

811643

На правах рукописи

ЯТИМОВ ПАРВИЗ МАДАМИНОВИЧ

**ХЛОРНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ
БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД ТАДЖИКИСТАНА**

02.00.01 - неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



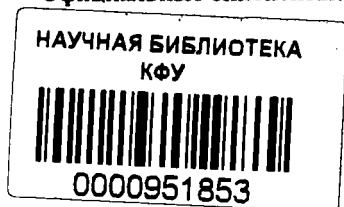
Душанбе — 2015

Работа выполнена в лаборатории комплексной переработки минерального сырья и отходов Института химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан.

Научный руководитель: Маматов Эргаш Джумаевич,
кандидат технических наук, зав.лабораторией комплексной переработки минерального сырья и отходов Института химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан

Научный консультант: Мирсаидов Ульмас Мирсаидович,
академик АН Республики Таджикистан

Официальные оппоненты: Разиков Зафар Абдукаххорович, доктор технических наук, проректор по науке и международным связям Горно-металлургического института Таджикистана



Мирзоев Бодур,
кандидат химических наук, директор Государственного учреждения «НИИ промышленности» Министерства промышленности и новых технологий РТ

Ведущая организация: Таджикский педагогический университет им. С.Айни, кафедра общей и неорганической химии, г. Душанбе

Защита состоится «08» июля 2015 года в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.02 при Институте химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г.Душанбе, ул. Айни, 299/2.
E-mail: abulkhaev-48@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан и на сайте Института химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан www.chemistry.tj

Автореферат разослан « ____ » _____ 2015 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук,
профессор

Абулхаев В.Д.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы: Развитие народного хозяйства Республики Таджикистан и его высокие темпы тесно связаны с ростом потребностей материально-сырьевых ресурсов, в частности, сырья для производства алюминия и бора. Бор широко используется в машиностроительной, авиационной и других отраслях промышленности, а также в сельском хозяйстве.

Производство чистого бора, а также борных солей из боратных руд предполагает разработку принципиально новых технологических способов, так как эффективная переработка боратных руд с большим содержанием кремнезема щелочным и кислотным способами не эффективна.

На предприятиях Производственного объединения «Таджикхимпром» образуются большие количества хлора. Применение хлора для получения соединений бора, алюминия и железа из боросиликатной руды позволит получить не только значительный экономический эффект, но и решит экологические проблемы региона.

Комплексное использование боратных руд позволит значительно расширить сырьевую базу республики, ликвидировать в среднеазиатском регионе имеющийся дефицит таких ценных продуктов, как коагулянты для очистки воды, бура и др. Разработка эффективных хлорных способов переработки боратных руд значительно расширит сырьевую базу для производства борных соединений.

Цель работы заключается в разработке технологии получения борных соединений из боросиликатных руд месторождений Таджикистана.

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

- изучены физические и химические свойства боросиликатных руд;
- с помощью РФА, ДТА и химического анализа исследованы исходные вещества, полупродукты и конечные продукты;
- определены наиболее рациональные параметры низкотемпературного хлорного разложения;
- исследовано хлорное разложение борного сырья и борного концентрата;
- изучена кинетика процессов хлорного разложения боросиликатных руд;
- разработаны принципиальные технологические схемы переработки борного сырья и его концентрата методом хлорирования;
- дана сравнительная оценка кислотного и хлорного разложения борного сырья.

Научная новизна. Изучены способы переработки боросиликатных руд и их концентратов хлорным методом. Исследована кинетика хлорирования борной руды и её концентрата. Используя полученные кинетические данные, установлен механизм протекания процесса хлорирования и разработана принципиальная технологическая схема переработки боратных руд.

Практическая значимость работы:

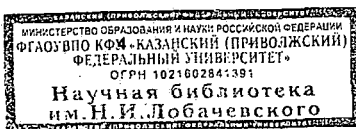
- разработан хлорный способ переработки боросиликатных руд с получением хлоридов бора, железа и алюминия;
- разработан принципиальная технологическая схема переработки боросиликатного сырья хлорным способом.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования хлорного разложения боросиликатных руд Ак-Архарского месторождения Таджикистана;
- результаты хлорного разложения боросиликатного концентрата;
- кинетика извлечения B_2O_3 из состава боросиликатных руд;
- результаты исследования физико-химических свойств сырья и продуктов его разложения химическим, рентгенофазовым, дифференциально-термическим методами;
- разработка принципиальной технологической схемы переработки боросиликатных руд хлорным методом.

Публикации. Результаты диссертационной работы отражены в 12 научных публикациях, из которых 5 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, а также в материалах 7 международных и республиканских конференций.

Апробация работы. Основные результаты работы обсуждались на республиканской научно-практической конференции «Горные, геологические, экологические аспекты развития горнорудной промышленности в XXI веке», посвященной 100-летию академика АН РТ С.М.Юсуповой (Душанбе, 2010); республиканской конференции: «Новые теоретические и прикладные исследования химии в высших учебных заведениях Республики Таджикистан» (Душанбе, 2010); семинарах «2011 год - Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана» (Душанбе, 2011); V Международной научно-практической конференции «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ» (Душанбе, 2011); республиканской научно-практической конференции, посвященной 16 сессии Верховного Совета и 2012 году - году развития энергетики (Курган-Тюбе, 2012); Международной научно-практической конференции «От кризиса к модернизации: мировой опыт и российская практика фундаментальных и прикладных научных разработок в экономике, проектном менеджменте, образовании, юриспруденции, языкознании, культурологии, экологии, зоологии, химии, биологии, филологии, философии, медицине, психологии, политологии, социологии, градостроительстве, информатике, технике, математике, физике, истории, растениеводстве» (Санкт-Петербург, 2014); республиканской конференции «Ядерно-физические методы анализа состава биологических, геологических, химических и медицинских объектов» (Душанбе, 2014).



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

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, трёх основных глав, заключения, выводов и списка цитированной литературы из 113 наименований, изложена на 103 страницах компьютерного набора, включает 24 рисунка и 9 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи хлорирования данбуритовой руды, также отражена научная новизна, практическая значимость, публикации, апробация работы, личный вклад автора и объём диссертации.

В первой главе рассмотрены имеющиеся в литературе данные о борных месторождениях, характеристика минералов и свойства элементов IIIA группы, методы переработки минеральных и борсодержащих руд, кислотное разложение данбуритов месторождения Ак-Архар Таджикистана и методы получения хлоридов элементов IIIA группы. На основе литературного обзора сделаны соответствующие заключения и обоснование по выбору темы диссертационной работы.

