НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА
ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМ. В.И.НИКИТИНА
АГЕНТСТВО ПО ЯДЕРНОЙ И РАДИАЦИОННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

У.М. МИРСАИДОВ, А.С. КУРБОНОВ, Ф.А. НАЗАРОВ, М.М. ТАГОЕВ

СПЕКАТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД ТАДЖИКИСТАНА

Душанбе – 2020
Изд-во «Дониш»

УДК 521.633-546.273
ББК 35.20
М-63

Спекательные методы переработки боросиликатных руд Таджикистана. – У.М. Мирсаидов, А.С. Курбонов, Ф.А. Назаров, М.М. Тагоев, – Душанбе: Дониш, 2020. -124 с.

В монографии систематизированы химические основы спекательного метода переработки боросиликатных руд Таджикистана. Описана переработка борного сырья Ак-Архарского месторождения Таджикистана спеканием с натрий- и кальцийсодержащими реагентами.

Найдены оптимальные параметры проведения процесса переработки сырья и предложены принципиальные технологические схемы процесса спекания борного сырья с реагентами.

Монография предназначена для научных и инженерно-технических работников научно-исследовательских институтов, занимающихся вопросами выделения борных продуктов.

Книга печатается по решению Радиационного издательского совета Национальной академии наук Таджикистана.

Ответственный редактор д.х.н. Назаров Ш.Б.
Компьютерная вёрстка Малышева Е.Ю.
Рецензент к.х.н. Хакимова Н.У.

Коркарди маъданҳои боросиликатии Тоҷикистон бо усули гудозиш- У.М. Мирсаидов, А.С. Қурбонов, Ф.А. Назаров, М.М. Тағоев, –Душанбе: Дониш, 2020. -124 с.

Дар монография асосҳои химиявии коркарди маъданҳои боросиликатии Тоҷикистон бо усули гӯдозиш ба сиситема дароварда шудааст. Коркарди ашёи хоми бордори кони Ак-Архари Тоҷикистон бо усули гудозиш бо истифода аз реагентҳои натрий ва калсий дошта, тавсиф карда шудааст.

Параметҳои мувофиқи гузаронидани равандҳои коркарди ашёи хом муайян карда шуда, нақшаҳои технологии принсипиалии раванди гӯдозиши ашёи хоми бордор бо реагентҳо пешниҳод карда шудааст.

Монография барои кормандони илмӣ ва муҳандисӣ-техникии пажӯҳишгоҳҳои илмӣ-тадқиқотӣ, ки барои ҷудо кардани маҳсулоти бордор машғуланд, пешбинӣ шудааст.

Sintering methods of processing the borosilicate ores of Tajikistan. - U.M. Mirsaidov, A.S. Kurbonov, F.A. Nazarov, M.M. Tagoev, - Dushanbe: Donish, 2020. - 124 p.

The chemical fundamentals of the sintering methods for processing the borosilicate ores of Tajikistan are systematized in current monograph. The boron contained raw materials of the Tajikistan Ak-Arkhar deposit processing by sintering method with sodium and calcium-containing reagents have been described.

The optimal parameters have been found for the process of raw materials treatment and a fundamental technological pattern has been proposed for the sintering process of boron contained raw materials with the reagents.

The monograph is designed for scientific and engineering-technical employees of research institutes working on the extraction of boron products.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

ПРЕДИСЛОВИЕ.....7

ВВЕДЕНИЕ…….8

ГЛАВА 1. СПЕКАТЕЛЬНЫЕ СПОСОБЫ РАЗЛОЖЕНИЯ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД С ХЛОРИДАМИ НАТРИЯ И КАЛЬЦИЯ

1.1. Краткая характеристика борного сырья……...12

1.2. Изучение физико-химических свойств боросиликатных руд……17

1.3. Спекательные методы разложения минерального сырья……..18

1.3.1. Процесс спекания с использованием хлоридов металлов……19

1.3.2. Переработка исходной боросиликатной руды методом спекания с NaCl……...19

1.3.3. Переработка концентрата боросиликатной руды методом спекания с NaCl……22

1.3.4. Изучение кинетики солянокислотного разложения спёка исходной боросиликатной руды и её концентрата с хлоридом натрия……...24

1.4. Переработка боросиликатной руды спеканием с $CaCl_2$…….28

1.4.1. Переработка исходной боросиликатной руды методом спекания с $CaCl_2$…….28

1.4.2. Переработка концентрата боросиликатной руды методом спекания с $CaCl_2$ …….30

1.4.3. Изучение кинетики процесса солянокислотного разложения спёка исходной боросиликатной руды с хлоридом кальция……...32

1.5. Принципиальная технологическая схема переработки боросиликатных руд методом спекания с $CaCl_2$ …….35

1.6. Принципиальная технологическая схема переработки боросиликатных руд методом спекания с хлоридом натрия…….38

ГЛАВА 2. СПЕКАТЕЛЬНЫЕ СПОСОБЫ РАЗЛОЖЕНИЯ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД С НИТРАТОМ, СУЛЬФАТОМ И КАРБОНАТОМ НАТРИЯ

2.1. Спекание боросиликатной руды с нитратом натрия……..40

2.1.1. Спекание исходных боросиликатных руд с $NaNO_3$ без предварительного обжига руды……..41

2.1.2. Спекание исходных боросиликатных руд с $NaNO_3$, с предварительным обжигом руды……..43

2.1.3. Спекание концентрата боросиликатных руд с $NaNO_3$ без предварительного обжига руды…….45

2.1.4. Спекание концентрата боросиликатных руд с $NaNO_3$ предварительным обжигом руды……..45

2.2. Спекание концентрата боросиликатных руд с Na_2CO_3 ……..48

2.2.1. Спекание концентрата боросиликатных руд с карбонатом натрия без предварительного обжига……...48

2.2.2. Спекание концентрата боросиликатных руд с Na_2CO_3 с предварительным обжигом руды……..50

2.3. Спекание боросиликатных руд с сульфатом натрия……...52

2.3.1. Спекание исходной боросиликатной руды с сульфатом натрия……...52

2.3.2. Водная обработка спёка, полученного спеканием исходной боросиликатной руды с Na_2SO_4 …….. ……..54

2.3.3. Сернокислотная обработка спёка, полученного спеканием исходной боросиликатной руды с Na_2SO_4 …….55

2.3.4. Спекание концентрата боратной руды с сульфатом натрия……..55

2.3.5. Водная обработка спёка концентрата борной руды с Na_2SO_4 ……...60

2.3.6. Кислотная обработка спёка концентрата борной руды с Na_2SO_4 …...62

2.3.7. Кинетика процесса спекания исходной боратной руды и её концентрата с сульфатом натрия……63

2.4. Разработка принципиальной технологической схемы переработки борного сырья спекательным способом с $NaNO_3$……..66

2.5. Разработка принципиальной технологической схемы переработки концентрата боросиликатных руд спеканием с карбонатом натрия……68
2.6. Физико-химические и технологические основы комплексной переработки боратных руд с сульфатом натрия……..69
ГЛАВА 3. СПЕКАТЕЛЬНЫЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД ТАДЖИКИСТАНА
3.1. Переработка исходной боросиликатной руды методом спекания с NaOH…….71
3.2. Переработка концентрата борсодержащей руды Таджикистана спеканием с гидроксидом натрия……75
3.3. Кинетика процесса спекания исходной боросиликатной руды в присутствии NaOH……..79
3.4. Кинетика процесса спекания боросиликатного концентрата с NaOH…….85
3.5. Кинетика процесса спекания обожжённой исходной боросиликатной руды в присутствии NaOH…….87
3.6. Кинетика процесса спекания обожжённого боросиликатного концентрата с NaOH……...89
3.7. Разработка принципиальной технологической схемы переработки борного сырья спекательным способом с NaOH…….91
ЗАКЛЮЧЕНИЕ……...94
ЛИТЕРАТУРА……...114

ПРЕДИСЛОВИЕ

Разработка и освоение технологии переработки борного сырья имеет важное значение для промышленности Таджикистана.

В данной монографии отражены результаты исследований авторов и сотрудников Института химии им.В.И.Никитина и Агентства по ядерной и радиационной безопасности Национальной Академии наук Таджикистана в области переработки борного сырья.

В монографии приведены физико-химические и технологические основы переработки боросиликатного сырья Ак-Архарского месторождения Таджикистана перспективным спекательным методом. Найдены необходимые условия спекательного разложения сырья и предложены принципиальные технологические схемы переработки борного сырья.

Предлагаемые исследования в области переработки борного сырья могут заинтересовать инвесторов, так как в книге описаны перспективы использования борных продуктов в различных областях промышленности.

Авторы приносят искреннюю благодарность Н.У. Хакимовой, Е.Ю.Малышевой, Ш.Б. Назарову, Д.О. Давлатову, А.М.Баротову и другим участникам разработок за труд по подготовке данной работы.

Все примечания, замечания, пожелания и советы по содержанию данной книги будут приняты авторами с благодарностью.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящей монографии рассмотрены вопросы спекательной переработки боросиликатных руд различными неорганическими реагентами.

Спекание минеральных руд с реагентами даёт возможность разрушения основных трудновскрываемых минералов боросиликатных руд.

Рост борной промышленности требует дальнейшего усовершенствования технологических процессов, изыскания и разработки эффективных способов получения полезных компонентов из борных руд. Особое значение эти вопросы приобретают для Республики Таджикистан, где имеются большие запасы борного сырья на Памире.

Для переработки указанных руд предложены различные способы: щелочные, кислотные, хлорные и комбинированные [1-12].

Бор и борные соединения используются в различных отраслях промышленности, сельского хозяйства и медицины. Учитывая, что в Таджикистане на Памире имеются крупные месторождения борного сырья - боросиликатные руды, содержащие более 10% B_2O_3, по содержанию бора данные месторождения являются уникальными, поэтому разработка эффективных технологий для выделения борных соединений является актуальной задачей.

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

Учитывая, что месторождение Ак-Архар на Памире предложено для подготовки к промышленному освоению, были рассмотрены различные методы переработки борного сырья - кислотные, спекательные и хлорные.

В районе месторождения проведена геологическая съёмка, осуществлена топографо-маркшейдерская привязка выработок, изучены условия залегания, вещественный состав, морфология рудных залеганий и

т.д. Выделен и откартирован объём технолого-минералогических разновидностей руд.

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

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

В созданной лаборатории Института химии основной целью являлась разработка физико-химических и технологических основ получения борной кислоты и пербората натрия, как важнейших и ключевых продуктов для многих отраслей промышленности. Однако производство в республике борных продуктов осложнено несколькими проблемами. Во-первых, месторождения на Памире (Ак-Архарское месторождение) находятся в труднодоступных районах, на высотах более 4000 м над уровнем моря. Во-вторых, переработка боросиликатных руд требует создания соответствующей инфраструктуры. Тем не менее, учитывая большие потребности в соединениях бора и при комплексном подходе к переработке боратных руд, переработка этого сырья является перспективной и актуальной.

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

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

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

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

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

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

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

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

Особое значение имеет производство борных удобрений в сочетании с другими химическими удобрениями. В цикл производства бора можно

включить получение пербората натрия, эмалей, борогидридов металлов, карбида бора и др.

В монографии представлены результаты изучения процессов разложения боросиликатных руд спекательным способом с применением натрий- и кальцийсодержащих реагентов. Представлены оптимальные параметры процессов спекания, результаты исследования кинетических процессов и разработки технологических основ для рациональной переработки борных руд.

В монографии также представлены результаты изучения химико-минералогического состава боросиликатных руд Ак-Архарского месторождения Таджикистана; изучения поведения борного сырья при обжиге высокими температурами; изучения обжига на процесс спекания боросиликатного сырья с натрий- и кальцийсодержащими реагентами; изучения кинетики процесса разложения борной руды методом спекания с $NaNO_3$, Na_2SO_4, Na_2CO_3, NaCl и $CaCl_2$ и обработки спёка кислотным способом; разработки принципиальной технологической схемы по переработке боратной руды спеканием с последующей обработкой спёка.

ГЛАВА 1. СПЕКАТЕЛЬНЫЕ СПОСОБЫ РАЗЛОЖЕНИЯ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД С ХЛОРИДАМИ НАТРИЯ И КАЛЬЦИЯ

1.1. Краткая характеристика борного сырья

Боросиликатные руды месторождения Ак-Архар, расположенного на Памире, в основном в своём составе имеют следующие минералы:

Данбурит - получил своё название по месторождению Данбери в США (штат Коннектикут), представляет собой боросиликат кальция. В месторождениях встречается в виде призматических кристаллов, имеющих жёлтые, жёлто-бурые или бледно-жёлтые оттенки. Цветом и формой кристаллы данбурита похожи на кристаллы топаза. Реже можно встретить данбуриты с розовой окраской кристаллов. Окраска кристаллов данбурита зависит от микропримесей, входящих в состав данбуритов различных месторождений. Гораздо реже встречаются данбуриты с прозрачными кристаллами, их используют для огранки в качестве полудрагоценных камней. Крупные месторождения данбуритов, кроме США, разрабатываются в Японии, Мексике, Швейцарии.

Данбурит является прочным соединением, поэтому его разложение целесообразно проводить при помощи сильных минеральных кислот [12, 13].

Датолит – химическая формула $Ca[BOH(SiO_4)]$, представляет собой боросиликатный минерал, входящий в подкласс основных силикатов. Представляет собой кристаллы светлого цвета, в породах представлен плотными агрегатами, натёчными лучисто-радиальными выделениями или зернистыми вкраплениями. Твёрдость датолита 5-5,5; плотность от 2,9 до 3,6 г/см^3. Датолит имеет гидротермальное происхождение. Впервые описан датско-норвежским учёным И. Эсмарком в 1806 году.

Датолит получил своё название потому, что является зернистым. Цвет датолита варьирует в широких пределах – от бесцветного, белого, с переходом в бледно-зелёный, бледно голубой и насыщенные голубой и

зелёный цвета. Имеет металлический блеск. Минерал датолит в связи с металлическим блеском и зернистостью часто применяют в качестве ювелирных украшений. Размер кристаллов датолита также варьируется в широких пределах – от 1 мм до 5 см, редко встречаются кристаллы датолита размером до 20 см.

Первое месторождение датолита было открыто в России (г.Дальнегорск) [3, 14].

Месторождения датолита встречаются по всему миру, это распространённый минерал, имеются месторождения датолита в США, Италии, Норвегии, Австрии, в Приморском крае Российской Федерации.

Гидроборацит – химическая формула $CaMg[B_3O_4(OH)_3]_2 \cdot 3H_2O$, является водным боратом магния и кальция. Своё название получил исходя из состава минерала, в котором присутствуют вода и бор. Впервые открыт в 1834 г. на Кавказе. Большие месторождения гидроборацита имеются в Казахстане в районе г. Атырау.

Состав гидроборацита: CaO - 13,6%; MgO - 9,8%; B_2O_3 - 50,5%; H_2O - 26,2%. Гидроборацит имеет моноклинную сингонию. Кристаллы гидроборацита длинные и уплощённые, игольчатые или столбчатые. Агрегаты пластинчато-волокнистые, радиально-лучистые; встречается в виде тонкозернистых агрегатов или плотных сплошных масс. Твёрдость от 2 до 3, плотность составляет 2,0-2,2 г/см^3. В чистом виде гидроборацит бесцветный или белый, при наличии примесей - спектр окраски гидроборацита также варьирует в широких пределах - от серого, жёлтого, коричневатого, зеленоватого до розово-красного.

Гидроборацит, как минерал, образовался в горных породах осадочного, вулканогенного и галогенного типа. Является одним из важнейших минералов, в состав которого входит бор. Его образование происходит в метасоматических процессах, а также в химических озёрных осадках. Для его разложения часто используют метод флотации, поскольку он слабо растворяется в кипящем водном слое [3, 14].

Гранит - также входит в состав боросиликатных руд, в состав которого входят биотит, калиевый полевой шпат, плагиоклаз, кварц. Имеет широкое распространение по всему миру. Граниты обладают чрезвычайно высокой плотностью - до 2700 кг/м³, высокой температурой плавления - от 1215 до 1260°С; прочностью на сжатие - до 300 Мпа, однако при обработке гранита водой и давлением отмечается снижение температуры плавления почти в два раза.

Гранитовые породы имеют широкое распространение в земной коре, встречаются повсеместно, их формирование происходило различными путями [15-18].

Гидрослюды - данный минерал относится к классу силикатов. Отличительной чертой от простых слюд является наличие в гидрослюдах большего содержания связанной воды, которую легко можно удалить нагреванием гидрослюд, имеют меньшее содержание катионов, связывающих слои гидрослюд. Образование указанного минерала происходило в гидротермальных процессах при низких температурах, при выветривании изверженных пород. В некоторых случаях образование гидрослюд происходило при поглощении сложными алюмокремневыми гелями калия и других щелочных элементов из морской воды. Необходимым условием существования гидрослюд является богатая водой среда.

Граниты нашли широкое применение в промышленном комплексе - для производства иллита (керамогранита), в качестве звуко- и теплоизолирующих материалов, используемых в ядерной энергетике, граниты также используются в качестве калийных удобрений (глауконит) в сельском хозяйстве [15, 16].

Кальцит – входит в группу карбонатных минералов, является природной формой карбоната кальция ($CaCO_3$). Широко распространён в земной коре, является породообразующим минералом. Кальцит входит в состав таких пород, как меловые породы, известняки, карбонатиты. Кроме

того, кальцит является самым распространённым биоминералом, он присутствует в составе раковин, покрывающих тела некоторых микроорганизмов и беспозвоночных животных.

Кальцит кроме основной модификации - карбоната кальция также представлен некоторыми полиморфными модификациями - это ифатерит (имеет гексагональную сингонию) и арагонит (представлен ромбической сингонией).

Своё официальное название кальцит получил в 1845 году (Гайдингер) от названия химического элемента кальция.

Кальцит имеет белую или прозрачную окраску в зависимости от кристаллической структуры. Различные оттенки кальциту придают примеси, присутствующие в составе кальцита. Марганцевые кальциты имеют розовую окраску, никелевые – зелёную окраску, пирит в составе кальцита придаёт ему зеленоватую или синеватую окраску. Примеси железа в составе кальцита придают красно-коричневую, буроватую или желтоватую окраску, примеси хлорита - зелёную. Угли в составе кальцита придают ему неравномерный чёрный цвет.

Кальцит имеет плотность от 2,6 до 2,8, твёрдость по шкале Мооса - 3, ромбоэдрическую спайность и перламутровый или стеклянный блеск. При взаимодействии с соляной кислотой слабых концентраций отмечается вскипание кальцита.

Кальцит имеет тригонально-скаленоэдрическую симметрию, тригональную сингонию. Форма кристаллов также широко варьируется от ромбоэдрических (тупые, острые и основные ромбоэдры) до пластинчатых («папир-шпат»), призматических, скаленоэдрических. Кальциты, представляющие собой ромбоэдрические прозрачные кристаллы, имеющие двупреломление, называют «исландским шпатом». Кроме того, кальциты встречаются в природе в виде сталактитов, сталагмитов, сталагнатов в карстовых пещерах. Агрегаты кальцита чрезвычайно

разнообразны – это щётки, друзы, сростки, налёты, корки, а также зернистые агрегаты и сплошные массы [3, 14].

Кварц – химическая формула - SiO_2, является породообразующим минералом, имеет широкое распространение в метаморфических и магматических породах. В виде силикатов или смесей встречается в составе многих других минералов. Его содержание в земной коре составляет около 12%, а массовая доля - более 60%.

В переводе с немецкого языка слово «кварц» означает «твёрдый». Кварц является полиморфной модификацией диоксида кремния.

Кварц имеет тригональную сингонию, кристаллы кварца имеют сложную форму, чаще это псевдогексагональные призмы с шестью гранями, с одного или обоих концов находятся трёхгранные или шестигранные головки в виде пирамидок. Призмы имеют на своих гранях поперечную штриховку.

В метаморфических или магматических горных породах кристаллы кварца часто имеют форму неправильных изометричных зёрен, которые срастаются с другими минералами.

Минерал кварц в чистом виде имеет белую или бесцветную окраску, однако при включении в кварцевые породы различных микроэлементов кварц приобретает различную окраску, в зависимости от присутствующих микроэлементов – фиолетовый, черный, жёлтый, коричневый и др.

Кварц растворим в расплавах щелочей и плавиковой кислоте, имеет высокую температуру плавления – более 1700°С [3, 14, 19].

Кроме того, в боросиликатных рудах Ак-Архарского месторождения могут присутствовать в незначительных количествах аксинит, улексит, кернит и другие [12].

1.2. Изучение физико-химических свойств боросиликатных руд

В работах [8, 12, 29] изучены характеристики боросиликатного сырья Ак-Архарского месторождения. Боросиликатное сырьё Ак-Архарского месторождения содержит в своём составе данбурит, датолит, гидроборацит, гранит, кальцит, гидрослюду и кремнезём, поэтому применение спекательного метода разложения сырья даёт возможность выделить кремнезём в начале материальных потоков [8, 12].

Кроме того, авторы работ [8, 12] исследовали концентрат борного сырья с содержанием B_2O_3 ~17,4%. В таблице 1.1 приведены химические составы борной руды Ак-Архарского месторождения.

Таблица 1.1 - Химический состав боросиликатной руды Ак-Архарского месторождения (мас%)

	Компоненты												
	B_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	TiO_2	MnO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	П.п.п.
Исходная руда	10,4	59,8	1,27	2,2	1,39	19,6	0,75	0,15	0,29	0,1	0,03	0,11	3,91
Концентрат	17,41	46,8	2,45	2,67	1,68	23,6	0,75	0,15	0,29	0,1	0,03	0,11	3,56

Проведён дифференциально-термический анализ (ДТА) борного сырья. В исходных продуктах обнаружены эндоэффекты при 780 и 950°С, которые указывают на разложение дибората кальция (950°). Эффект при 780°С, по-видимому, указывает на разложение данбурита или датолита [8, 12, 30].

Термограмма концентрата борной руды имеет три эффекта – при 860, 950 и 1020°С, природу которых трудно установить. Здесь, по-видимому, имеет место разложение минералов, которые входят в состав концентрата.

Рентгенофазовый анализ (РФА) боросиликатной руды показывает наличие следующих минералов: гидроборацита, данбурита, кварца, кальцита, гранита, датолита и др. [8, 12, 29].

1.3. Спекательные методы разложения минерального сырья

В литературе имеются многочисленные работы по получению ценных продуктов методом спекания с различными реагентами. Особенно в процессе разложения минерального сырья широко используются: хлорсодержащие реагенты - хлориды кальция, натрия; сульфаты кальция, калия, натрия; фториды натрия, магния, кальция и др. [20, 21].

Авторами работ [3, 20] изучалось спекание боросиликатной руды с реагентами - хлоридами кальция, калия и натрия. В присутствии угля хлорирующими агентами для глинозёма могут служить хлориды натрия и кальция [3, 20]. В ряде работ [3, 21, 22] широко использовали в качестве хлорирующих реагентов различные соли - хлориды кальция ($CaCl_2$), сильвиниты (2NaCl+KCl), каменную соль (NaCl). Отмечено, что процесс хлорирования при использовании мало летучего реагента хлорида кальция протекает с разложением боросиликатной руды парами воды, при этом происходит образование соляной кислоты.

Хлоридовозгонка является разновидностью хлорирования с использованием хлоридных солей. В отличие от хлорирующего обжига, процесс хлоридовозгонки боросиликатных руд протекает при участии более высоких температур, при которых хлориды металлов улетучиваются, данный процесс признан комбинированным, поскольку при его применении из руд отмечаются более высокие степени извлечения редких, цветных металлов.

Применение хлоридовозгонки для золотых мышьякосодержащих концентратов изучено в работе [23]. Авторами [23] исследован процесс хлоридовозгонки золотых мышьякосодержащих концентратов месторождений Тарор и Чоре Таджикистана с применением хлорида натрия.

1.3.1. Процесс спекания с использованием хлоридов металлов

В работах [24-28] изучены процессы спекания золотосодержащих руд месторождений Чоре и Тарор Таджикистана с хлоридами натрия и кальция. Определены энергии активации процессов, отмечено, что реакции разложения указанных руд протекают в кинетически контролируемых областях. Авторы исследовали влияние температурного режима и времени разложения руд на извлечение из флотоконцентратов благородных металлов, определили условия процесса, при которых достигаются максимальные извлечения ценных продуктов. Показано, что максимальные извлечения серебра и золота из руд (порядка 93-97%) достигаются при спекании с реагентами в течение от одного до двух часов. Авторы также проводили дополнительное выщелачивание огарков месторождения Тарор с извлечением золота в пределах от 58,9 до 75,3% и из огарков месторождения Чоре – от 86,1 до 90,5%.

В работах [24, 28] разработаны технологические схемы по переработке мышьяк-, медно- и золотосодержащих концентратов методом спекания. Согласно разработанным схемам, извлечение полезных продуктов из указанных руд составляет 96-98%.

1.3.2. Переработка исходной боросиликатной руды методом спекания с NaCl

Рассмотрен вопрос активации боросиликатных руд с хлоридом натрия с последующей солянокислотной обработкой. Перед разложением смесь борного сырья и хлорида натрия подвергали термической обработке при 800-850°С в течение 60 мин.

Для разложения спёка, получаемого при совместном спекании боросиликатной руды и NaCl, использовали 20% HCl. Результаты по изучению воздействия различных химико-физических факторов, влияющих на процесс солянокислотной обработки спёка, полученного при спекании исходной боросиликатной руды с хлоридом натрия, приведены на рисунке 1.1.

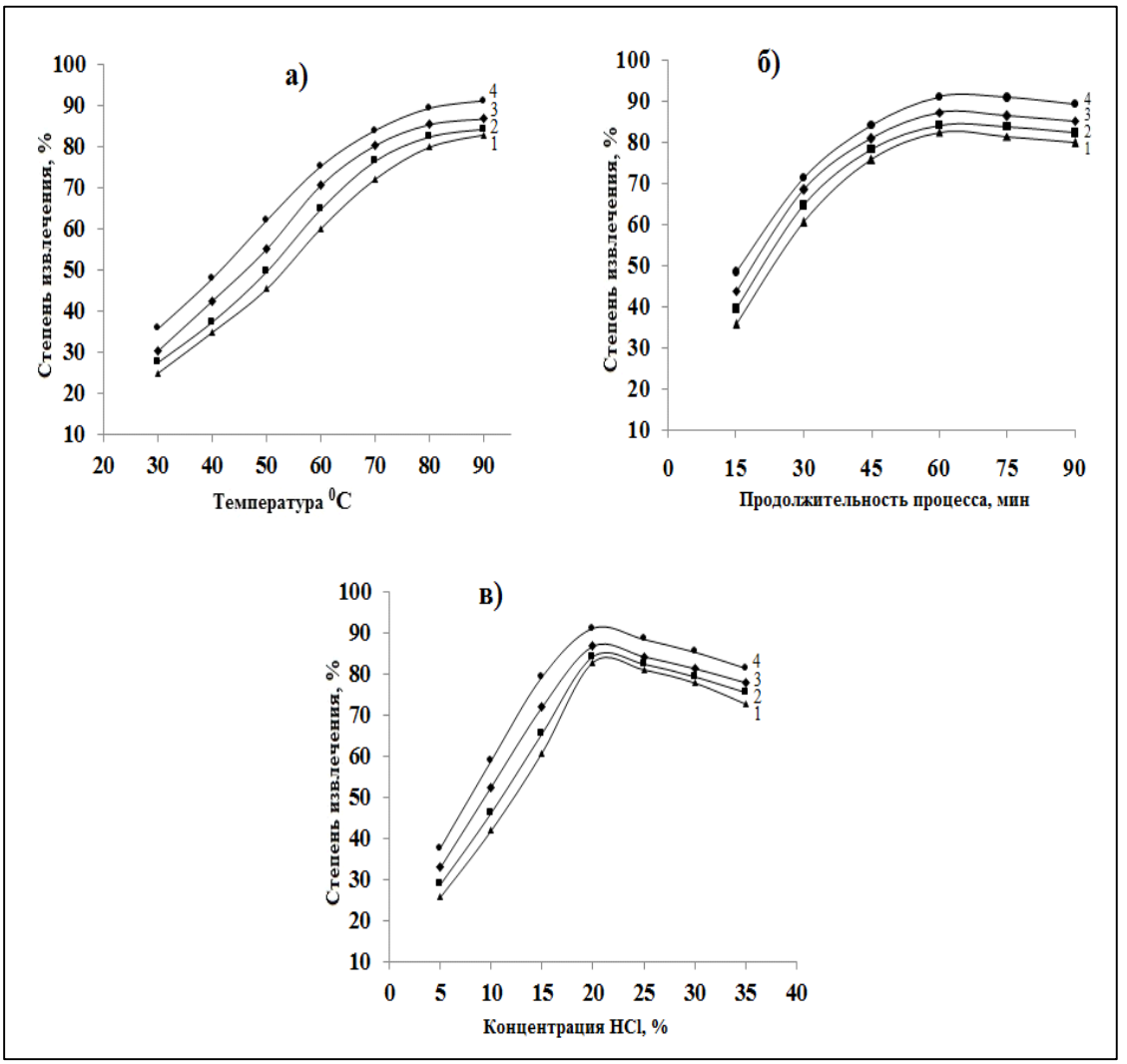

Рисунок 1.1 - Зависимость степеней извлечения оксидов из спёка исходной боросиликатной руды с NaCl от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HCl (1 – B_2O_3; 2 – Al_2O_3; 3 – CaO; 4 – Fe_2O_3).

Влияние температуры на протекание реакций разложения сырья изучалось в температурных пределах от 20 до 90°C. Как видно, вскрытие

спёка начинает происходить уже при комнатной температуре. Спёк в течение 1 часа обрабатывали соляной кислотой концентрацией 20%. Видно, что степень извлечения оксидов увеличиваются соответственно с увеличением температуры, и в промежутке от 20 до 90°С извлечение оксидов следующее (в %): Al_2O_3 – от 27,4 до 84,1; B_2O_3 – от 23,9 до 82,7; Fe_2O_3 – от 35,7 до 91,5 и CaO – от 30,2 до 86,8 (рисунок 1.1а).

Влияние длительности процесса. Изучена зависимость степеней извлечения компонентов при разложении спёка от длительности процесса, постоянными факторами являлись концентрация кислоты, составлявшая 20% и температура процесса (90°С). Время проведения процесса варьировали в пределах от 15 мин до 1.5 часа. Как показали результаты опытов, уже после 15 мин обработки руды соляной кислотой извлечение оксидов из состава руды составило (в %): Al_2O_3 – 39,4, Fe_2O_3 – 48,3; CaO – 43,6 и B_2O_3 – 35,5 (рисунок 1.1б).

С повышением длительности кислотной обработки до 1 часа степень извлечения компонентов из руды возрастает, достигая максимальных значений (в %): B_2O_3 – 82,7; Fe_2O_3 – 91,5; CaO – 86,8; Al_2O_3 – 84,1.

В серии опытов с увеличением времени обработки руды до 1.5 часа показано, что извлечение оксидов не увеличивается.

Влияние концентрации соляной кислоты. Полученные результаты изучения по влиянию концентрации HCl на процесс разложения спёка исходной боросиликатной руды с хлоридом натрия приведены на рисунке 1.1в. Концентрацию соляной кислоты варьировали в пределах 5-35 мас%. Увеличение концентрации соляной кислоты от 5 до 20% значительно увеличивает степень извлечения оксидов и составляет (в%): B_2O_3 – 25,6-82.1; Fe_2O_3 – 37.8-91.7; Al_2O_3 – 28,7-84,2 и CaO – 32,6-86,3.

Отмечается, что при введении в реакционную массу соляной кислоты в количестве 17-20% отмечается максимальный выход полезных продуктов. Как видно из рисунка 1.1в, с дальнейшим увеличением концентрации HCl извлечение оксидов не увеличивается, а наоборот, снижается. При

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

1.3.3. Переработка концентрата боросиликатной руды методом спекания с NaCl

Результаты исследования солянокислотного разложения спёка, полученного после спекания концентрата боросиликатной руды с хлоридом натрия, приведены на рисунке 1.2. Основными изучаемыми параметрами, влияющими на величину извлечения из состава спёка оксидов B_2O_3, Fe_2O_3, Al_2O_3 и CaO, являлись температура процесса, его продолжительность и концентрация соляной кислоты.

Влияние температуры на степень извлечения из борсодержащей руды оксидов было изучено в температурных пределах 30-90ºС, результаты приведены на рисунке 1.2(а). Соответственно установлено, что величина извлечения оксидов из руды увеличивается с увеличением температуры процесса, максимальное извлечение происходит при температуре 90ºС, которое составило (в %): B_2O_3 – 90,2; Fe_2O_3 – 97,4; Al_2O_3 - 92,2 и CaO – 94,5. Дальнейшее увеличение температуры до 100ºС не увеличивает степень извлечения оксидов, а наоборот, снижает.

Влияние длительности процесса изучалось при следующих постоянных параметрах: концентрация соляной кислоты – 20% и температура 90ºС (рисунок 1.2(б)). Результаты опытов показали, что при увеличении продолжительности обработки руды соляной кислотой до 1 часа, происходит значительное увеличение степени извлечения оксидов из состава борсодержащей руды, которое составило (в %): CaO - 94,6; B_2O_3 - 91,1; Al_2O_3 - 92,6 и Fe_2O_3 - 97,9. В серии опытов по увеличению времени обработки руды HCl отмечается, что максимальной длительностью обработки руды является 1 час, более продолжительная по времени обработка не привела к увеличению степени извлечения оксидов из руды.

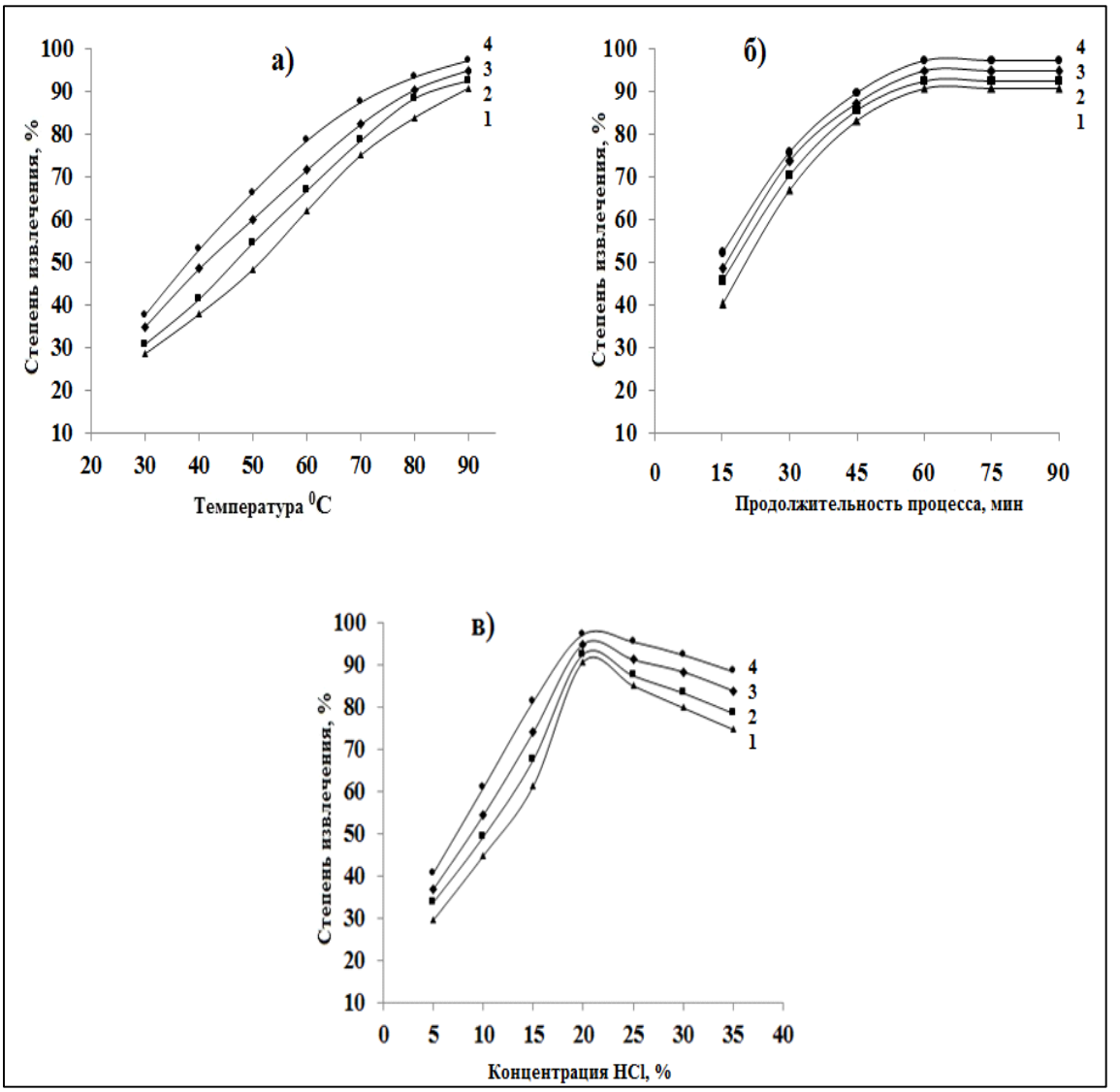

Рисунок 1.2 - Зависимости степеней извлечения оксидов из спёка концентрата боросиликатной руды с NaCl от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HCl (1 – B_2O_3; 2 – Al_2O_3; 3 – CaO; 4 – Fe_2O_3).

Влияние концентрации соляной кислоты. Значения, полученные в ходе изучения воздействия концентрации соляной кислоты на извлечение полезных компонентов из борсодержащей руды, показывают, что увеличение концентрации HCl в пределах 5-20% изменяют степени разложения данной руды (рисунок 1.2(в)). Показано, что наиболее рациональной концентрацией кислоты является ~20%, при которой максимальные выходы оксидов из состава руды составляли: CaO – 94,5;

Fe_2O_3 – 97,7; Al_2O_3 - 92,2 и B_2O_3 – 90,2. При дальнейшем повышении концентрации HCl существенных изменений в извлечении ценных компонентов из руды не наблюдается.

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

В ходе проведения экспериментов для процесса солянокислотной обработки спёка боросиликатной руды с NaCl найдены рациональные условия проведения процесса: температура спекания 800-850°C, температура кислотного разложения – 90°C; время проведения процесса – 1 час мин; концентрация кислоты - 20%; крупность размеров частиц борсодержащей руды – от 0.1 до 0.3 мм.

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

Известно, что большинство химических реакций, используемых в химико-технологических процессах, протекает с участием веществ, находящихся в разных фазах. Механизмы гетерогенных процессов сложнее механизмов, протекающих при гомогенных процессах. Основное отличие гетерогенных процессов заключается в том, что перенос реагентов в объём другой фазы или к поверхности раздела фаз одной фазы происходит перед осуществлением химической реакции. Перенос веществ осуществляется вследствие таких процессов, как испарение, адсорбция, диффузия и др. Протекание гетерогенных процессов происходит на поверхностях, где реагирующие фазы соприкасаются.

