УДК 521.633

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ БОРОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ ТАДЖИКИСТАНА

Э.Д.Маматов

Ак-Архар конидан олинган боросиликат данбурит рудасининг хлорид кислотасида парчаланишини ўрганиш натижалари келтирилган. Сувли муҳитда бор гидроксокомплекслар физик-кимёвий текширилди ва уларнинг муҳит pH даражасига боғлиқлик графиги тузилди.

Куйдиришдан олдин ва кейин данбурит рудаларини парчалаш шароитлари аниқланди. Қиздирилган данбурит рудаларини парчаланиш жараёнларининг кинетикаси ўрганилди ва фаоллашув энергияси аниқланди ва уларнинг кислотали парчаланиши диаграммаси тузилди.

Калит сўзлар: *данбурит рудаси, ишлов бериш, хлорид кислотаси, парчаланиш, бор оксиди, экстраксия, борат кислотаси.*

Приведены результаты исследования разложения боросиликатной руды-данбурита месторождения Ак-Архар соляной кислотой. Проведено исследование гидроксокомплексов бора в водной среде и составлен график их зависимости от pH среды.

Определены условия разложения данбуритовой руды до и после предварительного обжига. Изучена кинетика данных и определена энергия активации процесса. Разработана принципиальная технологическая схема разложения данбуритовой руды солянокислотным способом.

Ключевые слова: *данбуритовая руда, переработка, соляная кислота, разложение, оксид бора, извлечение, борная кислота.*

Бор и борные соединения используются в различных отраслях промышленности, сельского хозяйства и медицины. В Таджикистане на Памире имеются крупные месторождения борного сырья - боросиликатные руды, содержащие 6.8-8.4 % B_2O_3, по содержанию бора данные месторождения являются уникальными, поэтому разработка эффективных технологий для выделения борных соединений является актуальной задачей.

Учитывая важность борных реагентов для страны, представляется целесообразным рассмотреть комплексное использование боросиликатных руд кислотными методами.

При создании производств борных соединений можно включить в производство борную кислоту, которая является основным веществом для получения других реагентов. Важное значение имеют бура и BCl_3 – трихлорид бора, которые являются 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.

Физико-химические свойства бора

В химических соединениях бор максимально трехвалентен и образует сравнительно ограниченное число соединений. Он имеет отчетливо выраженный металлоидный характер, хотя его аналоги Al, Ca, In, Tl - типичные металлы.

В отличие от них бор образует гомеополярные соединения. Бор - единственный элемент третьей группы периодической системы, который проявляет кислотные свойства. Они обусловлены сочетанием двух факторов: относительно высокой валентностью (3^+) и малым радиусом иона B^+, равным 0.20 °A [1, 2] или 0.23 °A [2]. При образовании $B(OH)_3$ бор в результате небольшого размера своего катиона и близости отрицательно заряженного кислорода к положительно заряженному ядру настолько сильно притягивает к себе кислород гидроксил иона, что отрывает его от водорода, образуя при этом анион BO_3^{3-} и $3H^+$, что и обусловливает кислотную диссоциацию. В результате химических реакций H_3BO_3, теряя молекулу воды, образует метаборную кислоту (HBO_2) и сложные диортоборную ($H_4B_2O_5$) и тетраборную ($H_2B_4O_7$) кислоты, а также еще более сложные изополикислоты. По своей природе борные кислоты являются слабыми: константы их диссоциаций: К = $5.8•10^{-10}$ (для H_3BO_3), К = $7.5•10^{-10}$ (для HBO_2) и К = 10^{-4} (для

$H_2 B_4O_7$). Бор весьма инертен и напоминает в этом отношении кремний. Как все элементы второго периода, бор проявляет склонность к образованию ковалентных связей.

Для выяснения механизма и форм миграции бора в природных водах необходимо рассмотреть термодинамику системы бор-вода. Расчет термодинамических величин бора и его гидролизных форм проводился по аналогии с элементами III группы [3]. Для элементов III группы изучены процессы моноядерного гидролиза [4,5,6]. Для бора моноядерный гидролиз должен протекать по схеме:

$$B^{3+} \rightarrow B(OH)^{2+} \rightarrow B(OH)_2^{+} \rightarrow B(OH)_3^{o} \rightarrow B(OH)_4^{-} \rightarrow B(OH)_5^{2-} \rightarrow B(OH)_6^{3-}.$$

Для каждой гидролизной формы ионов бора были выведены уравнения состояния по методике Р. Гаррелса [7] (табл. 1 и рис.1).

