -Л.: ОНТИ, 1919. -86 с.
- [5]. Николаев, А.В. Физико-химическое изучение природных боратов / А.В. Николаев. -М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1947. -240 с.
- [6]. Кешан, А.Д. Синтез боратов в водном растворе и их исследование / А.Д. Кешан. -Рига: Изд-во АН ЛатвССР, 1955. - 240 с.
- [7]. Kemp, P.H. The Chemistry of the Borates/P.H.Kemp.-London,1956.-Pt.I.-90 p.
- [8]. Годе, Г.К. Синтезы боратов. - Ч. 1 / Г.К. Годе. -Рига, 1971. - 58 с.
- [9]. Ткачев, К.В. Технология неорганических соединений бора / К.В. Ткачев, Ю.С. Плышевский. - Л.: Химия, 1983. – 208 с.
- [10]. Берлин, Л.Е. Производство борной кислоты, буры и борных удобрений / Л.Е. Берлин. – М.: ГХИ, 1950. – 56 с.
- [11]. Мирсаидов, У.М. Борогидриды переходных металлов / У.М. Мирсаидов, Т.Н. Дымова. - Душанбе: Дониш, 1985. - 102 с.
- [12]. Мирсаидов, У.М. Борогидриды металлов / У.М. Мирсаидов. – Душанбе: Дониш, 2004. - 142 с.
- [13]. Мирсаидов, У.М. Комплексная переработка бор- и алюмосиликатных руд Таджикистана / У.М.Мирсаидов, Э.Д.Маматов.- Душанбе:Дониш, 2013.-15с.
- [14]. Мирсаидов, У.М. Кислотное разложение боросиликатных руд / У.М. Мирсаидов, А.С. Курбонов, Э.Д. Маматов. - Душанбе: Дониш, 2015. - 97 с.
- [15]. Николаев, А.В. Сборник «Бор» / А.В. Николаев, А.Г. Курнашева // Конференция по химии бора и его соединений. -М.: ГХИ, 1958. - С.19.
- [16]. Сорбенты для извлечения бора из минерализованных растворов / Н.Б.

Галиция, Л.Д. Слабков, Г.Н. Кононова и др. // Ионообменные материалы. - 1983. - С.83-84.

[17]. 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.

[18]. 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.

[19]. Сорбция бора из природных вод ионитами / А.Н. Нуриев, А.Д. Аббасов, В.К. Алиев, Х.А. Ильичева // VI Всес. совещ. «Химия и технология неорганических соединений бора»: Тез. докл. - Рига, 1987. - С.142.

[20]. 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.

[21]. Солянокислотное разложение предварительно обожжённого данбурита месторождения Ак-Архар / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, А.С. Курбонов и др. //Доклады АН Республики Таджикистан. - 2008. -Т.51. -№5. - С.356-361.

[22]. 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.

[23]. Ашуров, Н.А. Кислотное разложение данбуритов месторождения Ак-Архар: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Н.А. Ашуров. - Душанбе, 2019. - 23 с.

[24]. Кинетика сернокислотного разложения предварительно обожжённого данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана / Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов, П. Ятимов, У.М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. – 2008. – № 4 (133). – С. 43-47.

[25]. Усманова, У.Х. Физико-химические основы разложения боросиликатных руд соляной и серной кислотами: автореф. дис. ... канд. хим. наук / У.Х. Усманова. - Душанбе, 2015. - 22 с.

[26]. Усманова, У.Х. Разложение обожжённого исходного данбурита соляной кислотой / У.Х. Усманова, Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2012. -Т.55. -№5. - С.379-381.

[27]. Выщелачивание исходного и обожжённого данбурита серной кислотой / У.Х. Усманова, Э.Д. Маматов, А. Курбонбеков, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2013. -Т.56. - №4.- С.305-309.

[28]. Особенности процесса солянокислотного разложения бор- и алюмосиликатных руд Таджикистана / Э.Д. Маматов, У.Х. Усманова, Ш.Б. Назаров и др. // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геолог. и техн. наук. - 2012. -№4(149). - С.51-55.

[29]. Разложение исходного данбурита азотной кислотой / А.С. Курбонов, Э.Д. Маматов, Машаллах Сулеймани Б.А., У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2010. -Т.52. -№12. - С.865-869.