В данном подразделе изучен процесс солянокислотного разложения спёка, полученного после спекания исходной боросиликатной руды и её

концентрата с хлоридом натрия, определён механизм протекающих реакций и изучены кинетические процессы разложения.

Кинетические процессы, протекающие при разложении спёка исходной боросиликатной руды с хлоридом натрия соляной кислотой исследовали при интервале температур 30-90°С и продолжительности процесса от 15 до 60 минут. Полученный спёк измельчали и обрабатывали 20% соляной кислотой.

На основе полученных результатов построили кинетические кривые протекающих процессов, приведённые на рисунке 1.3. Как видно, при повышении температуры и времени обработки руды извлечение оксида бора из исходной боросиликатной руды увеличивается. Максимальное извлечение B_2O_3 наблюдается при продолжительности спекания 60 мин. Кинетические кривые хорошо описываются уравнением первого порядка [29, 35].

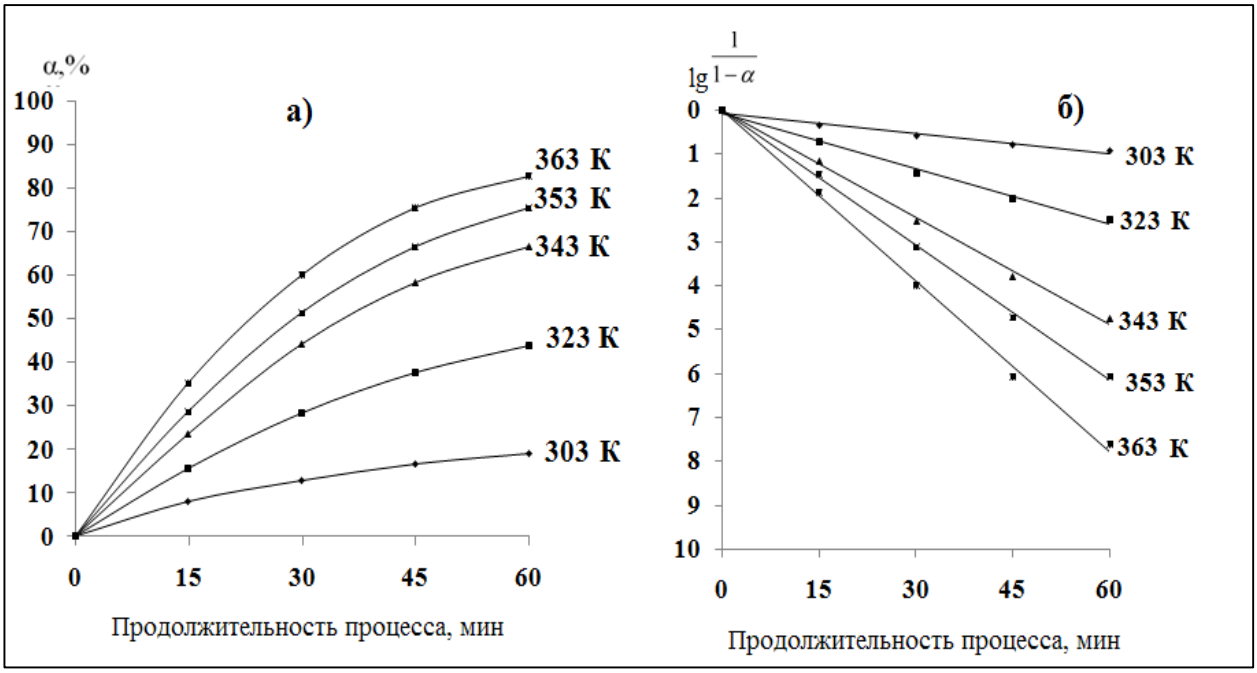

Рисунок 1.3 - Зависимость степени извлечения оксида бора от времени (а) и lg(1/1-α) от времени (б) при солянокислотном способе разложения спёка исходной боросиликатной руды.

Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры графически приведена на рисунке 3.4.

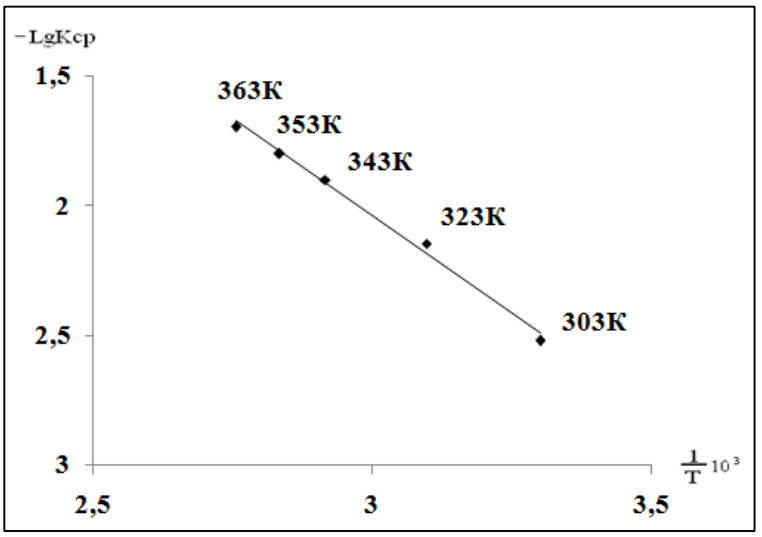

Рисунок 1.4 - Зависимость lgK от обратной абсолютной температуры при солянокислотном разложении спёка боросиликатной руды с хлоридом натрия.

Данные экспериментов по изучению кинетических процессов, происходящих при извлечении оксида бора из спёка концентрата боросиликатной руды с хлоридом натрия при дальнейшем разложении спёка соляной кислотой были получены при температурах от 30 до 90ºС и времени протекания процесса в течение от 15 мин до 1 часа, результаты приведены на рисунке 1.5.

Как видно из рисунка 1.5а, при увеличении температуры извлечение оксида бора из состава спёка концентрата боросиликатной руды значительно возрастает.

По кинетическим кривым процесса разложения (рисунок 1.5а) видно, что максимальное извлечение оксида бора составляет 90.6%, которое отмечается при обработке борсодержащей руды в течение 1 часа при температуре 90ºС.

Константы скорости разложения спёка концентрата боросиликатной руды с хлоридом натрия рассчитывали с учётом того, что реакция разложения отвечает уравнению первого порядка.

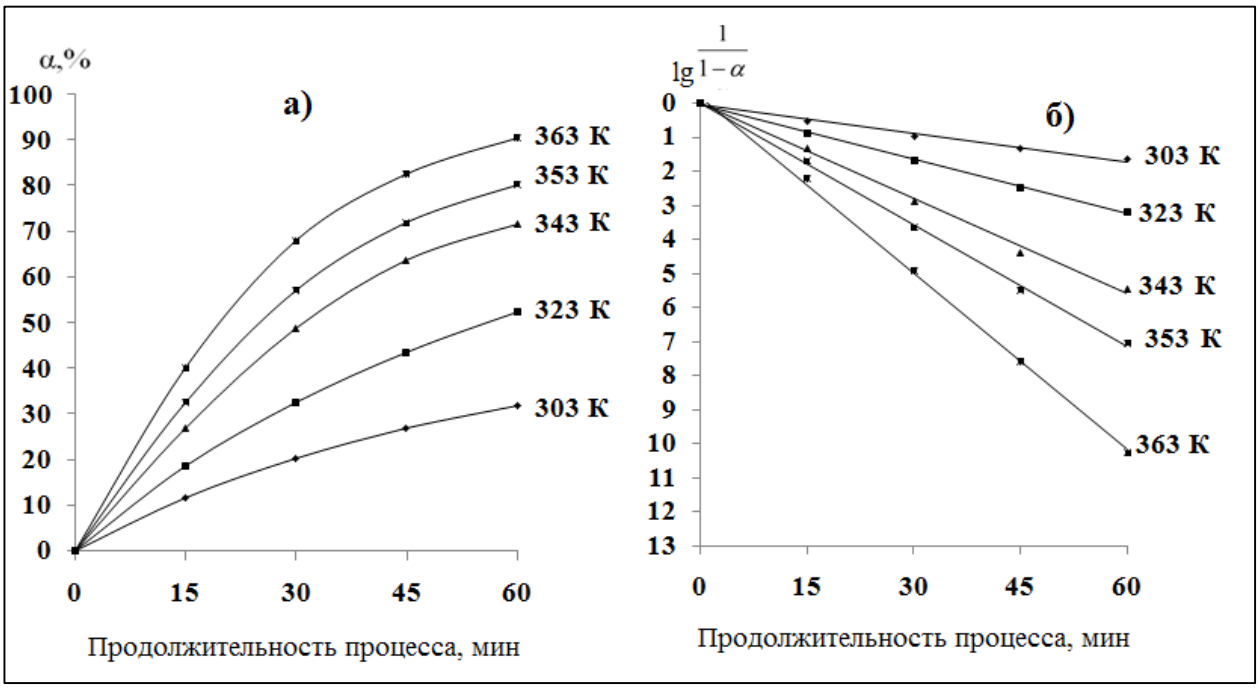

Рисунок 1.5 – Зависимость степени извлечения оксида бора от времени (а) и lg(1/1-α) от времени (б) при солянокислотном разложении спёка концентрата боросиликатной руды с хлоридом натрия.

Из графика зависимости lg1/(1-α) от времени (рисунок 1.5(б)) видно, что график представляет собой прямую линию, на которую удовлетворительно укладываются полученные при различных температурах экспериментальные значения, а сам график имеет отрицательный наклон.

Значение энергии активации данного процесса было определено из графика зависимости lgk от абсолютной обратной температуры (рисунок 1.5(б)), который представляет собой прямую линию.

Значение энергии активации данного процесса было определено из графика зависимости lgk от абсолютной обратной температуры (рисунок 1.6), который представляет собой прямую линию.

На рисунке 1.6 видно, что рассчитанные точки удовлетворительно располагаются на прямой линии Аррениуса, по наклону которой рассчитано

значение кажущейся энергии активации, составившее 22,07 кДж/моль. Вычисленная величина энергии активации и зависимость скорости реакции от размера частиц и времени протекания процесса солянокислотного разложения спёка концентрата боросиликатной руды с хлоридом натрия указывают, что данный процесс протекает в диффузионной области [29, 35].

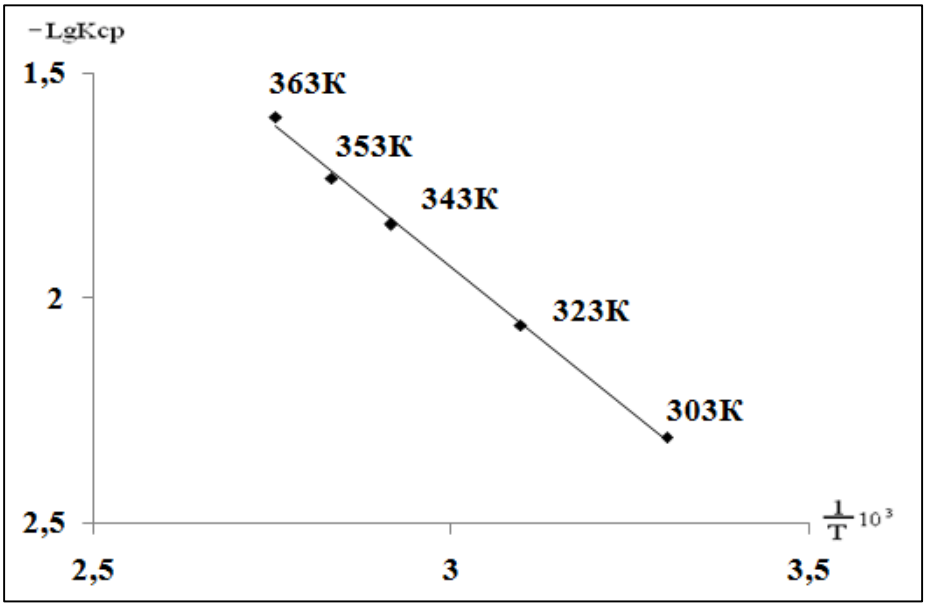

Рисунок 1.6 - Зависимость lgK от абсолютной обратной температуры при разложении спёка концентрата боросиликатной руды с хлоридом натрия и последующей солянокислотной обработке.

1.4. Переработка боросиликатной руды спеканием с $CaCl_2$

1.4.1. Переработка исходной боросиликатной руды методом спекания с $CaCl_2$

В настоящем подразделе приведены результаты, полученные в ходе исследования по разложению исходного боросиликатного сырья после спекания с хлоридом кальция с последующей обработкой соляной кислотой [29, 31-37].

В качестве активатора мы использовали хлорид кальция и активированный уголь. При спекании боросиликатных руд в присутствии хлорида кальция, угля и кислорода воздуха происходит разрушение внутренних конструкций упорных минералов, при этом частично образуются

бораты и силикаты кальция, которые легко растворяются в минеральных кислотах. Термическую обработку смеси боросиликатной руды, хлорида кальция и активированного угля проводили при температуре 800-850°С.

После термической обработки полученный спёк сначала обработали водой при температуре 80°С в течение 1 часа для устранения избыточного количества хлорида кальция. Потом пульпу фильтровали, высушивали, затем обработали 20% HCl. Было изучено воздействие различных физических и химических факторов, влияющих на солянокислотную обработку полученного спёка, результаты исследования приведены на рисунке 1.7.

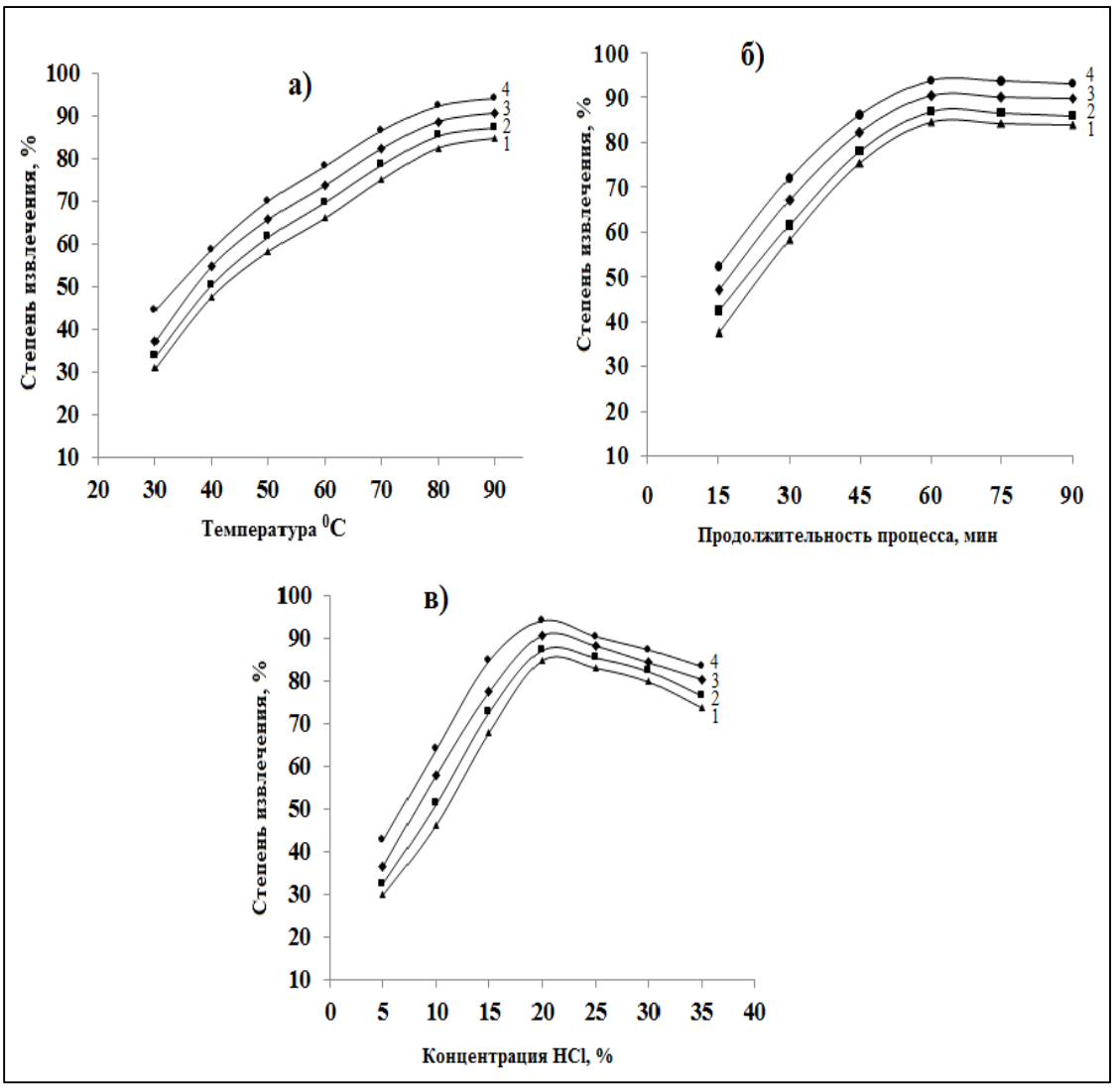

Рисунок 1.7 – Зависимость степени извлечения оксидов из спёка исходной боросиликатной руды с $CaCl_2$ от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HCl (1 – B_2O_3; 2 – Al_2O_3; 3 – CaO; 4 – Fe_2O_3).

Изучено влияние температуры на ход реакции до 90°С. Как видно из рисунка 1.7(а), в интервале температур от 30 до 90°С степень извлечения оксидов (B_2O_3, Al_2O_3, Fe_2O_3 и CaO) при солянокислотной обработке спёка исходной боросиликатной руды с хлоридом кальция выглядит следующим образом: B_2O_3 – 30,8-84,7%; Al_2O_3 – 33,6-87,1%; Fe_2O_3 – 44,4-94,2% и CaO – 37,5-90,6%.

Зависимость степени извлечения компонентов из полученного спёка от продолжительности процесса солянокислотного разложения изучали в интервале времени от 15 до 90 мин. Как видно из рисунка 1.7(б), с увеличением продолжительности процесса переработки от 15 до 60 минут при оптимальной температуре (90°С) степень извлечения оксидов постепенно возрастает и достигает максимальных значений: B_2O_3 - 84,7%; Al_2O_3 - 87,3%; Fe_2O_3 - 94,2%; CaO - 90,6%.

В следующей серии опытов нами была изучена зависимость степени извлечения оксидов от концентрации соляной кислоты. Концентрацию соляной кислоты изменяли от 5 до 35 мас%, результаты исследования приведены на рисунке 1.7(в). Установлено, что оптимальной концентрацией кислоты, вводимой в реакционную массу, является 20%.

1.4.2. Переработка концентрата боросиликатной руды методом спекания с $CaCl_2$

Результаты исследования солянокислотного разложения спёка концентрата боросиликатной руды с хлоридом кальция приведены на рисунке 1.8.

Степень извлечения оксидов с повышением температуры до 90°С достигает максимальных значений, составляя (в мас%): B_2O_3 - 93,2; Fe_2O_3 - 98,6; Al_2O_3 - 95,3 и CaO - 96,6.

Зависимость степени извлечения компонентов при вскрытии спёка от продолжительности процесса изучена при 90°С и концентрации кислоты

20% (рисунок 1.8(б)). При увеличении времени кислотной обработки сырья от 15 до 60 минут степень извлечения всех компонентов увеличивается и достигает более 90%.

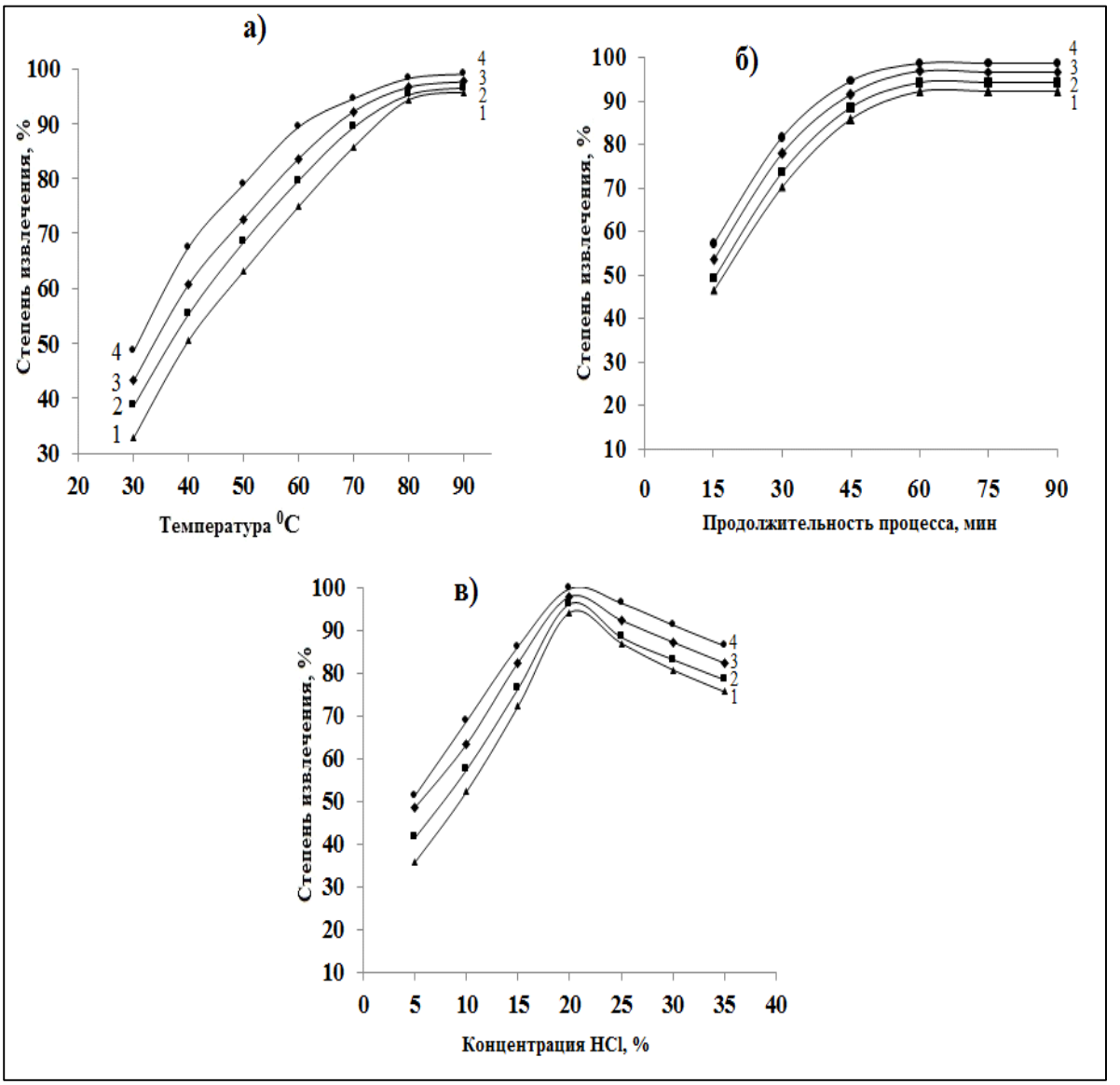

Рисунок 1.8 - Зависимость степени извлечения оксидов из спёка концентрата боросиликатной руды с $CaCl_2$ от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HCl (1 – B_2O_3; 2 – Al_2O_3; 3 – CaO; 4 – Fe_2O_3).

Исследована зависимость степени разложения оксидов от концентрации соляной кислоты. Концентрацию соляной кислоты изменяли от 5 до 35 мас% (рисунок 1.8(в)). При изменении концентрации кислоты от 5

до 25 мас% степень извлечения оксидов изменяется следующим образом: B_2O_3 – от 35.70 до 94.15%; Al_2O_3 – от 41.42 до 96.14%; CaO – от 48.25 до 98.75%; Fe_2O_3 – от 51.50 до 99.20%.

Согласно проведённых опытов и полученных результатов, наиболее эффективными условиями разложения концентрата боросиликатных руд при спекании с хлоридом кальция можно рекомендовать: температура спекания 900-950°C, продолжительность процесса спекания 90 мин, массовое соотношение руды к $CaCl_2$ = 1:2. При таких условиях в раствор переходит 93.58% B_2O_3, 95.23% Al_2O_3 и 98.86% Fe_2O_3 [28, 37].

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

В настоящем подразделе исследован процесс солянокислотного разложения спёка, полученного после спекания исходной боросиликатной руды с хлоридом кальция, определён механизм протекающих реакций и изучена кинетика процесса разложения.

Полученные результаты показывают, что основное влияние на течение реакции солянокислотного разложения спёка, полученного после совместного спекания боросиликатной руды с хлоридом кальция, оказывают время, концентрация кислоты и температура, что позволило нам предпринять попытку более подробного изучения характера этих закономерностей с целью получения определённой информации о механизме реакции обмена и приступить к изучению кинетики реакций кислотного разложения спёка.

Для определения кинетических параметров процесса выщелачивания спёка исходной боросиликатной руды соляной кислотой были использованы экспериментальные данные зависимости степени извлечения оксида бора в раствор от температуры, продолжительности и концентрации соляной кислоты. На основании этих данных, используя известные кинетические

уравнения и уравнение Аррениуса, были рассчитаны значения кажущейся энергии активации.

Кинетику процесса разложения исходной боросиликатной руды соляной кислотой исследовали в интервале температур 30-95°С и продолжительности процесса от 15 до 60 мин. Полученный спёк измельчали и обработали горячей водой для устранения избыточного хлорида кальция, потом пульпу фильтровали и после высушивания обрабатывали 20% соляной кислотой

На основе полученных результатов построили кинетические кривые, которые показаны на рисунке 1.9. Как видно, с увеличением температуры и продолжительности процесса выщелачивания степень извлечения оксида бора из состава исходной боросиликатной руды значительно возрастает. Кинетические кривые до 50°С имеют практически прямолинейный характер, а при 90°С – вначале прямолинейный, а затем параболический. Максимальное извлечение B_2O_3 наблюдается при продолжительности спекания 60 минут. Кинетические кривые хорошо описываются уравнением первого порядка [29].

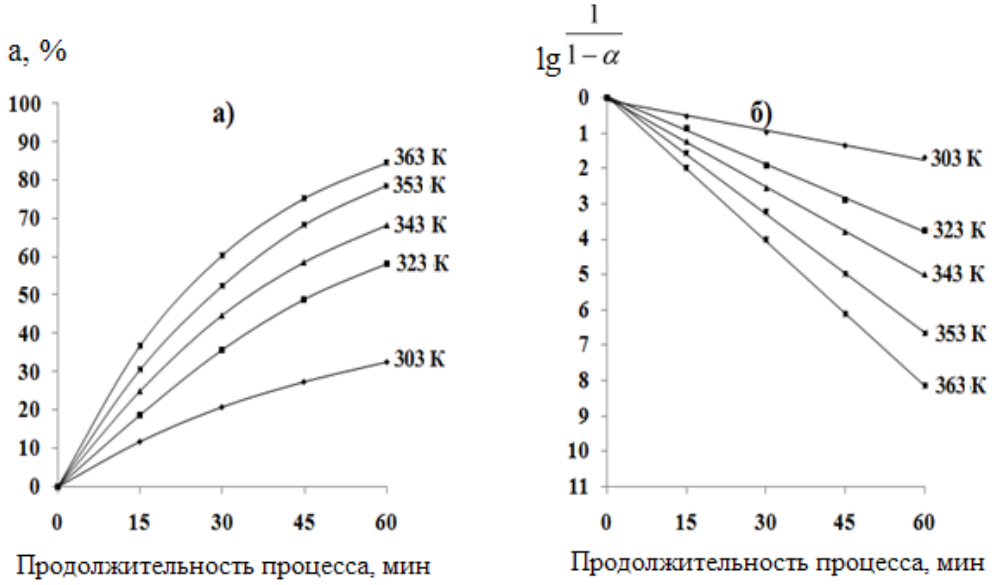

Рисунок 1.9 – Зависимость степени извлечения (α) оксида бора от времени (а) и lg1/(1-α) от времени (б) при солянокислотном разложении спёка исходной боросиликатной руды с хлоридом кальция.

При построении графика зависимости lg1/(1-α) от времени (рисунок 1.9(б)) экспериментальные точки при различных температурах удовлетворительно укладываются на прямую линию и имеют отрицательный наклон.

Величину кажущейся энергии активации (Е) и предэкспоненциальный множитель (K_0) определяли графическим методом с использованием уравнения Аррениуса.

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

или: $$lg = -lgK_0 - \frac{E}{2{,}303\,RT},$$

где: R – универсальная газовая постоянная, кДж/моль, град;

T – абсолютная температура, К.

Для нахождения энергии активации и более точного определения области протекания процесса спекания, построили график зависимости логарифма средних значений констант скоростей реакции от обратной абсолютной температуры, он даёт прямую линию. По тангенсу угла наклона рассчитывали значение энергии активации:

$$E = 2.3 \cdot R/tg\alpha/\xi,$$

где: R – универсальная газовая постоянная;

α – угол наклона прямой линии;

ξ – отношение масштаба по оси абсцисс к масштабу по оси ординат.

На рисунке 1.10 представлена зависимость логарифма константы скорости реакции от 1/T. На данном графике можно выделить три участка, что свидетельствует об изменении характера взаимодействия между реагирующими компонентами. Для каждого участка по тангенсу угла наклона было определено значение кажущейся энергии активации: при 30-50°С - 27,82 кДж/моль, при 70-80ºС - 21,55 кДж/моль, при 80-90ºС - 19,85 кДж/моль. Среднее значение кажущейся энергии активации составило 23,07 кДж/моль [29, 34].

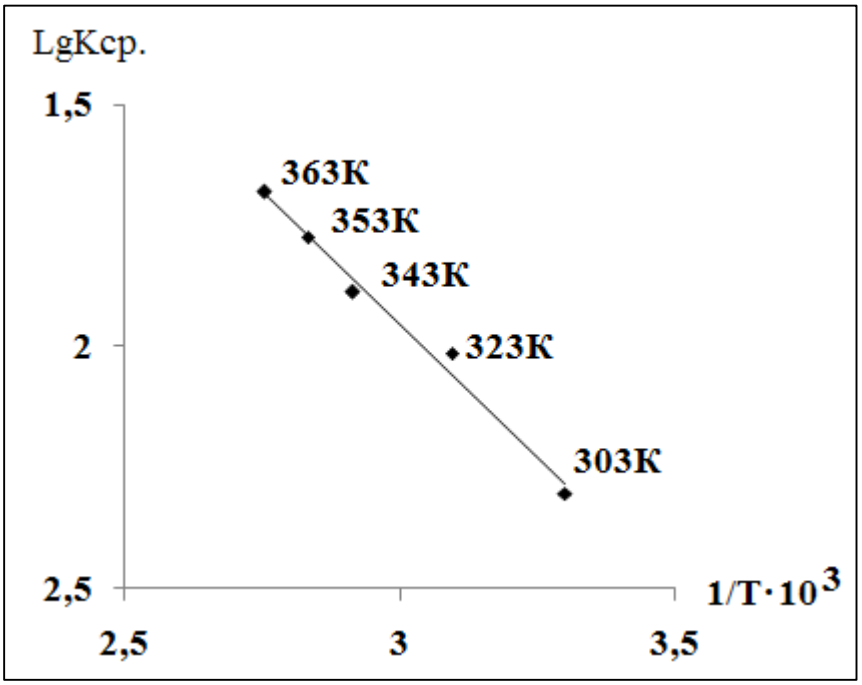

Рисунок 1.10 - Зависимость lgK от обратной абсолютной температуры при солянокислотном разложении спёка боросиликатной руды с хлоридом кальция.

Выщелачивание спёка обусловлено ступенчатым характером растворения и сильно зависит от продолжительности процесса и температуры. Численное значение энергии активации и зависимость скорости реакции от температуры и продолжительности процесса при солянокислотном способе разложения спёка исходной боросиликатной руды свидетельствуют о протекании процесса в диффузионной области [29, 36].

1.5. Принципиальная технологическая схема переработки боросиликатных руд методом спекания с $CaCl_2$

Промышленное применение спекательного способа переработки боросиликатных руд обуславливается доступностью технического оборудования и использованием доступных реагентов - хлоридов натрия и

кальция, которые значительно снижают себестоимость полученных продуктов.

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

- подготовка смеси борного сырья и $CaCl_2$ после измельчения;
- спекание смеси при 750-850°C;
- процесс измельчения спёка;
- водная обработка для удаления остатков хлоридов;
- фильтрация после водной обработки;
- кислотное разложение соляной кислотой;
- выделение полезных компонентов (B_2O_3, $FeCl_3$, $AlCl_3$);
- выделение остатков $CaCl_2$ после водной обработки для повторного использования.

На рисунке 1.11 представлена разработанная принципиальная технологическая схема по переработке борсодержащего сырья (исходного борсодержащего сырья и его концентрата) спекательным способом с применением солей - хлоридов кальция. Вначале смесь боросиликатной руды и названных солей спекается в течение 1 часа при температуре от 800 до 850°C. После термической обработки полученный спёк измельчали до размера частиц 0.1 мм и обрабатывали водой при температуре 80°C для устранения избыточного количества хлоридов кальция.

Потом пульпу фильтровали, высушивали, затем обработали 20% соляной кислотой. Из полученного раствора выкристаллизовывали борную кислоту и отделяли от раствора фильтрованием, затем высушивали. Побочными полезными продуктами в данной технологической схеме являются хлориды алюминия, железа и кальция. Неразложившиеся минералы - кварц, кальцит и другие возможно использовать в качестве сырья для строительных материалов [29].

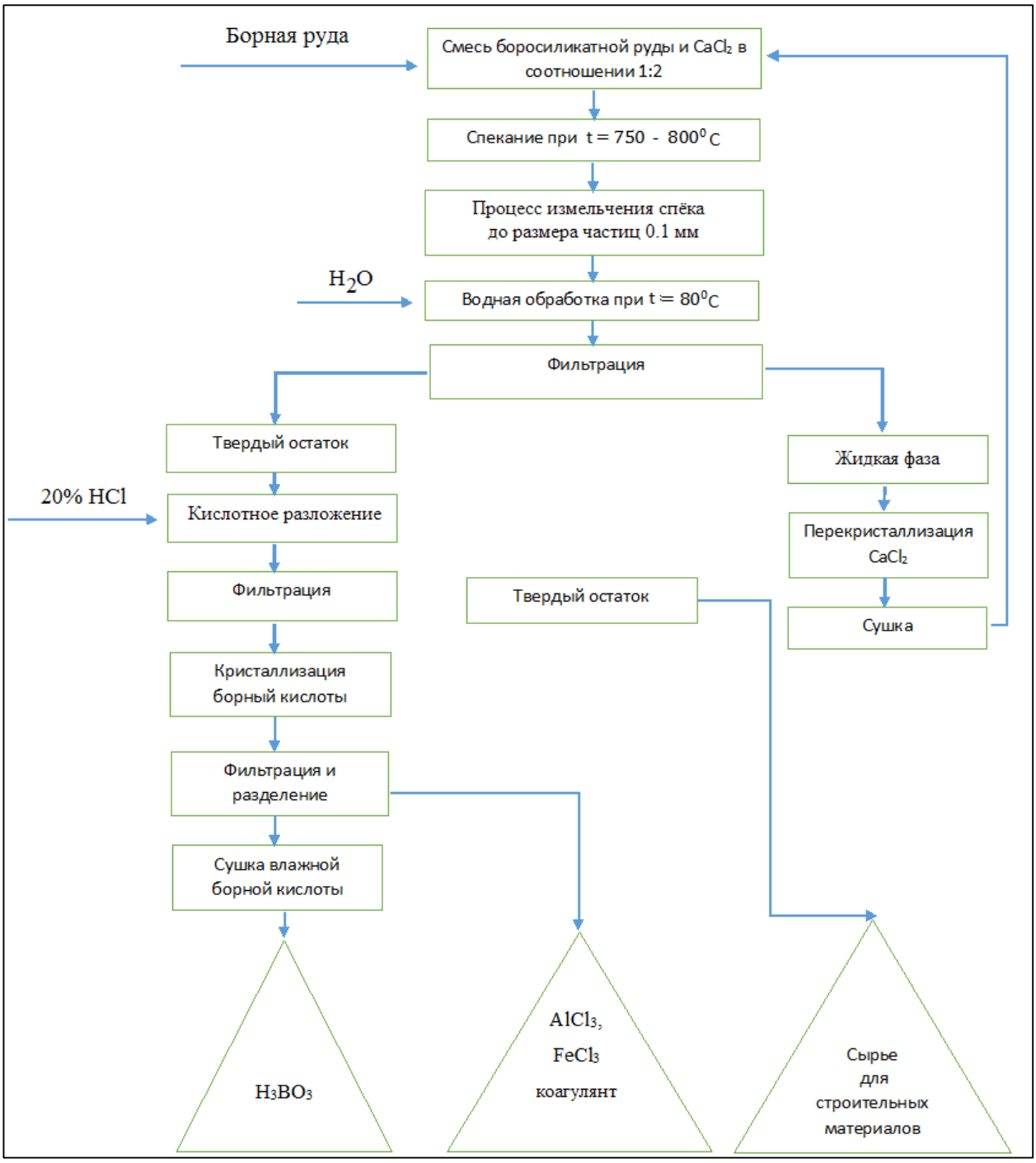

Рисунок 1.11 - Принципиальная технологическая схема по переработке боросиликатных руд спеканием с хлоридом кальция.

1.6. Принципиальная технологическая схема переработки боросиликатных руд методом спекания с хлоридом натрия

На рисунке 1.12 представлена разработанная принципиальная технологическая схема переработки борсодержащего сырья спекательным способом с применением хлоридов натрия.

Раствор, представляющий собой смесь соединений бора, алюминия и железа, разделяют путём кристаллизации борной кислоты, смесь растворов алюминия и железа можно использовать, как смешанный коагулянт для очистки вод. Проведённые исследования показали, что по коагулирующему действию полученные солянокислые растворы железа и алюминия являются эффективными коагулянтами.

Таким образом, метод спекания позволяет повысить степень извлечения полезных компонентов из боросиликатной руды [29, 37].