Таблица 1

Уравнения состояния гидролизных форм бора в разных pH

Реакция	Уравнение состояния	K_p
$B^{3+}+H_20 = B(OH)^{2+}+H^+$	$lg[\{B(OH)^{2+}\}:\{B^{3+}\}]= -6.82+pH$	-6.82
$B(OH)^{2+}+H_2O=B(OH)_2^{+}+H^+$	$lg[\{B(OH)_2^{+}\}:\{B(OH)^{2+}\}] = -7.12+pH$	-7.12
$B(OH)_2^{+}+H_2O=B(OH)_3^{o}+H^+$	$lg[\{B(OH)_3^{o}\}:\{B(OH)_2^{+}\}] = -7.62+pH$	-7.62
$B(OH)_3^{o}+H_2O=B(OH)_4^{-}+H^+$	$lg[\{B(OH)_4^{-}\}:\{B(OH)_3^{o}\}] = -9.20+pH$	-9.20
$B(OH)_4^{-}+ H_2O=B(OH)_5^{2-}+H^+$	$lg[\{B(OH)_5^{2-}\}:\{B(OH)_4^{-}\}]= -12.10+pH$	-12.10
$B(OH)_5^{2-}+H_2O=B(OH)_6^{3-}+H^+$	$lg[\{B(OH)_6^{3-}\}:\{B(OH)_5^{2-}\}] = -13.40+pH$	-13.40

Данные показывают, что процесс гидролиза бора зависит главным образом от pH среды. Исходя из этого, интересно рассмотреть указанный процесс в координатах pH - концентрация ионов бора.

Уравнение баланса моноядерного гидролиза бора можно записать в таком виде:

$$C_b = B^{3+}+B(OH)^{2+}+B(OH)_2^{+}+B(OH)_3^{o}+B(OH)_4^{-}+ B(OH)_5^{2-}+ B(OH)_6^{3-}.$$

С использованием констант реакции гидролиза по методике М.М. Булатова и И.П. Калинкина [8] были рассчитаны мольные проценты содержания различных форм бора для различных значений pH. Следует отметить, что данные баланса бора рассчитаны для его микроколичеств (10^{-4} - 10^{-6} вес. %) в водной среде и показывают присутствие водорастворимых форм бора при μ от 0.1 до 0.8.

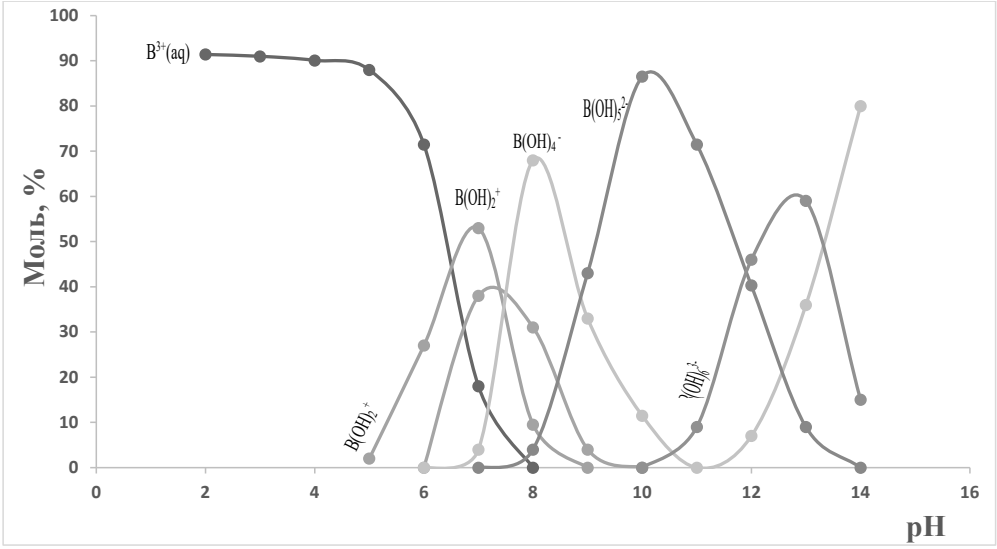


Рис. 1. Распределение гидролизных форм бора в зависимости от pH среды

Из рис.1 видно, что с увеличением pH среды раствора усложняются формы ионов бора от B^{3+} до $B(OH)_6^{3-}$;

- в нейтральной и слабокислой среде преобла-

дают положительно заряженные ионы бора;

- при pH <5 основной формой нахождения бора в водных растворах является $B^{3+}aq$;

- в интервале pH=5-7 заметную роль играют ионы $B(OH)^{2+}$ и $B(OH)_2^+$;

- с увеличением pH среды выше 7.5, главной формой бора, находящейся в водных растворах, являются борная кислота и отрицательно заряженные его гидроксокомплексы;

- в интервале pH=9.5 - 12 главной водорастворимой формой бора является $B(OH)_4^-$;

- в области низких концентраций бора (низких его активностей) возможно взаимодействие отрицательно и положительно заряженных ионов бора с освобождением B^{3+} и здесь возможны реакции типа:

$B(OH)_3^o + B(OH)^{2+} \rightarrow B^{3+} + B(OH)_4^-$, $\Delta G_{реакции} = +2.4$ ккал/моль;

$B(OH)_3^o + B(OH)_2^+ \rightarrow B^{3+} + B(OH)_5^{2-}$, $\Delta G_{реакции} = +10.3$ ккал/моль;

такой механизм освобождения бора вероятен в слабощелочной среде;

- результаты термодинамического расчета процесса моноядерного гидролиза бора согласуются с немногочисленными литературными данными [1-7] о существовании бора в растворе (при интервале pH=8 –10) в виде $B(OH)_3^o$ и $B(OH)_4^-$.