[30]. Разработка принципиальной технологической схемы переработки данбурита кислотными способами / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, А.С. Курбонов, Д.Е. Малышев // IV Межд. науч.-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования». – Душанбе. – ТТУ. - 2010. - С. 211-213.

[31]. Разложение данбуритового концентрата азотной кислотой / А.С. Курбонов, Э.Д. Маматов, Машаллах Сулеймани Б.А., У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2011. -Т.53. -№1. -С.42-45.

[32]. Получение борной кислоты разложением индерсных боратовых руд смесью азотной и серной кислот / А.М. Поляк, Е.Н. Пинаевская, Г.Б. Ромов Г.Б. и др. / Конф. по химии бора и его соединений. - М., ГХИ, 1950. - С.135.

[33]. Голощапов, М.В. Взаимная растворимость в системах $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ - H_3BO_3 - H_2O / М.В. Голощапов // Журнал прикладной химии. -1958. - Т.26. -№3. -С.303.

[34]. Берман, А.Г. Политерма взаимной системы из хлористых и азотнокислых солей магния и калия / А.Г. Берман, Г.И. Нагорный // Известия АН СССР. Серия химия. -1938. - №1. - С.217.

[35]. Николаев, А.В. Экстракция борной кислоты / А.В. Николаев, А.Г.

- Курнакова / Конф. по химии бора и его соединений. - М.: ГХИ, 1958. -С.157.
- [36]. Кунанбаева, Г.С. Физико-химический анализ гетерогенных фосфороборатных систем / Г.С. Кунанбаева, Р.Ф. Савич / Сопещание по физико-химическому анализу: Тез. докл. - Фрунзе, 1988. - С.299.
- [37]. Christ, G.L. // Amer. Chem. Soc., Dio Water, Air and Waste Chem. Symposium. -Wahington, D.C. -1976. -V.11. -P.187-189.
- [38]. Гое, Г.К. Синтезы боратов / Г.К. Гое. - Рига, 1971. -Ч.1. - 58 с.
- [39]. Николаев, А.В. Физико-химические основы изучения природных боратов / А.В. Николаев. - М.: Изд. АН СССР, 1947. - 240 с.
- [40]. Грушвицкий, В.Е. Физико-химические основы сернокислотного метода переработки борсодержащего сырья: БСЭ / В.Е. Грушвицкий, А.А. Соколовский. - Л.: Изд. АН СССР, 1937. -Т.1. -907 с.
- [41]. Технология борных соединений: Труды УНИХИМ. - Свердловск, 1976. - Вып.40. - 92 с.
- [42]. Яхонтов, Е.Л., Кузнецова, А.Г. // Журнал прикладной химии. -1965. - Т.38. -№11. -С.2401-2406.
- [43]. Тезисы докладов республиканского совещания по повышению качества продукции химической промышленности Казахской ССР. - Алма-Ата, Актюбинск, 1979. - С.102.
- [44]. Торочешников, Н.С., Какуркин, Н.П., Костыльков, Н.Г. - В кн.: Тез. докл. X Всесоюзной межвузовской конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений. - Днепропетровск, 1976. -С.175-176.
- [45]. 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.
- [46]. 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.
- [47]. 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.

[48]. 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.

[49]. 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.

[50]. 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.

[51]. Якубов, З.Т. Физико-химические основы уксуснокислотного разложения боросиликатных руд: автореф. дис. ... канд. хим. наук / З.Т. Якубов. - Душанбе, 2018. - 25 с.

[52]. Ятимов, П.М. Хлорное разложение боросиликатных руд Таджикистана: автореф. дис. ... канд. хим. наук / П.М. Ятимов. - Душанбе, 2015. - 21 с.

[53]. Хлорирование данбурита месторождения Ак-Архар / Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов, А.С. Курбонов и др. // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2009. - Т.52. - №2. - С.95-98.

[54]. Хлорирование предварительно обожжённого 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.

[55]. 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.

[56]. 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.

[57]. 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.

[58]. Ятимов, П.М. Разложение данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана хлорным способом / П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов // Респ. науч.-практ. конф. «Горные, геологические, экологические аспекты и развитие горнорудной промышленности в XXI веке», посвящ. 100-летию академика АН РТ С.М. Юсуповой. -Душанбе, 2010. -С.129-132.