Вторая глава посвящена экспериментальной части. В ней рассмотрены методики эксперимента и химического анализа, характеристики борного сырья и борного концентрата месторождения Ак-Архар, исследованные различными методами химических анализов. Определены химический и минералогический состав исходного борного сырья и его концентрата, изложены результаты РФ и ДТ анализов и показаны вероятности протекания реакции хлорирования данбуритовой руды и концентрата по изменению величины энергии Гиббса (ΔG).

В третьей главе изложены результаты хлорного разложения исходного борного сырья и его концентрата месторождения Ак-Архар. Изучена кинетика хлорирования обожженного боросиликатного сырья и его концентрата. Разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки боросиликатных руд месторождения Ак-Архар хлорным способом.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

1.1. Характеристика боросиликатных руд месторождения Ак-Архар

На территории бывшего Советского Союза находятся несколько крупных месторождений бора. В Российской Федерации наибольший интерес представляет месторождение Дальнегорска – боросиликатное, в Республике Таджикистан крупнейшим боросиликатным месторождением является Ак-Архарское месторождение.

Боросиликатная руда месторождения Ак-Архар отличается от других борсодержащих руд (коллеманита, улуксита, ашарита, иньонита, датолитов и др.) структурой, химическим и минералогическим составами.

В настоящей главе рассматриваются характеристики исходных веществ, методики эксперимента и химический анализ.

Химический и минералогический составы боросиликатных руд и боросиликатного концентрата определялись рентгенофазовым, пламенно-фотометрическим и объемным методами анализов. Химический состав данбуритовой руды и данбуритового концентрата приведены в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав боросиликатной руды и его концентрата

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

1.2. Методика химического анализа

В настоящее время используется множество методик химического анализа различных руд, в этом подразделе использовалась методика, усовершенствованная нами применительно к данбуритовой руде и ее концентрату.

В настоящей работе были использованы следующие методы химического анализа: пламенная фотометрия, перманганатометрия, комплексонометрия, аргентометрия.

1.3. Дифференциально-термический анализ

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

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

Установлено, что на термограмме исходной руды имеется эндотермический эффект при 780°С, который связан, по-видимому, с удалением связанной воды, летучих компонентов и частично с разложением

кальцита, и при эндозффект при 950°C, связанный с разложением боросиликатной руды и образованием силикатов кальция и бора.

На термограмме концентрата борной руд при более медленной скорости нагрева (5°C/мин) были выявлены небольшие эндотермические эффекты при 860, 950 и 1020°C, природу которых трудно определить. По-видимому, при 735°C происходит удаление связанной воды и затем плавление и фазовое превращение компонентов данбуритового концентрата.

1.4. Рентгенофазовый анализ (РФА) боросиликатного сырья

При исследовании исходной данбуритовой руды методом РФА было установлено, что основными рудообразующими минералами Ак-Архарского месторождения являются: кварц, данбурит, монтмориллонит, датолит, пироксены, гранат, гидроборацит, гидрослюда (или геденбергит), кальцит и др.

На рисунках 1 и 2 приведены результаты РФА исходной данбуритовой руды и предварительно обожжённого данбурита.

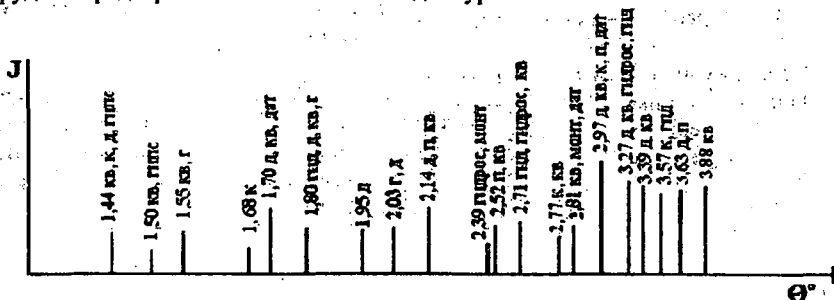


Рисунок 1. Штрих-диаграмма исходного данбурита Ак-Архарского месторождения: монт – монтмориллонит, гид – гидроборацит, дат - датолит, д – данбурит, кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, п – пироксены, г – гидрослюда.

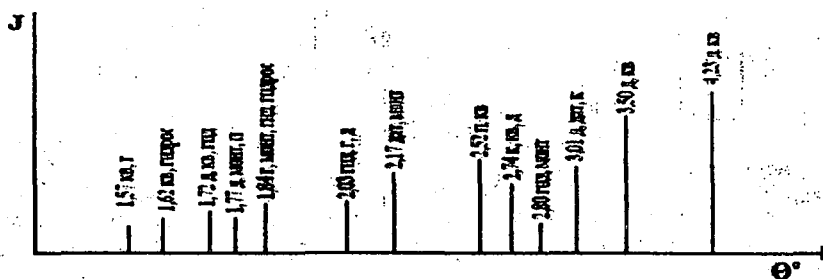


Рисунок 2. Штрих-диаграмма данбурита Ак-Архарского месторождения после предварительного обжига: монт – монтмориллонит, гид – гидроборацит, дат - датолит, д – данбурит, кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, п – пироксены, гидрос – гидрослюда.

Методом РФА был также исследован концентрат борного сырья до и после прокалики при температуре 950-980°C, результаты исследования представлены на рисунках 3 и 4.

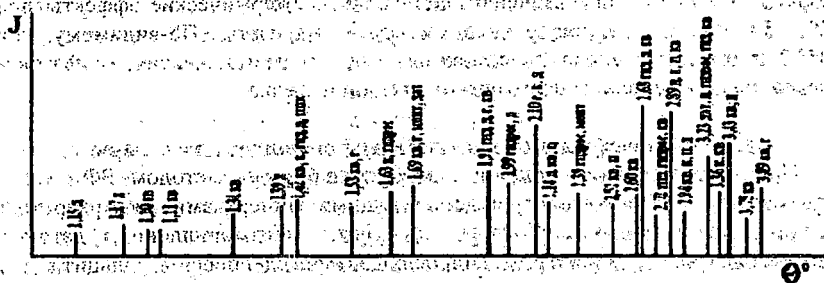


Рисунок 3. Штрих-диаграмма концентрата данбурита до обжига: монт - монтмориллонит, гид - гидроборазит, дат - датолит, д - данбуриг, кв - кварц, к - кальцит, г - гранат, п - пироксены, гидрос - гидрослюда.