Экспериментальная часть

На месторождении Ак-Архар (Памир) выявлено и детально разведано 4 борсодержащих скарновых залежей. Форма залежей пластовая, условия залегания определены характером вмещающих структур. Они сложены гранат - пироксен ($Ca(Mg,Fe,Al)[(SiAl)_2O_6$ - данбуритовыми, гранат ($Mg_3Al_2(SiO_4)_3$) - данбуритовыми ($CaB_2Si_2O_8$), пироксен - данбуритовыми и гранат-пироксен $Ca(Mg,Fe,Al)[(SiAl)_2O_6]$- датолит ($CaB,(SiO_4)(OH)$) - данбуритовыми скарнами и их разновидностями. Следует упомянуть, что бор в основном встречается в гранат ($(Mg_3Al_2(SiO_4)_3$) пироксен $Ca(Mg,Fe,Al)[(SiAl)_2O_6]$ - данбуритовых ($CaB_2Si_2O_8$); пироксен - данбуритовых и гранат - пироксен - датолит $[CaB(SiO_4)(OH)]$ - данбуритовых скарнах. В этих скарнах также встречаются борсодержащие минералы: аксинит $[(Ca_2FeAl_2BO_3(Si_4O_{12})(OH)]$ и манганаксинит $[Mn_2Al_2BO_3(Si_4O_{12})(OH)]$.

Минеральный состав скарна приведён в табл. 2.

Таблица 2

Содержание минералов в составе борсодержащих руд месторождения Ак-Архар

№	Наименование минералов	Формулы минералов	Содержание минералов в составе руды (мас. %)
1	Данбурит	$CaB_2Si_2O_8$	21
2	Датолит	$CaB(SiO_4)(OH)$	10
3	Гранат	$(Mg_3Al_2(SiO_4)_3$	24
4	Пироксены	$Ca(Mg,Fe,Al)[(SiAl)_2O_6]$	13
5	Кварц	SiO_2	16
6	Кальцит	$CaCO_3$	8
7	Аксинит или манганаксинит	$[(Ca_2FeAl_2BO_3(Si_4O_{12})(OH)]$ $[Mn_2Al_2BO_3(Si_4O_{12})(OH)]$	2

Основными минералами считаются данбурит и датолит. Химический состав данбурита колеблется, (в масс.%): SiO_2 – 2.2–74.86; $A1_2O_3$ – 0.8 – 18.57; Fe_2O_3 – 0.05–17.34; FeO – 0.22–15.12; CaO – 2.4–35.02; MgO – 0.04–10.67; MnO – 0.02–2.84; CO_2 - 0-21. Среднее содержание B_2O_3 в этих минералах составляет от 6.7 до 8.4 % (по массе).

Во время геологоразведочных работ было отобрано 10 бороздовых и 3 технологической пробы, которые были анализированы на минералогический, химический и элементный составы. Результаты Рентгенофазового, силикатного и элементного анализа технологической пробы приведены на рис. 2 и табл. 2.