[59]. Разработка принципиальной технологической схемы переработки данбурита месторождения Ак-Архар / П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов, Р.Г. Шукуров и др. // Респ. конф. «Новые теоретические и прикладные исследования химии в высших учебных заведениях Республики Таджикистан». – Душанбе, 2010. –С.139-142.

[60]. Ятимов, П.М. Хлорирование данбуритового концентрата месторождения Ак-Архар / П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов // Мат. сем. «2011 год - Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана». - Душанбе, 2011. - С.71-73.

[61]. Маматов, Э.Д. Низкотемпературное хлорирование данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана / Э.Д. Маматов, П.М. Ятимов // V Межд. науч.-практ. конф. «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического оборудования в высших учебных заведениях стран СНГ». - Душанбе, 2011. –С.299-301.

[62]. Ятимов, П.М. Перспективы переработки данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана хлорным методом / П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов // Респ. науч.-практ. конф., 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.

- [63]. Мирсаидов, У.М. Комплексная переработка низкокачественного алюминийсодержащего сырья / У.М. Мирсаидов, Х. Сафиев. - Душанбе, 1998. - 238 с.
- [64]. Пономарев, В.Д. Гидрохимический щелочной способ переработки алюмосиликатов / В.Д. Пономарев, В.С. Сажин, Л.П. Ни. - М.: Metallurgia, 1964. - 112 с.
- [65]. Norton, F.H. Critical study of the differential thermal method for identification of the clay minerals / F.H. Norton // J. Amer. Ceram. Soc. - 1939. - V.22. - №2. - P.54-63.
- [66]. Пат. 69357 (ГДР). Verfahren zur Gewinnung von eisenarmen Aluminiumsulfat / S. Ziegenbald, R. Siebert. - Опубл. 20.04.1969.
- [67]. Scott, T.R. The recovery of alumina from its ores by a sulfuric acid process: Extract. metallurgy aluminum / T.R. Scott. - New York, etc.: Intersci., 1963. - V.1. - P.305-332.
- [68]. Ford, K.J.R. Leaching of fine palletised kaolin using sulphuric acid / K.J.R. Ford // J. Hydrometallurgy. - 1992. - V.29. - №1-3. P.109-130.
- [69]. Solano, E. Solubilizacion del aluminio de minerales arcuosos por ataque acido / E. Solano, J. Galver, R. Arana // Rev. met. / CENIM. - 1992. - V.28. - №2. - P.119-121.
- [70]. Кислотное разложение каолиновых глин Таджикистана / Х. Сафиев, Х.Э. Бобоев, Н.В. Гайдаенко и др. // Доклады АН Республики Таджикистан. - 1995. - Т.38. - №5-6. - С.57-62.
- [72]. Китлер, И.Н. Нефелины – комплексное сырье алюминиевой промышленности / И.Н. Китлер, Ю.А. Лайнер. – М.: Наука, 1962. – 237 с.
- [73]. Саракуз, Н.К. Получение коагулянта сульфата алюминия из алюминиевого сырья / Н.К. Саракуз // Химическая промышленность. - 1955. - №1. - С.361-363.
- [74]. Савчук, С.И. Непрерывный метод получения каолин-нефелинового коагулянта: автореф. дис. ... канд. техн. наук / С.И. Савчук. - М., 1953. - 12 с.
- [75]. А.с. 372175 (СССР). Способ переработки нефелина / Д.М. Чижиков, Н.Ш. Сафиуллин, А.И. Лайнер и др. - Опубл. в Б.И., 1973. - №13.
- [76]. А.с. 220253 (СССР). Способ получения глинозёма и других продуктов

из нефелина / С.М. Бондин, В.И. Захаров. – Оpubл. в Б.И., 1979. -№45.

[77]. Захаров, В.И. Азотнокислотный способ производства глинозёма из нефелинов Кольска / В.И. Захаров // II Всесоюзная конференция по комплексному использованию руд и концентратов: Тез. докл. - М.: АН СССР. Цветметэкономика и информация. - 1983. - С.13-16.

[78]. Запольский, А.К. Сернокислотное разложение нефелиновых сиенитов месторождения Турпи / А.К. Запольский, Б. Мирзоев, Х. Сафиев // Доклады АН Республики Таджикистан. - 1984. -Т.27. -№11. -С.655-658.

[79]. А.с. 211526 (СССР). Способ переработки нефелина / А.И. Лайнер, М.А. Коленкова, Г.Л. Пустильник и др. - Оpubл. в Б.И., 1971. - №20.