Из штрих-диаграмм концентрата руды до обжига (рис.3) и после обжига (рис.4) видно, что пики, относящиеся к борсодержащим, алюминийсодержащим и железосодержащим минералам, идентичны. Выявлено, что алюминийсодержащие минералы монтмориллонит и гидрослюда после обжига при высоких температурах, равных 950-1000°C, превращаются частично в муллит.

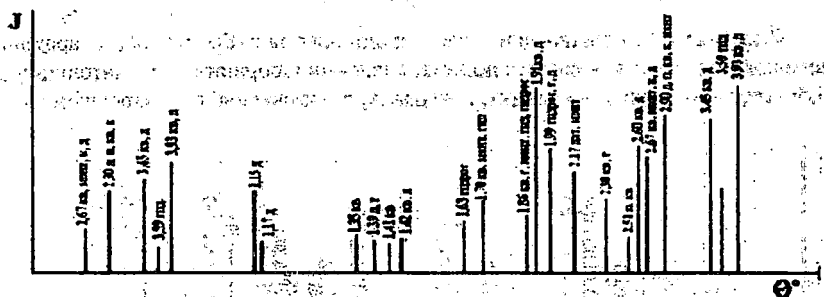


Рисунок 4. Штрих-диаграмма концентрата данбурита после предварительного обжига: монт - монтмориллонит, гид - гидроборазит, дат - датолит, д - данбуриг, кв - кварц, к - кальцит, г - гранат, п - пироксены, гидрос - гидрослюда.

Видимо, при высоких температурах прокаливания происходит термодеструкция минералов и кристаллическая структура минералов перестраивается из α -модификаций в β - или γ -формы, которые обладают большей растворимостью. Эти явления особенно часто проявляются для

кварца, при высоких температурах он способен к превращению в более активную аморфную форму, которая частично взаимодействует с оксидом кальция.

2. ХЛОРНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ БОРОСИЛИКАТНОЙ РУДЫ И ЕГО КОНЦЕНТРАТА

2.1. Хлорирование борного сырья месторождения Ак-Архар

При переработке боросиликатных руд хлорным методом предусматривается получение треххлористого бора с последующим выделением из BCl_3 ряда ценных продуктов и, в первую очередь, борной кислоты, буры и борных удобрений.

Основными рудообразующими минералами руды являются: кварц (SiO_2), монтмориллонит, датолит ($CaO \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$), аксинит, пироксены (или геденбергит) ($CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 2SiO_2$), гидроборацит ($CaO \cdot MgO \cdot B_2O_3 \cdot 6H_2O$), гранат ($3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$), данбурит ($CaO \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2$), гидрослюда и кальцит ($CaCO_3$) (рис. 1).

Нами изучено взаимодействие борной руды с газообразным хлором и установлено влияние различных параметров на извлечение оксида бора и других компонентов.

Газообразный хлор для разложения борной руды использовали в расчетных дозировках образования хлоридов алюминия, железа, бора и кальция. Химический состав боросиликатной руды приведен в таблице 1.

Результаты опытов по хлорированию породы борной руды без восстановителя (угля) приведены на рисунке 5.

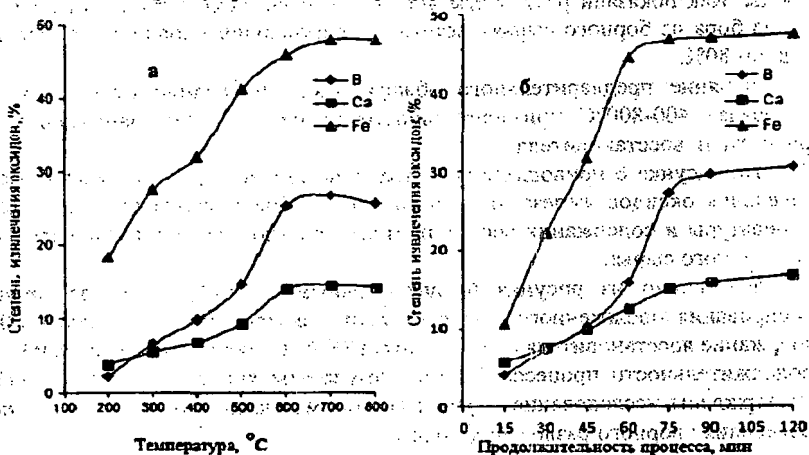


Рисунок 5. Зависимость степени извлечения оксидов (Fe_2O_3 , B_2O_3 и CaO) от температуры (а) и продолжительности процесса (б) в процессе хлорирования боросиликатной руды без восстановителя.

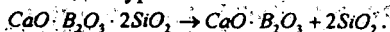
Влияние температуры на хлорирование борной руды изучали в интервале температуры 200-800°C при длительности процесса хлорирования 60 минут (рис. 5а). Максимальное извлечение оксидов достигается при повышении температуры до 600-750°C и составляет, в %: Fe_2O_3 - 47,9; B_2O_3 - 26,7 и CaO - 14,28. При дальнейшем увеличении температуры степень извлечения оксидов, входящих в состав боросиликатной руды, существенно не меняется.

Продолжительность процесса. Интервал времени менялся от 20 до 120 мин (рис. 5б). Постоянными параметрами были: размер частиц - 0,1 мм, температура - 650-750°C. Максимальное извлечение оксидов из состава боросиликата наблюдается при продолжительности хлорирования 120 мин и составляет (в %): Fe_2O_3 - 47,96; B_2O_3 - 30,6 и CaO - 16,75, соответственно, температура при этом должна составлять не менее 750-800°C. Следует отметить, что алюмосодержащие минералы при этом не разлагаются.

2.2. Хлорирование предварительно обожженного боросиликатного сырья в присутствии восстановителя

Установлено, что при термической обработке минералы существенно активизируются.

Нами показано, что предварительный обжиг увеличивает реакционную способность породы и после термической обработки происходит частичное разложение данбурита:



В результате исследований также выявлена зависимость степени извлечения оксида бора от содержания восстановителя (угля), продолжительности процесса, температуры и размера частиц данбуритовой породы. Как показали результаты анализа, после обжига степень извлечения оксида бора из борного сырья достигает максимального значения, составляя в среднем 80%.

Влияние предварительного обжига на хлорирование руды изучали в интервалах 400-800°C при длительности процесса хлорирования 60 мин в присутствии восстановителя.