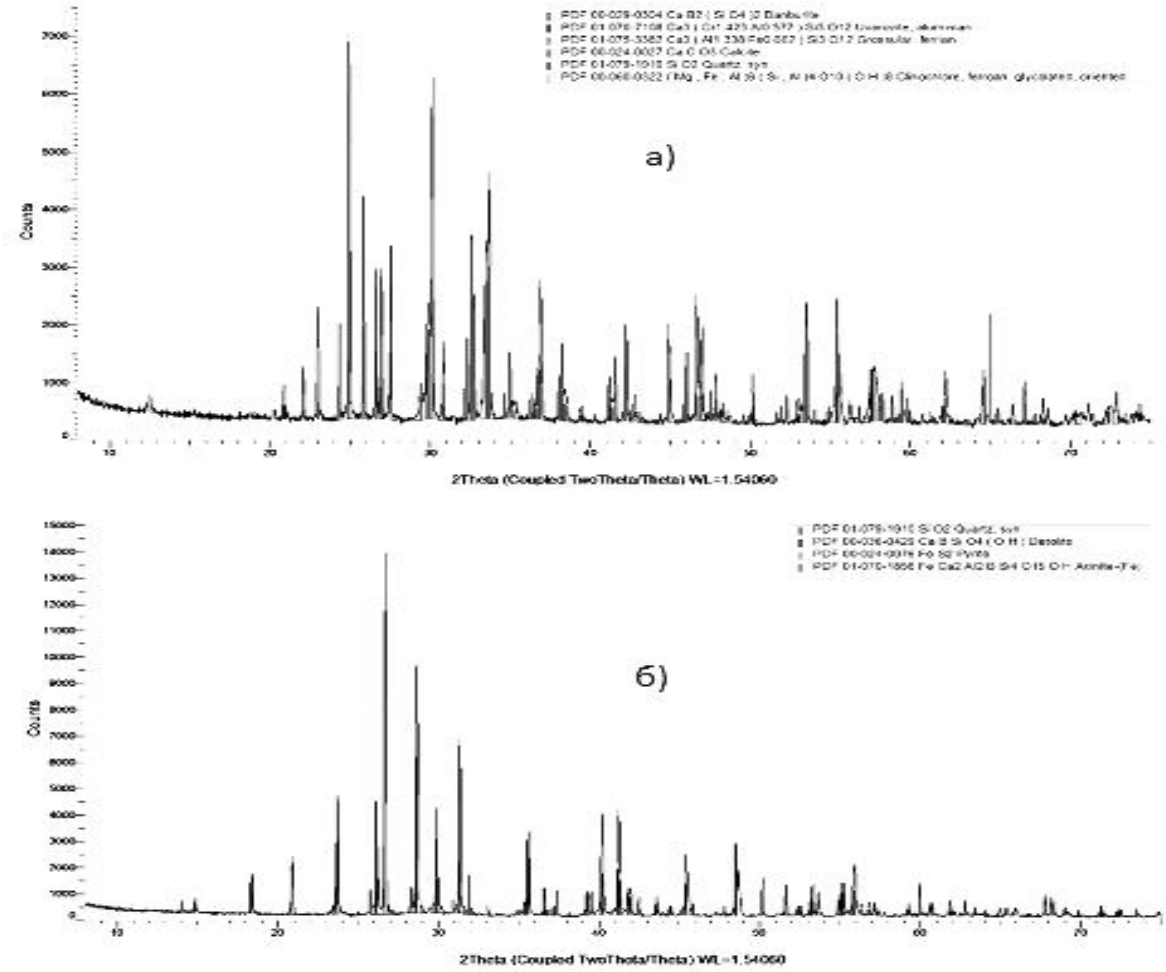


Рис. 2. Рентгенограммы данбуритовой руды месторождения Ак-Архар: а) технологическая проба; б) бороздовая проба

Рентгенодифракционные спектры образцов регистрировали на дифрактометре D2 «Phazer» со стандартной геометрией Брэгга - Брентано с фиксированными модулями первичной и вторичной щели и динамическим счетчиком, оборудованным фотоумножителем и сцинтилляционным кристаллом NaJ, активированным NaJ(Tl) и программным обеспечением DIFFRAC. EVA V3.2 с применением базой данных Crystallography open database (REV 173445 2016. 01.04).

Химический и элементный составы данбуритовой породы определяли на высокотехнологичном волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном (ВДРФ) спектрометре S8 TIGER (Германия), а содержание основного

компонента B_2O_3 методом потенциометрического титрования.

Подготовка проб для ВДРФ осуществляется методом сплавления.

Растворение и разложение части пробы с помощью флюса (плавня) и получение однородного стекла полностью нивелируют эффекты, связанные с

размером частиц и неоднородностью пробы. Результаты анализов приведены на табл. 2

Таблица 2

Результаты химического и элементного анализа данбуритовых руд

Анализ на оксиды			Силикатный анализ		Элементный анализ	
SiO_2	37,3	%	Na_2O	0,08 %	Mq	0,486 %
CaO	27,9	%	MgO	0,81 %	Ca	24,3 %

Fe_2O_3	6,75 %	Al_2O_3	5,59 %	Si	17,9 %
Al_2O_3	2,98 %	SiO_2	51,41 %	Fe	6,30 %
MqO	0,911 %	P_2O_5	0,04 %	Al	1,50 %
MnO	0,294 %	SO_3	0,01 %	Sn	0,345 %
TiO_2	0,227 %	K_2O	0,03 %	Mn	0,305 %
WO_3	0,128 %	CaO	31,52 %	W	0,152 %
P_2O_5	0,047 %	TiO_2	0,24 %	Ti	0,149 %
SO_3	0,01 %	Mn_2O_3	0,41 %	Cl	292 PPM
SnO_2	961 PPM	Fe_2O_3	7,87 %	Sr	281 PPM
K_2O	266 PPM	WO_3	0,128 %	S	163 PPM
SrO	248 PPM	B_2O_3	6.85%	Zr	54.0 PPM

С применением метода обогащения данбуритовых руд нами был получен концентрат данбурита.

Минералогический и химический составы данбуритовой руды и её концентрата определялись рентгенофазовым, дифференциально- термическим, пламенно-фотометрическим и объемным методами анализов. В табл. 3 приведены химические составы данбуритовой руды и её концентрата.