[80]. Физико-химическое исследование продуктов солянокислотного разложения нефелиновых сиенитов Турпи / М.А. Саттарова, Г. Таджибаев, Х. Сафиев, Б. Мирзоев // Комплексное использование минерального сырья. – 1992. - №4. - С.51-55.

[81]. Использование промышленных отходов при переработке алюминиевого сырья / Ш.Б. Назаров, А.К. Запольский, Х. Сафиев, У.М. Мирсаидов // Комплексное использование минерального сырья. – 1992. -№5. - С.72-75.

[82]. О применении отходов хлоридов кальция и абгазной соляной кислоты при переработке нефелиновых сиенитов / Ш.Б. Назаров, А.К. Запольский, Х. Сафиев и др. // Комплексное использование минерального сырья. – 1992. №1. - С.42-44.

[83]. Мирзоев, Б. Термодинамический анализ процесса хлорирования минералов, входящих в состав нефелиновых сиенитов месторождения Турпи / Б. Мирзоев, Б.С. Азизов, Х. Сафиев // Известия АН Республики Таджикистан. Сер. физ.-мат., хим. и геол. наук. -1992. -№1. -С.64-66.

[84]. Солянокислотное разложение нефелиновых сиенитов / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, К. Рахимов, У.М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. Сер. физ.-мат., хим. и техн. наук. -1995. -№3. -С.66-68.

[85]. Солянокислотное разложение минералов нефелинового сиенита Турпи / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, К. Рахимов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН

Республики Таджикистан. - 1995. -Т.38. - №5-6. - С.52-56.

[86]. Патент №298 ТД (Таджикистан). Способ переработки глинозёмсодержащего сырья / Ш.Б. Назаров, А.К. Запольский, У.М. Мирсаидов, Х. Сафиев, Д.Д. Рузиева, О.Х. Амиров. - Оpubл. в Б.И., 1998. - №12.

[87]. Рузиева, Д.Д. Рентгенофазовый анализ нефелиновых сиенитов Турпи и продуктов их кислотного разложения / Д.Д. Рузиева, О.Х. Амиров, Ш.Б. Назаров. - Деп. в НИИ Центра. - Душанбе, 1999. - №017(1258). - 6 с.

[88]. Новый способ получения глинозёма / Ш.Б. Назаров, О.Х. Амиров, Д.Д. Рузиева и др. // ДАН Республики Таджикистан.- 1998.- Т.12.- №1-2. - С. 67.

[89]. Комплексная переработка алюминиевых руд некоторых месторождений Таджикистана / У.М. Мирсаидов, Х.С. Сафиев, М. Исмадинов, Ш.Б. Назаров // Известия АН Республики Таджикистан. Сер. физ.-мат., хим. и геол. наук. - 1999. - №1. - С.74-77.

[90]. Сафиев, Х. Метод разложения нефелиновых сиенитов Турпи / Х. Сафиев, Ш.Б. Назаров, О.Х. Амиров // Информационный листок НИИ Центра. – Душанбе, 2000. - Серия 61.31. -№76.

[91]. Сафиев, Х. Физико-химические основы комплексной переработки низкокачественного алюминийсодержащего сырья: дис. ... д-ра хим. наук / Х. Сафиев. - Душанбе, 1997.

[92]. Мирзоев, Б. Хлорное и кислотное разложение нефелиновых сиенитов: дис. ... канд. хим. наук. - Душанбе, 1994.

[93]. Назаров, Ш.Б. Исследование двухстадийного разложения нефелиновых сиенитов серной и соляной кислотами: дис. ... канд. хим. наук / Ш.Б. Назаров. - Душанбе, 1993.

[94]. Рузиева, Д.Д. Двухстадийное разложение нефелиновых сиенитов азотной и соляной кислотами: дис. ... канд. техн. наук / Д.Д. Рузиева. -Душанбе, 1999.

[95]. Амиров, О.Х. Селективное извлечение компонентов нефелиновых сиенитов методом термохимической активации: дис. ... канд. техн. наук / О.Х. Амиров. -Душанбе, 1999.