На рисунке 6 приводятся результаты исследования зависимости степени извлечения оксидов железа, бора и кальция от продолжительности процесса, температуры и содержания восстановителя при хлорировании предварительно обожженного сырья.

Как видно из рисунка 6, оптимальными параметрами для процесса хлорирования обожженного сырья являются: температура процесса - 800°C, содержание восстановителя (угля) в шихте 130% от теоретического расчёта при продолжительности процесса 60 мин. Результаты химических анализов были подтверждены исследованием штрих-диаграммы остатка борного сырья после проведения хлорного разложения (рис. 7).

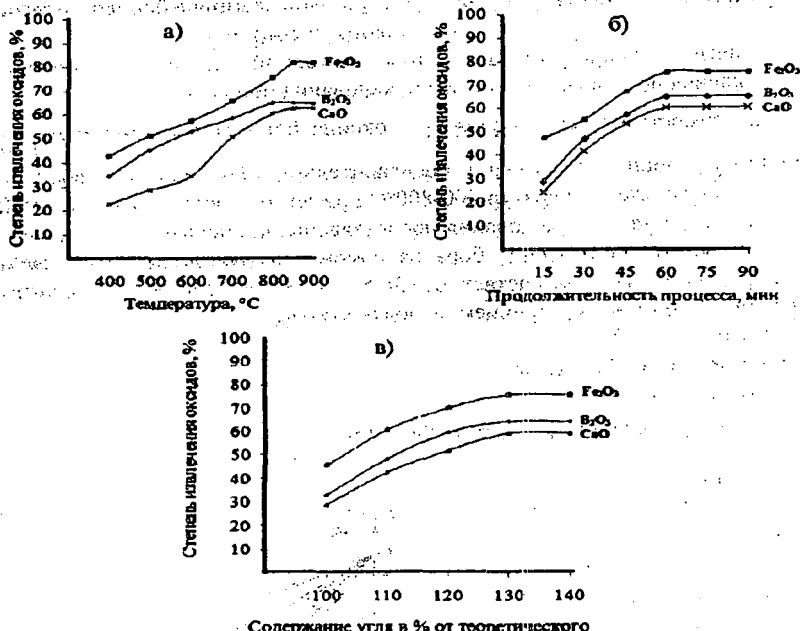


Рисунок 6. Зависимость степени извлечения оксидов Fe_2O_3 , B_2O_3 и CaO от температуры (а), продолжительности процесса (б) и содержания восстановителя (в) при хлорировании обожженного борного сырья.

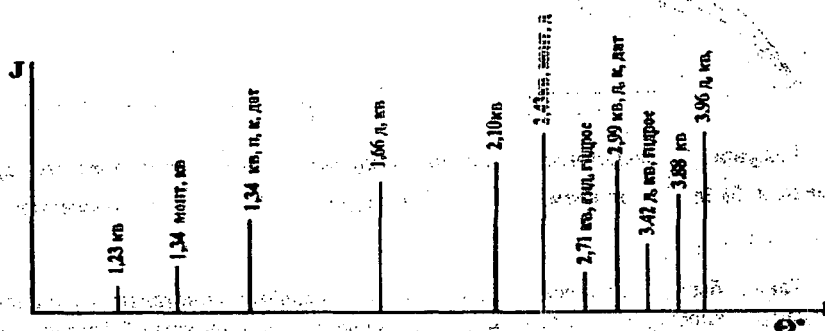


Рисунок 7. Штрих-диаграмма остатка данбуритовой руды после хлорирования: кв – кварц, д – данбурит, дат – датолит, к – кальцит, п – пироксен, гид – гидроборацит, гидрос – гидрослюда, м – монтмориллонит.

Видно, что содержание минералов после хлорирования уменьшается, и пики, относящиеся к некоторым минералам, сокращаются.

2.3. Кинетика разложения предварительно обожженного боросиликатного сырья месторождения Ак-Архар

Кинетика хлорного разложения исходной сырья Ак-Архарского месторождения исследовалась после прокаливании породы.

Зависимость степени разложения оксида бора от времени и $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени при хлорном разложении предварительно обожженного боросиликата изучена в интервале температур 400-800°C при длительности процесса от 15 до 60 минут. Результаты исследования представлены на рисунке 8. Из рисунка 8а видно, что извлечение оксида бора из состава предварительно обожженной боросиликатной руды возрастает от 34,5 до 64,9%. Данные кинетические кривые можно описать уравнением первого порядка:

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

где: α - степень извлечения, %;

τ - время, мин;

K - константа скорости разложения, мин.

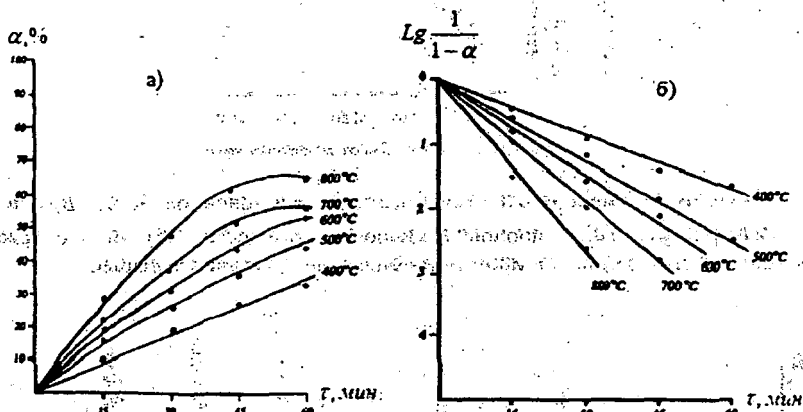


Рисунок 8. Зависимость степени разложения (α) оксида бора от: а) времени и б) $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени процесса хлорного разложения обожженного борного сырья.

Также была исследована зависимость логарифма константы скорости протекания хлорного разложения обожженной боросиликатной руды от величины абсолютной обратной температуры. Был построен график зависимости $\lg K$ от $(1/T \cdot 10^3)$, представляющий собой прямую линию (рис.9).

Рассчитанные точки хорошо укладываются на прямую линию Аррениуса, по наклону прямой была рассчитана величина кажущейся энергии активации (E) хлорного разложения обожженного борного сырья, равная 15,22 кДж/моль.

Рассчитанная величина энергии активации E совпадает со значениями, найденными графическим методом.