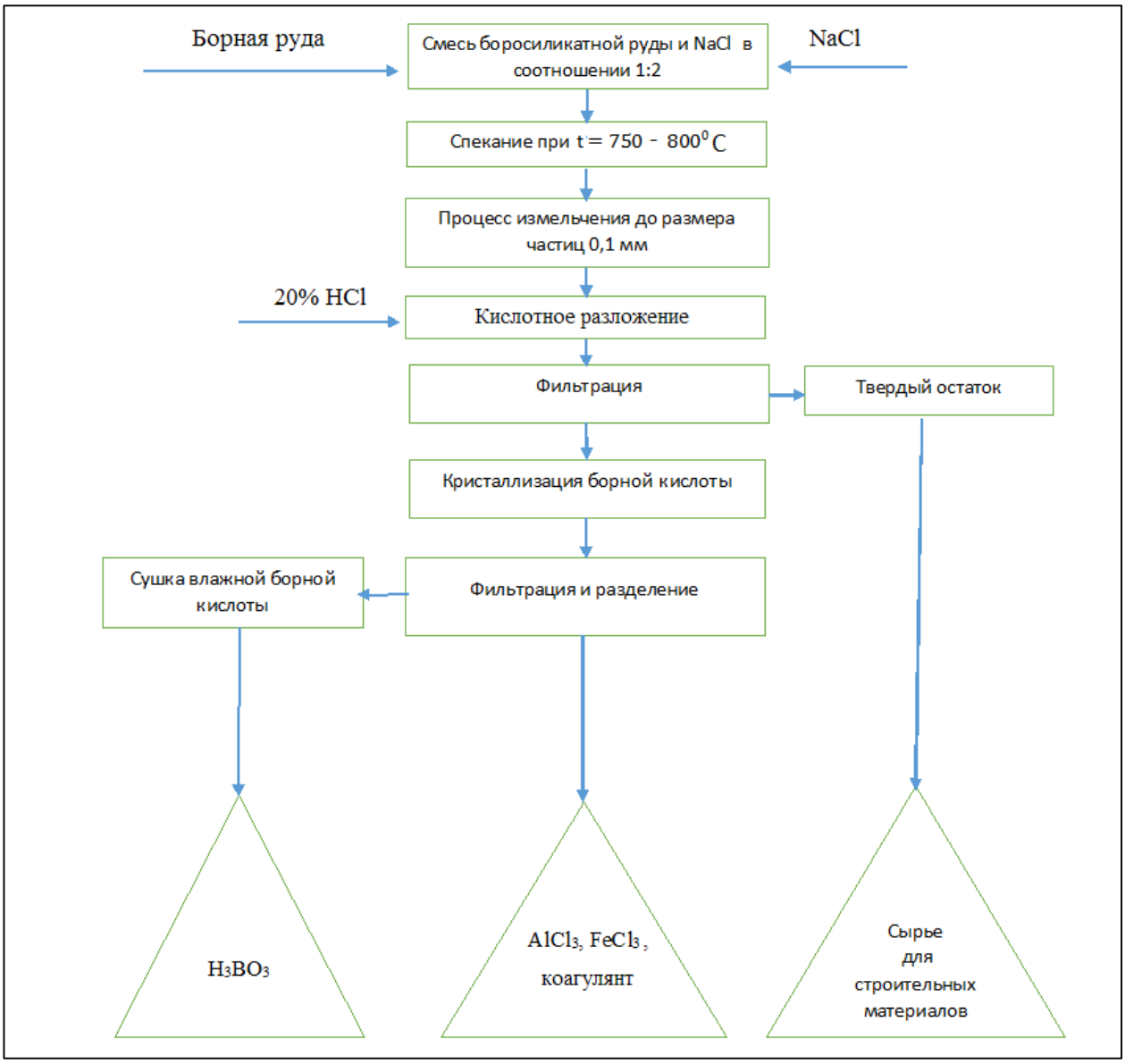

Рисунок 1.12 - Принципиальная технологическая схема переработки боросиликатных руд методом спекания с хлоридом натрия.

ГЛАВА 2. СПЕКАТЕЛЬНЫЕ СПОСОБЫ РАЗЛОЖЕНИЯ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД С НИТРАТОМ, СУЛЬФАТОМ И КАРБОНАТОМ НАТРИЯ

2.1. Спекание боросиликатной руды с нитратом натрия

Разложение боратных руд спекательным способом с $NaNO_3$ выгодно отличается от других способов разложения боратных руд, он простой для применения и при его использовании выход полезных компонентов из состава боратного сырья увеличивается. Реагент нитрат натрия – $NaNO_3$ – выбран для разложения боросиликатной руды Ак-Архарского месторождения с целью получения полезных удобрений, содержащих наряду с азотом и борные продукты. Как известно, $NaNO_3$ – это бесцветные кристаллы с ромбической кристаллической решёткой, плотность 2,257 г/см^3, температура плавления – 308°С, выше 380°С разлагается.

Ниже приводится схема действий переработки боросиликатных руд и их концентратов с натрийсодержащими реагентами (рисунок 2.1).

Из рисунка 2.1 видно, что для переработки боросиликатных руд мы использовали следующие натрийсодержащие реагенты: $NaNO_3$, Na_2SO_4 и Na_2CO_3.

Для $NaNO_3$ выполнены 4 действия: исходная руда использовалась без обжига, затем с предварительным обжигом. С концентратом борной руды также спекание проводили сначала без обжига, затем с предварительным обжигом [38-50].

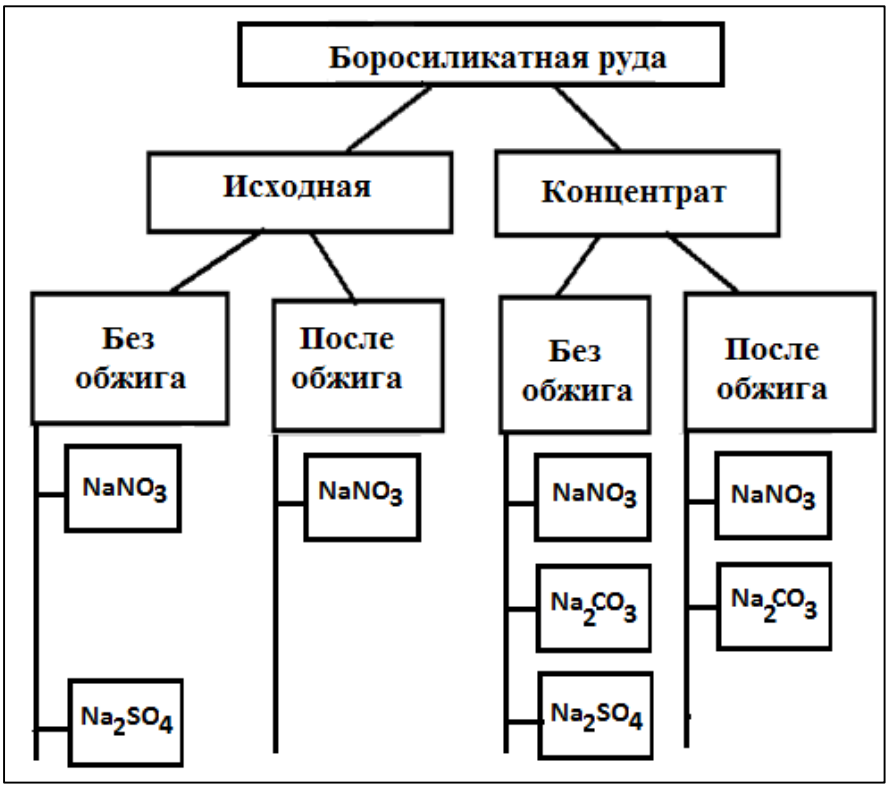

Рисунок 2.1 – Схема спекания боратных руд и их концентратов с различными натрийсодержащими реагентами.

2.1.1. Спекание исходных боросиликатных руд с $NaNO_3$ без предварительного обжига руды

Для спекания исходного борного сырья был выбран $NaNO_3$ марки «хч» с содержанием основного вещества более 98%. Руду предварительно размалывали до тонкости помола руды менее 0,1 мм, затем обрабатывали нитратом натрия, варьируя различные соотношения руды и реагента.

После смешивания боратной руды с нитратом натрия, полученную смесь помещали в муфельную печь и обжигали. Спёк, состоящий из смеси борной руды и $NaNO_3$, растворяли в 20% соляной кислоте. Затем твёрдый остаток и раствор разделяли фильтрованием. Твёрдый остаток промывали водой. В растворе проводили определение оксидов B_2O_3; Al_2O_3; Fe_2O_3 и CaO.

Результаты изучения спекания борной руды с $NaNO_3$ без предварительного обжига приводятся на рисунке 2.2.

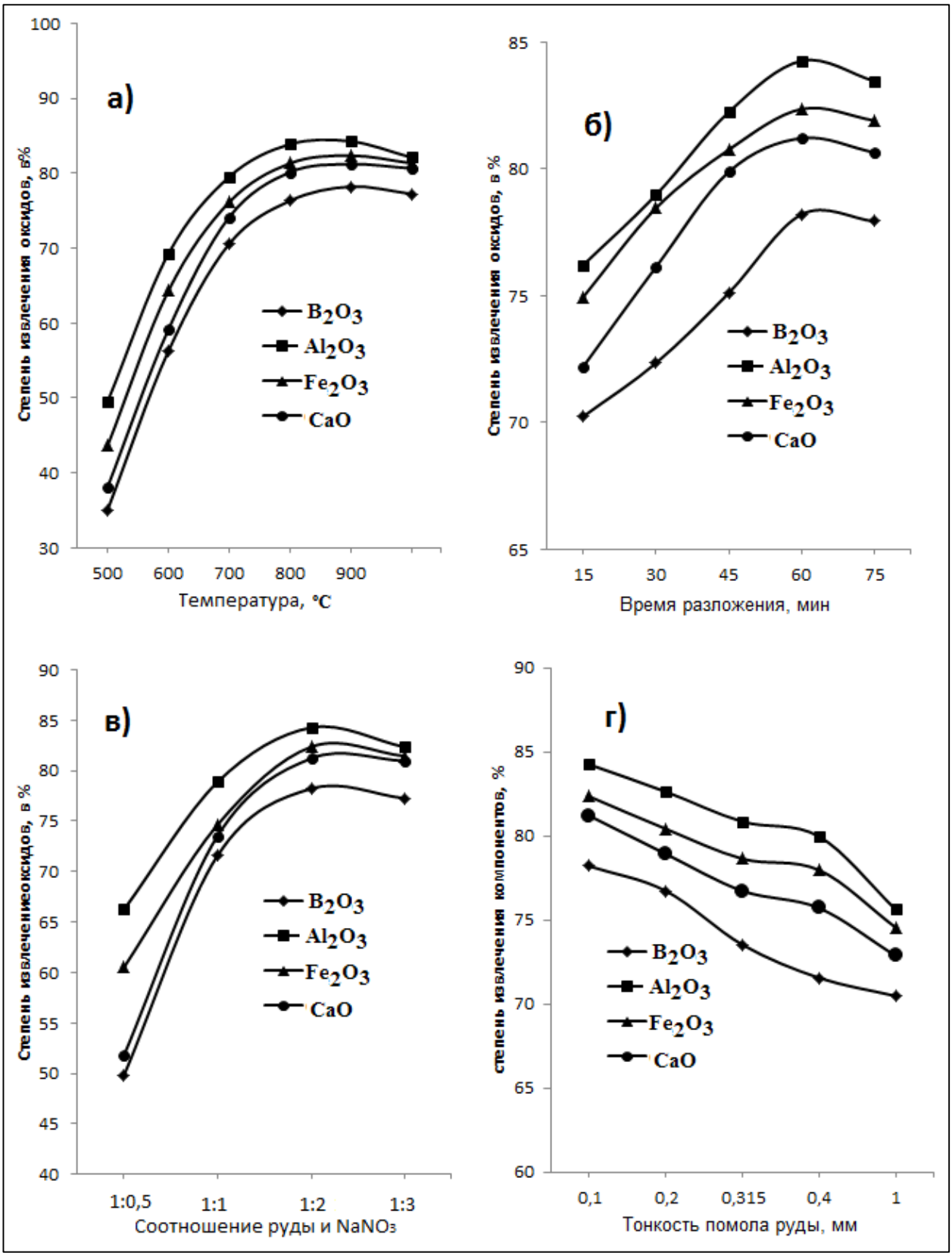

Рисунок 2.2 – Зависимость степени извлечения оксидов из состава исходной боросиликатной руды от: а) температуры, б) времени разложения, в) соотношения руды и $NaNO_3$, г) тонкости помола руды.

Спекание боратной руды с реагентами проводили при температурах 500-1000°С, соотношении реагентов от 1:0,5 до 1:3, время спекания составляло от 15 до 60 мин, тонкость помола руды - 0,1 мм. Отмечается, что при соблюдении данных условий извлечение B_2O_3; Al_2O_3; Fe_2O_3 и CaO из состава исходной боратной руды составляет, соответственно, в %: 78,2; 84,3; 82,4; 81,2 [38, 39].

2.1.2. Спекание исходных боросиликатных руд с $NaNO_3$, с предварительным обжигом руды

Следующая серия опытов проводилась с предварительно обожжённой боратной рудой. Результаты проведения спекания предварительно обожжённых боратных руд с нитратом натрия приводятся на рисунке 2.3.

В опытах варьировались следующие параметры: соотношение руды и $NaNO_3$ – от 1:1 до 1:3, температура обжига – 500-1000°С, время разложения от 15 до 60 мин, тонкость помола руды - 0,1 мм.

Для процесса спекания предварительно обожжённых исходных боратных руд определены наиболее рациональные условия протекания процесса спекания, которыми являются: обжиг при t=900°С в течение 1 часа, соотношение руда : $NaNO_3$ = 1:2, при которых отмечаются следующие степени извлечения оксидов бора, алюминия, железа и кальция, составившие, соответственно, в %: 79,2; 86,4; 85,0; 81,7.

Сравнивая процесс спекания руды с $NaNO_3$ без предварительного обжига руды и с обжигом, можно заметить, что при предварительном обжиге извлечение полезных компонентов практически не изменяется (изменение составляет 2-4%). Следовательно, при спекании происходит одновременно и обжиг компонентов руды. В дальнейших исследованиях мы практически редко использовали процесс предварительного обжига [38, 47].

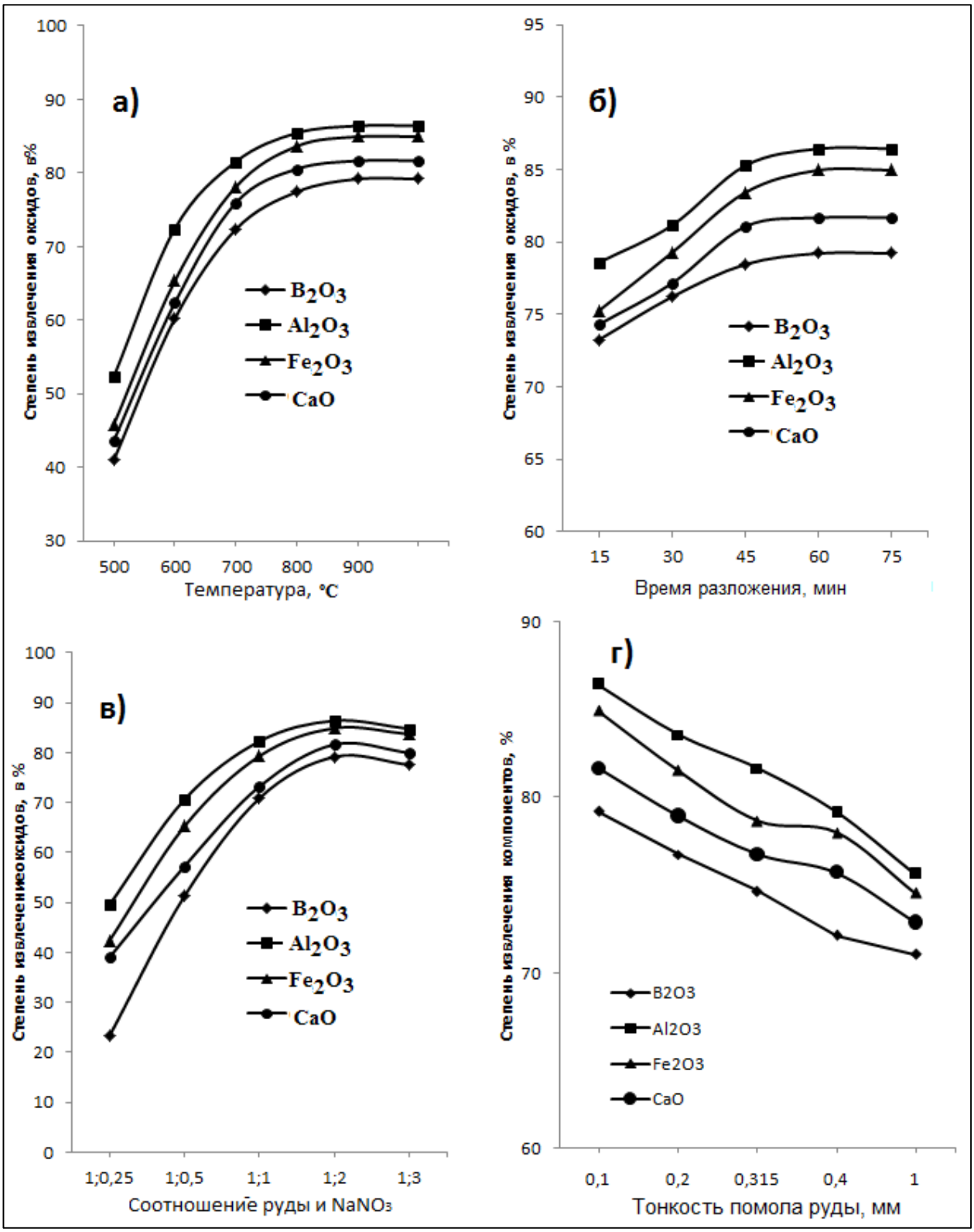

Рисунок 2.3 - Зависимость степени извлечения оксидов из предварительно обожжённой исходной боросиликатной руды от: а) температуры, б) времени разложения, в) соотношения руды и $NaNO_3$, г) тонкости помола руды.

2.1.3. Спекание концентрата боросиликатных руд с $NaNO_3$ без предварительного обжига руды

Состав концентрата борной руды приведён в таблице 1.1.

Следующая серия опытов была проведена по спеканию концентрата боратных руд с нитратом натрия без предварительного обжига руды. Изучены различные параметры, влияющие на спекание. Зависимость извлечения оксидов из концентрата приводится графически на рисунке 2.4. Параметры спекания варьировали в следующих пределах: t – от 400 до 1000°С, время спекания – от 15 минут до 1 часа, соотношение концентрат боратной руды : $NaNO_3$ - от 1:0,5 до 1:3.

Можно констатировать, что при t=400°С извлечение оксидов бора, алюминия, железа и кальция из концентрата боратной руды без предварительного обжига незначительное и составляет, соответственно, в %: 10,1; 48,3; 40,1; 15,3. Максимальные извлечения B_2O_3; Al_2O_3; Fe_2O_3 и CaO отмечаются при t=900°С, времени спекания 1 час и соотношении концентрат руды : нитрат натрия = 1:2, которые составили, соответственно, в %: 82,3; 93,3; 91,1; 88,4 [30, 39].

2.1.4. Спекание концентрата боросиликатных руд с $NaNO_3$ с предварительным обжигом руды

Следующая серия опытов была проведена по спеканию концентрата боратных руд с нитратом натрия с предварительным обжигом руды. Изучены различные параметры, влияющие на спекание. Зависимости извлечения оксидов из концентрата приводятся графически на рисунке 2.5. Параметры спекания варьировали в следующих пределах: t – от 400 до 1000°С, время спекания – от 15 минут до 1 часа, соотношение концентрат боратной руды : $NaNO_3$ - от 1:0,5 до 1:3.

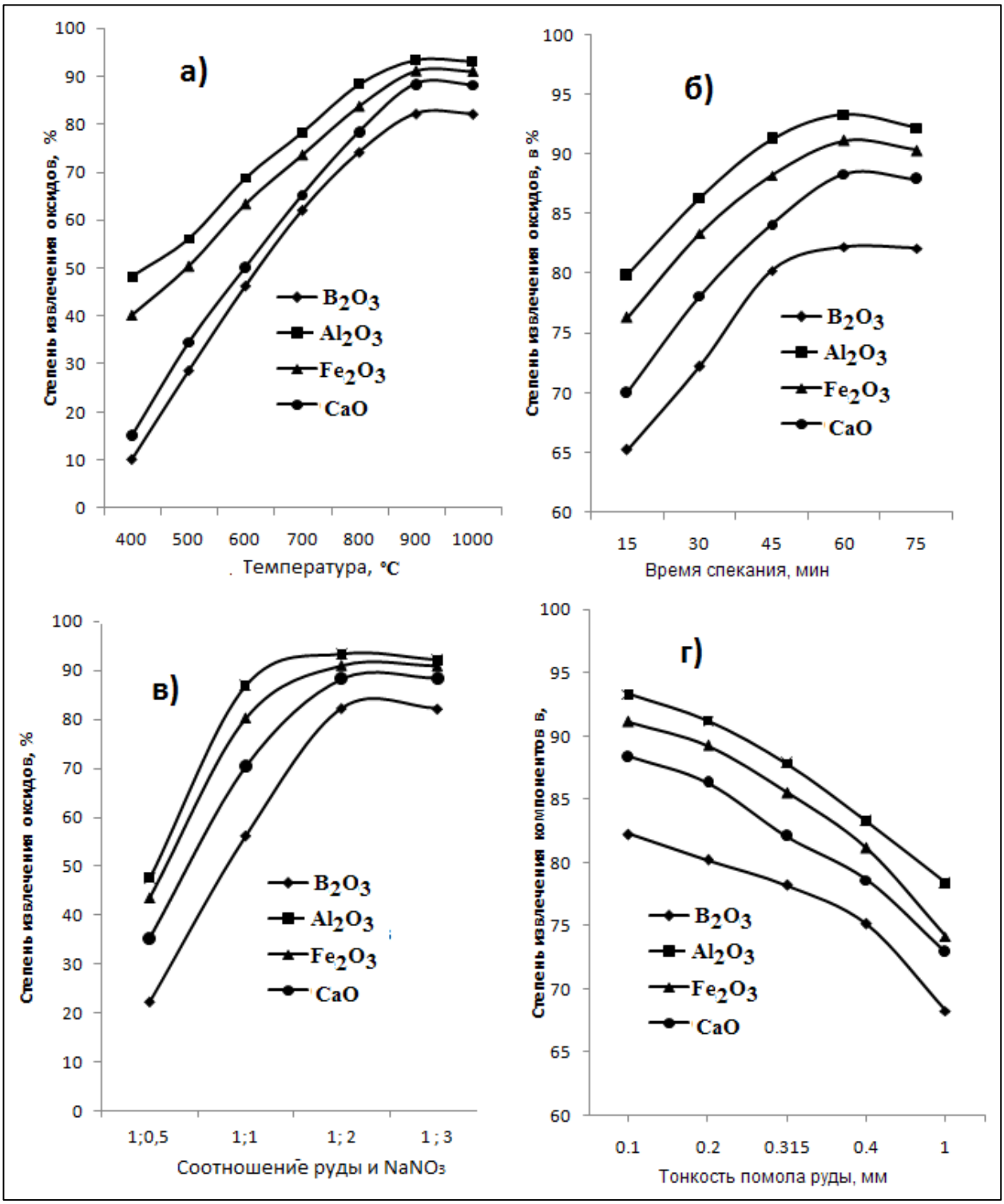

Рисунок 2.4 - Зависимость степени извлечения оксидов из состава концентрата боросиликатной руды без предварительного обжига от: а) температуры, б) времени спекания, в) соотношения концентрата руды и $NaNO_3$, г) тонкости помола руды.

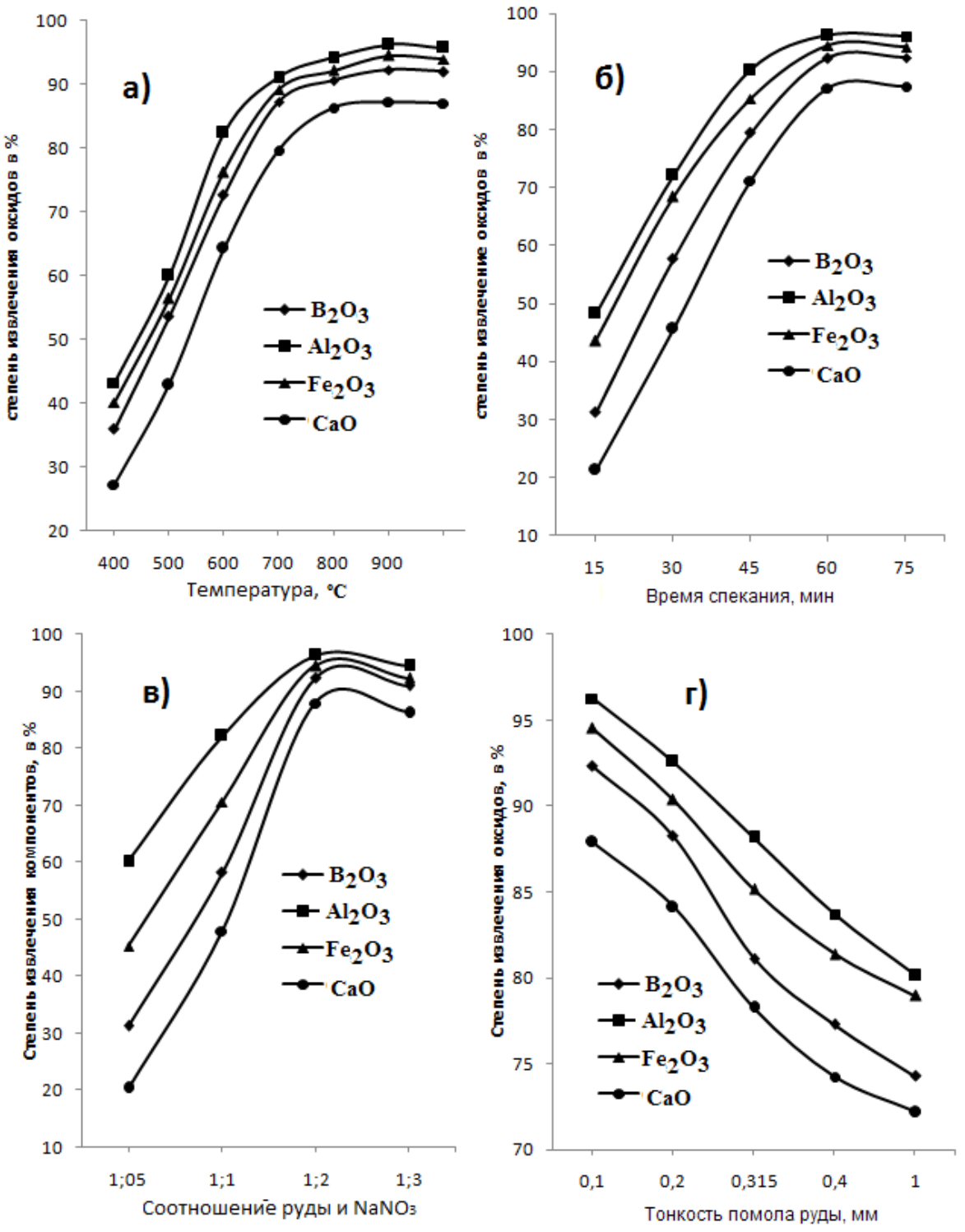

Рисунок 2.5 - Зависимость степени извлечения оксидов при спекании концентрата боросиликатной руды с $NaNO_3$ с предварительным обжигом от: а) температуры, б) времени спекания, в) соотношения концентрата руды и $NaNO_3$, г) тонкости помола концентрата.

Можно констатировать, что при t=400°C извлечение оксидов бора, алюминия, железа и кальция из концентрата боратной руды с предварительным обжигом незначительное и составляет, соответственно, в %: 36,0; 43,3; 40,1; 27,2. Максимальные извлечения B_2O_3; Al_2O_3; Fe_2O_3 и CaO отмечаются при t=900°C, времени спекания 1 час и соотношении концентрат руды : нитрат натрия = 1:2, которые составили, соответственно, в %: 92,3; 96,2; 94,5; 87,3 [30, 39, 47].

2.2. Спекание концентрата боросиликатных руд с Na_2CO_3

2.2.1. Спекание концентрата боросиликатных руд с карбонатом натрия без предварительного обжига

Следующая серия опытов была проведена по спеканию концентрата боратных руд с карбонатом натрия без предварительного обжига. Изучены различные параметры, влияющие на спекание.

Концентрат боратной руды и карбонат натрия спекали в муфельной печи, а выщелачивание спёка осуществляли в реакторе, соединённом с термостатом, куда подавали борсодержащий спёк и исходные растворы. Зависимости извлечения оксидов из концентрата приводятся графически на рисунке 2.6. Параметры спекания варьировали в следующих пределах: t – от 400 до 900°C, время спекания – от 15 до 75 минут, соотношение концентрата боратной руды : Na_2CO_3 - от 1:0,5 до 1:3.

Как видно из рисунка 2.6, спекание концентрата боратной руды без предварительного обжига с Na_2CO_3 изучали в зависимости от температуры (рисунок 2.6(а)), времени спекания (рисунок 2.6(б)) и массового соотношения концентрата борного сырья и карбоната натрия (рисунок 2.6(в)).

Спекание концентрата борного сырья с карбонатом натрия изучено при t= от 400 до 900ºC (рисунок 2.6(а)). Установлено, что оптимальной температурой для спекания концентрата борного сырья с карбонатом натрия является температура 800ºC, степень извлечения оксидов бора, алюминия,

железа и кальция при этой температуре и времени спекания 1 час достигает, соответственно, в %: 68,8; 91,5; 89,1; 67,0 [30].

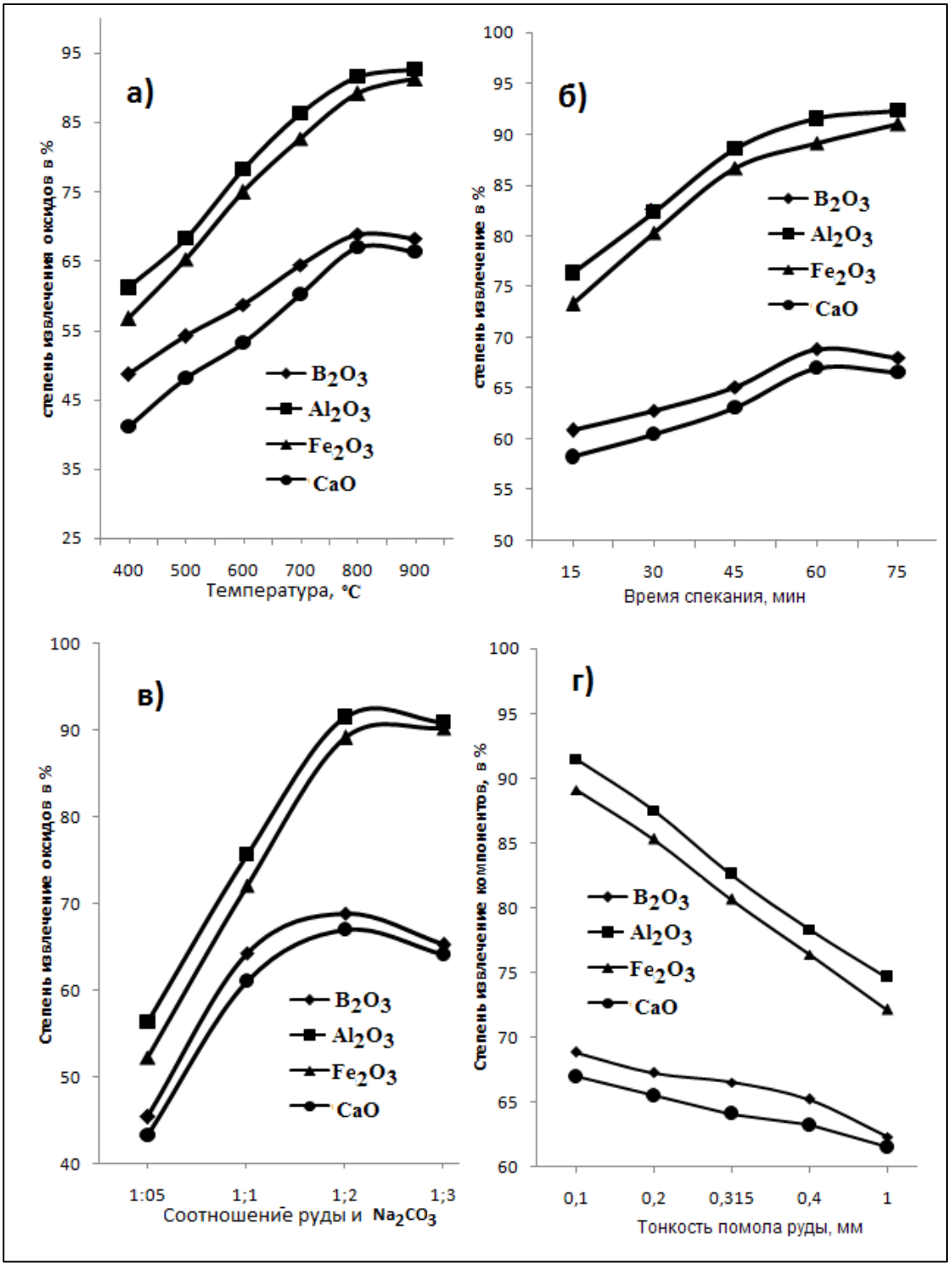

Рисунок 2.6 - Зависимость степени извлечения оксидов из концентрата борного сырья без предварительного обжига от: а) температуры спекания, б) времени спекания, в) массового соотношения концентрата борного сырья и карбоната натрия, г) тонкости помола концентрата.

Влияние времени спекания концентрата боратной руды с Na_2CO_3 без предварительного обжига на выход оксидов изучалось в промежутке времени 15-75 минут и отмечается, что оптимальным временем спекания является 1 час (рисунок 2.6(б)).

На рисунке 2.6(в) приведены результаты исследования влияния массового соотношения концентрата борного сырья и карбоната натрия на степень разложения борного сырья, экспериментальным путём установлено, что оптимальным соотношением в данной серии опытов является соотношение концентрат борного сырья : карбонат натрия, равное 1:2.

После проведения серии опытов по спеканию концентрата боратной руды с Na_2CO_3 определены наиболее рациональные условия протекания процесса: спекание при t=800ºC в течение 1 часа, массовое соотношение концентрат боратной руды : Na_2CO_3 = 1:2, при которых извлечение компонентов из боратной руды месторождения Ак-Архар достигает 90%.

2.2.2. Спекание концентрата боросиликатных руд с Na_2CO_3 с предварительным обжигом руды

Следующая серия опытов была проведена по спеканию концентрата боратных руд с карбонатом натрия с предварительным обжигом руды. Изучены различные параметры, влияющие на спекание. Зависимости извлечения оксидов из концентрата приводятся графически на рисунке 2.7. Параметры спекания варьировали в следующих пределах: t – от 400 до 900°C, время спекания – от 15 минут до 1 часа, соотношение концентрата боратной руды : $NaCO_3$ - от 1:0,5 до 1:3.

Максимальные извлечения B_2O_3; Al_2O_3; Fe_2O_3 и CaO отмечаются при t=900°C, времени спекания 1 час и соотношении концентрат руды : карбонат натрия = 1:2, которые составили, соответственно, в %: 82,5; 93,2; 90,4; 78,2.

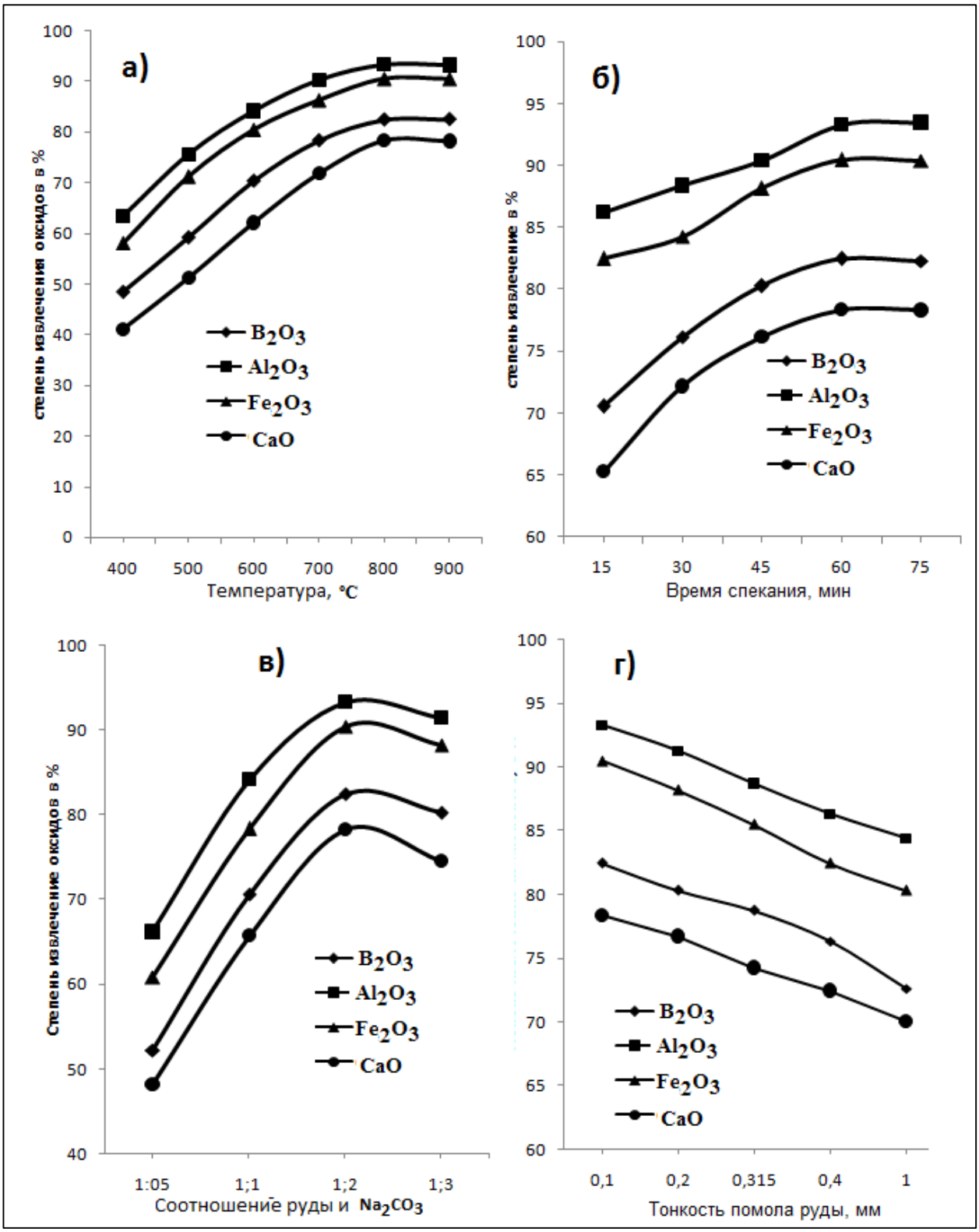

Рисунок 2.7 - Зависимость степени извлечения оксидов из предварительного обожжённого концентрата боратной руды от: а) температуры спекания, б) времени спекания, в) массового соотношения концентрата боратной руды и карбоната натрия, г) тонкости помола концентрата.

2.3. Спекание боросиликатных руд с сульфатом натрия

2.3.1. Спекание исходной боросиликатной руды с сульфатом натрия

В настоящем подразделе изучена зависимость разложения исходной борной руды спеканием с Na_2SO_4, который является дешёвым и доступным реагентом.

Как известно, сульфат натрия – бесцветные кристаллы. Безводный Na_2SO_4 устойчив выше температуры 32,4°С, ниже этой температуры в присутствии воды образуется кристаллогидрат - $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Плотность 2,68 г/см^3, температура плавления 883°С.