- [96]. Переработка сульфатов алюминия на глинозём / Ш.Б. Назаров, Х.Ш. Гулахмадов, М.М. Хакдодов, Ш.Г. Аминов // Журнал прикладной химии. -2001. - Т.74. -Вып.8. -С.1356-1358.
- [97]. Гулахмадов, Х.Ш. Алуниты – перспективное сырьё алюминиевой промышленности / Х.Ш. Гулахмадов, М.М. Хакдодов, Ш.Б. Назаров // Науч.-практ. сем. «Внедрение разработок учёных Таджикистана в промышленность»: Сборник трудов. -Душанбе, 2001. - С.92-94.
- [98]. Гулахмадов, Х.Ш. Комплексная переработка алунистов месторождения Токмак / Х.Ш. Гулахмадов, Ш.Б. Назаров, М.М. Хакдодов // Конф. «Химия в начале 21 века», посв. 80-летию академика АН Республики Таджикистан М.С.Осими: Тез. докл. -Душанбе, 2000. - С.10.
- [99]. Запольский, А.К. Сернокислотная переработка высококремнистого алюминиевого сырья / А.К.Запольский. - Киев: Наукова думка, 1981. - 208 с.
- [100]. Переработка хлорида алюминия на глинозём / Ш.Б. Назаров, А.К. Запольский, О.Х. Амиров и др. // Журнал прикладной химии. -2000. -Т.73. -Вып.2. - С.324.
- [101]. Мазель, В.А. Производство глинозёма. -М.: Metallurgizdat, 1955. - 430 с.
- [102]. Запольский, А.К. Исследование и разработка сернокислотного метода переработки высококремнистого алюминиевого сырья: дис. ... д-ра техн. наук. - Киев, 1974. - 287 с.
- [103]. Bretsznajder, S. Nova metoda otrzymywania hutniczego trenku glinowego i innych zwiaskow glinu / S. Bretsznajder // Z. Glin. Przem. Chem. -1963. -V.42. -№12. - P.677-684.
- [104]. Пат. №1005052 (Великобритания). Improvements in relating to the production of aluminium sulphate / R.L. Savage. - Оpubл. 20.09.1965.
- [105]. Пат. №1347556 (Франция). Procédé de préparation de sulfate d'aluminium a partir de liquer re iduelle de de'capage et de mineral d'aluminium / The North American Coal Corporation. - Оpubл. 18.11.1963.
- [106]. Пат. №1013983 (Великобритания). Improvements is the

hydrometallurgical production of aluminium sulphate / J.C. Everret. - Оpubл. 22.12.1965.

[107]. Пат. №3216792 (США). Hydrometallurgical process / U. Marvin. - Оpubл. 09.11.1965.

[108]. Пат. №3240561 (США). С.С. 07 Д. А 01. Способ получения сульфата алюминия / Н. Белл, Н. Андерсен. - США: Алюминиум Компании оф Америка. - Оpubл. 05.12.1978. Бюл. №30.

[109]. Gajam, S.V. Kinetic model for hydrochloric acid leaching of Kaolinite / S.V. Gajam, S. Raghavan // Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy. - 1985. -V.94. -P.115-120.

[110]. Gerhard, H. Voraussetzungen und Moglich Keiten zur Automatisierung aus Ton - [Предпосылки и возможности автоматизации процесса получения глинозёма из глины] / H. Gerhard, Z. Siegfried // Reue hute. - 1989. -V.34. -№9. -P.351-354.

[111]. Rudolf, S. Verfahren sur Laugung grob Korniger Schutt gutter am Blispiel der salrsauren Laugung von Ton - [Способ выщелачивания крупнозернистых материалов на примере выщелачивания глины] / S. Rudolf, Z. Siegfried, M. Peter // Erz. metall. - 1989. -Bd.42. - №11. - P.495-500.

[112]. Кислотное разложение предварительно обожжённых каолиновых глин Таджикистана / Х. Сафиев, Х.Э. Бобоев, Н.В. Гайдаенко и др. // Доклады АН Республики Таджикистан. - 1995. -Т.38. -№5-6. - С.67-70.

[113]. Термообработка и солянокислотное разложение каолинсодержащего сырья Зиддинского месторождения / Х.Э. Бобоев, Х. Сафиев, Д.Р. Рузиев, У.М. Мирсаидов // ДАН Республики Таджикистан. - 1995. -Т.38. -№3-4. -С.41-45.