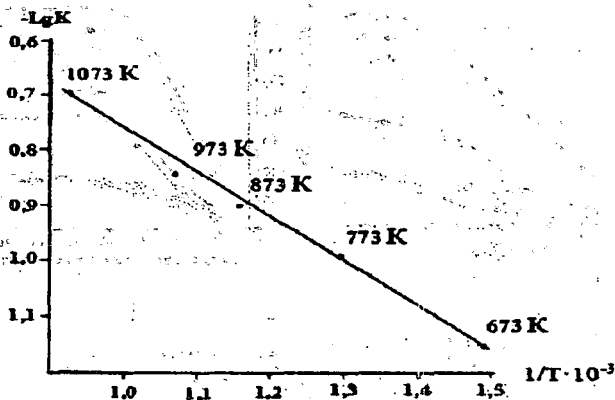


Рисунок 9. Зависимость LgK от абсолютной обратной температуры при хлорном разложении обожженного борного сырья месторождения Ак-Архар.

2.4. Хлорирование борного концентрата

Нами также изучено хлорирование борного концентрата месторождения Ак-Архар Таджикистана, где содержание B_2O_3 составляет более 17 мас% (табл.1).

Для выявления оптимальных параметров проведения хлорирования данбуритового концентрата была исследована зависимость степени извлечения оксидов от температуры, продолжительности процесса и концентрации восстановителя. Результаты исследования приведены на рисунке 10.

Влияние температуры на степень хлорирования оксидов, входящих в состав боросиликатного концентрата, исследовали в пределах температур 500-800°C при длительности процесса 1 ч (рис.10а): Содержание восстановителя в шихте составило 30%, крупность частиц породы и угля 0,1 мм.

Продолжительность процесса. Результаты влияния продолжительности процесса на хлорирование оксидов (Fe_2O_3 , B_2O_3 , Al_2O_3 и CaO), входящих в состав боросиликатного концентрата, приведены на рисунке 10б. Интервал времени менялся от 15 до 120 мин. Постоянными параметрами были: размер частиц - 0,1 мм, температура - 800°C и содержание восстановителя - 30%. Как показывают результаты опытов, максимальное извлечение оксидов наблюдается при продолжительности хлорирования 60 мин, которое составляет (в %): Fe_2O_3 - 70,54, B_2O_3 - 36,8, CaO - 18,52 и Al_2O_3 - 15,8.

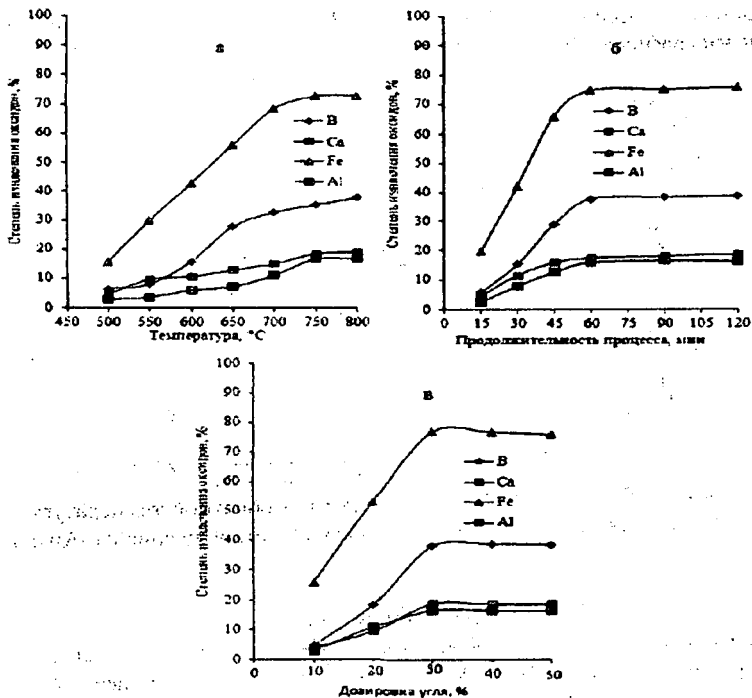


Рисунок 10. Зависимость степени извлечения оксидов B_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и CaO от температуры (а), продолжительности процесса (б) и концентрации восстановителя (в) при хлорировании концентрата.

Влияние дозировки угля в шихте на хлорирование боросиликатного концентрата изучали во временном интервале 1 час при температуре $800^{\circ}C$. Содержание угля дозировалось от 10 до 50% от веса шихты. При повышении количества активированного угля от 10 до 30% степень хлорирования оксидов алюминия, кальция, бора и железа резко повышается, достигая (в %) Al_2O_3 - 16,78, CaO - 18,22, B_2O_3 - 38,5 и Fe_2O_3 - 72,4 (рис.10в).

Для достижения максимальной степени извлечения оксидов проводили разложение предварительно обожженного боросиликатного концентрата хлорированием с добавлением активированного угля. Результаты исследования представлены на рисунке 11.

При обработке обожженного концентрата хлорированием степень извлечения полезных компонентов резко возрастает. Как видно из рисунка 11, при температуре $650^{\circ}C$, длительности процесса 60 мин и дозировке угля 125% степень извлечения B_2O_3 составляет более 80%.

Опираясь на результаты проведенных опытов, для хлорного разложения концентрата с предварительным обжигом рекомендованы следующие оптимальные условия: температура обжига – 950-980°C при длительности термической обработки 60 мин; расход хлора 300 мл/мин; продолжительность хлорного разложения – 60 мин при 650°C; дозирование угля – 100-125% от стехиометрического расчета.

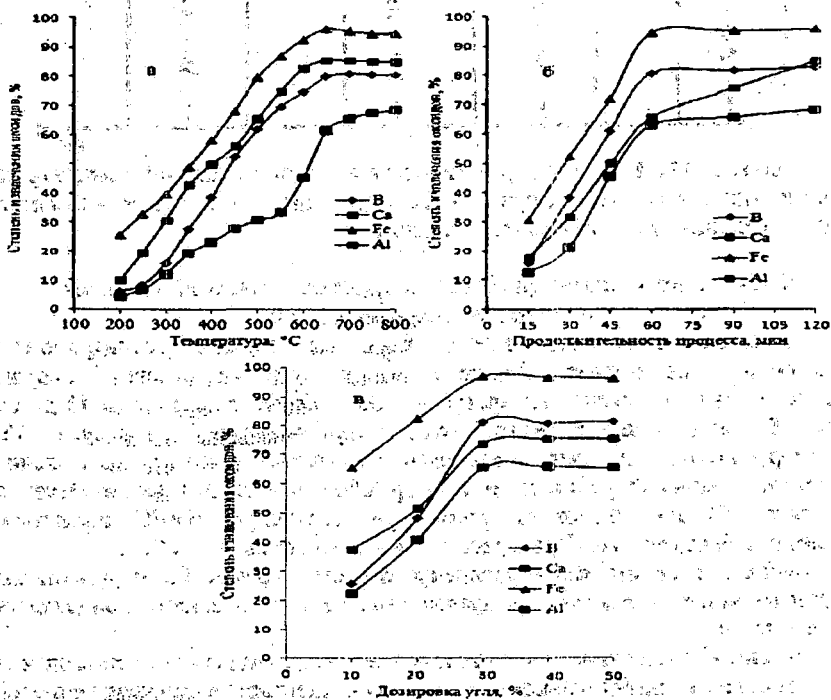


Рисунок 11. Зависимость степени извлечения оксидов B_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и CaO от температуры (а), продолжительности процесса (б) и концентрации восстановителя (в) при хлорировании предварительно обожженного концентрата.