Таблица 3

Химический состав боросиликатных руд месторождения Ак-Архар

Наименование породы	Содержание элементов, мас.%										
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	H_2O	п.п.п.*
Данбурит	58,3	0,75	17,93	4,70	1,62	3,6	1,07	4,66	0,11		3,52
Концентрат данбурита	58,78	0,69	17,89	4,69	1,59	3,65	1,09	4,64	0,12		3,56

С целью получения борной кислоты данбуритовую руду и ее концентрат разлагали соляной кислотой. При разложении минералов, входящих в состав борсодержащих руд, соляной кислотой возможно протекание следующих реакций:

$$CaCO_3+2HCl \rightarrow CaCl_2+CO_2+H_2O \quad (1)$$

$$CaB_2Si_2O_8+2HCl+2H_2O \rightarrow CaCl_2+2H_3BO_3+2SiO_2 \quad (2)$$

$$CaBSiO_4(OH)+2HCl \rightarrow CaCl_2+H_3BO_3+SiO_2 \quad (3)$$

$$Ca(Mg,Fe,Al)[(SiAl)_2O_6]+15\,HCl+H_2O \rightarrow CaCl_2+MgCl_2+FeCl_2+3AlCl_3+2SiO_2+7H_2O \quad (4)$$

$$Ca_3Fe_2(SiO_4)_3+12\,HCl \rightarrow 3CaCl_2+2Fe\,Cl_2+3SiO_2+6H_2O \quad (5)$$

$$(Ca_2FeAl_2BO_3(Si_4O_{12})(OH)+12HCl+H_2O \rightarrow 2CaCl_2+Fe\,Cl_2+2AlCl_3+H_3BO_3+4SiO_2+6H_2O \quad (6)$$

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

$$\Delta H_p=\sum \Delta H_{кон} - \sum \Delta H_{нач}, \quad (7)$$

$$\Delta S_p=\sum \Delta S_{кон} - \sum \Delta S_{нач}, \quad (8)$$

$$\Delta G_p= \Delta H_p - T\Delta S_p. \quad (9)$$

Проведенные опыты показали, что наиболее благоприятный интервал температур для обработки данбурита соляной кислотой лежит в пределах от 298 до 368 К, так как при более низких температурах скорость реакции низкая, а при более высоких - раствор начинает закипать. Из-за небольшого

интервала изменения температуры влиянием теплоёмкости на энтальпию веществ можно пренебречь.

Изучено разложение исходной и обожженной данбуритовой руды соляной кислотой. Разложение было проведено в термостатированном реакторе – сосуде с рубашкой емкостью 0.20 л, снабженном обратным холодильником и мешалкой. Результаты приведены на рис. 3 и 4.

Исходную измельчённую руду после достижения необходимой температуры загружали в реактор и добавляли раствор соляной кислоты определенной концентрации. Соляная кислота дозировалась по стехиометрическому количеству расчета образования солей алюминия, железа, кальция и борной кислоты в определенном соотношении. После окончания кислотного разложения фильтровали пульпу и определяли химический состав твердой (остатка) и жидкой (аликвотной) фаз. В экспериментах масса навески данбуритовой руды составляла 3-5 г [9].

Установлено, что данбурит начинает частично вскрываться уже при комнатной температуре (25 °С). Влияние температуры изучено от 20 до 100 °С 20 %-ной соляной кислоты в течение 1 ч. Установлено, что наилучшей дозировкой является 20-25 %-ный раствор соляной кислоты и время кислотной обработки концентрата данбурита от 30 до 90 мин, при котором степень извлечения оксидов составляет (в, %): B_2O_3 – 44.29; Fe_2O_3 – 64.30 и CaO – 10.08.