[114]. Сернокислотное разложение каолинсодержащего сырья Таджикистана / Х.Э. Бобоев, Д.Р. Рузиев, Х. Сафиев, В.А. Кутенец // Доклады АН Республики Таджикистан. - 1995. -Т.38. -№3-4. -С.46-50.

[115]. Бобоев, Х.Э. Кислотное разложение каолиновых глин и сиаллитов: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Х.Э. Бобоев. - Душанбе, 1996. - 18 с.

[116]. Мирсаидов, У.М. Особенности процесса хлорного разложения бор- и алюмосиликатных руд / У.М. Мирсаидов, Э.Д. Маматов, Х.С. Сафиев.-

Душанбе: Дониш, 2013. - 74 с.

[117]. 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.19-21.

[118]. 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.27-30.

[119]. Маматов, Э.Д. Переработка каолиновых глин и сиаллитов хлорным методом: автореф. дис. ... к.т.н. / Э.Д. Маматов. - Душанбе, 2002. - 19 с.

[120]. Хлорирование аргиллитов месторождения Чашма-Санг / Д.Д. Расулов, Э.Д. Маматов, А.С. Курбонов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2008. -Т.51. - №10. - С.754 - 758.

[121]. Расулов, Д.Д. Кислотное и хлорное разложение аргиллитов Таджикистана: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Д.Д. Расулов. - Душанбе, 2009. - 27 с.

[122]. Хлорирование аргиллитов месторождения Зидды / Д.Д. Расулов, Э.Д. Маматов, А.С. Курбонов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2008. -Т.51. - №11. - С.829-833.

[123]. Запольский, А.К., Бондарь, Л.А., Хвастухин, Ю.И. // Химия и технология воды. - 1980. -Т.2. -№5. - С.454-458.

[124]. Ткачев, К.В. Технология коагулянтов / К.В. Ткачев, А.К. Запольский, Ю.К. Кисиль. –Л.: Химия, 1978. - 184 с.

[125]. Сафиев, Х., Плыгунов, А.С., Запольский, А.К. // Химическая технология. - 1975. -№6. - С.62-64.

[126]. Запольский, А.К. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: свойства, получение, применение / А.К. Запольский, А.А. Баран. - Л.: Химия, 1987. - 208 с.

[127]. Очистка воды основными хлоридами алюминия / А.П. Шутько, В.Ф. Сороченко, Я.Б. Козлиновский и др. – Киев: Техника, 1984. - 134 с.

[128]. Мирсаидов, У.М. Коагулянты для очистки воды из сырьевых

материалов Таджикистана / У.М. Мирсаидов, Х.С.Сафиев.- Душанбе:Дониш, 2003.- 39с.

[129]. Пат. №546278 (Германия). Получение глинозёма из сиаллитов / В. Гюнтер. - Опубл. в пат. бюро Германии 31.12.1930.

[130]. Назаров, Ш.Б. Селективные методы разложения высококремнистых алюминиевых руд минеральными кислотами / Ш.Б. Назаров, Х.С. Сафиев, У.М. Мирсаидов. - Душанбе: Дониш, 2008.- 237 с.

[131]. Назаров, Ш.Б. Исследование селективных методов разложения высококремнистых алюминиевых руд минеральными кислотами: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. -Душанбе, 2003. - 53 с.

[132]. О применении отходов – хлорида калия и абгазной соляной кислоты при переработке нефелиновых сиенитов / Ш.Б. Назаров, А.К. Запольский, Х. Сафиев и др. // Комплексное использование минерального сырья. - 1992. -№1. - С.42- 44.

[133]. Разложение концентрата боросиликатной руды методом спекания с хлоридом кальция / А.С. Курбонов, А.М. Баротов, Ф.А. Назаров, У.М. Мирсаидов // ДАН Республики Таджикистан. - 2016. -Т.59. - №1-2.- С.53-57.

[134]. Переработка боросиликатной руды методом спекания / У.М. Мирсаидов, Ф.А. Назаров, А.С. Курбонов и др. // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2017. - Т.60. - №7-8. - С.329-332.

[135]. Изучение особенности разложения бор- и алюмосиликатных руд с CaCl_2 / А.С. Курбонов, А.М. Баротов, Ж.А. Мисратов, У.М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. - 2017. - №2. С.36-40.

[136]. Солянокислотное разложение спёка, полученного после совместного спекания исходной боросиликатной руды и её концентрата с хлоридом натрия / А.М. Баротов, А.С. Курбонов, Ж.А. Мисратов и др. // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2018. -Т.61. -№2. - С.167-172.