Как известно, в исходных боратных рудах Ак-Архарского месторождения содержание оксидов представлено следующими значениями (в %): оксид бора - 10,4; оксид кремния - 59,8; оксид алюминия - 1,27; оксид железа (III) - 2,2; оксид железа (II) - 1,39; оксид кальция - 19,6; оксид магния - 0,75; оксид титана - 0,15; оксид марганца - 0,29; оксид калия - 0,1; оксид натрия - 0,03; оксид фосфора - 0,11; примеси - 3,91.

На рисунке 2.8 представлены результаты спекания руды с Na_2SO_4 в зависимости от различных параметров. Для изучения процесса спекания параметры варьировали в широком диапазоне: температура – от 600 до 1000°С, время спекания – от 15 до 75 минут, соотношение твёрдой и жидкой фаз – от 1:0,25 до 1:2,5, тонкость помола руды – от 0,1 до 1,0 мм.

Как видно из рисунка 2.8, оптимальными параметрами процесса являются: температура обжига – 950°С, продолжительность – 60 мин, соотношение реагентов – 1:2, размер частиц руды – 0,1 мм, при которых степени извлечения B_2O_3, Al_2O_3, Fe_2O_3 составили, соответственно, в %: 82.4; 90.2; 89.2.

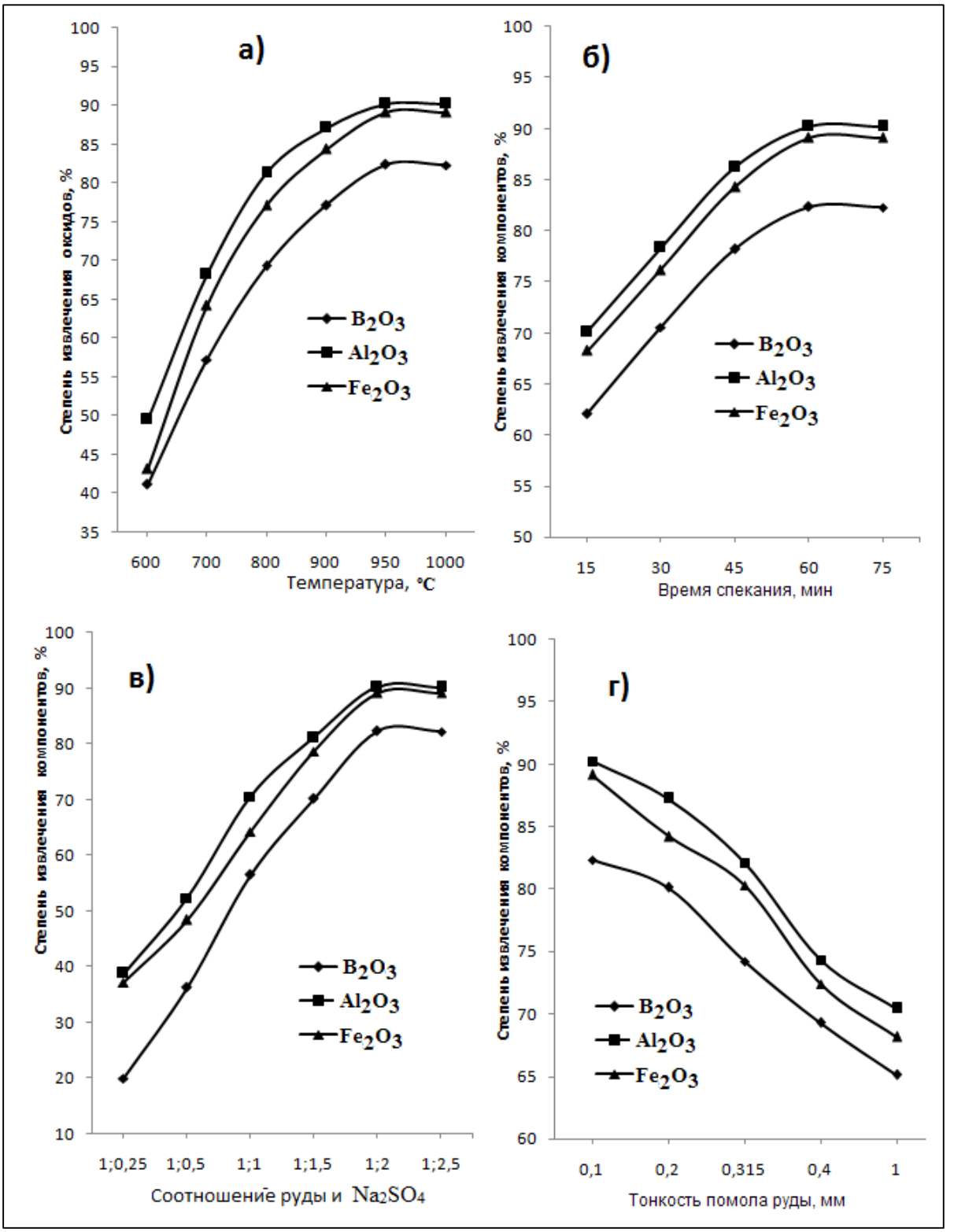

Рисунок 2.8 - Зависимость степени извлечения компонентов при спекании исходной борной руды с Na_2SO_4 от: а) температуры спекания, б) времени спекания, в) соотношения реагентов, г) тонкости помола руды.

2.3.2. Водная обработка спёка, полученного спеканием исходной боросиликатной руды с Na_2SO_4

Была проведена серия опытов по водной обработки спёка, полученного спеканием исходной боросиликатной руды с Na_2SO_4 при 950°С и соотношении реагентов боросиликатная руда: сульфат натрия = 1:2 в течение 60 мин, результаты показаны на рисунке 2.9.

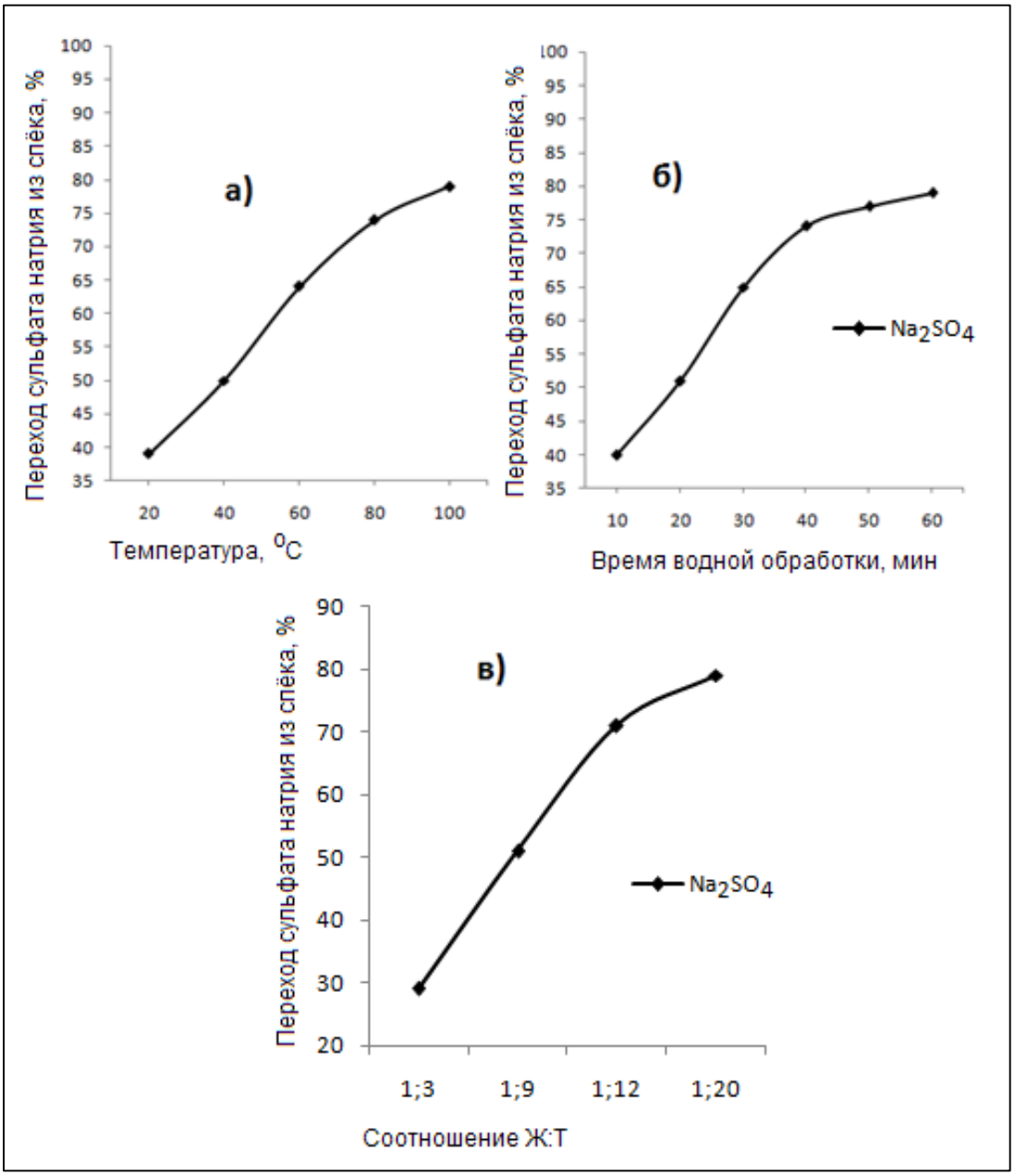

Рисунок 2.9 - Зависимость водной обработки спёка от: а) температуры извлечения сульфата натрия из водного раствора, б) перехода сульфата натрия в водный раствор от продолжительности обработки, в) соотношения твёрдой (спёка) и жидкой фаз.

Как видно из рисунка 2.9, оптимальными условиями водной обработки спёка являются: температура обработки – 950-1000°С, время водной обработки – 60 мин, соотношение твёрдой и жидкой фаз – 1:2. При этих условиях удаление сульфата натрия составляет 79,1%.

2.3.3. Сернокислотная обработка спёка, полученного спеканием исходной боросиликатной руды с Na_2SO_4

В настоящем подразделе изучена сернокислотная обработка спёка, полученного спеканием исходной боросиликатной руды с Na_2SO_4. Спекание боратной руды с Na_2SO_4 было проведено при t= 950°С, концентрацию серной кислоты варьировали в пределах от 20 до 100%, t кислотного разложения – от 20 до 100°С, время кислотного разложения – от 20 минут до 1 часа. Соотношение руды и Na_2SO_4 – 1:2, серную кислоту дозировали от 90 до 150% стехиометрического количества.

Результаты сернокислотной обработки спёка, полученного спеканием исходной боросиликатной руды с Na_2SO_4, приведены на рисунке 2.10, из которого видно, что оптимальными условиями переработки являются: концентрация кислоты – 20%, температура разложения – 950-1000°С, продолжительность – 1 час, при которых извлечение B_2O_3, Al_2O_3 и Fe_2O_3 равно, соответственно, в %: 82.4; 90.2; 89.2 [30, 42, 43].

2.3.4. Спекание концентрата боратной руды с сульфатом натрия

Концентрат боратной руды месторождения Ак-Архар содержит (в %): B_2O_3 - 17,41; SiO_2 - 46,8; Al_2O_3 - 2,45; Fe_2O_3 - 2,67; FeO -1,68; CaO - 23,6; MgO - 0,75; TiO_2 - 0,15; MnO - 0,29; K_2O - 0,1; Na_2O - 0,03; P_2O_5 - 0,11; п.п.п. - 3,56,

Совместную переработку концентрата борной руды и сульфата натрия осуществили в муфельной печи. Полученный спёк подвергался водной и сернокислотной обработке. После водной обработки спёка пульпу фильтровали и в жидкой и твёрдой фазе определяли количество извлечённых

компонентов. Твёрдый остаток после сернокислотного разложения также фильтровали и проводили анализы компонентов самого остатка и раствора.

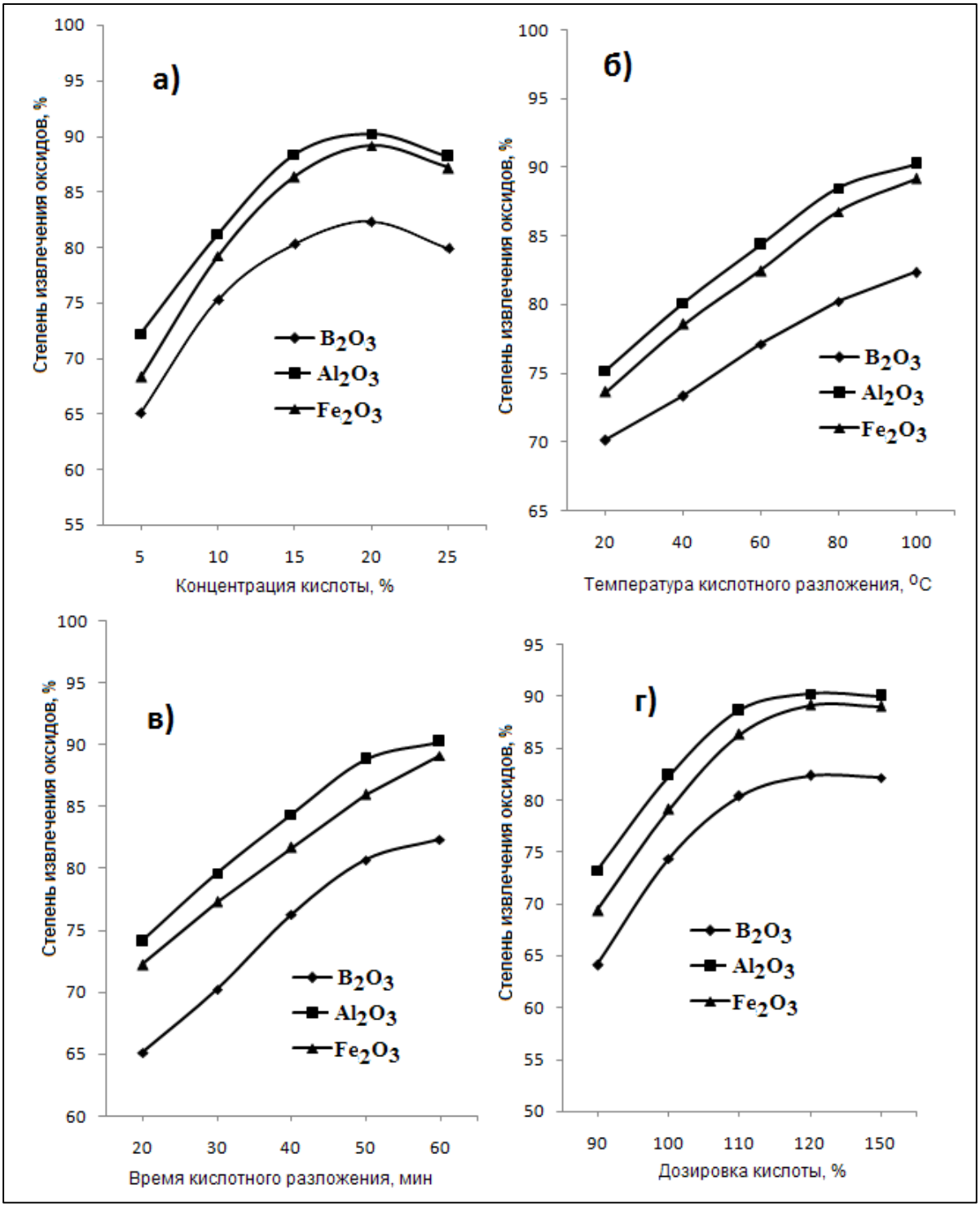

Рисунок 2.10 – Зависимость степени извлечения компонентов при сернокислотной обработке спёка, полученного спеканием исходной боросиликатной руды с Na_2SO_4 от: а) концентрации кислоты, б) температуры разложения, в) времени кислотного разложения, г) дозировки кислоты.

Изучены различные параметры, влияющие на спекание боратной руды с сульфатом натрия, образование спёка и извлечение компонентов из его состава при водной и сернокислотной обработке. Зависимости извлечения оксидов из концентрата приводятся графически на рисунке 2.11.

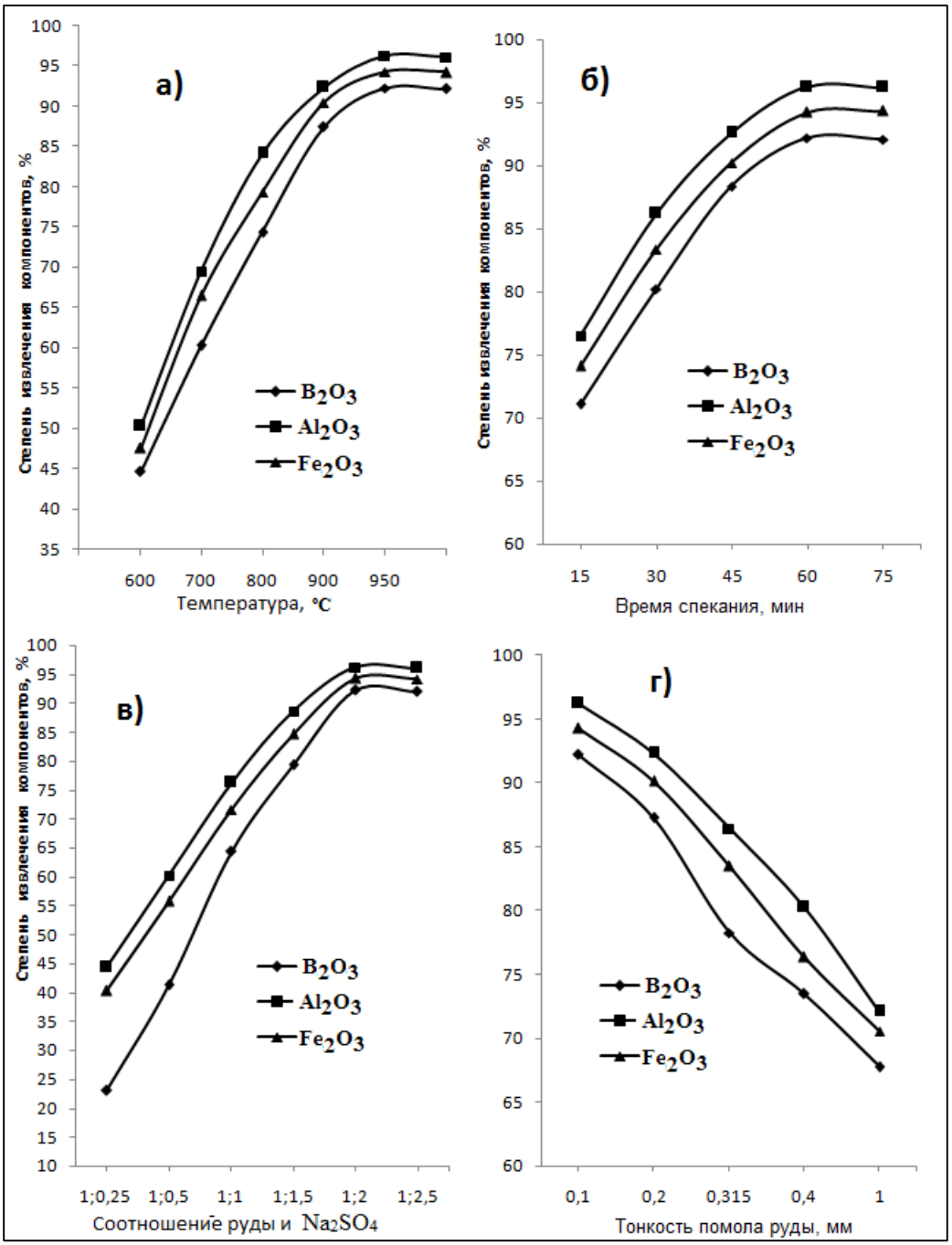

Рисунок 2.11 – Зависимость степени извлечения оксидов из состава концентрата борной руды от: а) температуры спекания, б) времени спекания, в) массового соотношения концентрата к сульфату натрия, г) тонкости помола концентрата.

Параметры спекания варьировали в следующих пределах: t – от 600 до 1000°С, время спекания – от 15 до 75 минут, соотношение концентрат боратной руды : Na_2SO_4 - от 1:0,25 до 1:2,5.

В первой серии опытов изучалось влияние температуры совместного спекания с сульфатом натрия на процесс разложения составляющих его минералов (температура варьировалась в пределах 600-1000°С). Неизменными факторами являлись: массовое соотношение концентрата руды к сульфату натрия, равное 1:2; время спекания – 1 час; тонкость помола руды 0,1- 0,16 мм; для последующей кислотной обработки – серная кислота (20%), температура обработки серной кислотой от 98 до 100°С в течение 1 часа.

Кривые зависимости извлечения компонентов из состава спёка от температуры спекания приводятся на рисунке 2.11(а).

Минералы руды: данбурит, датолит, гидроборцит и пироксены начинают интенсивно разлагаться при температуре 750-850°С. Этот интервал по справочным данным соответствует температуре плавления сульфата натрия. Из этого следует, что взаимодействие минералов руды и соли - Na_2SO_4 протекает в расплавленном состоянии реагентов. Максимальная степень извлечения компонентов 92-98% из концентрата борной руды достигается лишь при температурах 950-1000°С. Этот показатель для основных компонентов концентрата борного сырья составляет (в %): B_2O_3 - 92,2; Al_2O_3 - 96,3; Fe_2O_3 – 94,3 [30, 49, 50].

В следующей серии опытов было изучено извлечение оксидов из концентрата руды в зависимости от времени спекания концентрата с сульфатом натрия. Время спекания в опытах варьировали в пределах 15-75 минут (рисунок 2.11б).

При этом неизменными факторами являлись: температура процесса совместного спекания концентрата борной руды с Na_2SO_4 – 950°С; массовое соотношение концентрата руды к сульфату натрия: $m_{\text{концентрата руды}} : m_{\text{сульфата натрия}} = 1:2$; тонкость помола руды - 0,1-0,16 мм. Продолжительность

спекания 60 минут обеспечивает полное разложение минералов, составляющих концентрат борной руды, при этом степень извлечения компонентов составляет (в %): B_2O_3 - 92,2; Al_2O_3 - 96,3; Fe_2O_3 – 94,3.

В следующей серии опытов изучалось извлечение оксидов из концентрата руды в зависимости от соотношения концентрата боратной руды и Na_2SO_4, данное соотношение варьировали в пределах от 1:0,25 до 1:2,5. Результаты опытов представлены на рисунке 2.11(в). Неизменными факторами являлись: температура процесса спекания – 950°С; продолжительность процесса спекания - 60 минут; крупность частиц реакционной массы - 0,16 мм и менее. Заметное разложение минералов концентрата борной руды наблюдается при массовом соотношении сырья к сульфату натрия, равном 1:1,5, где степень извлечения компонентов из состава спёка составляет 73,3-76,1%. Оптимальным можно считать значение $m_{\text{концентрат руды}} : m_{\text{сульфата натрия}} = 1:2$, при котором степень извлечения оксидов бора составляет 92,21; Al_2O_3 - 96,25; Fe_2O_3 – 94,26%. При таком значении массового соотношения взаимодействующих борсодержащих минералов и Na_2SO_4 при температуре 950°С образуется расплав, в котором растворяются трудноразлагаемые минералы руды, и получается быстро затвердевающий спёк, хорошо растворяемый в горячей воде и в разбавленных растворах серной кислоты. Водная обработка спёка обеспечивает максимальное удаление из него сульфата натрия (до 90-94%), то есть основная масса сульфата натрия не расходуется, и его можно возвращать в технологическую схему на стадии спекания сырья. Это делает данный способ переработки руды экономически выгодным [30, 43, 50].

На рисунке 2.11(г) приведены результаты серии опытов по изучению разложения концентрата руды с Na_2SO_4 в зависимости от тонкости помола руды, которую варьировали в пределах 0,1-1,0 мм.

Таким образом, по данной серии опытов можно сделать вывод, что при спекании концентрата боратной руды с сульфатом натрия наиболее рациональными являются параметры: спекание при t=950°С в течение 1 часа,

соотношение концентрата руды и Na_2SO_4 = 1:2, размера частиц руды 0,1 мм, при которых максимальные извлечения оксидов бора, алюминия и железа составляют, соответственно, в %: 92,2; 93,3; 94,3 [30, 49].

2.3.5. Водная обработка спёка концентрата борной руды с Na_2SO_4

В данном подразделе изучена водная обработка спёка в зависимости от температуры, продолжительности водной обработки и соотношения твёрдой и жидкой фаз.

Температура спекания составляла 950°С при соотношении реагентов – концентрат борной руды : Na_2SO_4 = 1:1, время спекания – 60 мин.

Результаты исследования водной обработки спёка концентрата борной руды с Na_2SO_4 представлены на рисунке 2.12.

Как видно, температуру водной обработки варьировали в пределах от 20 до 100°С, время водной обработки – от 20 минут до 1 часа, а соотношение твёрдой и жидкой фаз (Т:Ж) – от 1:2 до 1:12. Наилучшие результаты в данной серии опытов достигаются при t водной обработки, равной 100°С в течение 1 часа, при соотношении Т:Ж=1:2, при этих условиях удаление Na_2SO_4 отмечается максимальным, составляя 89,62% [50].

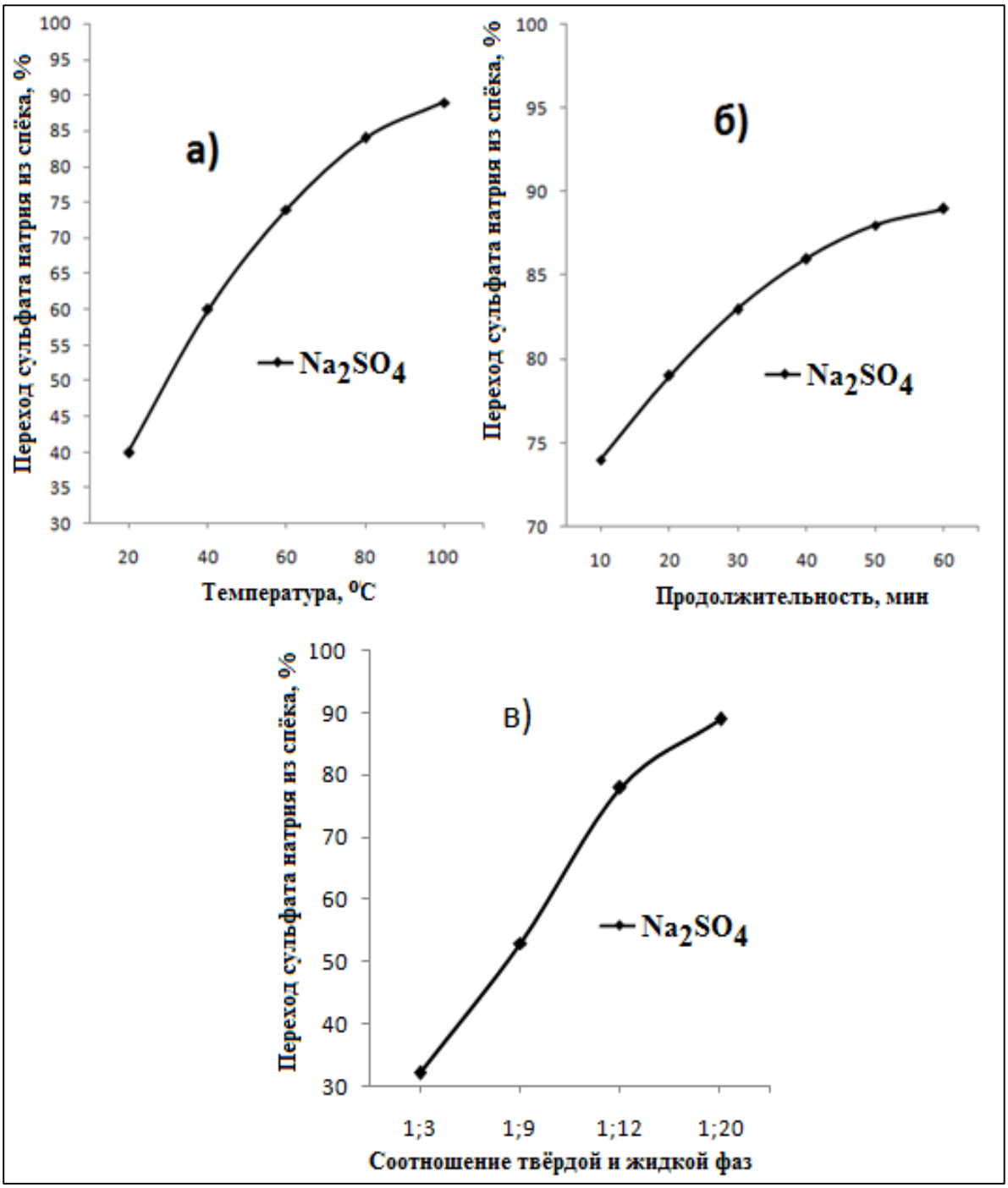

Рисунок 2.12 – Зависимость водной обработки спёка от различных показателей: а) температуры извлечения сульфата натрия из водного раствора, б) переход сульфата натрия в водный раствор от продолжительности обработки, в) соотношения твёрдой (спёка) и жидкой фаз.

2.3.6. Кислотная обработка спёка концентрата борной руды с Na_2SO_4

С целью установления оптимального режима переработки спёка концентрата борной руды серной кислотой после спекания нами изучены различные параметры разложения: концентрационная зависимость, температурная обработка спёка, продолжительность обработки и дозировка кислоты. Результаты исследования приведены на рисунке 2.13.

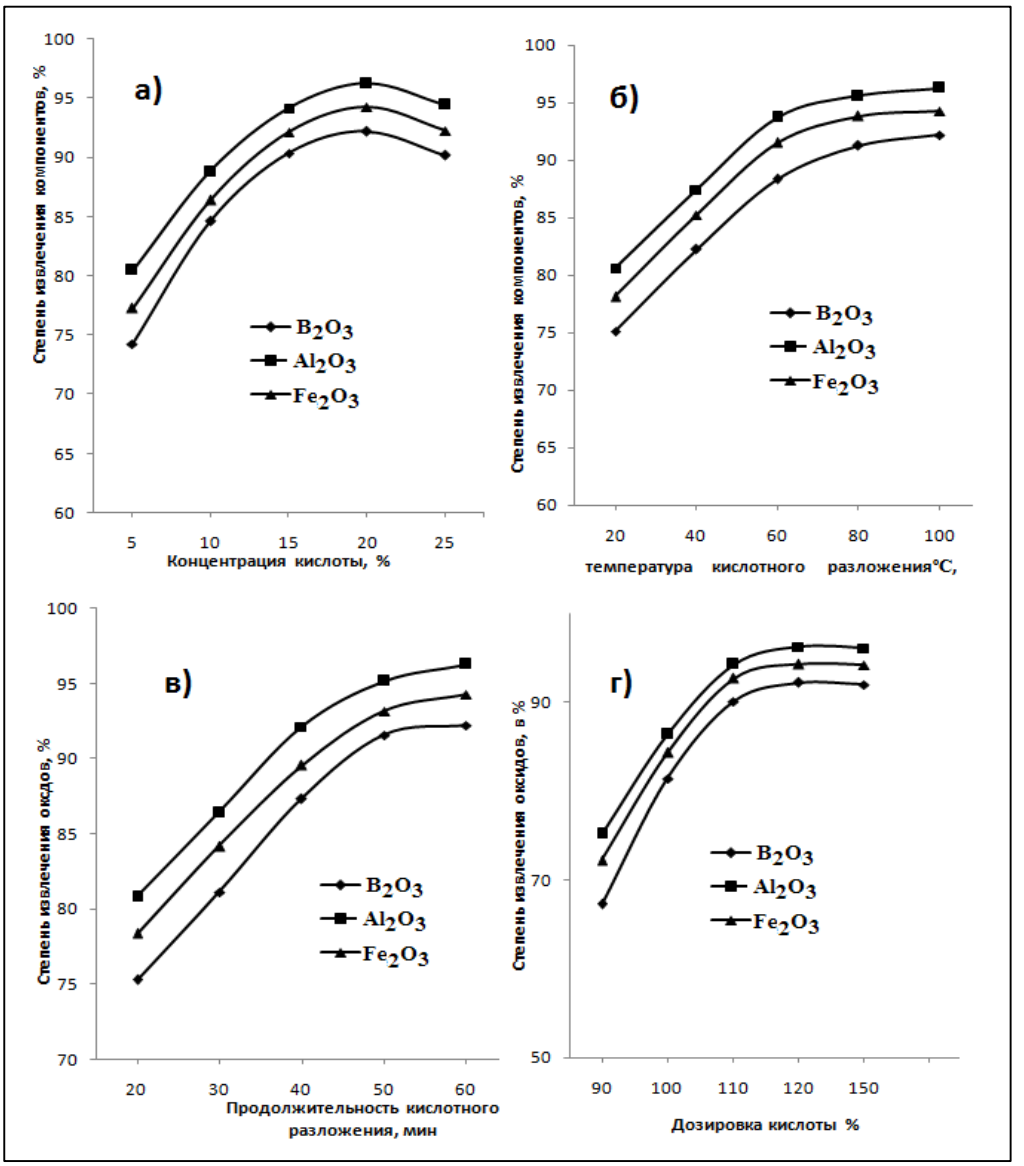

Рисунок 2.13 – Зависимость извлечения оксидов из спёка концентрата борной руды с Na_2SO_4 серной кислотой (температура спекания 950°С) от: а) концентрации кислоты, б) температуры разложения, в) продолжительности процесса, г) дозировки кислоты.

Таким образом, после проведения серии опытов с целью установления оптимального режима переработки спёка концентрата борной руды серной кислотой после спекания нами определены следующие оптимальные параметры процесса: обработка спёка серной кислотой (20%) при t=100°C в течение 1 часа, при которых извлечения оксидов B_2O_3, Al_2O_3, Fe_2O_3 достигают, соответственно, в %: 92,2; 96,3; 94,3 [30, 41].

2.3.7. Кинетика процесса спекания исходной боратной руды и её концентрата с сульфатом натрия

Исследованием кинетики процесса спекания исходной боросиликатной руды, а также концентрата руды с сульфатом натрия установлены механизмы протекающих реакций и определены кинетические параметры процессов их термохимического разложения.

Боросиликатную руду смешивали с безводным сульфатом натрия в массовых соотношениях 1:2, и полученную смесь прокаливали при t= от 600 до 950°C в течение одного часа. Полученный спёк измельчали и обрабатывали раствором 20% серной кислоты при t=90°C.

Кинетические исследования спекания боратной руды (исходной) с Na_2SO_4 проводили в температурном интервале от 600 до 950°C в интервале и от 10 минут до 1 часа. На основе проведённых исследований был построен график зависимости извлечения B_2O_3 и lg1/1-α (рисунок 2.14).

Отмечается, что извлечение B_2O_3 из спёка боратной исходной руды с сульфатом натрия значительно увеличивается при увеличении t процесса и времени кислотной отработки (рисунок 2.14а), достигая максимальных значений при спекании в течение 1 часа. Полученные экспериментально кинетические кривые данного процесса согласованы с уравнением 1-го порядка.

Из рисунка 2.14(б) видно, что полученные в ходе серии экспериментов кинетические кривые направлены отрицательно.

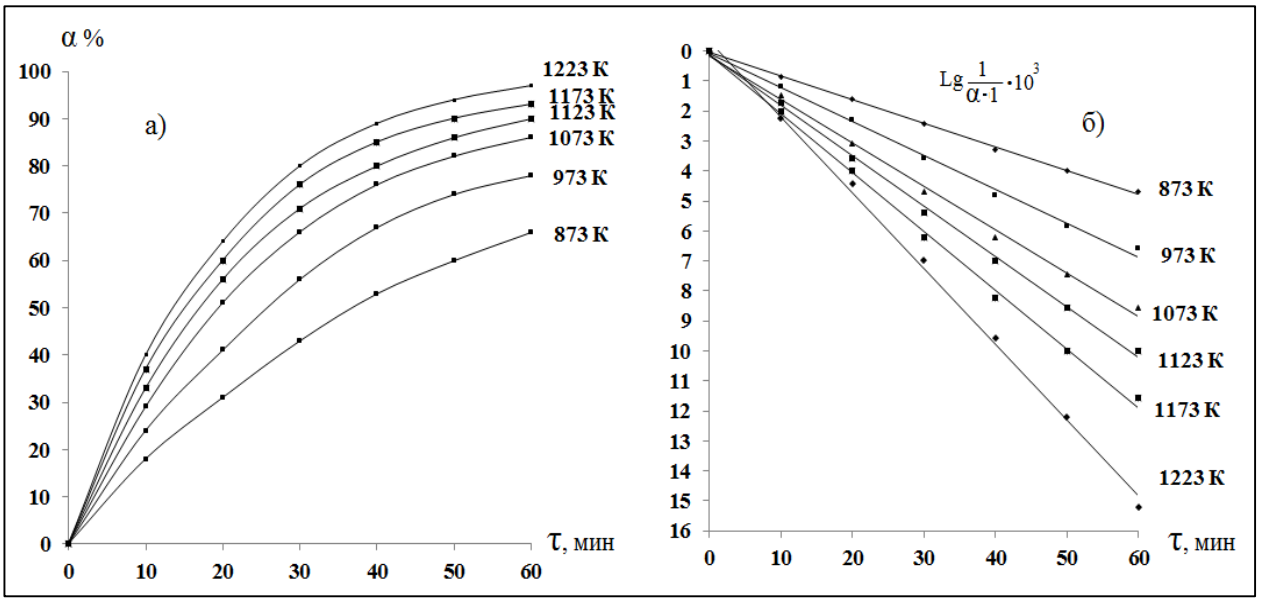

Рисунок 2.14 - Зависимость степени извлечения оксида бора от времени (а) и lg1/1-α) от времени (б) при кислотном разложении исходной боратной руды с сульфатом натрия.

Также была рассчитана энергия активации спекания боратной руды с сульфатом натрия. Расчёт энергии активации и выявления области протекания процесса проводили с помощью построения графика (рисунок 2.15) и уравнения Аррениуса. Энергия активации (Е) спекания боратной руды с сульфатом натрия = 26,4 кДж/моль, то есть данный процесс проходит под диффузионным контролем.

Далее нами была изучена кинетика процесса спекания боросиликатного концентрата в присутствии реагента Na_2SO_4. Кинетические исследования спекания боросиликатного концентрата с Na_2SO_4 проводили в температурном интервале от 600 до 850°С в течение от 15 минут до 1 часа.

Отмечается, что извлечение B_2O_3 из спёка концентрата боратной руды с сульфатом натрия значительно увеличивается при увеличении t процесса и времени кислотной отработки (рисунок 2.16(а)) от 24.1 до 97.8%. На основе проведённых исследований был построен график зависимости извлечения B_2O_3 и lg1/1-α. Полученные экспериментально кинетические кривые данного процесса согласованы с уравнением 1-го порядка.