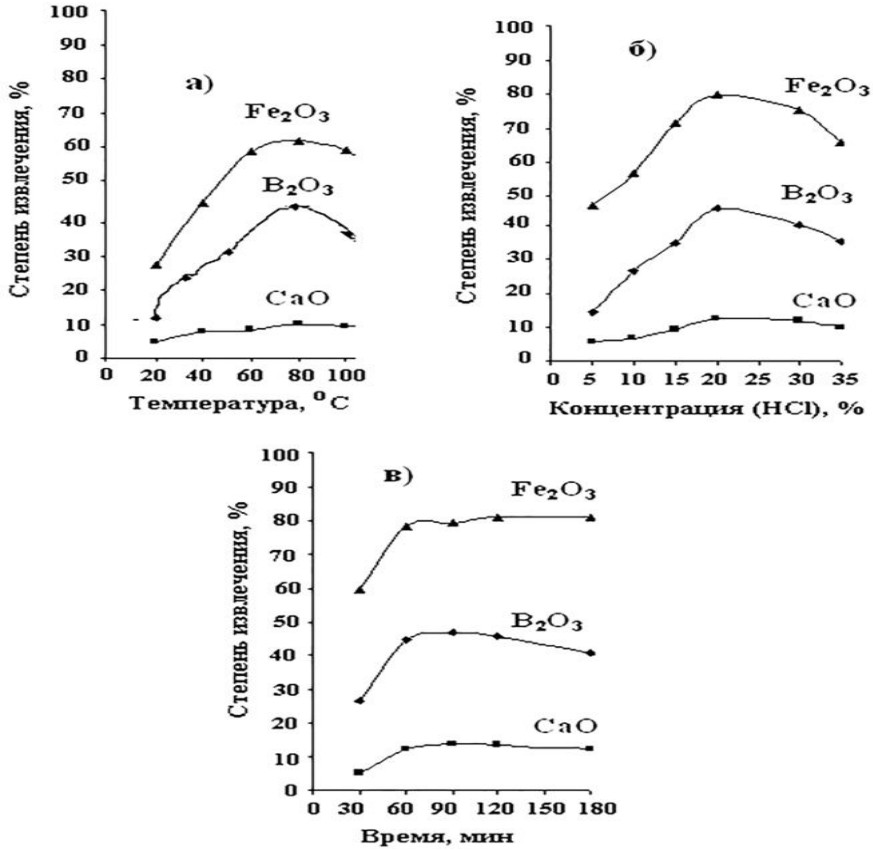


Рис. 3. Зависимость степени извлечения оксидов при солянокислотном разложении данбурита от: а) – температуры процесса; б) – концентрации соляной кислоты; в) – продолжительности процесса (размер частиц ≥ 0.1 мм; температура – 80 °С; концентрация кислоты – 20 мас. %; время – 60 мин).

На основании выполненных исследований определены следующие оптимальные условия процесса солянокислотной обработки концентрата данбурита: температура – 80°С; длительность процесса – 60 мин; концентрация кислоты - 18÷20%; дозировка кислоты – стехиометрическая; размер частиц исходной руды – 0.1-0.3 мм.

Для достижения максимального извлечения оксида нами исследовано влияние обжига на разложение данбуритовой руды [10]. Как отмечалось выше, при обычном разложении данбуритовой руды не удалось получить высокой степени извлечения оксида бора. Поэтому провели обжиг руды до кислотного разложения. Результаты исследования солянокислотного разложения данбурита после предварительного обжига приведены на рис. 4.

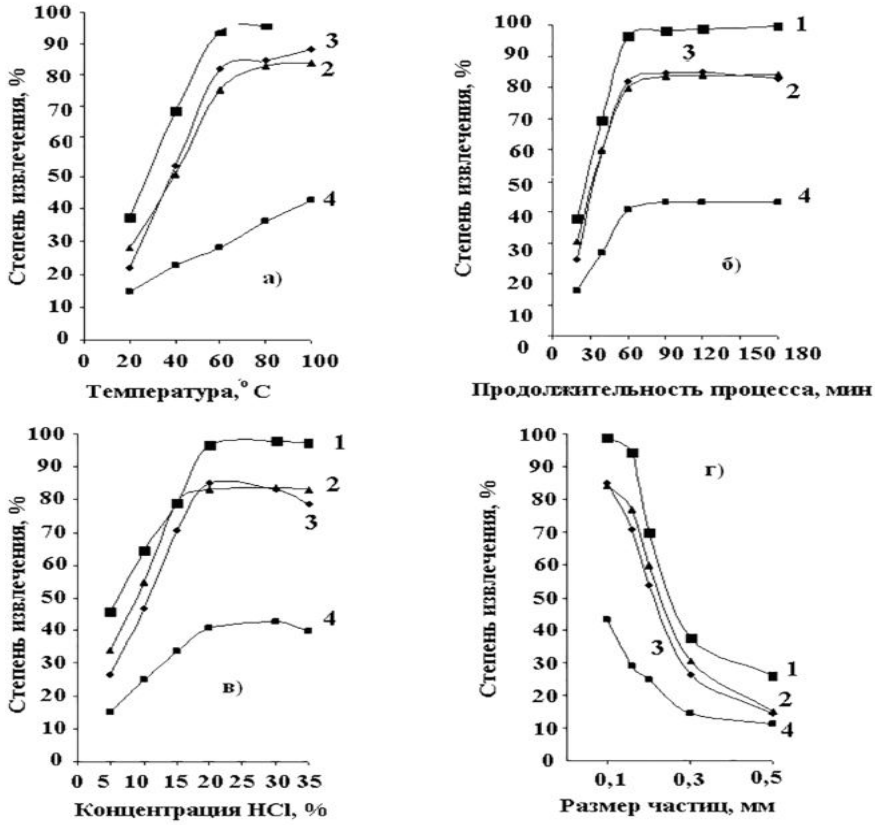


Рис. 4. Зависимость степени извлечения оксидов B_2O_2, Fe_2O_3, Al_2O_3 и CaO из состава данбурита от: а) – температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HCl и г) размера частиц данбурита (размер частиц < 0.1 мм; температура – 80°С; продолжительность процесса – 60 мин; C_{HCl} – 20 мас.%). 1 – Fe_2O_3; 2 – Al_2O_3; 3 – B_2O_3; 4 – CaO.

Боросиликатную руду предварительно нагревали при температуре 950-980°С в течение 60 мин. После термической обработки измельчали и выщелачивали соляной кислотой. Полученную пульпу промывали дистиллированной водой и фильтровали, в растворе определяли содержание железа, алюминия, бора и кальция.

Концентрация соляной кислоты изменялась от 5 до 35 мас. % температура от 20 до 100°С и продолжительность процесса от 30 до 120 мин. Практически полное извлечение оксидов происходит при 60 мин при разложении с концентрацией 18-20 мас. % соляной кислоты

При этом степень извлечения оксидов выглядит следующим образом: B_2O_3 – 27.50-86.75 %; Al_2O_3 – 35.42-86.44 %; CaO - 16.25-43.75 %; Fe_2O_3, - 47.50-96.20 %.