[137]. Спекание борного концентрата с хлоридом кальция / А.М. Баротов, З.Т. Якубов, Д.Дж. Джураев, У.М. Мирсаидов // Межд. науч.-практ. конф. «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан». – Душанбе, 2016. –

С.126-127.

[138]. Назаров, Ф.А. Спекательно-щелочная переработка боросиликатных руд / Ф.А. Назаров, А.М. Баротов, А.С. Курбонов // Материалы Нумановских чтений. - Душанбе, 2017. - С.31-33.

Список научных публикаций соискателя по теме диссертации:

[1-А]. **Давлатов, Д.О.** Азотнокислотное разложение спека, полученного совместной переработкой нефелиновых сиенитов Турпи и боросиликатных руд Ак-Архара с сульфатом натрия / Д.О. Давлатов, Р. Шамсулло, Б.Ш. Назаров, А.С. Курбонов, Ш.Б. Назаров // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2018. – Т.61. – № 5. – С. 470-475.

[2-А]. **Давлатов, Д.О.** Рентгенофазовый анализ спека от переработки бор - и алюмосиликатного сырья с сульфатом натрия / Д.О. Давлатов, Ш.Б. Назаров, У.М. Мирсаидов // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. – 2019. – № 3. – С. 191-197.

[3-А]. **Давлатов, Д.О.** Кислотное разложение спека от переработки бор - и алюмосиликатных руд / Д.О. Давлатов, Ш.Б. Назаров, У.М. Мирсаидов // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. – 2019. – № 4. – С. 127-132.

[4-А]. Тагоев, М.М. Переработка боросиликатной руды Ак-Архарского месторождения методом спекания / М.М. Тагоев, Э.Д. Маматов, **Д.О. Давлатов**, Д.Н. Худоёров, Ш.Б. Назаров, У.М. Мирсаидов // Респ. науч.-практ. конф. «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана». Химический факультет. Таджикский национальный университет. – Душанбе. – 2017. – С. 2-4.

[5-А]. **Давлатов, Д.О.** Исследование совместной комплексной переработки нефелиновых сиенитов Турпи и данбуритов Ак-Архарского месторождения методом спекания с сульфатом натрия / Д.О. Давлатов, М.М. Тагоев, Ш.Б. Назаров, У.М. Мирсаидов // Респ. науч.-практ. конф. «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности

Таджикистана». Химический факультет. Таджикский национальный университет. – Душанбе. – 2017. – С. 45-48.

[6-А]. Назаров, Ш.Б. Применение физико-химических методов анализа для определения химических продуктов, получаемых при переработке азотнокислых растворов алюминия с карбонатом натрия / Ш.Б. Назаров, **Д.О. Давлатов**, М.М. Тагоев, У.М. Мирсаидов // Респ. конф. «Проблемы применения современных физико-химических методов для анализа и исследования веществ и материалов». Химический факультет. Таджикский национальный университет. – Душанбе. – 2017. – С. 14-18.

[7-А]. Тагоев, М.М. Пламенно-фотометрическое определение щелочных и щёлочноземельных металлов при переработке данбуритов Ак-Архарского месторождения Таджикистана / М.М. Тагоев, **Д.О. Давлатов**, Ш.Б. Назаров // Респ. конф. «Проблемы применения современных физико-химических методов для анализа и исследования веществ и материалов». Химический факультет. Таджикский национальный университет. – Душанбе. – 2017. – С. 34-37.

[8-А]. **Давлатов, Д.О.** Применение физико-химических методов анализа для исследования процесса вскрытия нефелиновых сиенитов Турпи и данбуритов Архарского месторождения Таджикистана / Д.О. Давлатов, М.М. Тагоев, Ш.Б. Назаров / Химический факультет, Таджикский национальный Университет, Душанбе-2017. - С.37-42.

[9-А]. **Давлатов Д.О.** Кинетика совместного спекания боро- и алюмосиликатных руд Таджикистана с сульфатом натрия / Д.О. Давлатов, Ш.Б. Назаров, Ш.Х. Савзаева, Р. Шамсулло // XV Нумановские чтения «Современное состояние достижений науки в народном хозяйстве Республики Таджикистан». Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан. – Душанбе. – 2019. – С. 20-21.