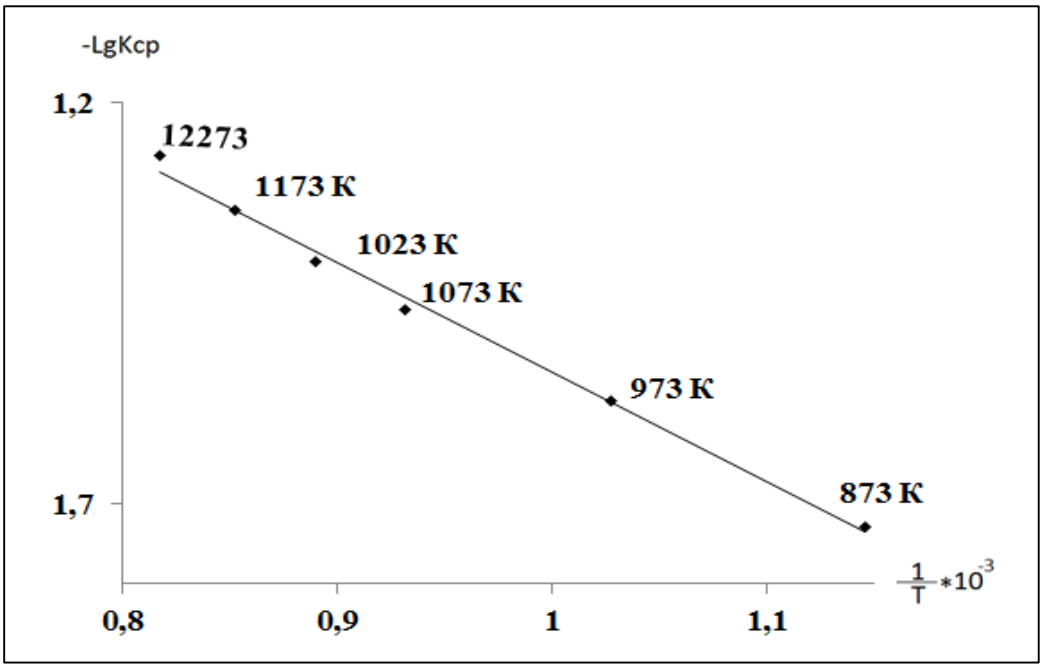

Рисунок 2.15 – Зависимость lgK от обратной абсолютной температуры при спекании исходной боратной руды с Na_2SO_4.

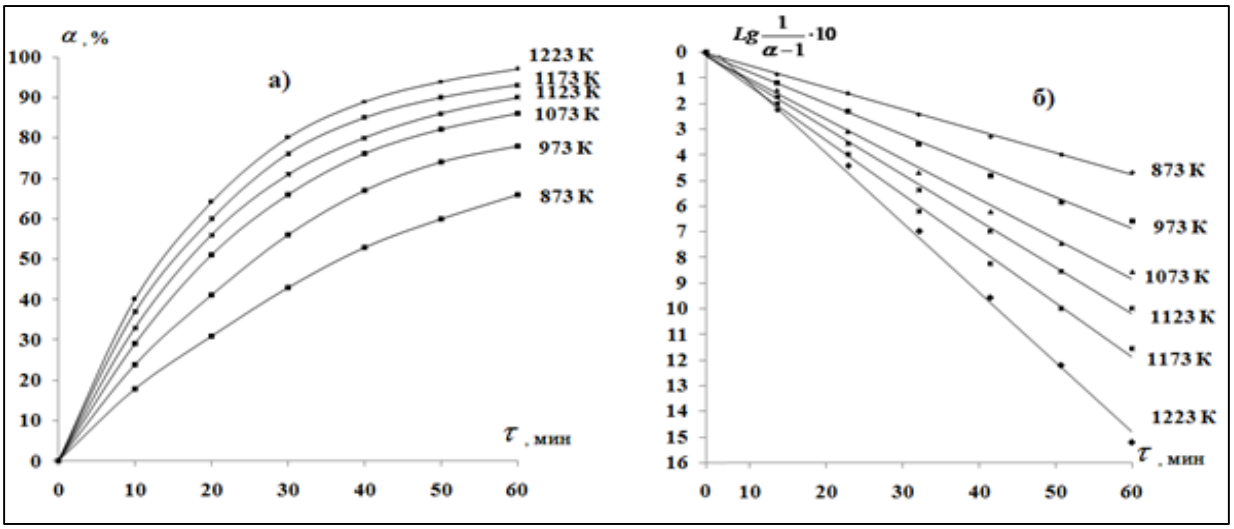

Рисунок 2.16 - Зависимость степени извлечения оксида бора от времени (а) и lg1/1-α) от времени (б) при спекании концентрата боратной руды с сульфатом натрия.

Из рисунка 2.16(б) видно, что полученные в ходе серии экспериментов кинетические кривые направлены отрицательно.

Также была рассчитана энергия активации спекания концентрата боратной руды с сульфатом натрия. Расчёт энергии активации и выявления

области протекания процесса проводили с помощью построения графика (рисунок 2.17) и уравнения Аррениуса. Энергия активации (Е) спекания боратной руды с сульфатом натрия = 29,2 кДж/моль, то есть данный процесс проходит под диффузионным контролем.

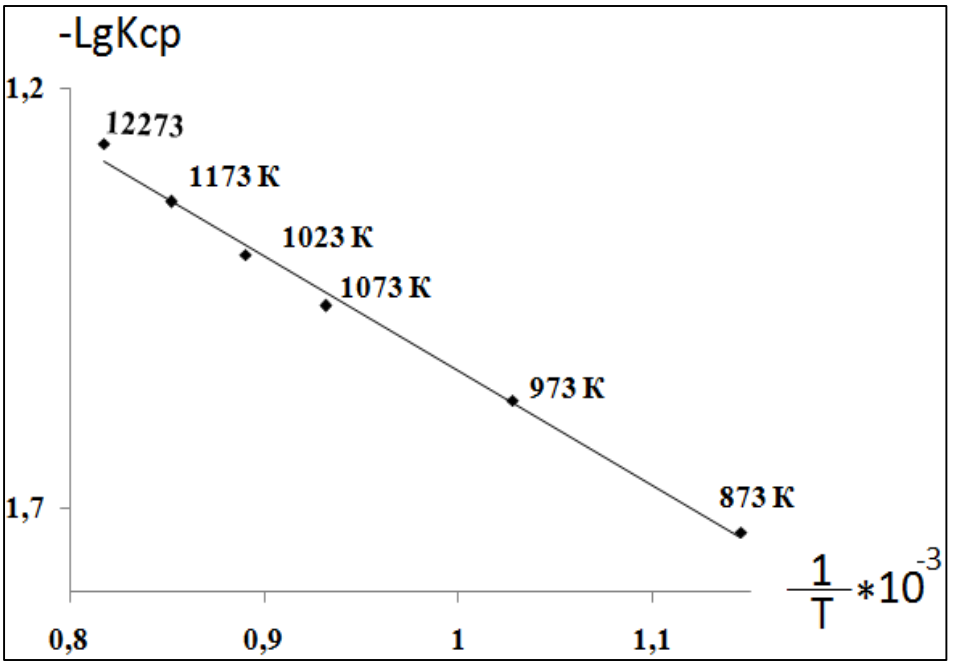

Рисунок 2.17 – Зависимость lgK от обратной абсолютной температуры при спекании концентрата боратной руды с сульфатом натрия.

2.4. Разработка принципиальной технологической схемы переработки борного сырья спекательным способом с $NaNO_3$

Используя полученные результаты спекания боросиликатных руд с $NaNO_3$ и кислотного выщелачивания спёка, предложена принципиальная технологическая схема переработки боросиликатных руд спеканием с $NaNO_3$ (рисунок 2.18).

Предварительно обожжённая боратная руда и $NaNO_3$ в соотношениях 1:2 смешиваются, с помощью ленточного транспортёра загружаются в реактор, в котором происходит спекание смеси при t от 800 до 900°С, спекание проводят в течение 1 часа. Далее смесь измельчают до тонкости помола руды 0,1 мм.

Полученный спёк обрабатывают кислотой для разделения образовавшихся продуктов.

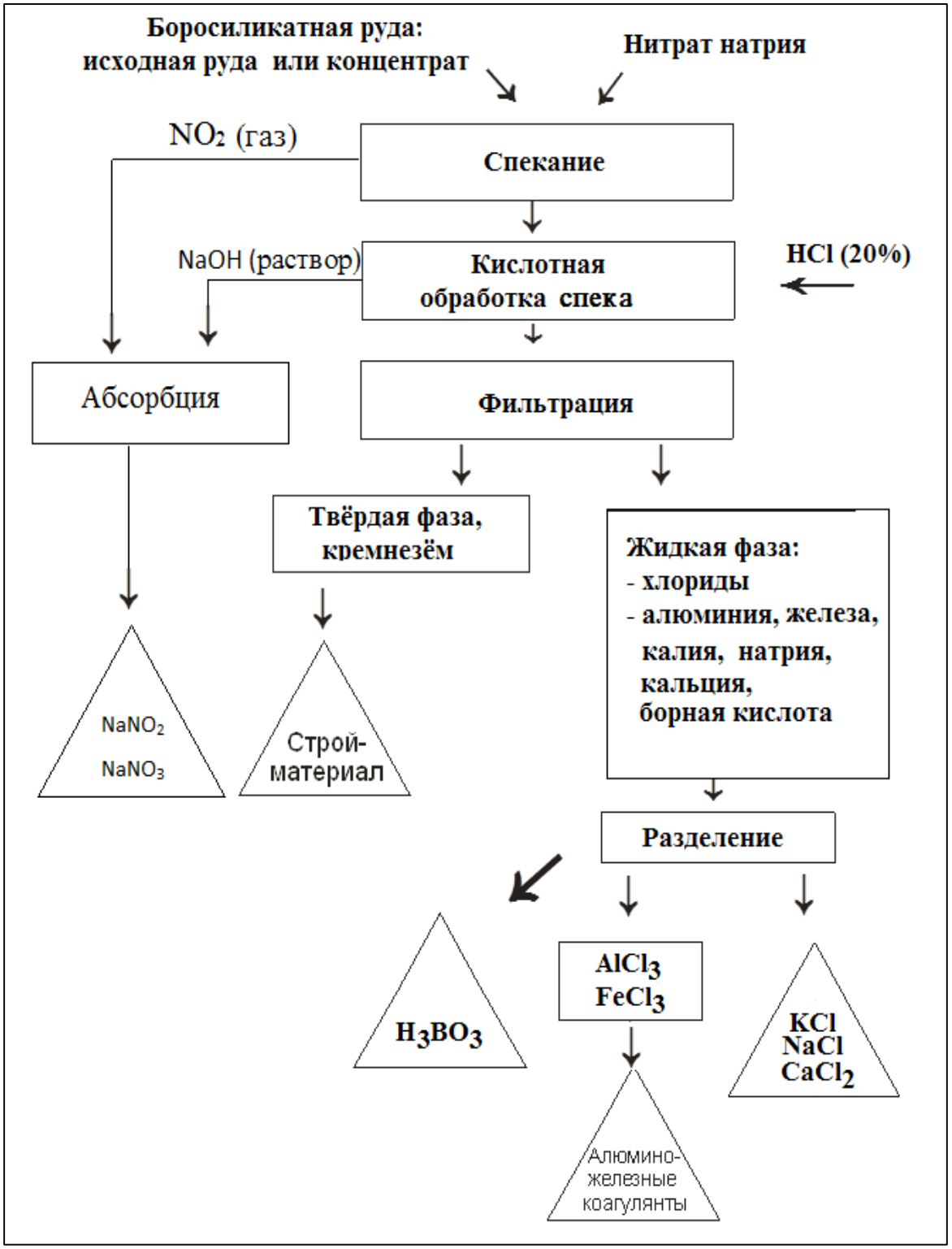

Рисунок 2.18 – Принципиальная технологическая схема переработки боросиликатных руд спеканием с $NaNO_3$.

Полученный спёк обрабатывают кислотой при t= от 80 до 90°С, с целью перехода в раствор полезных компонентов, осадок (твёрдая фаза)

представлен кремнезёмом, который в дальнейшем можно использовать, как строительный материал. Выпадение кремнезёма в осадок способствует удалению его из раствора. В жидкой фазе (растворе) находятся борная кислота, хлориды железа, алюминия, натрия, калия и кальция, которые кристаллизацией выделяют из раствора и разделяют. Извлечение полезных компонентов при этом зависит от соблюдения параметров процесса [30].

2.5. Разработка принципиальной технологической схемы переработки концентрата боросиликатных руд спеканием с карбонатом натрия

Используя результаты исследований по установленным оптимальным параметрам спекания борной руды с Na_2CO_3, нами разработана принципиальная технологическая схема переработки концентрата боросиликатных руд.

Технологическая схема переработки состоит из стадий: измельчение руды до 0,1 мм; далее измельчённая руда совместно с Na_2CO_3 помещается в муфельную печь (реактор) в соотношении руда : Na_2CO_3 = 1:2. Спекание производится при t=800°C, затем отделяется спёк, обрабатывается кислотой – HCl (20%). Процесс обработки спёка производится традиционным способом переработки руд минеральными кислотами.

На рисунке 2.19 представлена принципиальная технологическая схема переработки концентрата борного сырья методом спекания с Na_2CO_3.

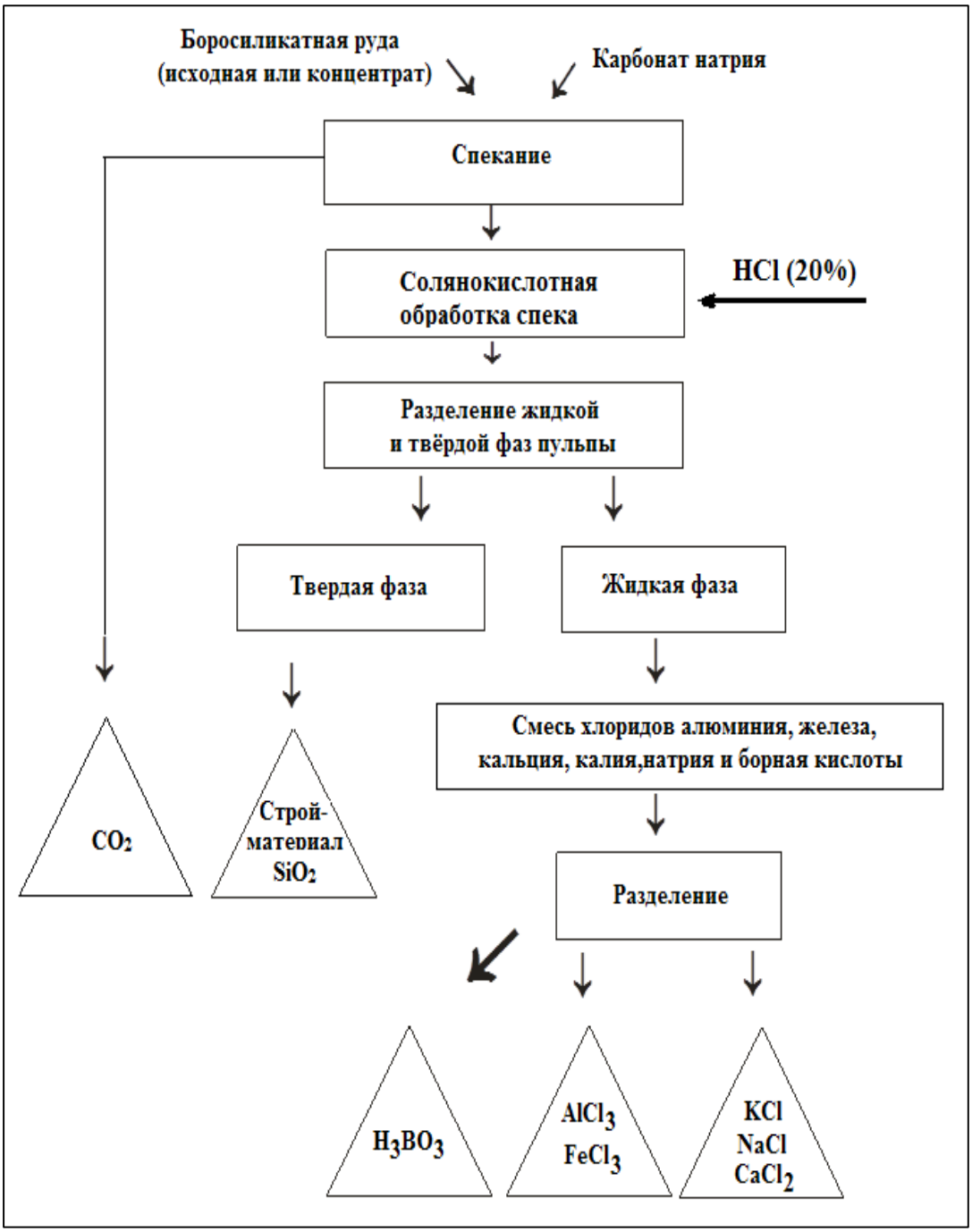

Рисунок 2.19 – Принципиальная технологическая схема переработки концентрата борного сырья методом спекания с Na_2CO_3.

2.6. Физико-химические и технологические основы комплексной переработки боратных руд с сульфатом натрия

На основании проведённых исследований переработки боросиликатных руд Ак-Архарского месторождения с сульфатом натрия и

полученных результатов разложения сырья, водного выщелачивания спёка, сернокислотного разложения твёрдого остатка от водной обработки, а также применения органических растворителей разработана технологическая схема комплексной переработки боратных руд с сульфатом натрия (рисунок 2.20).

Технологическая схема (рисунок 2.20) состоит из стадий: спекание, водная обработка, разделение и получение полезных компонентов [30, 42].

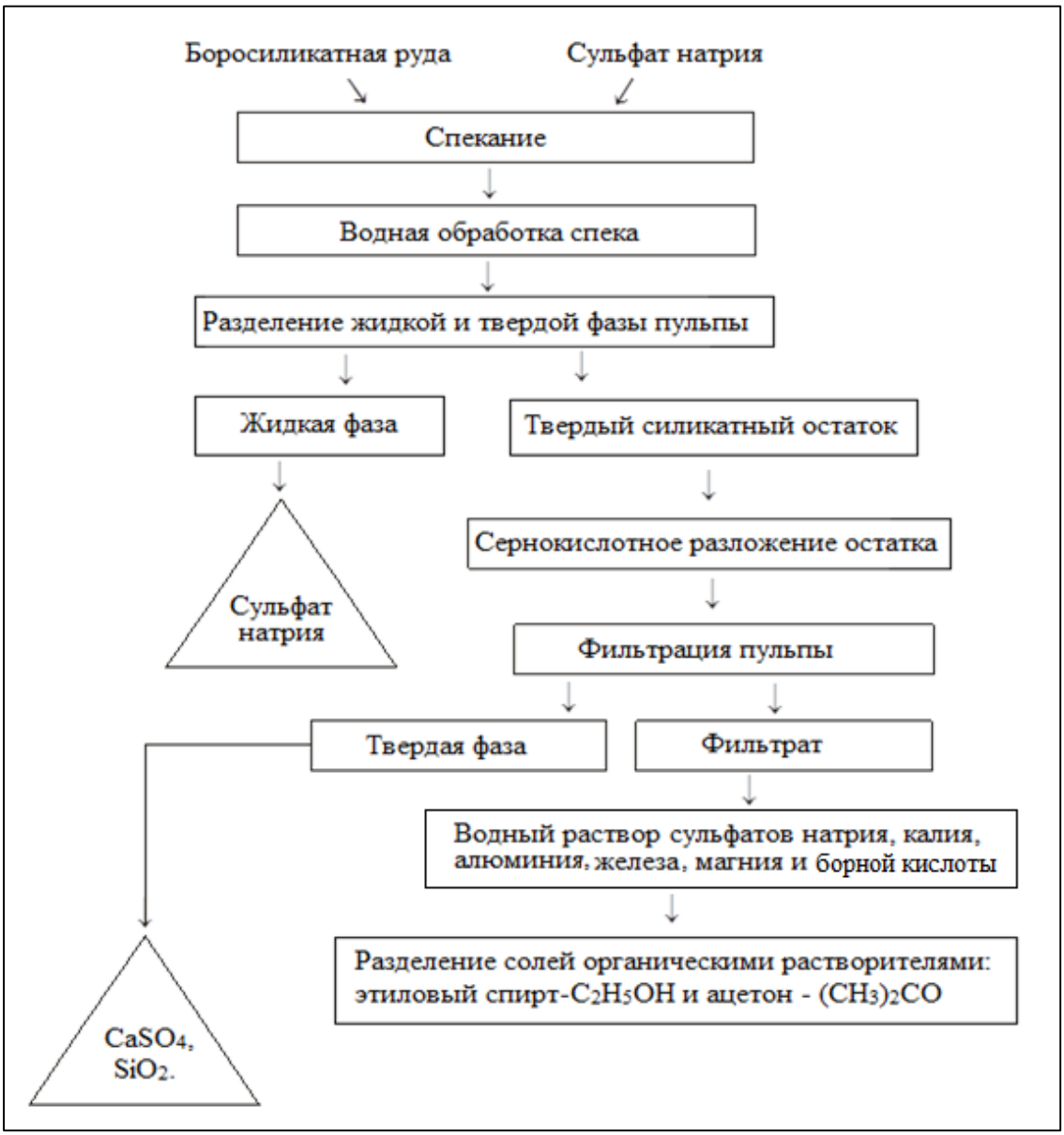

Рисунок 2.20 - Технологическая схема комплексной переработки боросиликатной руды с сульфатом натрия.

ГЛАВА 3. СПЕКАТЕЛЬНЫЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД ТАДЖИКИСТАНА

3.1. Переработка исходной боросиликатной руды методом спекания с NaOH

Переработка борного сырья щёлочью является наиболее перспективным способом вследствие доступности NaOH и удобства обращения с этим реагентом. Как известно, гидроксид натрия (другие названия – каустическая сода, едкий натрий) является химическим веществом и самой распространённой щёлочью. В год в мире производится и потребляется около 57 млн. тонн едкого натрия.

Авторы работ [51-60] использовали для экспериментов NaOH марки «х.ч» с содержанием основного вещества 98,5%.

Методики подготовки эксперимента, химический и минералогический анализ и характеристики боросиликатной руды приведены в работах [29, 30].

На рисунке 3.1 показаны результаты по изучению воздействия различных химико-физических факторов на извлечение полезных составляющих из состава исходной боросиликатной руды спеканием с NaOH.

Влияние температуры. Воздействие температуры на процесс спекания изучалось в пределах температуры 200-1000°С (рисунок 3.1(а). Установлено, что борное сырьё начинает вскрываться уже при температуре 200-250°С. Процесс спекания проводили в течение 1 часа при массовом соотношении NaOH к сырью, составившем 2:1. Показано, что при увеличении температуры извлечение компонентов из состава борного сырья увеличивается и при 800°С отмечается максимальный выход продуктов (в %): B_2O_3 – 67.8; Al_2O_3 - 63.5.

Влияние продолжительности процесса. Изучение степени разложения исходной борсодержащей в зависимости от продолжительности

процесса было проведено при массовом соотношении NaOH к сырью - 2:1 и температуре 800ºС. Отмечается, что уже через 15 минут с начала процесса спекания смеси боросиликатной руды и NaOH вскрываемость сырья достигает (в %): B_2O_3 – 20.1; Al_2O_3 – 15.2 (рисунок 3.1(б). Установлено, что при увеличении времени процесса спекания до 1 часа извлечение оксидов из борного сырья возрастает с достижением максимальных значений (в %): оксид бора - 68.05; оксид алюминия – 63.5. При продолжительности времени разложения более 1 часа увеличения степени разложения оксидов не отмечается.

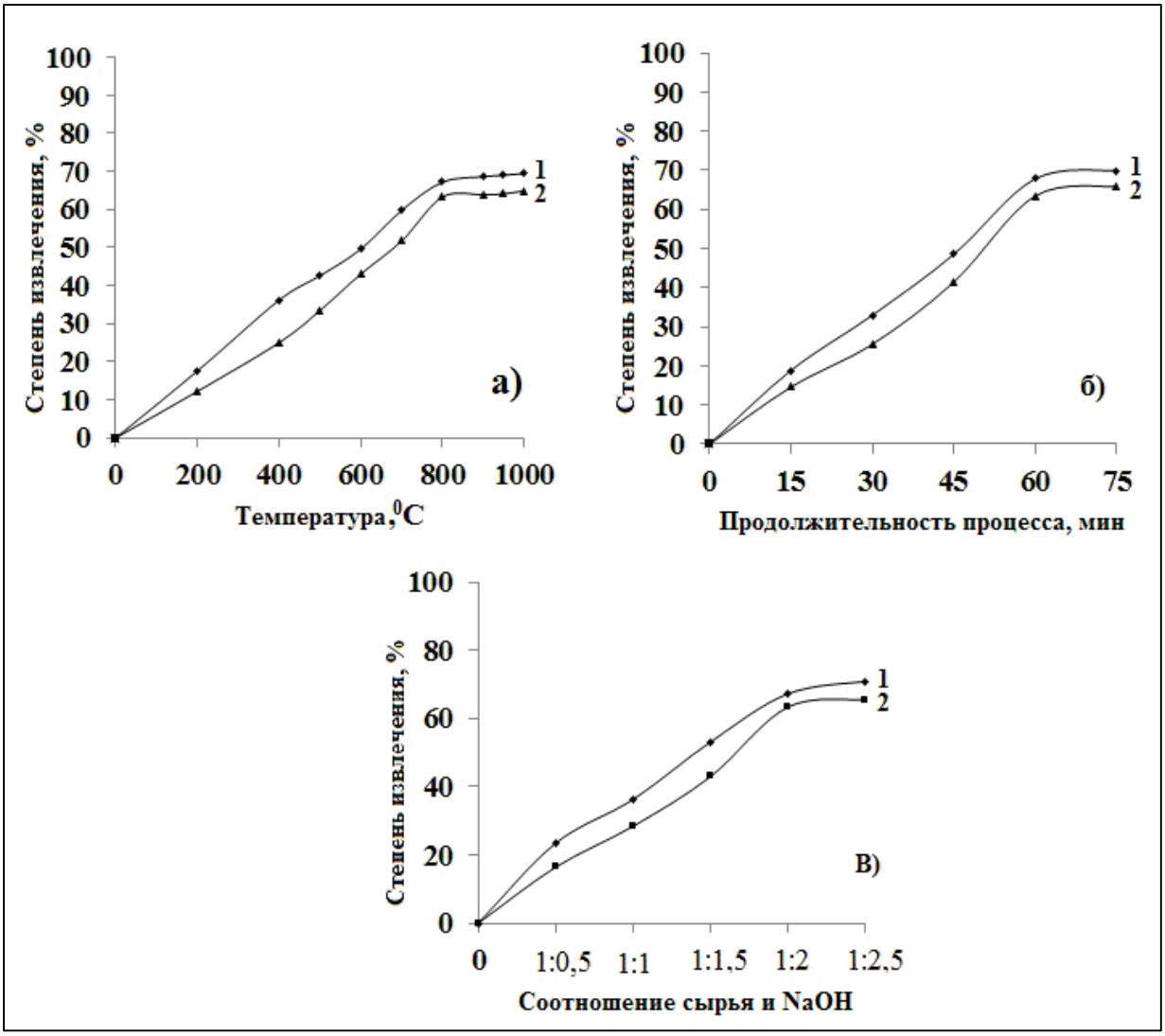

Рисунок 3.1 – Зависимость степени извлечения оксидов B_2O_3 (1) и Al_2O_3 (2) из состава исходной боросиликатной руды от: а) температуры, б) продолжительности процесса, в) соотношения сырья и NaOH.

Влияние массового соотношения NaOH. Результаты исследования влияния массового соотношения NaOH к сырью на степень извлечения полезных компонентов руды показывают, что изменение массового соотношения в пределах 0.5-2.5 оказывает существенное влияние на степень вскрываемости боросиликатной руды. Отмечено, что оптимальным является соотношение компонентов, вводимых в реакционную массу, равное 2:1, при котором извлечение оксидов из боросиликатной руды достигает (в %): B_2O_3 – 67.2; Al_2O_3 - 63.3 (рисунок 3.1в).

Исходя из полученных результатов спекания борсодержащего сырья с NaOH, найдены оптимальные условия разложения данной руды: температура спекания - 950°C, продолжительность процесса спекания – 60 мин, соотношение NaOH : сырьё - 2:1. Извлечение полезных компонентов при этих параметрах составляет (в %): B_2O_3 – 68.1; Al_2O_3 – 63.5 [51, 60].

Для достижения более эффективных условий разложения боросиликатной руды при совместном спекании с гидроксидом натрия, также было исследовано разложение предварительно обожжённой исходной борсодержащей руды, результаты которого представлены на рисунке 3.2.

Влияние температуры. Из рисунка 3.2 видно, что извлечение полезных компонентов из состава боросиликатной руды значительно увеличивается в температурном интервале 200-1000°C. Максимальное извлечение оксидов из сырья отмечено при 800-850°C, при данной температуре извлечение оксидов B_2O_3 и Al_2O_3 достигает (в %): 79.23 и 73.62, соответственно.

Влияние продолжительности процесса. Зависимость степени извлечения компонентов борного сырья от длительности процесса спекания приведена на рисунке 3.2(б), при этом постоянными показателями были: соотношение NaOH : сырье = 1:1 и температура спекания 800°C. Как видно из рисунка 3.2(б), уже через 15 минут от начала спекания извлечение продуктов достигает более 20%. При длительности спекания 60 мин

извлечение оксидов бора и алюминия составляет (в %): 81.2 и 78.8, соответственно.

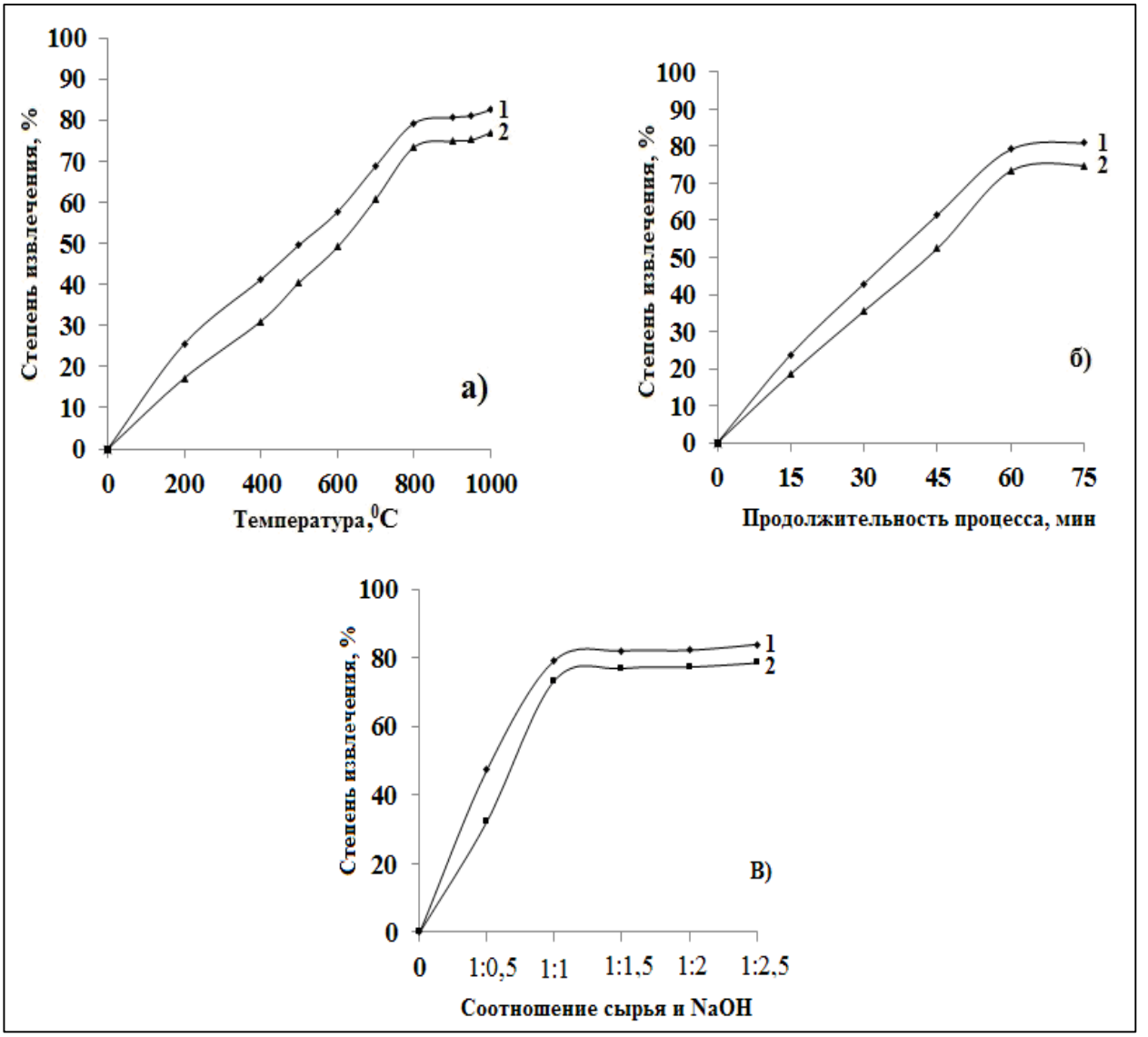

Рисунок 3.2 – Зависимость степени извлечения оксидов B_2O_3 (1) и Al_2O_3 (2) из состава обожжённой исходной боросиликатной руды от: а) температуры, б) продолжительности процесса, в) соотношения сырья и NaOH.

Влияние соотношения NaOH. На рисунке 3.2(в) приведены результаты исследования зависимости степени извлечения компонентов от массового соотношения NaOH : боросиликатная руда. Наиболее эффективное разложение боросиликатного сырья достигается при массовом соотношения

NaOH : сырьё = 1:1. При таком соотношении в оптимальных условиях степень извлечения компонентов составляет: B_2O_3 – 80.1%; Al_2O_3 – 73.5%.

Исходя из полученных результатов, наиболее оптимальными параметрами спекания обожжённых боросиликатных руд являются: температура спекания - 800-850°C, продолжительность процесса спекания - 60 мин и массовое соотношение руды к NaOH - 1:1. При таких условиях степень извлечения составляет: B_2O_3– 79.58%, Al_2O_3 – 73.43% [54, 57].

3.2. Переработка концентрата борсодержащей руды Таджикистана спеканием с гидроксидом натрия

Химический состав концентрата боросиликатной руды месторождения Ак-Архар представлен в таблице 1.1.

Для исследования также был выбран NaOH марки «х.ч» и изучено спекание концентрата борсодержащей руды при различных параметрах технологического процесса, среди которых были выбраны основные параметры: температура и продолжительность разложения, массовое соотношение руды и NaOH [51, 59].

Результаты изучения по воздействию выбранных параметров на степень извлечения оксидов алюминия и бора из борсодержащей руды при спекании с NaOH представлены на рисунке 3.3.

Влияние температуры на проведение реакции и выход полезных компонентов было изучено в пределах температуры 200-950ºC. Как видно, вскрытие концентрата борсодержащих руд начинается при 200ºC. Руду спекали с NaOH в течение 1 часа. Из рисунка 3.3(а) видно, что степень извлечения оксидов в температурном интервале 200-950ºC постепенно возрастает до максимальных значений: B_2O_3 – 88.7%; Al_2O_3 – 78.5%. Повышение температуры более 950°C не привело к существенным изменениям степени извлечения оксидов. Максимальное извлечение оксидов бора и алюминия достигается при температуре от 900 до 950°C.

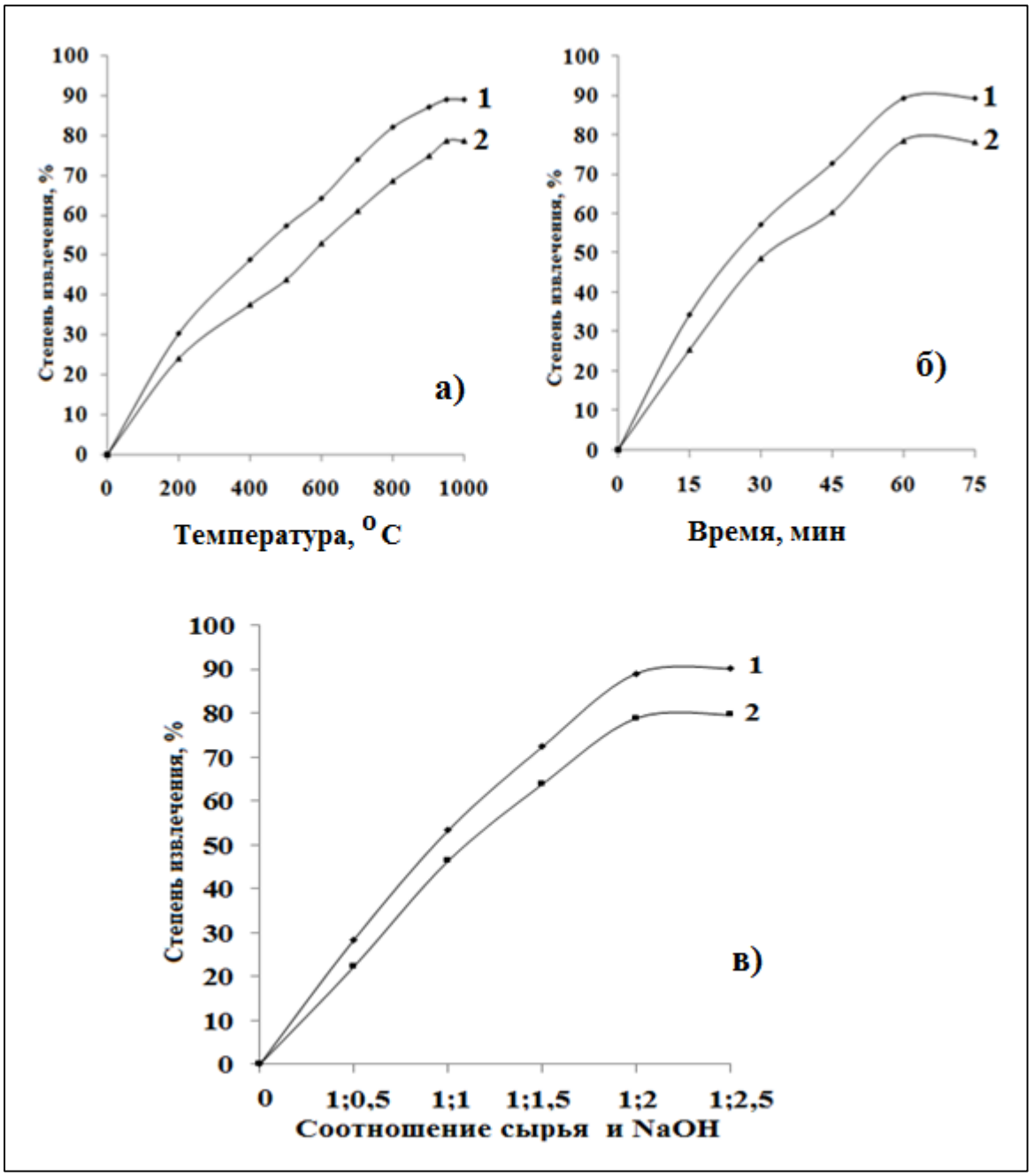

Рисунок 3.3 – Зависимость степени извлечения оксидов из состава концентрата борсодержащей руды от: а) температуры, б) продолжительности процесса, в) соотношения сырья и NaOH (1- B_2O_3, 2 - Al_2O_3).