По результатам солянокислотного разложения предварительно обожженной данбуритовой руды можно рекомендовать следующие условия: длительность термической обработки – 40-60 мин; температура термообработки – 950-980 °С; продолжительность кислотного разложения – 60 мин; температура – 80 °С; концентрация соляной кислоты - 18-20 мас. %; размер частиц данбурита - 0.1 мм; дозирование соляной кислоты – 100 % от стехиометрического количества.

Результаты опытов показали, что при разложении данбуритовой руды температурный режим является основным параметром изучения, в котором степень извлечения оксида бора увеличивается с 24.1 до 86.8%. С целью определения влияния температуры на степень извлечения оксида бора изучена кинетика процесса разложения данбуритовой руды. В первом приближении кинетические кривые удовлетворительно описываются уравнением:

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

Кинетические кривые процесса солянокислотного разложения обожженной данбуритовой руды в изученных интервалах температур имеют параболический характер. Эти кинетические кривые удовлетворительно описываются уравнением первого порядка и вычислена величина кажущейся энергии активации при солянокислотном разложении данбурита месторождения Ак-Архар.

Чтобы определить энергию активации процесса разложения, построили график зависимости $\lg K_{ср}$ от $(1/T \cdot 10^{-3})$, график имеет прямолинейный харак-

тер и точки удовлетворительно укладываются на прямую линию Аррениуса (рис.5).

Вычислена величина кажущейся энергии активации солянокислотного разложения обожжённой данбуритовой руды, которая равна 11,72 кДж/моль.

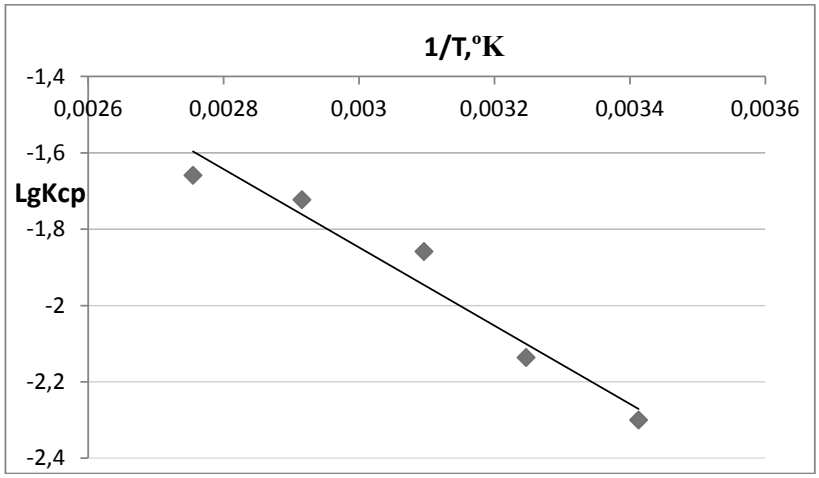


Рис. 5. *Зависимость LgKcp от обратной абсолютной температуры при солянокислотном разложении данбуритовой руды.*

На основе проведенных исследований разработана принципиальная технологическая схема получения борной кислоты солянокислотным способом из данбуритовой руды месторождения Ак-Архар рис.6.

Предлагается предварительный обжиг при температуре 950-980 ºС в течение 60 мин. После термической обработки данбуритовую руду следует измельчать и выщелачивать соляной кислотой.

Как отмечалось выше, соляная кислота очень хорошо вступает в реакцию с основными составляющими многих минералов и не взаимодействует с оксидом кремния. Поэтому при разложении исходной руды данбурита соляной кислотой уже на ранней стадии процесса осуществляется селективное разделение от кремнезема. При этом балластовая примесь SiO_2 выводится из технологического потока и происходит химическое обогащение; в итоге извлекаются из раствора полезные компоненты, такие, как хлориды железа, кальция, алюминия и борная кислота. Борную кислоту из раствора выкристаллизовывали, фильтровали и высушивали. Предлагается также отделение нитратов алюминия, железа и кальция.



Рис. 6. *Принципиальная технологическая схема получения борной кислоты из данбуритовой руды месторождения Ак-Архар солянокислотным способом.*

Выводы

1. Методами физико-химического и химического анализов определены химический, минералогический и элементный составы данбуритовой руды месторождения Ак-Архара.

2. Определены оптимальные условия разложения данбуритовой руды соляной кислотой. Найдены оптимальные параметры процесса разложения: предварительный обжиг 950–1000 ºС и продолжительность – 60 мин; кислотное разложение: температура – 95 ºС и продолжительность – 60 мин, концентрации соляной 20-25%, с получением борной кислоты.

Литература:

1. *Гольдшмидт Э.Д., Петерс К.К. К* геохимии бора. Сборник статей по геохимии редких элементов. – Москва - Ленинград: ГОНТИ, 1938. – 248 с.