Достоверность результатов химических анализов подтверждает штрих-диаграмма остатка после хлорирования боросиликатного концентрата, приведенная на рисунке 12, из которой видно, что пики, относящиеся к железосодержащим минералам: гранату и пироксену, а также к данбуриту, исчезают, а пики, подтверждающие наличие кварца, наоборот увеличиваются. В раствор переходят бор и железосодержащие минералы – гранат, пироксены, гидроборацит и данбурит

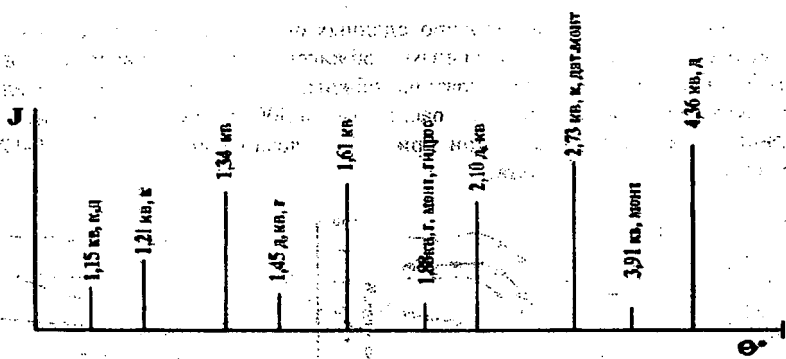


Рисунок 12. Штрих-диаграмма остатка боросиликатного концентрата после хлорирования: кв – кварц, д – данбурит, дат – датолит, к – кальцит, гидрос – гидрослюда, монт- монтмориллонит.

2.5. Кинетика хлорного разложения предварительно обожженного концентрата борного сырья

Кинетика извлечения оксида бора из состава предварительно обожженного концентрата борного сырья при разложении хлором исследовалась в интервале температур от 300 до 650°C в течение от 15 до 60 минут. Результаты кинетических исследований приведены на рисунке 13. Характер кинетических кривых разложения указывает на то, что разложение происходит очень быстро и при температуре 600°C в течение 1 часа извлечение составляет 77,66%. За это же время при температуре 650°C достигнуто максимальное извлечение бора в раствор, которое составляет 84,95%.

Используя кинетическое уравнение первого порядка, были рассчитаны константы скорости разложения предварительного обожженного концентрата борного сырья.

Из рисунка 13а видно, что с увеличением температуры извлечение оксида бора из состава предварительно обожженного концентрата резко увеличивается от 37,3 до 85,0%.

На рисунке 13б представлены зависимости $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени. Полученные в ходе эксперимента при различных температурах точки хорошо укладываются на прямую, которая имеет отрицательный наклон.

Предэкспоненциальный множитель K_0 и кажущуюся энергию активации (E) определяли с помощью уравнения Аррениуса графическим методом по формуле:

$$K = K_0 \cdot e^{-E/RT}; \quad \text{или:} \quad \lg = -\lg K_0 - \frac{E}{2,303RT}$$

где: R – универсальная газовая постоянная, кДж/моль, град;
T – абсолютная температура, К.

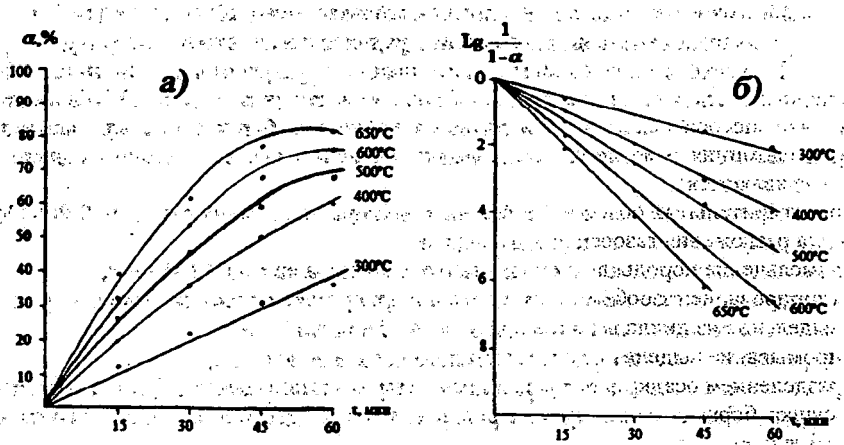


Рисунок 13. Зависимость степени разложения (α) оксида бора от времени (а) и $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени (б) при разложении предварительно обожженного данбуритового концентрата хлором.

На рисунке 14 представлена зависимость логарифма константы скорости при разложении обожженного боросиликатного концентрата хлором от обратной абсолютной температуры. Для определения энергии активации строили график зависимости $\lg K_{\phi}$ от $(1/T \cdot 10^3)$, который носит прямолинейный характер и точки хорошо укладываются на прямую линию Аррениуса, по наклону которой вычислена величина кажущейся энергии активации разложения обожженного боросиликатного концентрата газообразным хлором, численное значение которой составляет 16,78 кДж/моль.

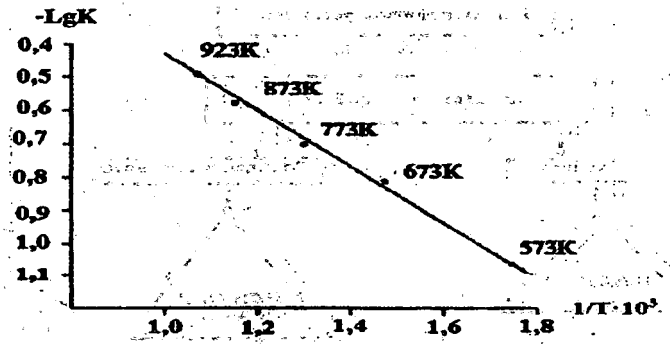


Рисунок 14. Зависимость $\lg K$ от обратной абсолютной температуры при хлором разложении предварительно обожженного боросиликатного концентрата Ак-Архарского месторождения.