Изучена зависимость извлечения оксидов бора и алюминия при щелочном спекании концентрата борсодержащей руды от продолжительности процесса разложения во временном интервале от 15 до 75 минут (рисунок 3.3(б)). Из рисунка 3.3(б) видно, что температура процесса была оптимальной и составляла 950°С, и с продолжительностью процесса

разложения 1 час максимальное извлечение оксидов бора и алюминия из состава концентрата борсодержащей руды составило (в %): B_2O_3 – 89.9 и Al_2O_3 – 79.8.

На разложение борной руды при спекании с NaOH оказывает сильное влияние массовое соотношения NaOH к сырью (рисунок 3.3(в)). Из рисунка 3.3(в) видно, что при температуре 950°C и массовом соотношении NaOH к сырью 1:1 степень извлечения компонентов сырья составляет 42-54%. При массовом соотношении NaOH к сырью 2:1 степень извлечения Al_2O_3 и B_2O_3 достигает 88% и выше.

Исходя из проведенных опытов и полученных результатов, оптимальными условиями процесса спекания концентрата борсодержащей руды с гидроксидом натрия можно рекомендовать следующие физико-химические параметры: температура спекания - 950°C, продолжительность процесса спекания – 1 час, соотношение NaOH : сырьё - 2:1 [51, 57, 59].

Также было исследовано выделение полезных продуктов из предварительно обожжённого концентрата боросиликатного сырья при совместном спекании с NaOH и результаты исследования графически приведены на рисунке 3.4.

Влияние температуры спекания изучалось в температурном пределе 200-1000°C. На рисунке 3.4(а) показано, что вскрытие концентрата боросиликатной руды начинается при температуре выше 200°C и при 750-800°C и массовом соотношении NaOH к сырью 1:1 степень извлечения компонентов из обожжённого концентрата достигает максимальных значений: B_2O_3 – 93.06%, Al_2O_3 – 84.89%.

На рисунке 3.4(б) представлены результаты изучения влияния продолжительности процесса спекания на вскрытие обожженного концентрата боросиликатной руды, из которого видно, что продолжительность процесса спекания до 60 мин при 750-800°C и массовом соотношении NaOH к сырью 1:1 обеспечивает практически полное

извлечение компонентов из состава сырья. Степень извлечения B_2O_3 и Al_2O_3, соответственно, достигает (в %): 92.85 и 84.89.

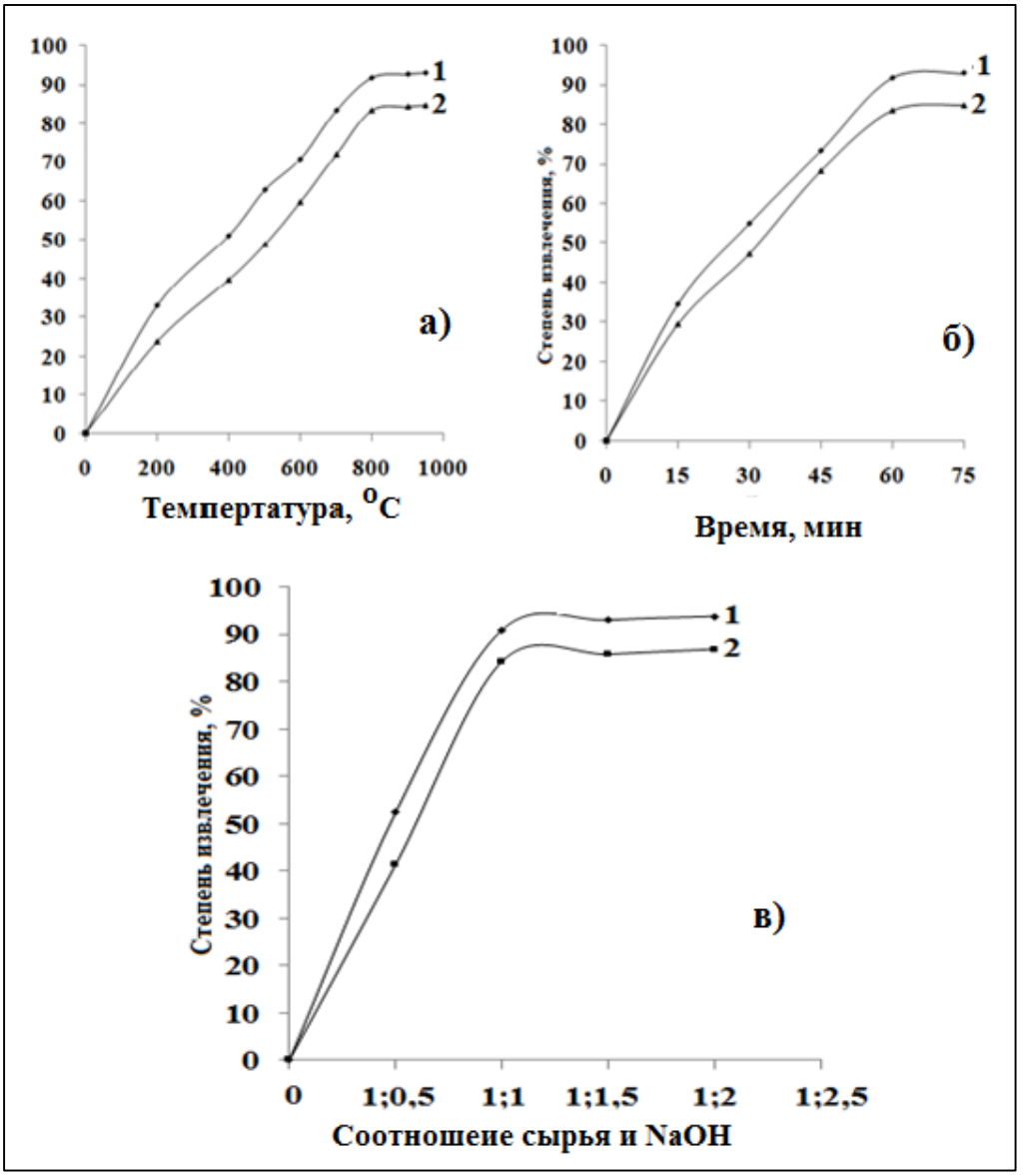

Рисунок 3.4 – Зависимость степени извлечения оксидов из обожжённого концентрата борсодержащей руды от: а) температуры, б) продолжительности процесса, в) соотношения сырья и NaOH (1- B_2O_3, 2 - Al_2O_3).

На рисунке 3.4(в) приведены результаты влияния массового соотношения сырья и гидроксида натрия на степень разложения боросиликатной руды при спекании.

При температуре 800°С и массовом соотношении NaOH к сырью 1:1 степень извлечения компонентов сырья превышает 90%.

Как видно из рисунка 3.4, при спекании обожжённого концентрата борной руды с гидроксидом натрия, NaOH расходуется в два раза меньше, чем при разложении необожжённой руды. При 750-800°С и массовом соотношении NaOH к сырью 1:1 степень извлечения компонентов достигает максимальных значений.

Таким образом, для эффективного разложения обожжённого концентрата боросиликатных руд при спекании с гидроксидом натрия можно рекомендовать следующие параметры: температура спекания 750-800°С, продолжительность процесса спекания 60 мин, массовое соотношение руды к NaOH 1:1. При таких условиях в раствор переходит 91.58% B_2O_3 и 85.23% Al_2O_3 [54, 57].

3.3. Кинетика процесса спекания исходной боросиликатной руды в присутствии NaOH

Кинетические параметры вскрытия исходной боросиликатный руды с использованием гидроксида натрия изучались в температурном интервале от 200 до 900°С и длительности проведения разложения в интервале от 15 минут до 1 часа. Результаты исследования приведены на рисунке 3.5(а). По расположению кинетических кривых вскрытия исходной боросиликатной руды Ак-Архарского месторождения гидроксидом натрия видно, что разложение исходной руды протекает быстро и при температуре 600°С в течение 1 часа происходит извлечение оксида бора в раствор, составившее 44,66%. При повышении температуры до 800°С за промежуток времени 1 час извлечение оксида бора составляет 62,95%.

Как видно из рисунка 3.5(а), с увеличением температуры процесса разложения исходного борсодержащего сырья происходит существенное увеличение извлечения оксида бора. В изученном температурном интервале

извлечение оксида бора возрастает от 37,27 до 84,95%. Из рисунка 3.5(а) также видно, что в изученных температурных интервалах при протекании процесса вскрытия исходной боросиликатной руды гидроксидом натрия кинетические кривые имеют параболический характер и для их описания использовали кинетическое уравнение первого порядка [56, 57]:

Временная зависимость lg1/(1-α) представлена на рисунке 3.5(б). Точки, полученные экспериментально в исследованном диапазоне температур, составляют прямую линию с отрицательным наклоном.

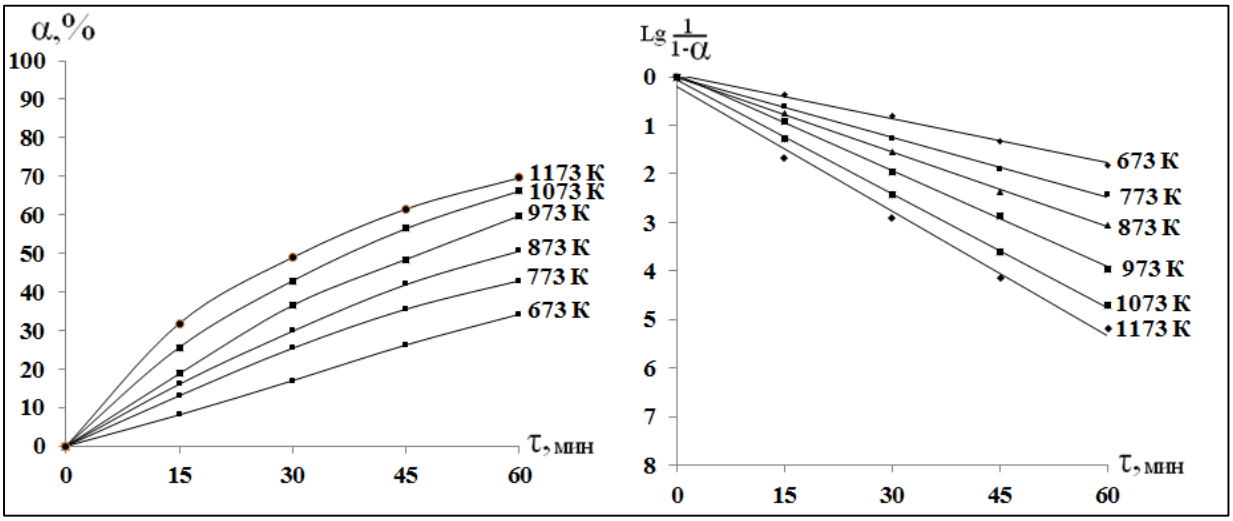

Рисунок 3.5 – Зависимость степени извлечения оксида бора (α) и lg1/(1-α) от времени (б) при спекательном способе разложения исходной боросиликатной руды с NaOH.

Используя уравнение Аррениуса, графическим способом проводили определение предэкспоненциального множителя $К_о$ и кажущуюся энергию активации (Е) процесса по формуле:

$$К = К_0 \cdot e^{E/RT}, \text{ или}$$

$$lg = -lgK_0 - \frac{E}{2{,}303T},$$

где: R – универсальная газовая постоянная, кДж/моль·град;

T – абсолютная температура, К.

Была вычислена зависимость логарифма константы скорости от обратной абсолютной температуры спекательного способа разложения

исходной боросиликатной руды, которая графически представлена на рисунке 3.6. По графику зависимости $lgK_{ср}$ от $(1/T \cdot 10^3)$, представляющему собой прямую линию, была определена энергия активации процесса спекания.

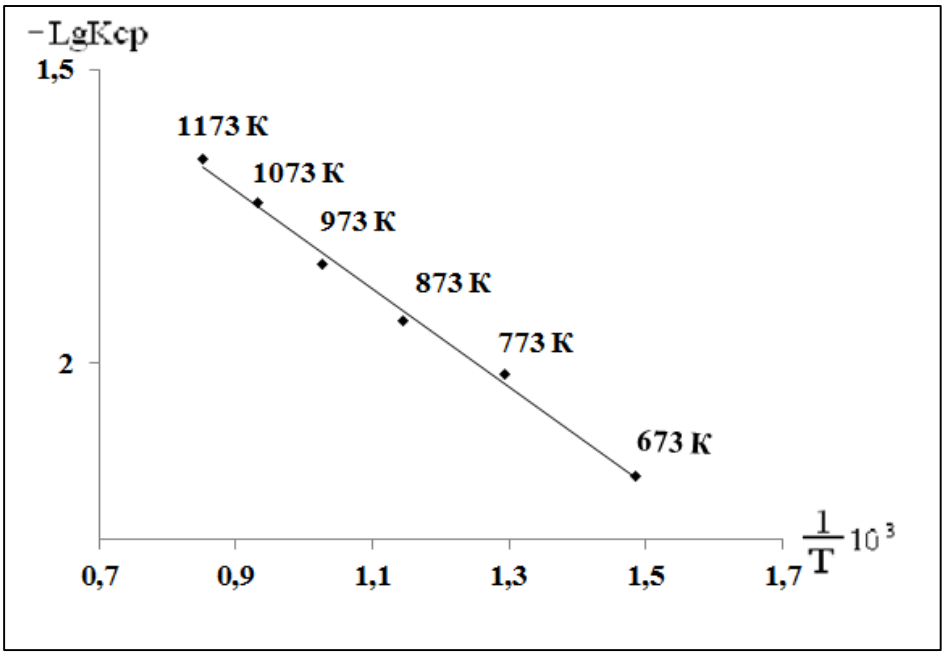

Рисунок 3.6 - Зависимость lgK от обратной абсолютной температуры при спекательном способе разложении исходной боросиликатной руды с гидроксидом натрия.

Из рисунка 3.6 видно, что полученные точки достаточно точно расположены на прямой линии Аррениуса, по наклону которой была рассчитана кажущаяся энергия активации разложения исходной боросиликатной руды спекательным способом с гидроксидом натрия, составившая 16,78 кДж/моль.

Для процесса спекания исходной боросиликатной руды с гидроксидом натрия также была рассчитана энергия активации процесса (Е), вычисленное значение которой расчетным путем идентично значению, найденным из графика, представленном на рисунке 3.6. Из приведенной зависимости скорости разложения от продолжительности процесса и размера частиц, а также найденной величины энергии активации можно сделать вывод, что

процесс разложения исходной боросиликатной руды гидроксидом натрия протекает в диффузионной области.

В таблице 3.1 приведены кинетические расчеты и значения полученных кинетических величин процесса спекания исходной боросиликатной руды в присутствии NaOH.

Таблица 3.1 - Кинетика спекания исходной боросиликатной руды в присутствии NaOH

τ, мин	A	1-α	ln(1/1-α)	k= ln(1/1-α)/ τ	$k_{ср}$	-lg$k_{ср}$	t, °C	T, K	$(1/T)\cdot10^3$	lg(1/1-α)·10	E_a
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
15	**0,0813**	0,9187	0,084796	0,005653	0,006404	2,193549	400	673	1,485884	0,368263	-
30	**0,17**	0,83	0,18633	0,006211						0,809219	
45	**0,2626**	0,7374	0,304625	0,006769						1,322969	
60	**0,3422**	0,6578	0,418854	0,006981						1,819061	
15	**0,131**	0,869	0,140412	0,009361	0,009559	2,019588	500	773	1,293661	0,609802	17,32893
30	**0,2541**	0,7459	0,293164	0,009772						1,273194	
45	**0,3555**	0,6445	0,43928	0,009762						1,907771	
60	**0,4291**	0,5709	0,560541	0,009342						2,4344	
15	**0,1607**	0,8393	0,175187	0,011679	0,011831	1,926979	600	873	1,145475	0,760828	11,96191
30	**0,2984**	0,7016	0,354392	0,011813						1,539104	
45	**0,4192**	0,5808	0,543349	0,012074						2,359734	
60	**0,5061**	0,4939	0,705422	0,011757						3,06361	

Продолжение таблицы 3.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
15	**0,188**	0,812	0,208255	0,013884	0,014737	1,831591	700	973	1,027749	0,90444	15,51084
30	**0,3654**	0,6346	0,45476	0,015159						1,974999	
45	**0,4845**	0,5155	0,662618	0,014725						2,877713	
60	**0,5978**	0,4022	0,910806	0,01518						3,955579	
15	**0,2564**	0,7436	0,296252	0,01975	0,018747	1,727068	800	1073	0,931966	1,286606	20,88985
30	**0,4292**	0,5708	0,560716	0,018691						2,43516	
45	**0,5644**	0,4356	0,831031	0,018467						3,609121	
60	**0,662**	0,338	1,084709	0,018078						4,710833	
15	**0,3184**	0,6816	0,383312	0,025554	0,022266	1,652358	900	1173	0,852515	1,664704	18,00398
30	**0,4897**	0,5103	0,672756	0,022425						2,921744	$\mathbf{E_{a\ ср}}$= 16,7391
45	**0,6153**	0,3847	0,955291	0,021229						4,148778	
60	**0,6962**	0,3038	1,191386	0,019856						5,174122	

3.4. Кинетика процесса спекания боросиликатного концентрата с NaOH

Кинетические параметры вскрытия концентрата боросиликатный руды с использованием гидроксида натрия изучались в температурном интервале от 400 до 950°С и длительности проведения разложения в интервале от 15 минут до 1 часа. Результаты исследования приведены на рисунке 3.7а.

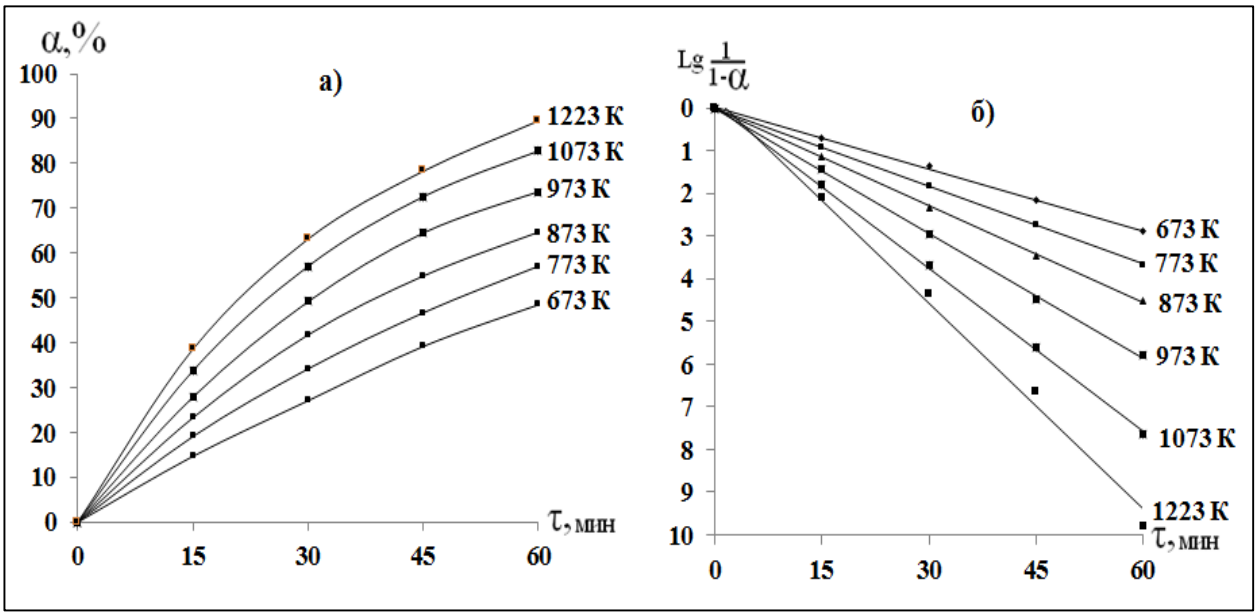

Рисунок 3.7 – Зависимость степени извлечения оксида бора (α) и lg1/(1-α) от времени (б) при спекательном способе разложения концентрата боросиликатной руды с NaOH.

Как видно из рисунка 3.7(а), с увеличением температуры процесса разложения концентрата борсодержащего сырья происходит существенное увеличение извлечения оксида бора.

В изученном температурном интервале (950ºС) в течение 1 часа извлечение оксида бора составляет 86,1%. Из рисунка 3.7(а) также видно, что в изученных температурных интервалах при протекании процесса вскрытия концентрата боросиликатной руды гидроксидом натрия кинетические кривые имеют параболический характер и для их описания использовали кинетическое уравнение первого порядка [56, 57].

Временная зависимость lg 1/(1-α) представлена на рисунке 3.79(б). Точки, полученные экспериментально в исследованном диапазоне температур, составляют прямую линию с отрицательным наклоном.

Была вычислена зависимость логарифма константы скорости от обратной абсолютной температуры спекательного способа разложения концентрата боросиликатной руды, которая графически представлена на рисунке 3.8. По графику зависимости $lgK_{ср}$ от $(1/T \cdot 10^3)$, представляющему собой прямую линию, была определена энергия активации процесса спекания.

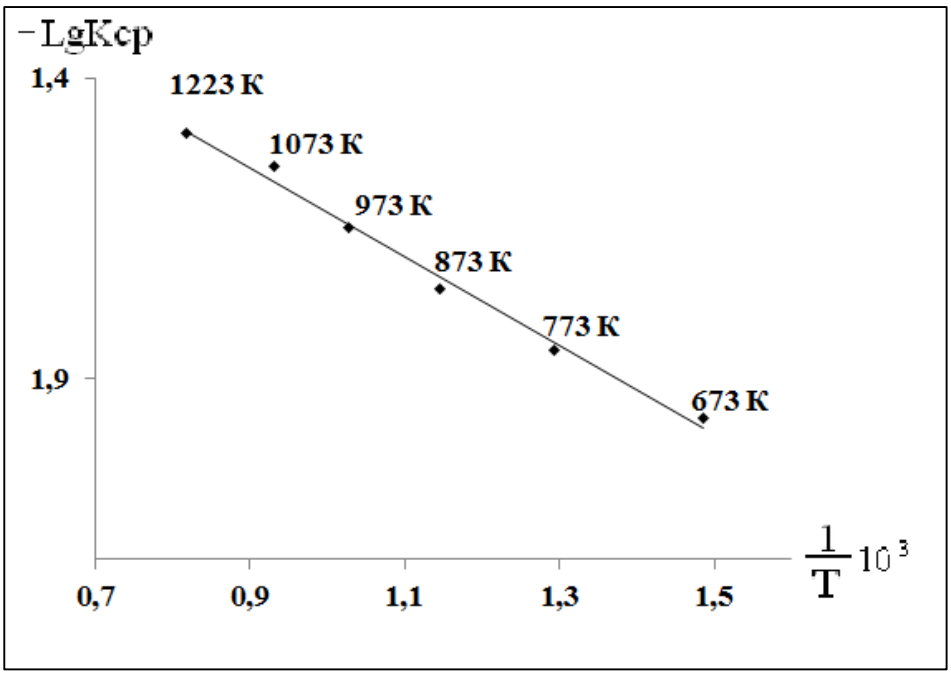

Рисунок 3.8 - Зависимость lgK от обратной абсолютной температуры при совместном спекании концентрата боросиликатной руды с NaOH.

Из рисунка 3.8 видно, что полученные точки достаточно точно расположены на прямой линии Аррениуса, по наклону которой была рассчитана кажущаяся энергия активации разложения концентрата боросиликатной руды спекательным способом с гидроксидом натрия, составившая 15,10 кДж/моль.

Для процесса спекания концентрата боросиликатной руды с гидроксидом натрия также была рассчитана энергия активации процесса (Е),

вычисленное значение которой расчетным путем идентично значению, найденным из графика, представленном на рисунке 3.8. Из приведенной зависимости скорости разложения от продолжительности процесса и размера частиц, а также найденной величины энергии активации можно сделать вывод, что процесс разложения концентрата боросиликатной руды гидроксидом натрия протекает в диффузионной области [56, 57].

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

Кинетические параметры вскрытия обожжённой исходной боросиликатный руды с использованием гидроксида натрия изучались в температурном интервале от 400 до 800°C и длительности проведения разложения в интервале от 15 до 75 минут. Результаты исследования приведены на рисунке 3.9(а).

По расположению кинетических кривых вскрытия предварительно обожжённой исходной боросиликатной руды гидроксидом натрия видно, что разложение руды протекает быстро и при температуре 800°C в течение 1 часа происходит извлечение оксида бора в раствор, составившее 79,2%.

Как видно из рисунка 3.9(а), с увеличением температуры процесса разложения предварительно обожжённого исходного борсодержащего сырья происходит существенное увеличение извлечения оксида бора. В температурном интервале от 400 до 800°C извлечение оксида бора возрастает от 36,3 до 79,2%. Из рисунка 3.9(а) также видно, что в изученных температурных интервалах при протекании процесса вскрытия обожжённой исходной боросиликатной руды гидроксидом натрия кинетические кривые имеют параболический характер и для их описания использовали кинетическое уравнение первого порядка.

Временная зависимость lg 1/(1-α) представлена на рисунке 3.9(б). Точки, полученные экспериментально в исследованном диапазоне температур, составляют прямую линию с отрицательным наклоном.

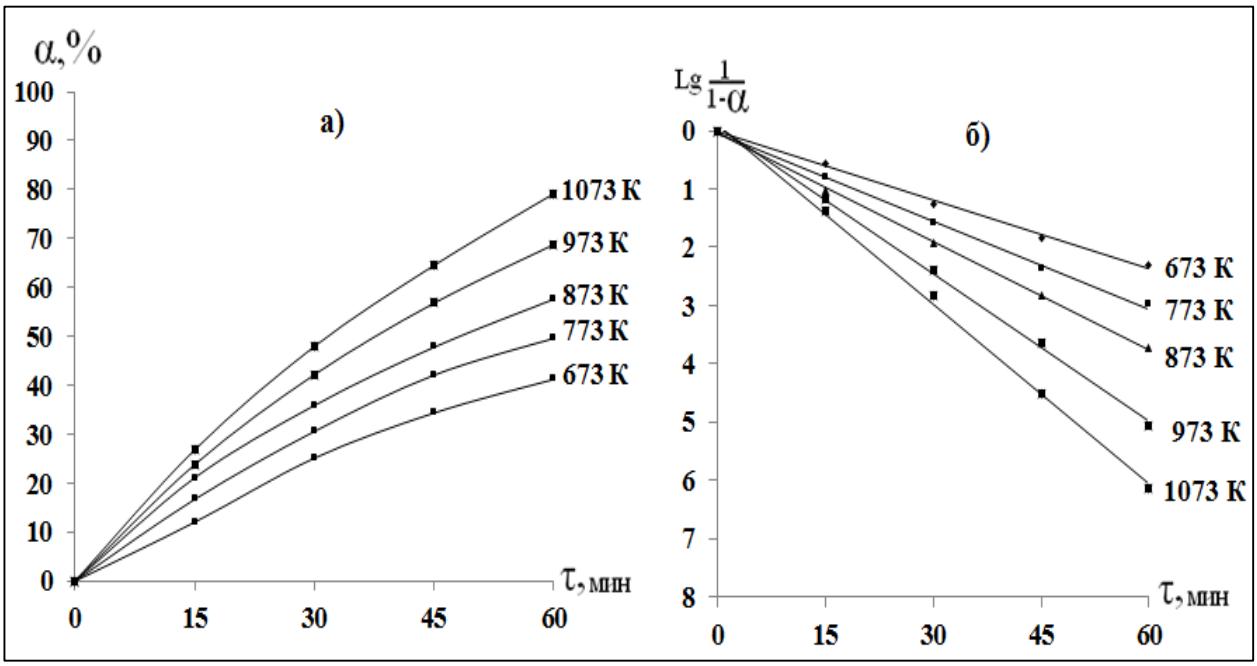

Рисунок 3.9 – Зависимость степени извлечения оксида бора (α) и lg1/(1-α) от времени (б) при спекательном способе разложения предварительно обожжённой боросиликатной руды.

Используя уравнение Аррениуса, графическим способом проводили определение предэкспоненциального множителя K_o и кажущуюся энергию активации (Е) процесса.

Была вычислена зависимость логарифма константы скорости от обратной абсолютной температуры спекательного способа разложения предварительно обожжённой исходной боросиликатной руды с NaOH, которая графически представлена на рисунке 3.10. По графику зависимости $lgK_{ср}$ от $(1/T \cdot 10^3)$, представляющему собой прямую линию, была определена энергия активации процесса спекания.

Из рисунка 3.10 видно, что полученные точки достаточно точно расположены на прямой линии Аррениуса, по наклону которой была рассчитана кажущаяся энергия активации разложения обожжённой исходной

боросиликатной руды спекательным способом с гидроксидом натрия, составившая 14,39 кДж/моль, что соответствует протеканию процесса разложения в кинетической области [56, 57].

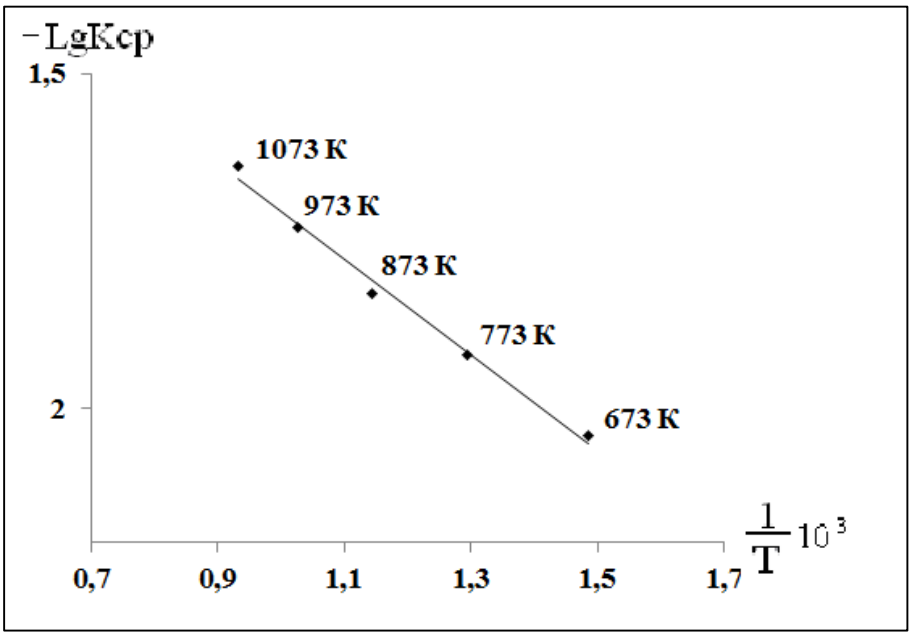

Рисунок 3.10 - Зависимость lgK от обратной абсолютной температуры при спекательном способе разложения предварительно обожжённой исходной боросиликатной руды с NaOH.

3.6. Кинетика процесса спекания обожжённого боросиликатного концентрата с NaOH

В данном подразделе изучена кинетика процесса спекания обожжённого боросиликатного концентрата с NaOH [53, 57].

Кинетические параметры вскрытия обожжённого боросиликатного концентрата с использованием гидроксида натрия изучались в температурном интервале от 400 до 850°C и длительности проведения разложения в интервале от 15 минут до 1 часа. Результаты исследования приведены на рисунке 3.11(а). По расположению кинетических кривых вскрытия обожжённого боросиликатного концентрата гидроксидом натрия видно, что разложение протекает быстро и степень извлечения оксида бора из обожженного концентрата борной руды увеличивается с возрастанием

температуры и продолжительности процесса разложения. На рисунке 3.11(а) также видно, что до 700°С кинетические кривые представлены прямолинейно, затем, с повышением температуры процесса спекания до 850°С из прямолинейного переходят в параболический вид.

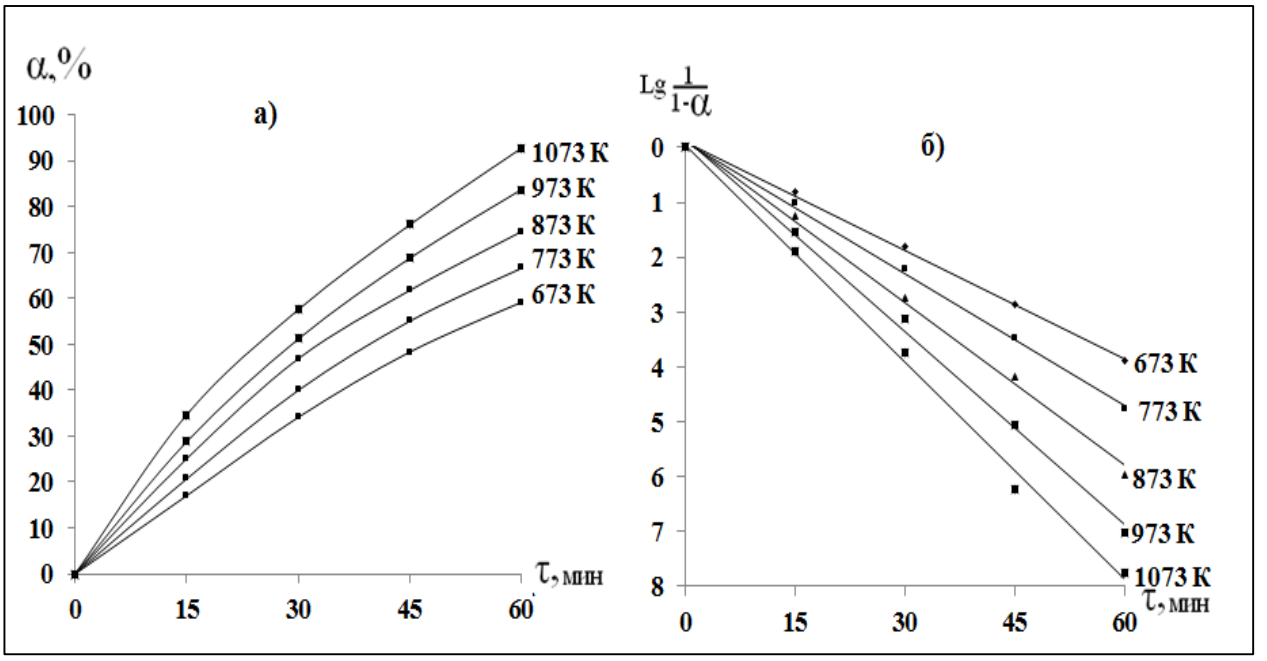

Рисунок 3.11 – Зависимость степени извлечения оксида бора (α) и lg1/(1-α) от времени (б) при спекательном способе разложения обожжённого боросиликатного концентрата.

Временная зависимость lg 1/(1-α) представлена на рисунке 3.11(б). Точки, полученные экспериментально в исследованном диапазоне температур, составляют прямую линию с отрицательным наклоном.

Используя уравнение Аррениуса, графическим способом проводили определение предэкспоненциального множителя K_o и кажущуюся энергию активации (Е) процесса.

Была вычислена зависимость логарифма константы скорости от обратной абсолютной температуры спекательного способа разложения обожженного концентрата боросиликатной руды с NaOH, которая графически представлена на рисунке 3.12. По графику зависимости $lgK_{ср}$ от

(1/T·10^3), представляющему собой прямую линию, была определена энергия активации процесса спекания.

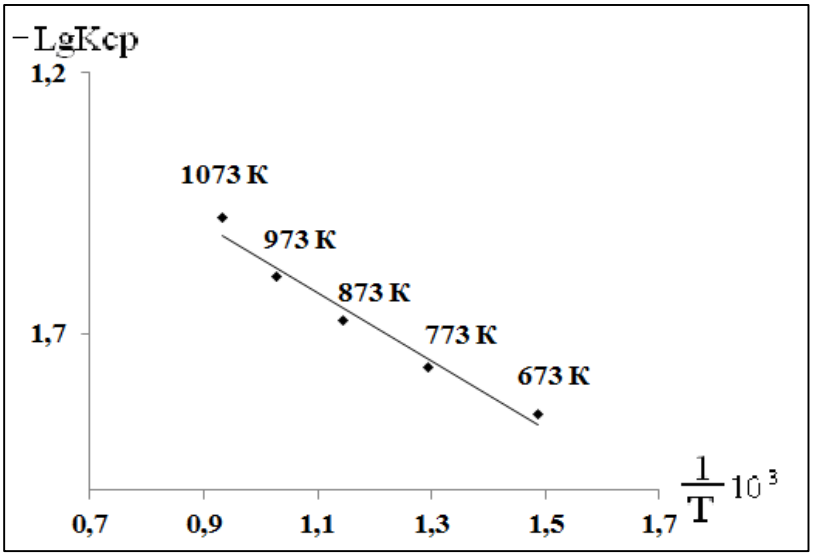

Рисунок 3.12 - Зависимость lgK от обратной абсолютной температуры при спекательном способе разложения обожжённого концентрата боросиликатной руды с NaOH.

Из рисунка 3.12 видно, что полученные точки достаточно точно расположены на прямой линии Аррениуса, по наклону которой была рассчитана кажущаяся энергия активации разложения обожжённого концентрата боросиликатной руды спекательным способом с гидроксидом натрия, составившая 14,11 кДж/моль, что соответствует протеканию процесса разложения в диффузионной области [56, 57].

3.7. Разработка принципиальной технологической схемы переработки борного сырья спекательным способом с NaOH

Как известно, находящиеся в составе боратных и боросиликатных руд минералы бора обладают слабой растворимостью в воде и слабых концентрациях кислот.

Реакции твердых фаз определяются скоростью диффузии основных ионов в зоне контакта, температурой и энергией активации

спёкообразования, а также процессом восстановления поверхности реагирующих соединений. Все эти факторы были учтены нами при разработке технологической схемы по переработке боросиликатной руды.

Используя полученные результаты спекания боросиликатных руд со щёлочью, водного выщелачивания спёка предложена принципиальная технологическая схема переработки боросиликатных руд спеканием с NaOH (рисунок 3.13).

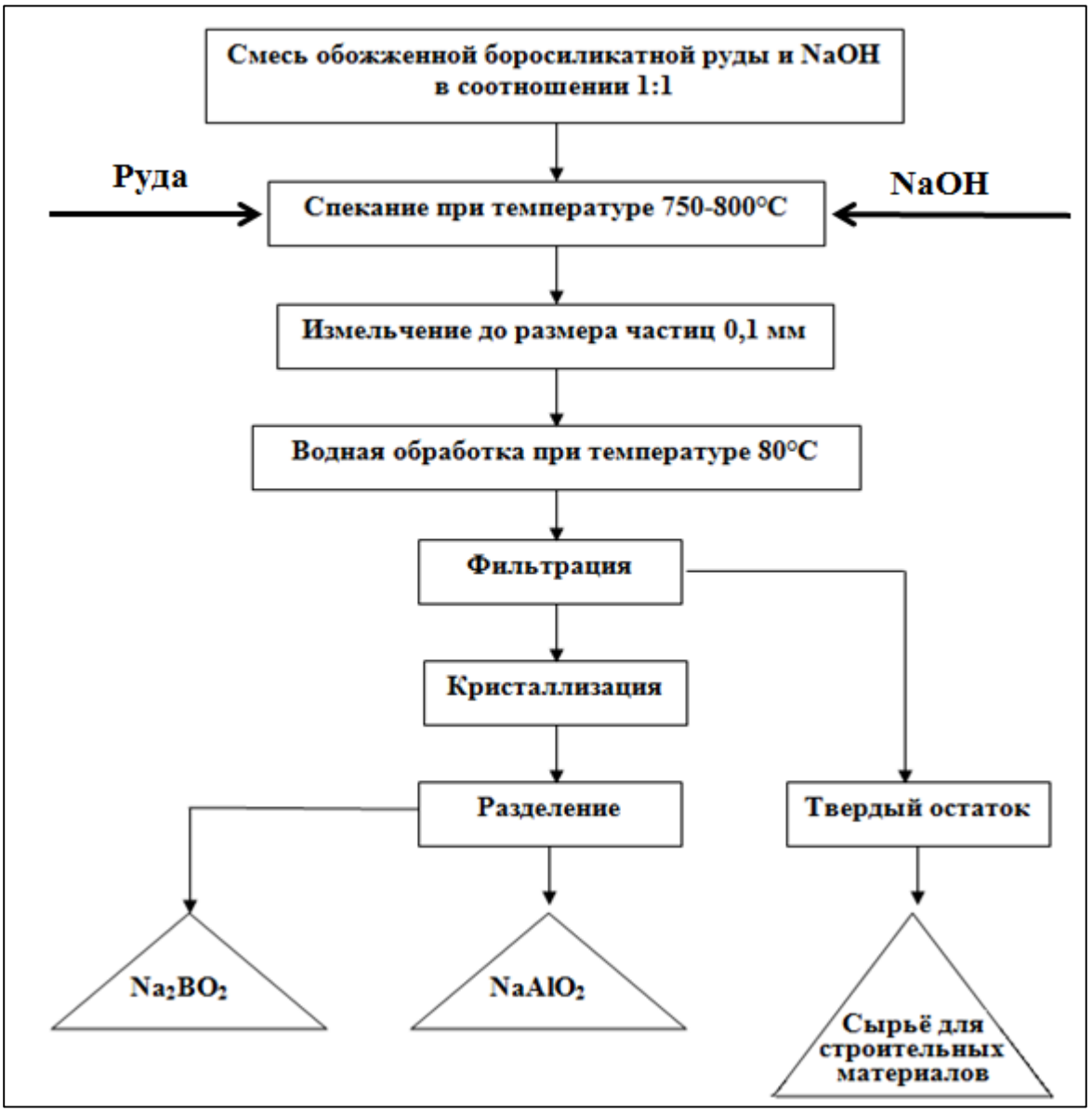

Рисунок 3.13 – Принципиальная технологическая схема переработки борного сырья спекательным способом с NaOH.

Смесь предварительно обожжённой борсодержащей руды и NaOH в соотношении 1:2 загружается на ленточный транспортёр и направляется в реактор для спекания. После процесса спекания при температуре 750-800°C, который продолжается 60 мин, смесь направляется для измельчения до размера частиц 0,1 мм.

Затем полученный спёк обрабатывается водой для разделения образовавшихся продуктов.

Водная обработка спёка проводится при температуре 80°C, при этом полезные компоненты переходят в раствор, в осадке остаётся большое количество кремнезёма, который облегчает переработку раствора путём кристаллизации и разделения с получением $NaBO_2$ и $NaAl_2O_3$.

Необходимо отметить, что при водной обработке размер частиц спёка составлял 0,1 мм, соотношение жидкой и твёрдой фаз - (3:1)-(4:1, пульпа, полученная при этом, была перекачана на нуч-фильтр, где происходило разделение жидкой и твердой фаз. В жидкую фазу переходили бор- и алюмосодержащие компоненты. Степень извлечения полученных компонентов зависит от соблюдения оптимальных параметров процесса спекания [51, 57, 58].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как известно, научно-технический прогресс невозможен без применения новых материалов, в том числе, бора и его соединений.

Свойства бора широко известны – высокая твёрдость, тугоплавкость, химическая стойкость, легирующие и дезинфицирующие качества, способность поглощать нейтроны, повышение урожайности технических сельскохозяйственных культур и др., обусловили применение этого элемента более чем в ста областях промышленности, сельского хозяйства, науки, техники, медицины.

Месторождения бора встречаются по всему миру. В странах СНГ сырьевая база бора представлена месторождениями в России, Казахстане, Узбекистане и др. Крупным месторождением является Дальнегорское в Приморском крае и Индерская группа месторождений (Индер, Казахстан).

Ак-Архарское месторождение Таджикистана является крупной сырьевой базой этого вида минерального сырья, занимает третье место по запасам среди месторождений СНГ. Как было отмечено в тексте монографии, месторождение находится на территории Мургабского района Горно-Бадахшанской автономной области Таджикистана и расположено на восточном Памире на южных склонах Базардаринского хребта.

Восточный Памир представляет собой высокогорную пустыню. Климат его резко континентальный. Уникальность месторождения заключается в том, что содержание бора в нем колеблется от 7,5 до 15,0% B_2O_2 и является наиболее богатым по содержанию бора.

По состоянию на 01.08.1975 г Государственной комиссией по запасам полезных ископаемых (ГКЗ) СССР были утверждены задачи месторождения. Было предложено изучение технологических особенностей процесса выделения бора с целью дальнейшего промышленного освоения.

В районе месторождения выявлено и предварительно изучено месторождение известняков, сырьё которого пригодно для использования в

технологическом процессе переработки руд. Определены площадки для размещения объектов производственного и жилищно-гражданского назначения, отвалов пустых пород и забалансовых руд. В непосредственной близости от промплощадок и жилого посёлка выявлены месторождения различных строительных материалов. Изучены сейсмичность района и особенности функционирования человеческих организмов в условиях высокогорья. Разработаны меры, исключающие негативное влияние освоения месторождения на окружающую среду. На основании изложенного, по мнению специалистов проектных институтов Уралгипрохим и Госгорлимпроект Министерства по производству минеральных удобрений СССР, месторождение было подготовлено к промышленному освоению.

Однако, после распада Советского Союза, все работы по освоению месторождения Ак-Архар были приостановлены.

В связи с приобретением независимости Республики Таджикистан и переходу к рыночной экономике, возникла необходимость разработки технологических основ минеральных ресурсов страны. Этот процесс требует расширения научно-исследовательских работ в области комплексной переработки минерального сырья. В этом плане особое значение имеет переработка боратных руд с учётом их запасов и потребностей в борных соединениях. Поэтому разработка технологических основ местных сырьевых ресурсов для нужд республики является актуальной задачей.

В настоящее время Таджикистан нуждается в получении борных соединений для различных областей промышленности и сельского хозяйства.

Проведённые исследования по комплексной переработке боратных руд Памира дают возможность описать перспективы развития производства борных соединений Таджикистана, увеличивают экспортный потенциал региона и подтверждают целесообразность создания производства отдельных борных продуктов, поскольку такое производство требует развития ряда других, например, производства минеральных кислот. Поэтому представляется более целесообразным рассмотрение проблемы в комплексе.

В перечень производств борных соединений можно включить:

а) производство ангидрида бора, которое может сочетаться с производством трихлорида бора – BCl_3;

б) производство микроудобрений;

в) производство буры, пербората натрия, эмалей;

г) производство комплексных гидридов, тетрагидридоборатов металлов, карборанов и др.), которое может сочетаться с производством ацетилена с применением плазмотронных способов;

д) производство карбида бора, нитрата бора и др.

Ниже приведено обсуждение полученных результатов кислотного и спекательного методов переработки борного сырья.

В работах ряда авторов [5, 11, 12, 62-68] была рассмотрена переработка боросиликатных руд некоторыми минеральными кислотами и хлорным методом.

В настоящей монографии приведены результаты цикла исследований по переработке боратных руд спекательным методом. Изучены процессы разложения борного сырья в широком интервале параметров технологического процесса: температуры, концентрации кислоты, продолжительности процесса и размера частиц.

Проведённые исследования по разработке физико-химических основ и технологии спекательного процесса борного сырья позволили найти оптимальные условия выделения полезных компонентов и выбрать наиболее подходящие реагенты для переработки сырья [34-40].

Изучено влияние температуры, длительности процесса, концентрации и дозировки кислоты на процесс переработки сырья, что играет важную роль в нахождении оптимальных технологических параметров.

Во многих процессах разложения боросиликатных руд скорость выщелачивания описывается уравнением первого порядка. Определена энергия активации с использованием уравнения Аррениуса. Показано, что

разложение протекает в кинетической или диффузионной областях [41, 53, 56, 57].

Как следует из 2 главы монографии, исследовано спекание боратных руд (исходных, предварительно обожжённых исходных, концентратов и предварительно обожжённых концентратов) с натрийсодержащими реагентами.

Спекание боратной руды с $NaNO_3$ проводилось с использованием исходной руды (содержание B_2O_3 10,4%) и её концентрата (содержание B_2O_3 17,4%). Спекание проводилось при t= от 400 до 1000°С, время спекания и соотношение реагентов варьировалось в широких пределах.

Спекание исходной боратной руды без предварительного обжига с нитратом натрия проводили при температурах 500-1000°С, соотношении реагентов от 1:0,5 до 1:3, времени спекания составляло от 15 до 60 мин, тонкость помола руды составляла 0,1 мм. Отмечается, что при соблюдении данных условий извлечение B_2O_3; Al_2O_3; Fe_2O_3 и CaO из состава исходной боратной руды составляет, соответственно, в %: 78,2; 84,3; 82,4; 81,2.

Для процесса спекания предварительно обожжённых исходных боратных руд определены наиболее рациональные условия протекания процесса спекания, которыми являются: обжиг при t=900°С в течение 1 часа, соотношение руда : $NaNO_3$ = 1:2, при которых отмечаются степени извлечения оксидов бора, алюминия, железа и кальция, соответственно, в %: 79,2; 86,4; 85,0; 81,7.

При сравнении спекания боратной руды с нитратом натрия без предварительного обжига руды и с обжигом, можно заметить, что при предварительном обжиге извлечение полезных компонентов практически не изменяется (изменение составляет 2-4%). Следовательно, при спекании происходит одновременно и обжиг компонентов руды. В дальнейших исследованиях мы практически редко использовали процесс предварительного обжига.

Для концентрата без предварительного обжига максимальные извлечения B_2O_3; Al_2O_3; Fe_2O_3 и CaO отмечаются при t=900°C, времени спекания 1 час и соотношении концентрат руды : нитрат натрия = 1:2, которые составили, соответственно, в %: 82,3; 93,3; 91,1; 88,4.

Для предварительно обожжённого концентрата максимальные извлечения B_2O_3; Al_2O_3; Fe_2O_3 и CaO отмечаются при t=900°C, времени спекания 1 час и соотношении концентрат руды : нитрат натрия = 1:2, которые составили, соответственно, в %: 92,3; 96,2; 94,5; 87,3 [36, 38, 47].

Спекание боратной руды с карбонатом натрия (Na_2CO_3) проведено с концентратом боратных руд (с содержанием оксида бора 17,4%) без предварительного обжига и с предварительным обжигом. Изучены различные параметры, влияющие на спекание.

Спекание концентрата боратной руды без предварительного обжига с карбонатом натрия изучено при t= от 400 до 900ºС. Установлено, что оптимальной температурой для спекания концентрата борного сырья с карбонатом натрия является температура 800ºС, степень извлечения оксидов бора, алюминия, железа и кальция при этой температуре и времени спекания 1 час достигает, соответственно, в %: 68,8; 91,5; 89,1; 67,0

При спекании концентрата боратной руды с предварительным обжигом максимальные извлечения B_2O_3; Al_2O_3; Fe_2O_3 и CaO отмечаются при t=900°C, времени спекания 1 час и соотношении концентрат руды : карбонат натрия = 1:2, которые составили, соответственно, в %: 82,5; 93,2; 90,4; 78,2 [39, 46, 48].

Спекание боратной руды с сульфатом натрия изучено для исходной борной руды и её концентрата.

Для изучения процесса спекания параметры варьировали в широком диапазоне: температуру – от 600 до 1000°C, время спекания – от 15 до 75 минут, соотношение твёрдой и жидкой фаз – от 1:0,25 до 1:2,5, тонкость помола руды – от 0,1 до 1,0 мм.

Оптимальными параметрами процесса являются: температура обжига – 950°С, продолжительность – 60 мин, соотношение реагентов – 1:2, размер частиц руды – 0,1 мм, при которых степень извлечения B_2O_3, Al_2O_3, Fe_2O_3 составили, соответственно, в %: 82.4; 90.2; 89.2.

При спекании концентрата боратной руды с сульфатом натрия наиболее рациональными являются параметры: спекание при t=950°С в течение 1 часа, соотношение концентрата руды и Na_2SO_4 = 1:2, при которых максимальные извлечения оксидов бора, алюминия и железа составляют, соответственно, в %: 92,2; 93,3; 94,3.

Таким образом, для спекания боратных руд эффективными реагентами являются натрийсодержащие соединения. Реагент нитрат натрия позволяет получать наряду с борными и азотными соединениями также и комплексные удобрения. Среди натрийсодержащих реагентов более рациональным является Na_2SO_4, так как при использовании сульфата натрия из боратных руд извлекается более 90% ценных компонентов [38-43].

Для выявления реагента, наиболее эффективного для процесса спекания даётся оценка спекания боратных руд и их концентратов с нитратами, сульфатами и карбонатами натрия, а также с карбонатами и хлоридами кальция (таблицы 4.1-4.2, рисунки 4.1-4.7). Выявлено, что реагенты - сульфат натрия и хлорид кальция являются более перспективными для спекания.

Таблица 4.1 – Извлечение полезных компонентов при спекании исходной боратной руды с натрий- и кальцийсодержащими компонентами

Извлечение компонентов, %	Реагенты			
	$CaCl_2$	NaCl	$NaNO_3$	Na_2SO_4
B_2O_3	84,3	82,1	78,21	82,35
Al_2O_3	87,3	28,7	84,26	90,24
Fe_2O_3	94,1	91,7	82,36	89,15

CaO	-	81,3	81,21	-

Таблица 4.2 – Извлечение полезных компонентов при спекании концентрата боратной руды с натрий- и кальцийсодержащими компонентами

Извлечение компонентов, %	Реагенты					
	$CaCl_2$	$\frac{CaCO_3}{Na_2CO_3}$	NaCl	$NaNO_3$	Na_2CO_3	Na_2SO_4
B_2O_3	93,2	68,0	91,1	82,25	82,51	92,21
Al_2O_3	95,3	88,0	94,0	93,32	93,21	96,25
Fe_2O_3	88,6	91,0	98,0	91,21	91,41	94,26
CaO	-	72,0	94,6	88,36	78,21	-

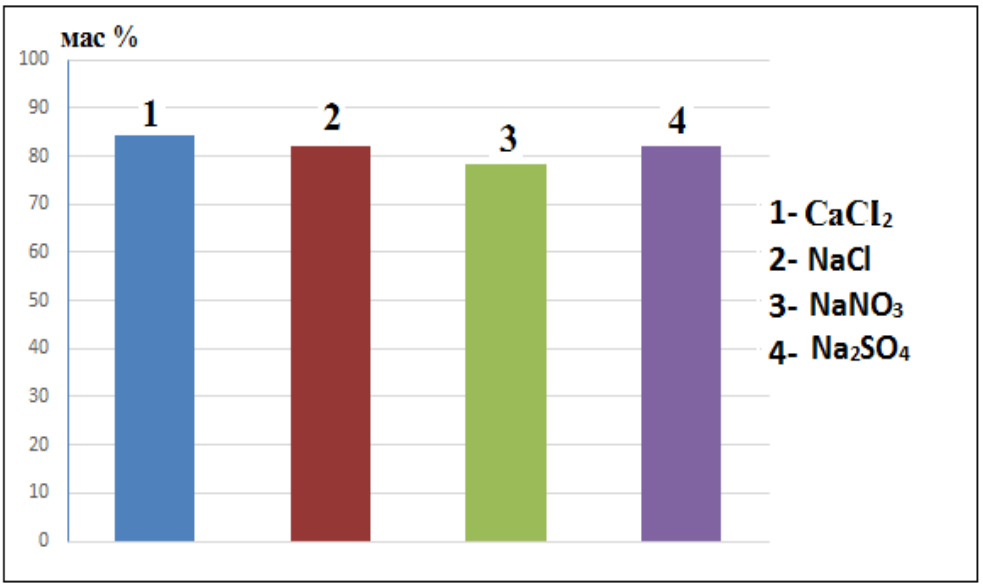

Рисунок 4.1 – Степень извлечения оксида B_2O_3 методом спекания исходной боросиликатной руды с различными реагентами.

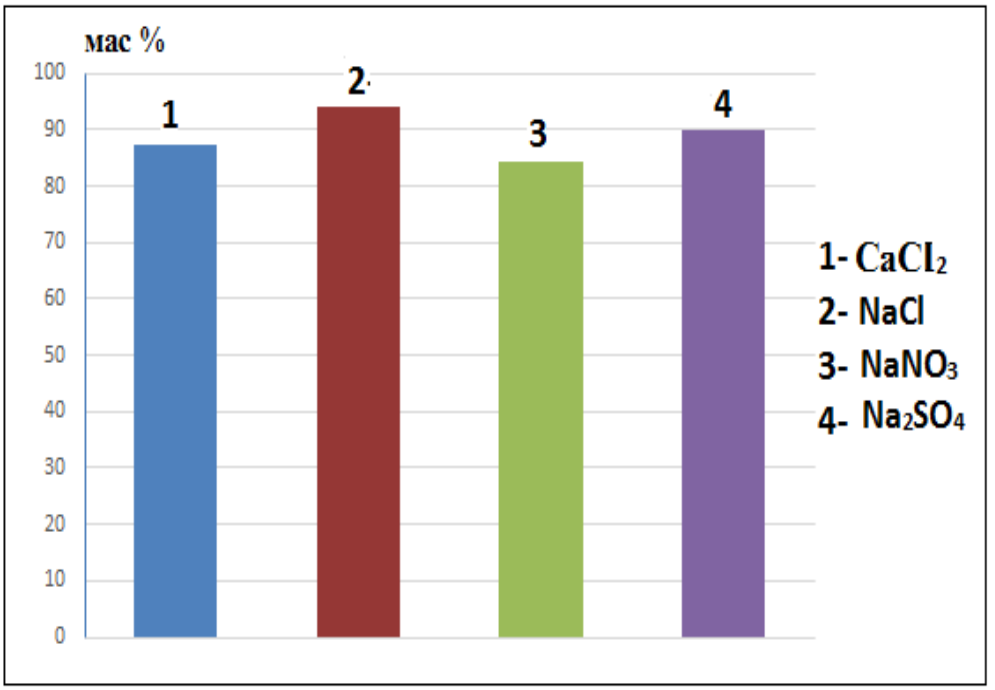

Рисунок 4.2 – Степень извлечения оксида Al_2O_3 методом спекания исходной боросиликатной руды с различными реагентами.

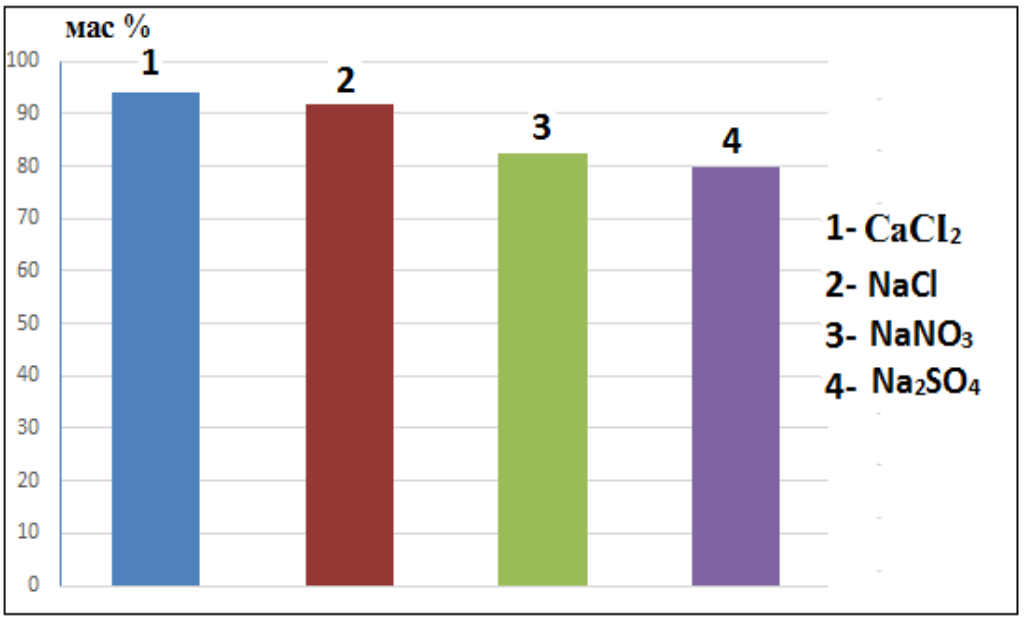

Рисунок 4.3 – Степень извлечения оксида Fe_2O_3 методом спекания исходной боросиликатной руды с различными реагентами.

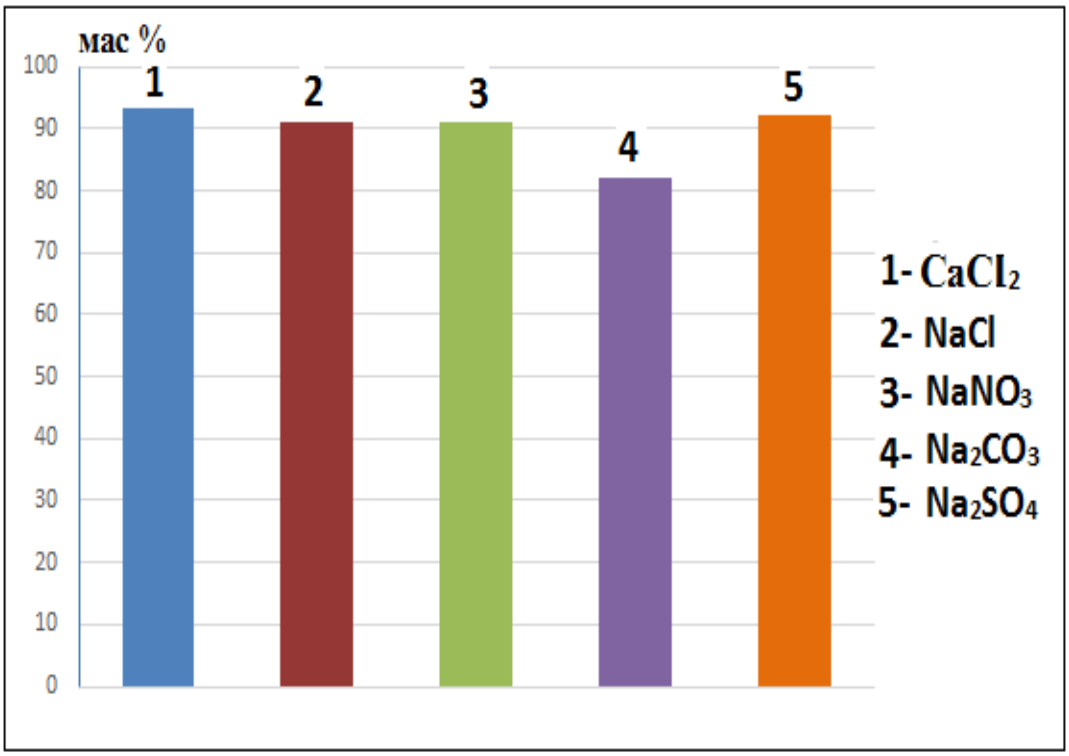

Рисунок 4.4 – Степень извлечения оксида B_2O_3 из концентрата боросиликатной руды методом спекания с различными реагентами.

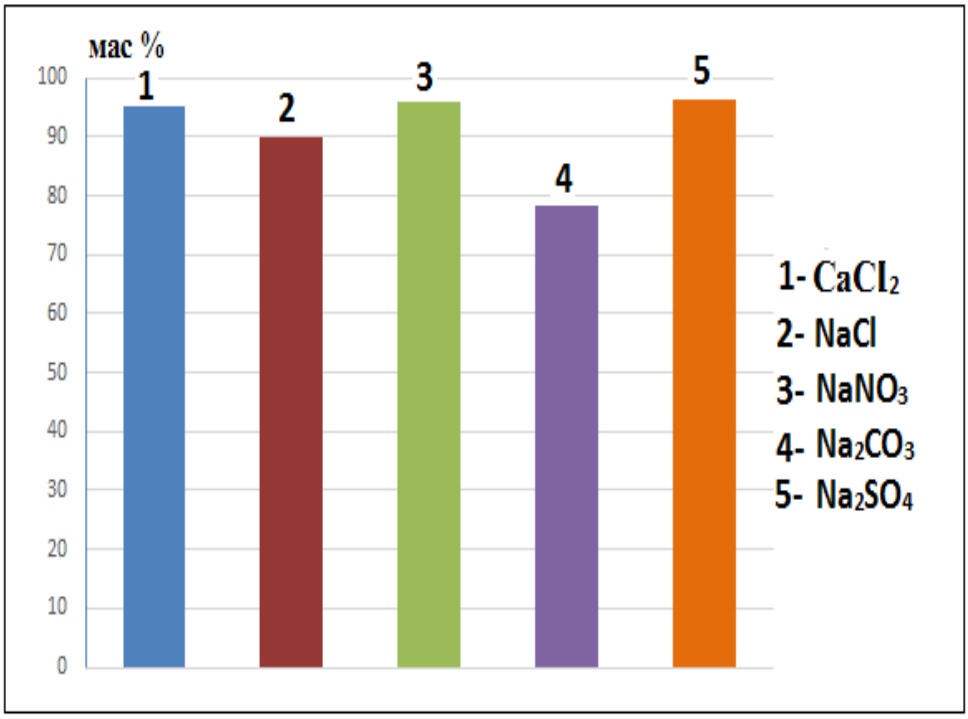

Рисунок 4.5 – Степень извлечения оксида Al_2O_3 из концентрата боросиликатной руды методом спекания с различными реагентами.

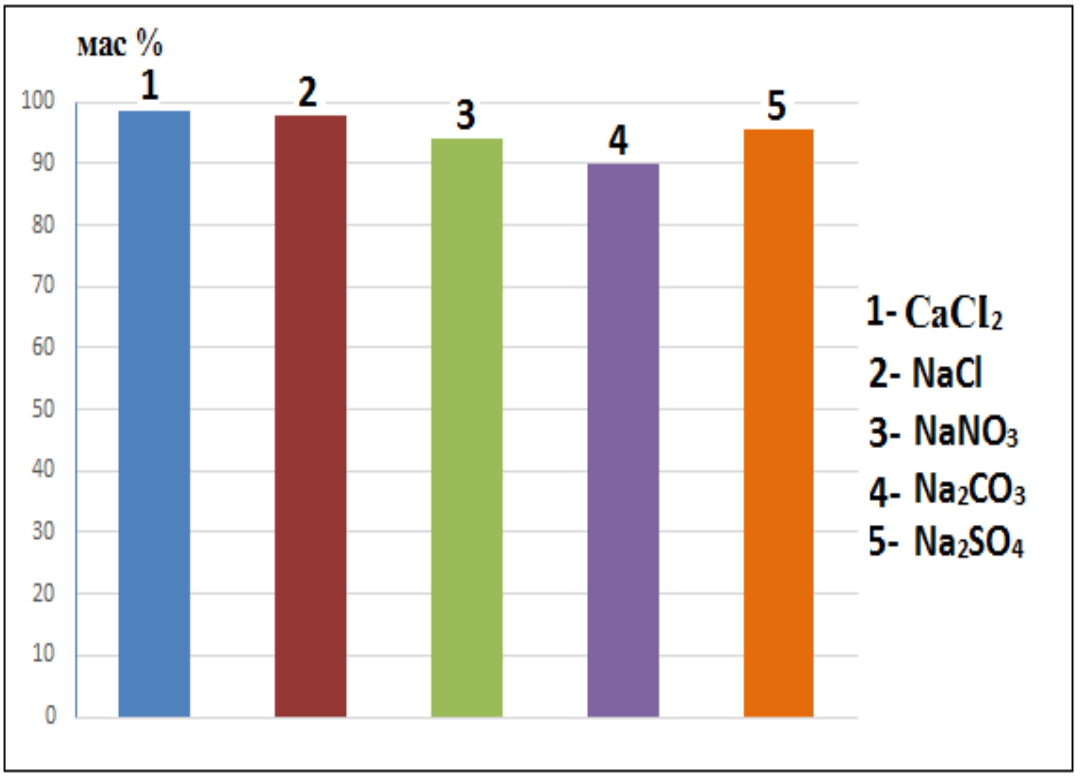

Рисунок 4.6 – Степень извлечения оксида Fe_2O_3 из концентрата боросиликатной руды методом спекания с различными реагентами.

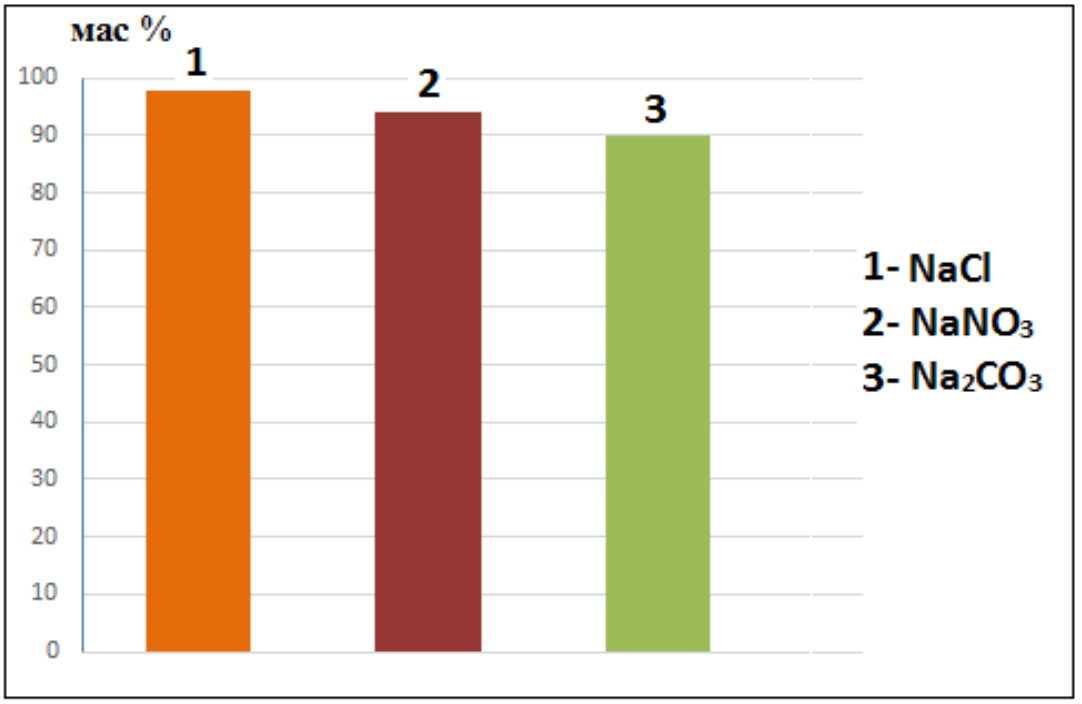

Рисунок 4.7 – Степень извлечения оксида CaO из концентрата боросиликатной руды методом спекания с различными реагентами.

Как отмечено в работах [4, 5, 11, 12, 62-80], была рассмотрена переработка боросиликатных руд минеральными кислотами и хлорным методом. Анализируя опубликованные работы о методах спекания борного сырья с различными реагентами, можно заметить, что спекание с натрий- и кальцийсодержащими реагентами выгодно отличается от других подходов – технологический процесс является более простым, а также степень извлечения компонентов более высокая [29, 30, 38-47].

Представляет интерес рассмотрение сравнительной оценки процесса спекания с участием NaOH и $CaCl_2$ и составление соответствующих графиков зависимости степени извлечения полезных компонентов.

Как было отмечено, термическое спекание проводили в присутствии хлорида кальция и угля при температуре 800-850°С. После термической обработки спёк обрабатывали водой для удаления избытка $CaCl_2$. Затем пульпу отфильтровывали и обрабатывали 20% соляной кислотой [29, 37].

После проведения опытов рекомендованы следующие эффективные условия разложения концентрата боросиликатного сырья при спекании с хлоридом кальция: температура спекания – 900-950°С; продолжительность спекания – 80 мин; массовое соотношение руды и $CaCl_2$ составляет 1:2.

После спекания и водно-кислотной обработки оптимальными условиями выделения полезных компонентов для исходного борного сырья и его концентрата являются: температура – 90°С; продолжительность процесса – 60 мин; концентрация соляной кислоты – 20%.

Таким образом, степень извлечения оксидов из спёка с участием исходного сырья и $CaCl_2$ составляет (в %): B_2O_3 – 84.3; Al_2O_3 – 87.3; Fe_2O_3 – 94.1. Для спёка с участием концентрата борного сырья и $CaCl_2$ составляет (в %): B_2O_3 – 93.2; Al_2O_3 – 95.3; Fe_2O_3 –98.6 [29, 34].

В таблице 4.3 и на рисунках 4.8-4.9 систематизированы полученные данные по спеканию боросиликатных руд с различными реагентами.

Как видно из таблицы 4.3 и рисунков 4.8 и 4.9, при спекании руды с $CaCl_2$ степень извлечения полезных компонентов выше, и $CaCl_2$ является

наиболее дешёвым и доступным реагентом. Кроме того, при спекании наиболее подходящим сырьём является концентрат боросиликатной руды.

Таблица 4.3 - Спекание боросиликатной руды с различными реагентами

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

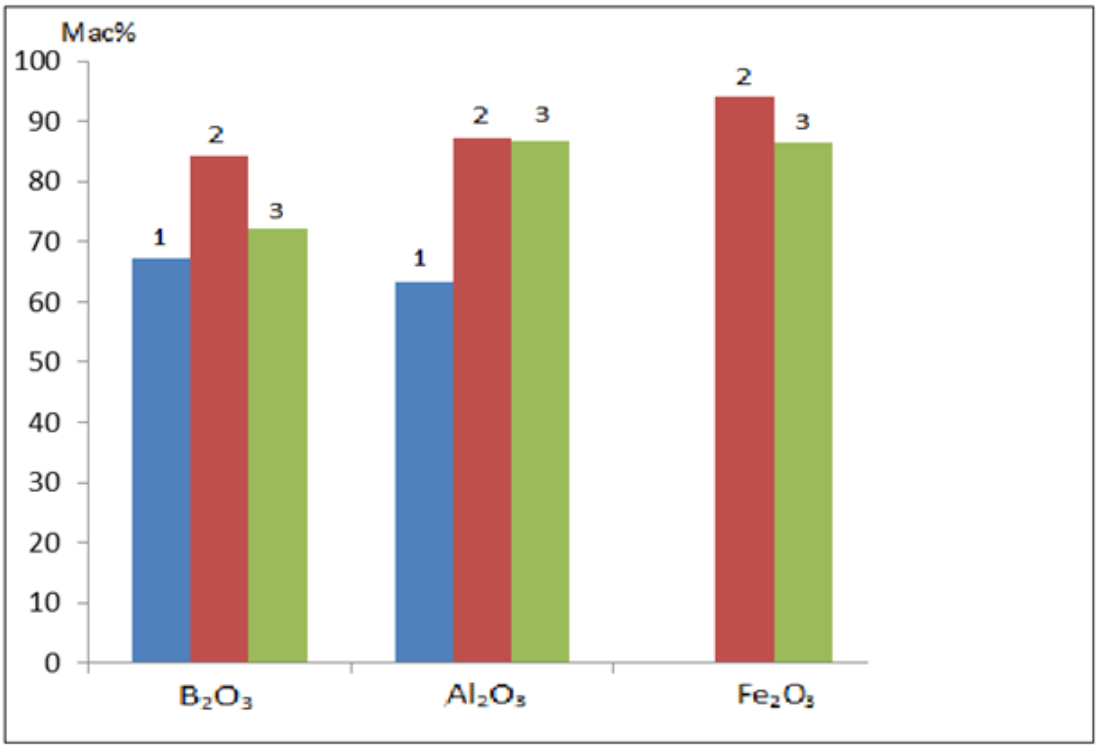

Рисунок 4.8 - Извлечение полезных компонентов из исходной боросиликатной руды методом спекания: 1 – NaOH; 2 – $CaCl_2$; 3 – $NaNO_3$.

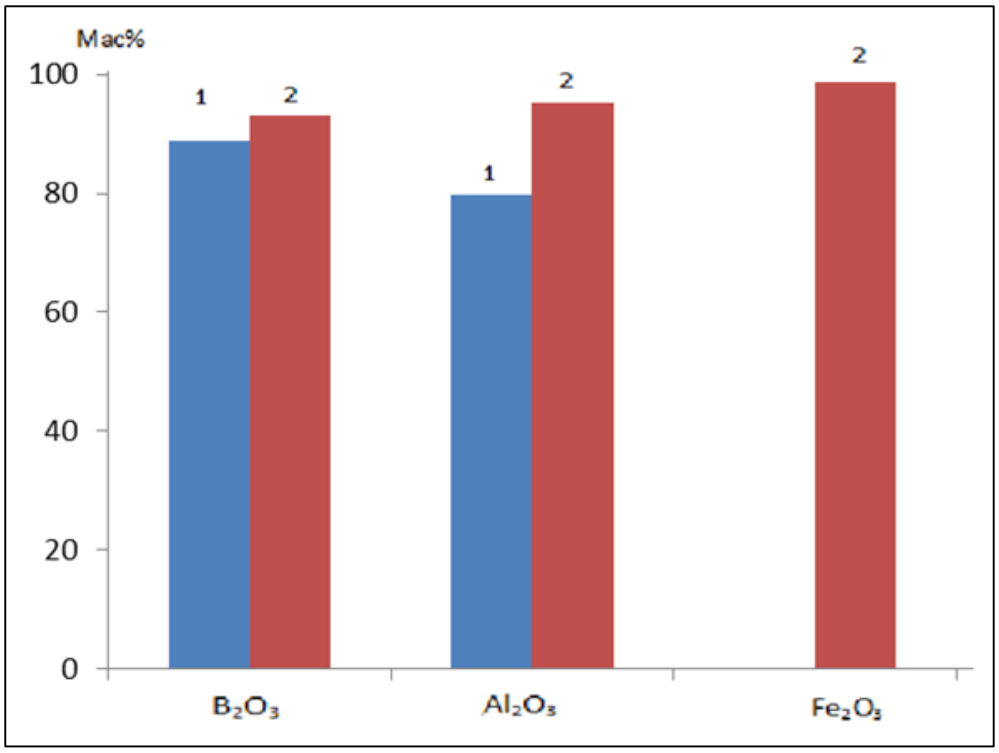

Рисунок 4.9 - Извлечение полезных компонентов из концентрата боросиликатной руды: 1- NaOH; 2 - $CaCl_2$.