2.6. Разработка принципиальной технологической схемы хлорной переработки боросиликатных руд месторождения Ак-Архар

На основе проведенных исследований разработана принципиальная технологическая схема переработки боросиликатных руд (рис.15). Сущностью данного способа переработки является получение борной кислоты, хлоридов бора, алюминия и железа. Основными последовательными стадиями данного метода являются:

- предварительный обжиг боросиликатной руды при температуре 950-980°C до начала разложения газообразным хлором;
- измельчение породы до определенного размера частиц 0,1-0,3 мм;
- хлорирование газообразным хлором в присутствии восстановителя – угля;
- выделение из цикла ценного продукта - хлорида бора;
- промывание выделившегося твердого осадка водой;
- разделением осадка фильтрованием с перекристаллизацией борной кислоты;
- сушка борной кислоты с параллельным осаждением хлоридов алюминия, кальция и железа.

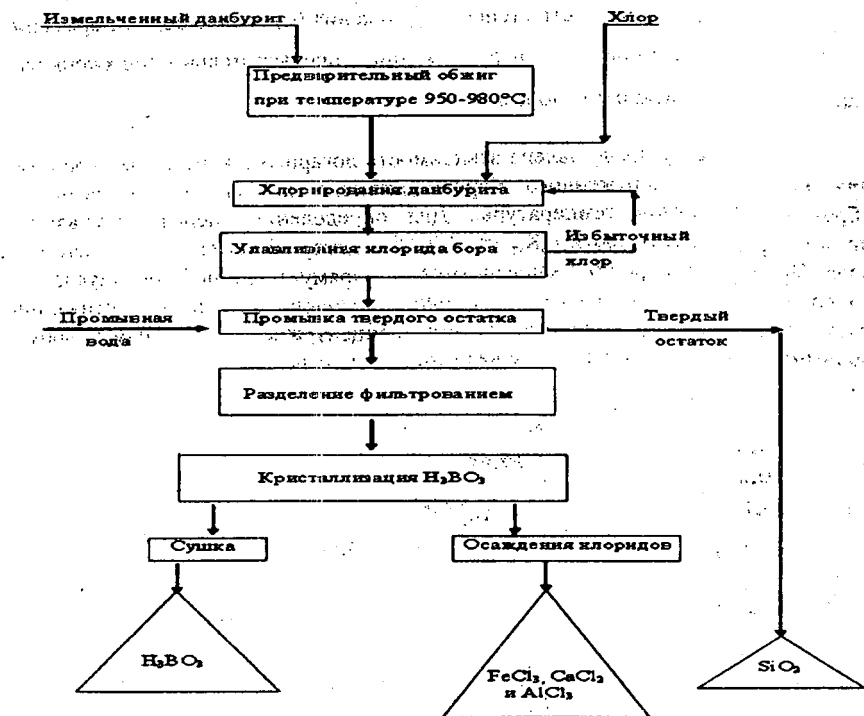


Рисунок 15. Принципиальная технологическая схема хлорной переработки боросиликатных руд.

ВЫВОДЫ

1. При помощи химического, дифференциально-термического и рентгенофазового методов анализа установлены химико-минералогические составы исходного данбурита, данбуритового концентрата и продуктов переработки хлорного разложения.
2. Определены условия хлорного разложения руд. Установлены наиболее рациональные параметры процесса: предварительный обжиг при температуре 950°C и продолжительность – 60 мин; температура хлорирования обожженного данбурита – 800°C, длительность процесса – 60 мин, содержание восстановителя в шихте 130%.
3. Определены условия хлорного разложения данбуритового концентрата. Найдены оптимальные параметры процесса хлорного разложения: температура обжига 950–980°C при длительности термической обработки 60 мин; расход хлора 300 мл/мин; продолжительность хлорного разложения – 60 мин при 650°C; дозирование угля – 100-125% от стехиометрического расчета.
4. Исследована кинетика процесса хлорирования предварительно обожженной данбуритовой руды хлором и вычислена энергия активации процесса, равная 15,22 кДж/моль, что свидетельствует о его протекании в диффузионной области.
5. Изучена кинетика разложения данбуритового концентрата хлором. Вычисленная кажущаяся энергия активации составляет 16,78 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в диффузионной области.
6. Разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки данбуритовой руды месторождения Ак-Архар хлорным способом.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных ВАК
Министерства образования и науки Российской Федерации*

1. Ашуров, Н.А. Хлорирование данбурита месторождения Ак-Архар / Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов, А.С. Курбонов, П.М. Ятимов, У.М. Мирсаидов // Докл. АН Республики Таджикистан, 2009, т.52, №2, с.95-98.
2. Мирсаидов, У.М. Хлорирование предварительно обожженного концентрата данбурита и расчёт кинетических параметров / У.М. Мирсаидов, П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов, З.В. Кобулиев, Ш.Б. Назаров // Известия АН Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук, 2013, №2(151), с.79-84.
3. Мирсаидов, У.М. Хлорирование концентрата данбурита / У.М. Мирсаидов, П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов, З.В. Кобулиев, А. Курбонбеков // Известия АН Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук, 2014, №1(154), с.84-87.
4. Ашуров, Н.А. Хлорирование исходного данбурита месторождения Ак-Архар / Н.А. Ашуров, П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов // Вестник Таджикского

национального университета (научный журнал). Серия естественных наук, 2014, №1/3(134), с.120-124.

5. Ятимов, П.М. Переработка борсодержащих руд газообразным хлором / П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, А. Тагоев // Вестник Курган-Тюбинского государственного университета имени Носира Хусрава (научный журнал), 2014, №1(27), с.29-32.