В настоящем заключении также обсуждены результаты изучения процесса спекания борного сырья с натрий- и кальцийсодержащими реагентами.

С целью определения оптимальных условий спекания использовали исходную борную руду и её концентрат с содержанием B_2O_3 10,4 и 17.4%.

Изучено влияние различных факторов на степень извлечения компонентов из сырья. Изучена степень извлечения в зависимости от температуры в интервале 400-900°С, продолжительности процесса и соотношения реагентов [29, 31-37].

Исходя из полученных результатов, оптимальными условиями процесса спекания исходной боросиликатной руды и её концентрата являются: температура спекания - 850°С, продолжительность процесса - 60 мин, соотношение реагентов - борная руда : $CaCl_2$ = 1:2. Выход полезных компонентов при этих условиях составляет (в %): Al_2O_3 – 84,3; Fe_2O_3 – 82,3; B_2O_3 – 78,2; из концентрата - Al_2O_3 – 96,0; Fe_2O_3 – 94,5; B_2O_3 – 91,1 [31-37].

На рисунках 4.10-4.12 показана зависимость степени извлечения оксида бора из исходного борного сырья и его концентрата от концентрации кислоты, температуры и продолжительности процесса. Как видно из рисунков 4.10-4.12, во всех случаях извлечение борного продукта выше при использовании концентрата борной руды.

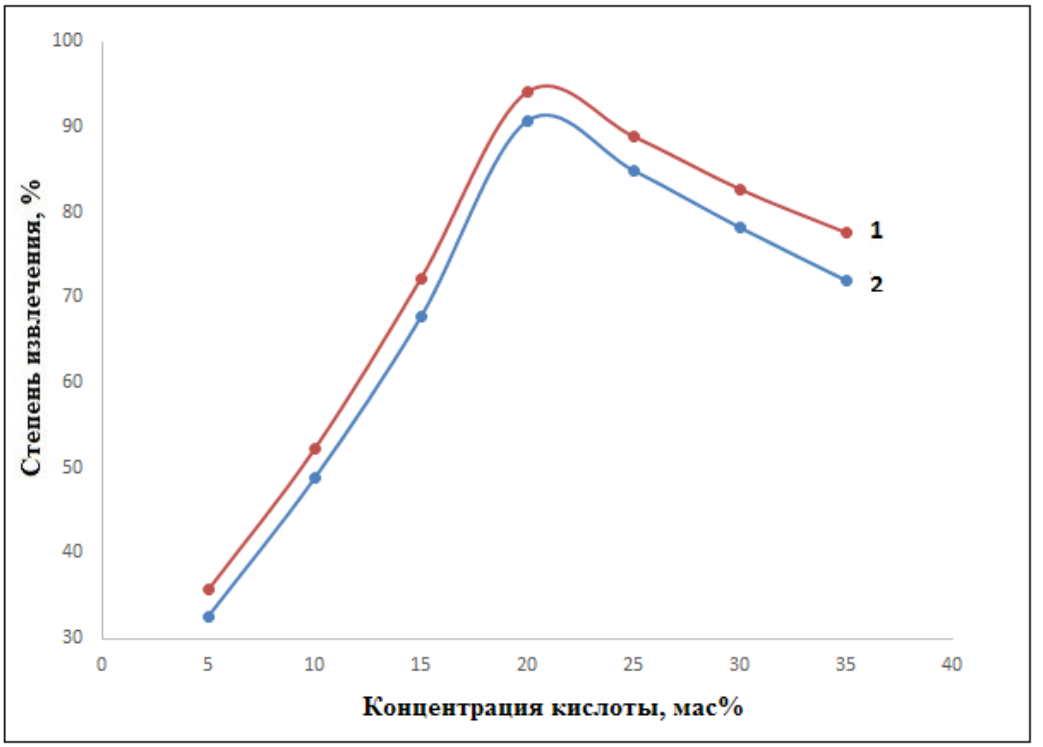

Рисунок 4.10 - Зависимость степени извлечения оксида бора из состава спёка боросиликатной руды с хлоридом кальция от концентрации кислоты: 1 – концентрат; 2 – исходная руда.

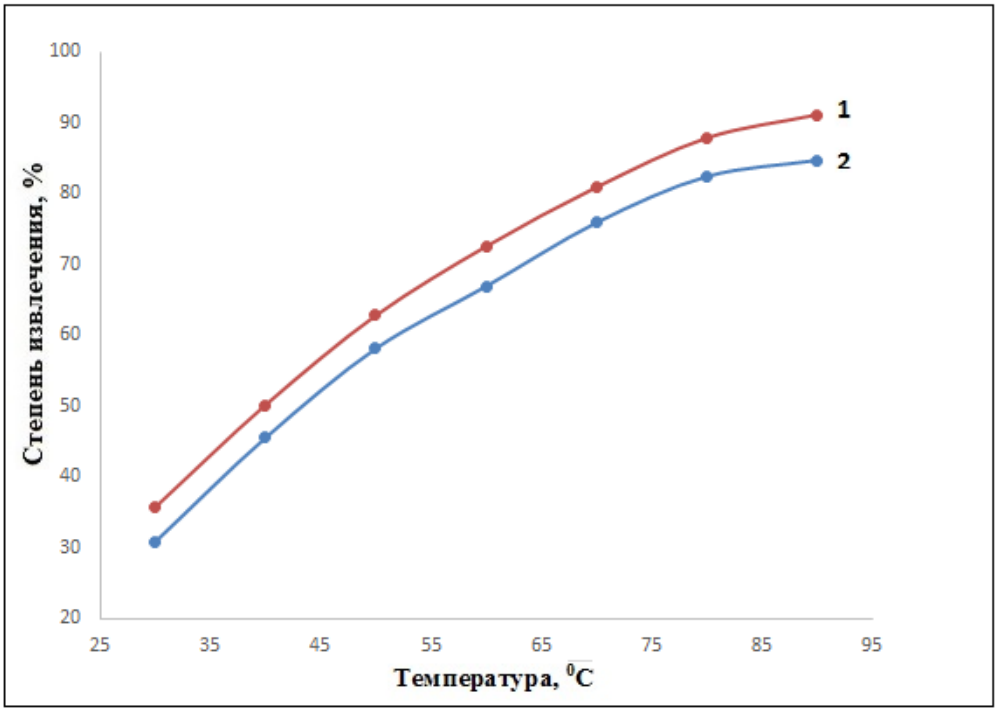

Рисунок 4.11 - Зависимость степени извлечения оксида бора из состава спёка боросиликатной руды с хлоридом кальция от температуры: 1 – концентрат; 2 – исходная руда.

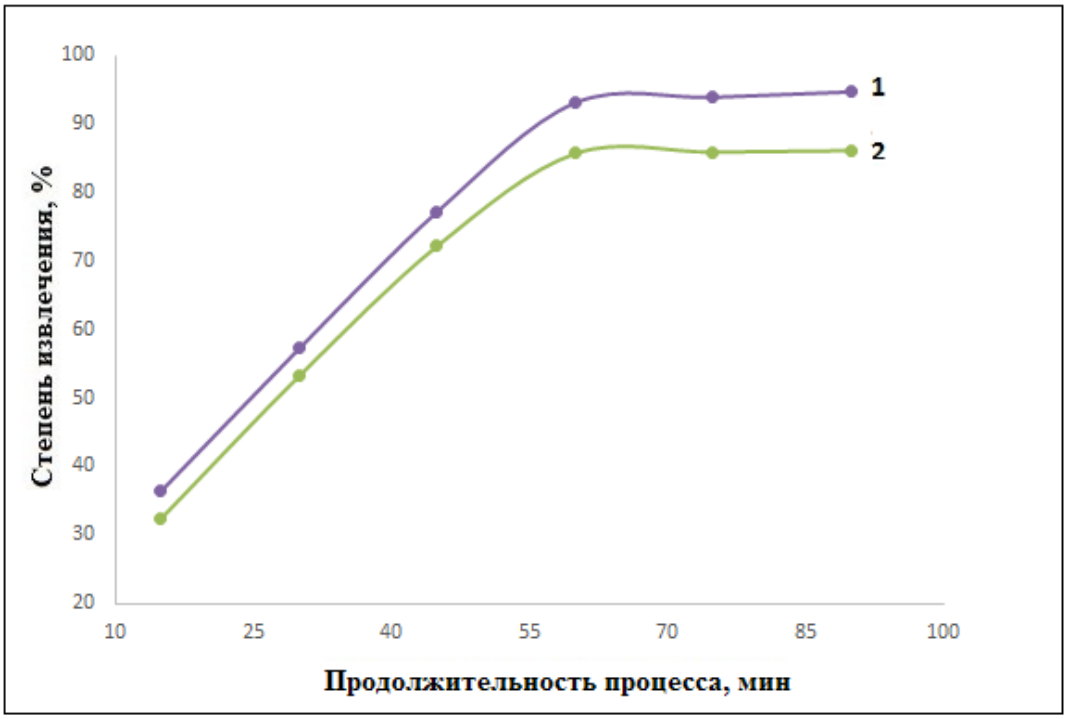

Рисунок 4.12 - Зависимость степени извлечения оксида бора из состава спёка боросиликатной руды с хлоридом кальция от продолжительности процесса: 1 – концентрат; 2 – исходная руда.

На рисунках 4.13-4.15 приведены результаты зависимости степени извлечения борного продукта от температуры, концентрации и продолжительности процесса, из которых видно, что во всех случаях извлечение B_2O_3 выше при разложении концентрата боросиликатного сырья [29, 31-33].

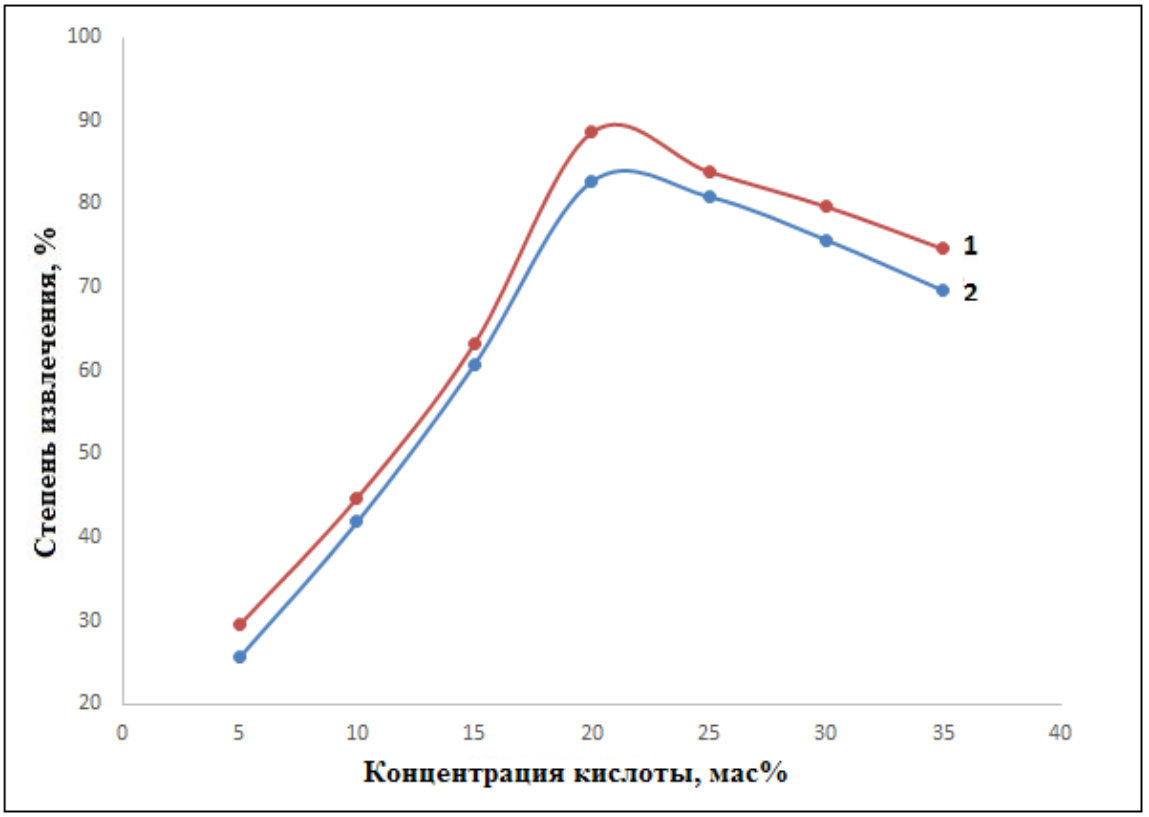

Рисунок 4.13 - Зависимость степени извлечения оксида бора из состава спёка боросиликатной руды с хлоридом натрия от концентрации кислоты: 1 – концентрат; 2 – исходая руда.

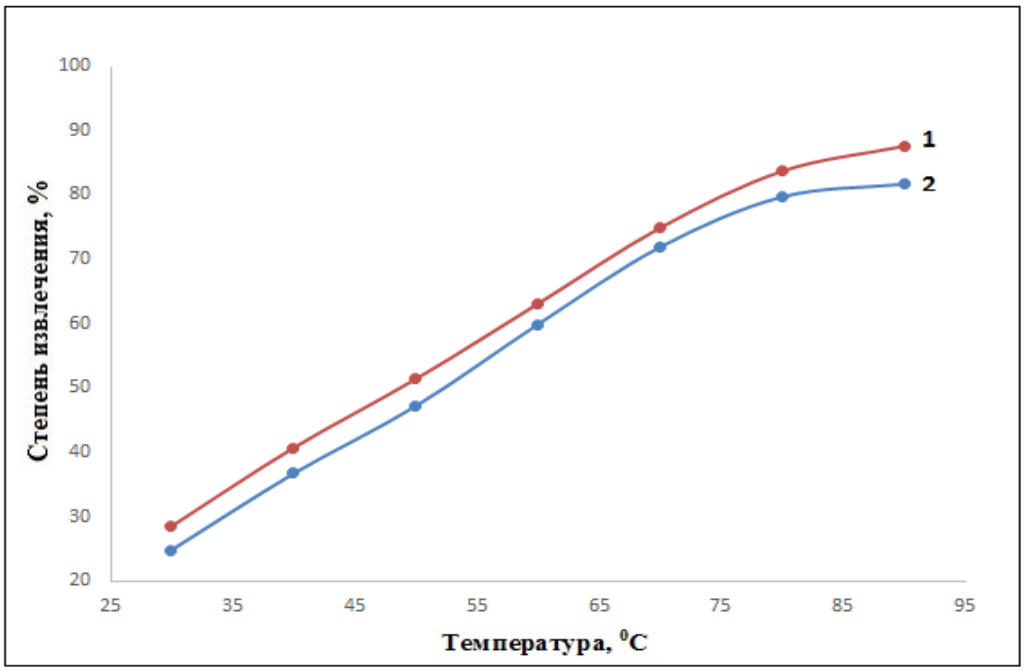

Рисунок 4.14 - Зависимость степени извлечения оксида бора из состава спёка боросиликатной руды с хлоридом натрия от температуры процесса: 1 – концентрат; 2 – исходная руда.

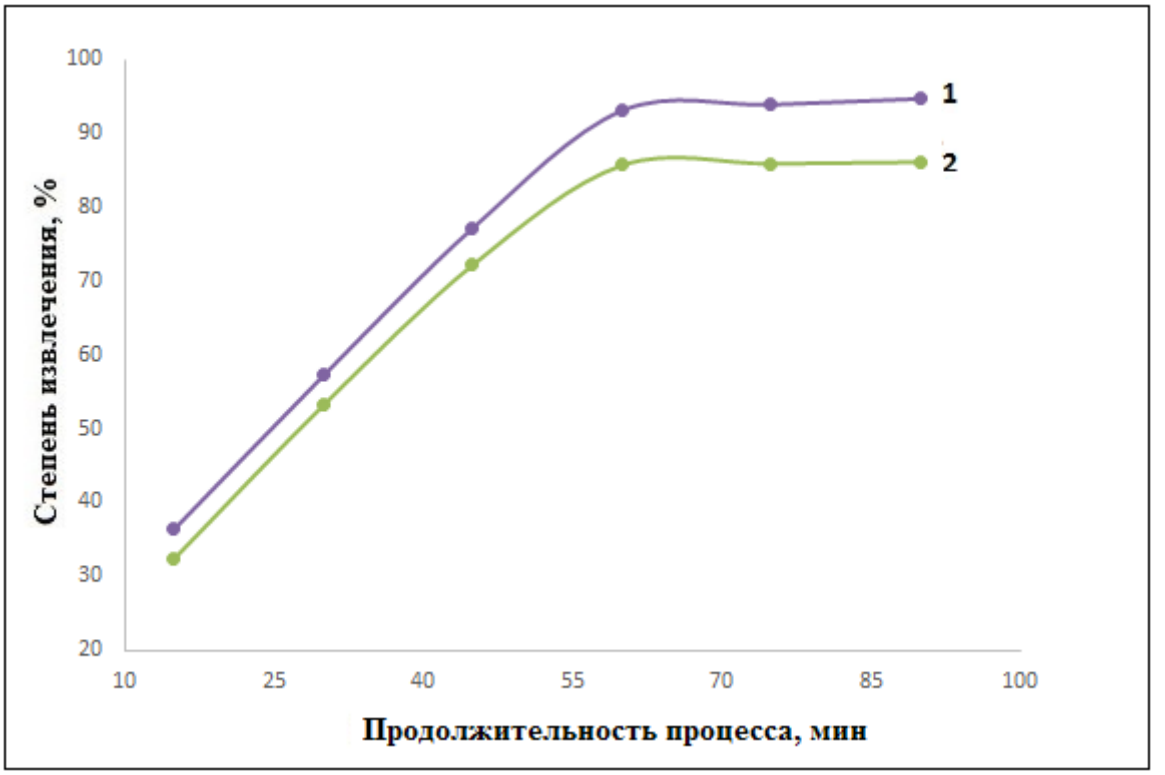

Рисунок 4.15 - Зависимость степени извлечения оксида бора из состава спёка боросиликатной руды с хлоридом натрия от продолжительности процесса: 1 – концентрат; 2 – исходная руда.

Для установления оптимальных параметров спекания боросиликатного сырья с $CaCO_3$+Na_2CO_3 использовано исходное борное сырьё и его концентрат. Изучено влияние температуры, продолжительности процесса и соотношение реагентов на степень извлечения компонентов (Al_2O_3, Fe_2O_3, B_2O_3).

Результаты спекания исходного сырья и его концентрата с $CaCO_3$+Na_2CO_3 приведены в таблицах 4.4 и 4.5. Показано, что для концентрата борного сырья при температурах 400-850°С степень извлечения для B_2O_3 составляет 68%, для Al_2O_3 – 88%, для Fe_2O_3 – 91,0%.

Оптимальным временем для извлечения компонентов является 60 мин. Для процесса спекания с $CaCO_3$+Na_2CO_3 массовое соотношение сырья и реагентов составляет 1:2.

Таблица 4.4 - Извлечение полезных компонентов в процессе спекания исходного боросиликатного сырья с натрий- и кальцийсодержащими реагентами

Извлечение компонентов, %	Реагенты		
	$CaCl_2$	NaCl	Na_2SO_4
B_2O_3	84,3	82,1	82,0
Al_2O_3	87,3	28,7	90,0
Fe_2O_3	94,1	91,7	80,0

Таблица 4.5 - Извлечение полезных компонентов в процессе спекания концентрата боросиликатного сырья с натрий- и кальцийсодержащими реагентами

Извлечение компонентов, %	Реагенты				
	$CaCl_2$	$CaCO_3$/ $NaCO_3$	NaCl	Na_2CO_3	Na_2SO_4
B_2O_3	93,2	68,0	91,1	82,0	92,1
Al_2O_3	95,3	88,0	94,0	78,0	96,3
Fe_2O_3	88,6	91,0	98,0	91,0	95,4

Авторы работ [29, 46], исходя из полученных результатов, предложили следующие оптимальные условия процесса спекания концентрата боросиликатного сырья с карбонатом натрия и кальция: температура – 850°С, время процесса – 60 мин, соотношение реагентов – сырьё : карбонаты = 1:2. При этих условиях степень извлечения компонентов составляет (в %): Al_2O_3 – 88,0; Fe_2O_3 – 91,0; B_2O_3 – 68,0. Как видно из результатов спекания борного сырья с карбонатами натрия и кальция, степень извлечения B_2O_3 составляет более низкие значения.

Таким образом, натрий- и кальцийсодержащие соединения являются эффективными реагентами при спекании с боросиликатным сырьём. Реагенты – карбонаты натрия и кальция выбраны для спекания с целью получения комплексных удобрений, содержащих наряду с азотом и борные продукты.

Среди выбранных реагентов наиболее доступным является $CaCl_2$. Как показали исследования, при использовании хлорида кальция извлечение полезных компонентов составляет более 90%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горбов, А.Ф. Геоохимия бора / А.Ф. Горбов. - Л.: Недра, 1976. - 207 с.
2. Хлопин, В.Г. Бор и его соединения / В.Г. Хлопин. - Л.: ОНТИ, 1919. - 86 с.
3. Николаев, А.В. Физико-химическое изучение природных боратов / А.В. Николаев. - М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1947. - 240 с.
4. Мирсаидов, У.М. Особенности хлорного разложения бор- и алюмосиликатных руд / У.М. Мирсаидов, Э.Д. Маматов, Х.С. Сафиев. - Душанбе: Дониш, 2103. - 74 с.
5. Мирсаидов, У.М. Кислотное разложение боросиликатных руд / У.М. Мирсаидов, А.С. Курбонов, Э.Д. Маматов. - Душанбе: Дониш, 2015. - 97 с.
6. Фурман, А.А. Основы химии и технологии безводных хлоридов / А.А. Фурман, Б.Г. Рабовский. - М.: Химия, 1970. - 256 с.
7. Морозов, И.С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов / И.С. Морозов. - М.: Наука, 1966. – 253 с.
8. Спицын, В.И. Хлорирование окислов и природных соединений / В.И. Спицын, О.М. Гвоздева. - М.: Ин-т прикладной минералогии, 1931.
9. Фурман, А.А. Неорганические хлориды / А.А. Фурман. - М.: Химия, 1980. - 416 с.
10. Бораты - народному хозяйству / Под ред. проф. Г.К. Годе. - Рига: латвийский государственный университет, 1982.
11. Мирсаидов, У.М. Комплексная переработка бор- и алюмсиликатных руд Таджикистана / У.М. Мирсаидов, Э.Д. Маматов. - Душанбе: Дониш, 2013. - 115 с.
12. Материалы семинаров «2011 год - Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана». - Душанбе, 2011. - 96 с.
13. Кешан, А.Д. Синтез боратов в водных растворах и их исследование / А.Д. Кешан. - Рига: Изд-во АН ЛатвССР. - 1955. - 240 с.

14. Краткая химическая энциклопедия. - М.: Изд-во «Советская энциклопедия». - 1961. - Т.1-5.
15. Ратеп, Э. Плутонические породы: Петрография и геологические отложения / Э. Ратеп. - М.: Мир, 1972. - 355 с.
16. Kemp, P.H. The Chemistry of the Borates / P.H. Kemp. - London, 1956. - 90 p.
17. Lasen Esper S. The Temperatures of magmas / Lasen Esper S. / American Mineralogist/ -1929. - V.14. - P.81 - 84.
18. Романова, М.М. История представлений о происхождении гранитов / М.М. Романова. - М.: Наука, 1977. - 187 с.
19. Малая горная энциклопедия / Под ред. В.С. Блецкого. - Донецк, 2004.
20. Спекание каолиновых глин с хлоридом кальция / Д.Х. Мирзоев, С.М. Гафорзода, Ш.Д. Отаев [и др.] // Материалы XV Нумановских чтений «Современное состояние химической науки и использование её достижений в народном хозяйстве республики Таджикистан. - Душанбе, 2019. - С.22.
21. Гудилия, Н.В. Краткий справочник по металлургии цветных металлов / Н.В. Гудилия. –М., 1975.
22. Изучение особенности разложения бор- и алюмосиликатных руд с $CaCl_2$ / Ш.Б. Назаров, А.М. Баротов, А.С. Курбонов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат, хим., геол. и техн. наук. - 2017. - №2(167). - С.95-100.
23. Самихов, Ш.Р. Применение хлоровозгонки для золото-мышьяко-содержащих концентратов месторождения Тарор и Чоре / Ш.Р. Самихов, З.А. Зинченко, Ю.Б. Азизкулов // Золотодобыча. - 2011. - №149.
24. Зинченко, З.А. Комбинированная технология переработки золотосодержащих руд месторождения Чоре / З.А. Зинченко, Ш.Р. Самихов // Горный журнал. - 2006. - №6. - С.99.

25. Зинченко, З.А. Переработка упорных золотосодержащих руд Таджикистана / З.А. Зинченко, Ш.Р. Самихов // Горный журнал. - 2011. - №4. - С.97-98.
26. Самихов, Ш.Р. Изучение процесса хлоровозгонки золото-, медь и мышьяксодержащих флотационных концентратов / Ш.Р. Самихов, З.А. Зинченко // Горный журнал. - 2011. - №4. - С.59-61.
27. Самихов, Ш.Р. Применение хлоридовозгонки для золото-мышьяксодержащих концентратов месторождения Чоре / Ш.Р. Самихов, З.А. Зинченко, Ю.Б. Азизкулов // Известия АН Республики Таджикистан. - 2011. - №4(141). – С.72-77.
28. Самихов, Ш.Р. Исследование влияния хлоринаторов на процесс хлоридовозгонки золото-медно-мышьякосодержащих концентратов месторождения Тарор / Ш.Р. Самихов, З.А. Зинченко, Ю.Б. Азизкулов // Вестник ТНУ. - 2012. -№1.
29. Баротов, А.М. Физико-химические и технологические основы переработки боросиликатных руд методом спекания с хлоридами натрия и кальция: дис. …канд. техн. наук / А.М. Баротов. - Душанбе, 2018. - 100 с.
30. Тагоев М.М. Физико-химические и технологические основы разложения боросиликатного сырья спеканием с натрийсодержащими реагентами: дис. …канд. хим. наук / М.М. Тагоев. - Душанбе, 2019. - 118 с.
31. 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.
32. Оценка процесса спекания боросиликатных руд с натрийсодержащими реагентами / М.М. Тагоев, А.М. Баротов, Ш.Б. Назаров [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат, хим., геол. и техн. наук. - 2017. - №4(169). - С.91-96.

33. Солянокислотное разложение спёка, полученного после совместного спекания исходной боросиликатной руды и её концентрата с хлористым натрием / А.С. Курбонов, А.М. Баротов, Ж.А. Мисратов [и др.] / Доклады АН Республики Таджикистан. -2018. - Т.61. - №2. - С.167-171.
34. Study of kinetics of the process of hydrochloric acid decomposition of the sinter of borosilicate ore concentrate with calcium chloride / A.S. Kurbonov, A.M. Barotov, J.D. Juraev, U.M. Mirsaidov // Applied Solid State Chemistry. - 2018. - №3(4). - P.9-11.
35. Kinetic of acid decomposition of borosilicate ores of Tajikistan / U.M. Mirsaidov, A.S. Kurbonov, A.M. Barotov // Applied Solid State Chemistry. - 2018. - №3(4). - P.17-18.
36. Переработка боросиликатной руды методом спекания / У.М. Мирсаидов, Ф.А. Назаров, А.С. Курбонов, А.М. Баротов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2017. - №7-8. - С.329-332.
37. 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. Отд. физ.-мат, хим., геол. и техн. наук. - 2017. - №2. - С.95-100.
38. Маматов, Э.Д. Спекание боросиликатной руды с нитратом натрия / Э.Д. Маматов, М.М. Тагоев, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2015. - Т.59. - №3. - С.232-234.
39. Оценка процесса спекания боросиликатных руд с натрийсодержащими реагентами / М.М. Тагоев, А.М. Баротов, Ш.Б. Назаров [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат, хим., геол. и техн. наук. - 2017. - №4(169)2. - С.91-96.
40. Тагоев, М.М. Рентгенофазовый анализ спёка от переработки боросиликатного сырья с сульфатом натрия / М.М. Тагоев, Ш.Б. Назаров, Д.Н. Худоёров // Вестник Таджикского национального университета. - 2018. - №3. - С.218-225.

41. Тагоев, М.М. Кинетика процесса кислотного разложения боросиликатного сырья и его концентрата в присутствии сульфата натрия / М.М. Тагоев, Ш.Б. Назаров, У.М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. - 2018. - №2(171). - С.86-90.
42. Назаров, Ш.Б. Технологические основы комплексной переработки боросиликатной руды с сульфатом натрия / Ш.Б. Назаров, М.М. Тагоев, Д.Н. Худоёров // Вестник Таджикского национального университета. – 2019. - №1. - С.201-205.
43. Назаров, Ш.Б. Высокотемпературная переработка боросиликатной руды с сульфатом натрия / Ш.Б. Назаров, М.М. Тагоев, У.М. Мирсаидов // Вестник Таджикского национального университета. - 2019. - №1. - С.250-257.
44. Тагоев, М.М. Переработка боросиликатных руд методом спекания / М.М. Тагоев, Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов // XII Нумановские чтения «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан». - Душанбе, 2015. - С.47-49.
45. Тагоев, М.М. Спекание исходного данбурита в присутствии нитрата натрия / М.М. Тагоев, Э.Д. Маматов // Международная научно-практическая конференция, посвящ. 1150-летию персидско-таджикского ученного-энциклопедиста, врача, алхимика и философа Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази. - Душанбе, 2015. - С.25-26.
46. Маматов, Э.Д. Спекание боросиликатной руды в присутствии соды и известняка / Э.Д. Маматов, М.М. Тагоев, М.Ш. Рахматуллоева // XIII Нумановские чтения «Достижения химической науки за 25 лет Государственной независимости Республики Таджикистан». - Душанбе, 2016. - С.108-110.
47. Тагоев, М.М. Спекание обожжённой боросиликатной руды в присутствии нитрата натрия / М.М.Тагоев, П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов // Республиканская научно-практическая конференция «Проблемы

материаловедения в Республике Таджикистан». - Душанбе, 2016. - С.134-135.

48. Переработка боросиликатной руды Ак-Архарского месторождения методом спекания / М.М. Тагоев, Э.Д. Маматов, Д.О. Давлатов [и др.] // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана». - Душанбе, 2017. - С.2-5.
49. Исследование комплексной переработки данбуритов Ак-Архарского месторождения Таджикистана методом спекания с сульфатом натрия / М.М. Тагоев, Дж.Х. Джураев, Ш.Б. Назаров, У.М. Мирсаидов // Там же. - С.7-10.
50. Водная обработка спёка от переработки боросиликатной руды с сульфатом натрия / М.М. Тагоев, Б.Ш. Назаров, Рамазони Шамсулло [и др.] // Международная научно-практическая конференция «Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии, в промышленности Республики Таджикистан». - Душанбе, 2018. - С.84-87.
51. Спекательный способ переработки концентрата борсодержащей руды Таджикистана в присутствии едкого натрия / А.С. Курбонов, Ф.А. Назаров, Д.О. Давлатов [И др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2017. - Т.60. - №5-6. - С.242-246.
52. Сравнительная оценка разложения боросиликатных руд кислотами и щелочью / А.С. Курбонов, Ф.А.Назаров, Ж.А. Мисратов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2016. - №4(165). - С.71-75.
53. Кинетика процесса спекания обожжённого боросиликатного концентрата с NaOH / Ф.А. Назаров, А.С. Курбонов, З.Т. Якубов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2017. - Т.60. - №9. - С.443-446.

54. Переработка боросиликатной руды методом спекания / Ф.А. Назаров, А.С. Курбонов, А.М. Баротов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2017. - Т.60. - №7-8. - С.329-332.
55. Назаров, Ф.А. Термодинамические характеристики процессов, протекающих при спекании боросиликатных руд с различными реагентами / Ф.А. Назаров, А.С. Курбонов, А.М. Баротов // Материалы XIV Нумановских чтений «Вклад молодых учёных в развитие химической науки». - Душанбе, 2017. - С.59-62.
56. Мирсаидов, У. Комплексная переработка боратных руд Таджикистана / У.Мирсаидов // Материалы семинаров «2011 год - Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана». - Душанбе, 2011. - С.11-16.
57. Назаров, Ф.А. Спекательно-щелочная переработка боро- и алюмосиликатных руд Таджикистана: дис. … канд. хим. наук / Ф.А. Назаров. - Душанбе, 2018. - 107 с.
58. Прннципиальная технологическая схема переработки борсодержащего сырья щелочным способом // Д.Н. Худоёров, У.М. Мирсаидов, А.С. Курбонов [и др.] // Материалы II Республиканской научно-теоретической конференции совета молодых ученых и исследователей. - Душанбе, 2016. - С.249-251.
59. Разложение борного концентрата методом спекания с NaOH / А.С. Курбонов, Ф.А. Назаров, Г.У. Бахридинова [и др.] // Сборник материалов республиканской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в РТ». - Душанбе, 2016. - С.120-121.
60. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 848, МПК C01B 35/12. Способ переработки боросиликатного сырья / Ф.А. Назаров; Заявитель и патентообладатель: У.М. Мирсаидов, А.С. Курбонов, А.М. Баротов, Д.О. Давлатов / №1601069, заявл. 03.10.2016; опубл. 02.10.2017. Бюл.131, 2017. - 2 с.

61. Оценка процесса спекания боросиликатных руд с различными реагентами / А.М. Баротов, Ф.А. Назаров, А.С. Курбонов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2019. - Т.62. - №1-2. - С.84-87.
62. Хлорирование данбурита месторождения Ак-Архар (Таджикистан) / Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов, А.С. Курбонов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2009. - Т.52. - №2. - С.116-119.
63. Усмонова, У.Х. Физико-химические основы разложения боросиликатных руд соляной и серной кислотами: автореф. дис. … канд. хим. наук / У.Х. Усмонова. - Душанбе, 2015. - 22 с.
64. Сравнительная оценка разложения обожженного исходного данбурита и данбуритового концентрата соляной кислотой / У.Х. Усмонова, Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. - 2012. - №2(147). - С.71-76.
65. Усмонова, У.Х. Разложение обожжённого исходного данбурита соляной кислотой / У.Х. Усмонова, Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2012. - Т.55. - №5. - С.378-381.
66. Усманова, У.Х. Получение борной кислоты - материала для защиты от нейтронов из данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана / У.Х. Усманова, Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов // Материалы Международного семинара «Урановое наследие Советского Союза в Центральной Азии: проблемы и решения». - Душанбе, 2012. - С.76-78.
67. Солянокислотное разложение данбурита месторождения Ак-Архар / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, А.С. Курбонов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2008. - Т.51. - №5. - С.271-273.
68. 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.
69. Маматов, Э.Д. Солянокислотное разложение данбуритов месторождения Ак-Архар Таджикистана / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров,

У.М. Мирсаидов // Материалы семинаров «2011 год - Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана». - Душанбе, 2011. - С.49-51.

70. Выщелачивание исходного и обожжённого данбурита серной кислотой / У.Х. Усмонова, Э.Д. Маматов, А. Курбонбеков, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2013. - Т.56. - №4. - С.305-309.
71. Сернокислотное разложение данбурита / Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов, А.С. Курбонов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2008. - Т.51. - №6. - С.432-435.
72. 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.
73. Кинетика сернокислотного разложения предварительно обожжённого данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана / Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов, П.М. Ятимов, У.М. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат, хим., геол. и техн. наук. - 2008. - №4(133). - С.43-47.
74. Кинетика соляно- и сернокислотного разложения обожжённой боросиликатной руды месторождения Ак-Архар / У.Х. Усмонова, Э.Д. Маматов, З.Т. Якубов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2016. - Т.59. - №3-4. - С.138-141.
75. Якубов, З.Т. Физико-химические основы уксуснокислотного разложения боросиликатных руд: автореф. дис. … канд. хим. наук / З.Т. Якубов. - Душанбе, 2018. - 23 с.
76. Разложение исходного данбурита азотной кислотой / А.С. Курбонов, Э.Д. Маматов, Б.А. Машаллах Сулеймани, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2010. - Т.52. - №12. - С.865-869.

77. Разложение данбуритового концентрата азотной кислотой / А.С. Курбонов, Э.Д. Маматов, Б.А. Машаллах Сулеймани, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2011. - Т.53. - №1. - С.42-43.
78. 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. Отд. физ.-мат, хим., геол. и техн. наук. - 2015. - №2(159). - С.29-32.
79. Кинетика уксуснокислотного разложения обожжённого данбуритового концентрата / А.С. Курбонов, А.М. Баротов, З.Т. Якубов [и др.] Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат, хим., геол. и техн. наук. - 2014. - №4(157). - С.829-833.
80. Сравнительная оценка разложения боросиликатных руд кислотами и щёлочью / А.С. Курбонов, Ф.А. Назаров, Ж.А. Мисратов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат, хим., геол. и техн. наук. - 2016. - №4(165). -С.71-75.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	
 МИРСАИДОВ УЛЬМАС МИРСАИДОВИЧ	Академик Национальной Академии наук Таджикистана, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Агентства по ядерной и радиационной безопасности Национальной Академии наук Таджикистана. Область научных интересов: химия энергоемких веществ, водородное материаловедение, технология переработки минерального сырья и промышленных отходов, радиационная безопасность. Автор более 600 научных публикаций, 37 монографий и 85 авторских свидетельств СССР и патентов. Результаты его исследований внедрены на предприятиях России и Таджикистана. Лауреат Государственной премии Республики Таджикистан в области науки и техники, лауреат премии Ленинского комсомола, лауреат международной премии ИСЕСКО, TWAS и Межгосударственной премии «Звёзды Содружества». Награждён органом «Дусти» и государственными медалями. Был избран депутатом верхней палаты и депутатом Городского совета г.Душанбе. Под его руководством подготовлено 15 докторов наук и более 50 кандидатов наук.
 КУРБОНОВ АМИРШО СОХИБНАЗАРОВИЧ	Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Института химии им.В.И.Никитина Национальной Академии наук Таджикистана. Область научных интересов: химическая технология неорганических веществ. В 1999 году окончил химический факультет Курган-Тюбинского государственного университета им.Носира Хусрава. Автор более 40 научных публикаций, из которых одна – учебно-методическая работа. Под руководством А.С.Курбонова подготовлены 3 кандидатские диссертации.
 НАЗАРОВ ФАРИДДУН АБДУЛҲОМИДОВИЧ	Кандидат химических наук, учёный секретарь Агентства по ядерной и радиационной безопасности Национальной Академии наук Таджикистана. Область научных интересов: химическая технология неорганических веществ, радиационная безопасность. В 2008 г. Окончил химический факультет Таджикского национального университета, автор более 20 научных публикаций.

 ТАГОЕВ МУРОДБЕК МАХМАДАЛИЕВИЧ	Кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии им.В.И.Никитина НАН Таджикистана. Область научных интересов: химическая технология неорганических веществ. В 2013 году окончил химический факультет ТНУ. Автор более 20 научных публикаций.

Сдано в набор 25.05.2020
Подписано в печать 25.05.2020
Услов. Печ. Лист. 30,0
Тираж 60 экз.
Формат 60х90
ООО «Нури Мохтоб»