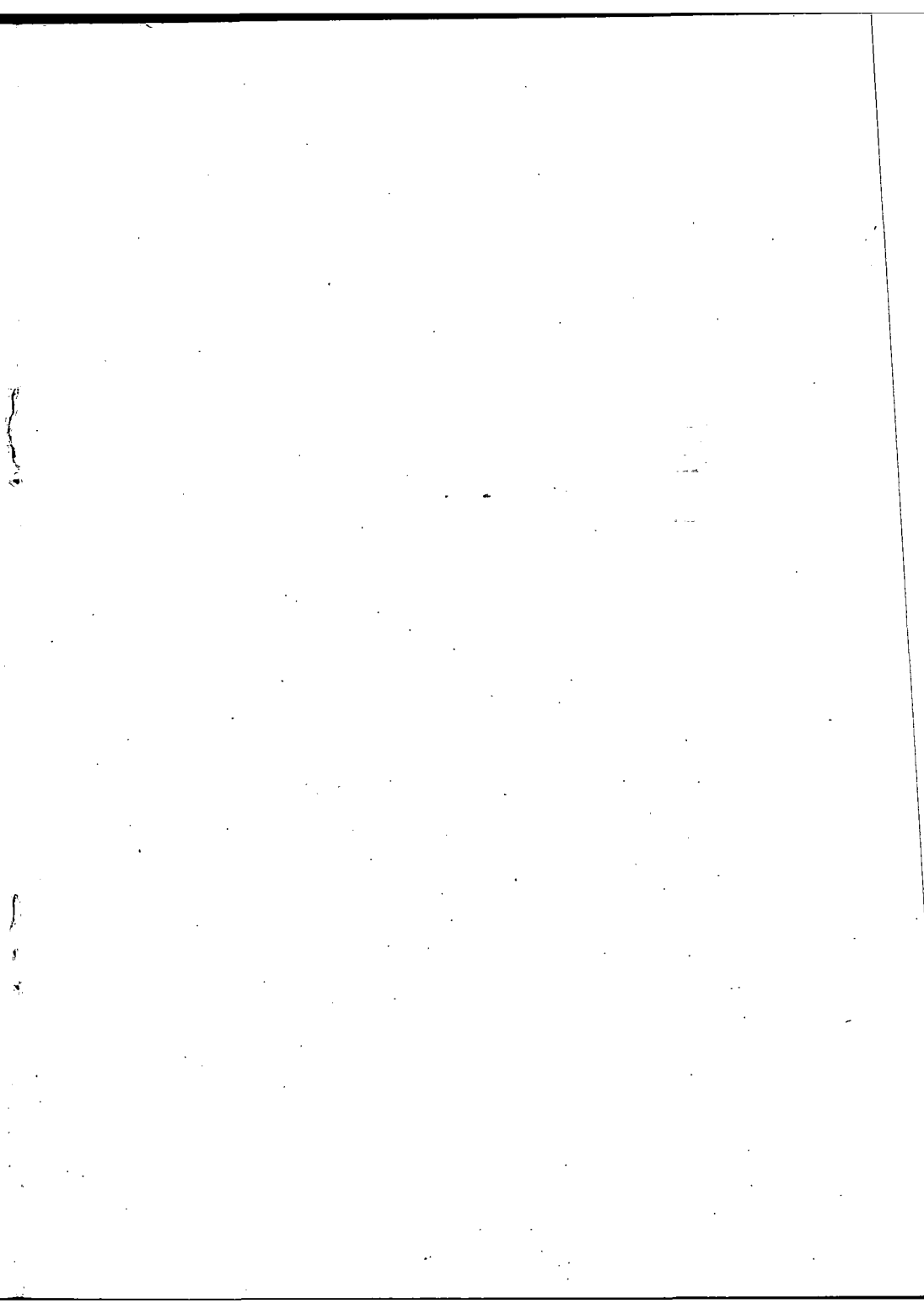
Публикации в материалах конференций

6. Ятимов, П.М. Разложение данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана хлорным способом / П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов // Материалы республиканской научно-практической конференции, посвящ. 100-летию академика АН РТ С.М. Юсуповой «Горные, геологические, экологические аспекты и развитие горнорудной промышленности в XXI веке», Душанбе, 2010, с.129-132.
7. Ятимов, П.М. Разработка принципиальных технологической схемы переработки данбурита месторождения Ак-Архар / П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов, Р.Г. Шукуров, Н.А. Ашуров, Абдул Кудус Хомиди // Материалы республиканской конференции «Новые теоретические и прикладные исследования химии в высших учебных заведениях Республики Таджикистан», Душанбе, 2010, с.139-142.
8. Ятимов, П.М. Хлорирование данбуритового концентрата месторождения Ак-Архар / П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов // Материалы семинаров «2011 год - Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана», Душанбе, 2011, с.71-73.
9. Маматов Э.Д. Низкотемпературное хлорирование данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана / Э.Д. Маматов, М.П. Ятимов // Материалы V Международной научно-практической конференции «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ», Душанбе, 2011, с.299-301.
10. Ятимов, П.М. Перспективы переработки данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана хлорным методом / П.М. Ятимов, Э.Д. Маматов, У.М. Мирсаидов // Материалы республиканской научно-практической конференции, посвящ. 16-ой сессии Верховного Совета, 15-летию мира и национального согласия Республики Таджикистан и 2012 году развития энергетики Курган-Тюбе, 2012, с.345-347.
11. Маматов, Э.Д. Особенности хлорирования борсодержащего сырья Таджикистана / Э.Д. Маматов, П.М. Ятимов, Н.А. Ашуров, А. Тагоев // Сб. научных статей по итогам Международной научно-практической конференции «От кризиса к модернизации: мировой опыт и российская практика фундаментальных и прикладных научных разработок в экономике, проектном менеджменте, образовании, юриспруденции, языкознании, культурологии, экологии, зоологии, химии, биологии, филологии, философии, медицине, психологии, политологии, социологии,

градостроительстве, информатике, технике, математике, физике, истории, растениеводстве», Санкт-Петербург, 2014, с.80-88.

12. Ятимов П.М. Получение борной кислоты хлорном методом – материала для защиты от нейтронов / П.М. Ятимов, З.Т. Якубов // Республиканская конференция «Ядерно-физические методы анализа состава биологических, геологических, химических и медицинских объектов», посвященная 55-летию кафедры ядерной физики и 75-летию со дня рождения профессорско-преподавательского состава С. Шухиева, О. Аббосова, Я. Шукурова, С. Кодири и Х. Назриева, Душанбе, 2014, с.135-138.

*Сдано в набор 07.05.2015 г. Подписано в печать 28.05.2015 г.
Формат 60x84 1/16. Усл.п.л. 1,5. Заказ № 40. Тираж 100 экз.
Отпечатано в типографии ТНУ,
Душанбе, ул. Лахути, 2.*



10 =