2. *Ahrens L.H.* The Use of Ionization Potentials Part 1. Ionic Radii of the Elements // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1952. –Vol. 2. –No 3. – Pp. 155 – 169.

3. *Адамчук И.П., Пачаджанов Д.Н.* Геохимия бора в зоне гипергенеза. К термодинамическому расчету констант устойчивости гидрооксокомплексов бора. В кн.: Химия в Таджикистане. – Душанбе: Дониш, 1973. – 142 с.

4. *Полинг Л.* Общая химия, перевод с английского языка. – Москва: Мир, – 1964. – 678 с.

5. *Schofield, R.K., Taylor, A.W*. The hydrolysis of aluminum salt solutions // Journal of the Chemical Society, 1954. –Vol.18. Pp. 4445 – 4448.

6. *Bjerrum J.* Stability Constants of Metal-ion Complexes, with Solubility Products of Inorganic Substances: Inorganic ligands. The Chemical Society. Part 1. – London, 1958. – 105 p.

7. *Гаррелс Р.* Минеральное равновесие. – Москва: Недра, 1962. – 569 с.

8. *Булатов М.М., Калинкин И.П.* Практическое руководство по колориметрическим и спектрофотометрическим методами анализа. – Москва - Ленинград: Химия, 1976. – 452 с.

9. *Маматов Э.Д., Ашуров Н.А., Курбонов А.С., Ятимов П.М., Мирсаидов У.М.* Выщелачивание концентрата данбурита азотной кислотой // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология, 2012. – №1(2). – С.173 – 176.

10. *Ашуров Н.А., Маматов Э.Д., Ятимов П.М., Мирсаидов У.М.* Кинетика сернокислотного разложения, предварительно обожженного данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана // Известия АН РТ, 2008. – № 4 (133). – С. 36 – 40.

PHYSICO-CHEMICAL AND TECHNOLOGICAL ASPECTS OF THE PROCESSING OF BOROSILICATE RAW MATERIALS IN TAJIKISTAN

E.D.Mamatov[1]

Ilmiy xabarnoma. Seriya: Kimyo tadqiqotlari – Scientific Bulletin. Chemical Research. 2020. 3(47). 43 – 52.

[1]V.I.Nikitin Institute of Chemistry, National Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, Dushanbe, 734063, str. Ayni, 299/2 (Tajikistan). E-mail: admin@chemistry.tj

Keywords: *danburite ore, processing, hydrochloric acid, decomposition, boron oxide, extraction, boric acid.*

This article presents the results of a study of the decomposition of borosilicate ore - danburite of the Ak-Arkhar deposit in hydrochloric acid. Physicochemical studies of boron hydroxocomplexes in an aqueous medium were carried out and a plot of their dependence on the pH of the medium was compiled. It was shown that with an increase in the pH of the solution medium, the forms of boron ions from B3 + to $B(OH)_6^{3-}$ become more complicated, positively charged boron ions predominate in a slightly acidic environment, and with an increase in pH above 7.5, mainly boric acid and its negatively charged hydroxocomplexes dominate. It was shown that boron exists in solution in the pH range from 8 to 10 in the form of neutral B (OH) 3 and negative B (OH) 4 ions.

With using known methods, the molar percentages of various forms of boron for various pH values were calculated. It is noted that boron balance data were calculated for its microquantities (10^{-4} - 10^{-6} wt. %) In an aqueous medium and show the presence of water-soluble boron forms at μ from 0.1 to 0.8.

The optimal conditions for the decomposition of danburite ore before and after preliminary firing are determined. For this purpose, danburite ore and its

concentrate are decomposed in using concentrated hydrochloric acid. The equations of decomposition reactions of the minerals that make up the boron-containing ores are constructed using hydrochloric acid.

It has been shown that the most favourable temperature range for treating danburite with hydrochloric acid lies in the range from 298 to 368 K. The kinetics of decomposition processes of calcined danburite ore was studied and the activation energy of the process was determined.

The dependence of the degree of extraction of oxides in the hydrochloric acid decomposition of danburite on temperature, and the concentration of hydrochloric acid was constructed. The apparent activation energy of the hydrochloric acid decomposition process by plotting the dependence of logKav on $(1 / T \cdot 10^{-3})$ was determined.

The basic principal technological scheme for the decomposition of danburite ore by the hydrochloric acid method has been developed, and it is noted that this acid very well enters with the main components of this mineral and, importantly, it does not interact with silicon oxide. Moreover, in it's turn, it contributes to the selective separation of silica. In this case, the SiO_2 ballast impurity is removed from the process stream and chemical enrichment takes place, as a result, useful components are extracted from the solution.

The optimal conditions for the decomposition of danburite ore with hydrochloric acid are determined. The optimal parameters of the decomposition process are found, which comprise preliminary firing of 950–1000 ºC and a duration of 60 minutes.

References:

1. Gol'dshmidt, E.D., Peters, K.K. (1938) *K geohimii bora. Sbornik statej po geohimii redkih elementov* [To the geochemistry of boron. Collection of articles on the geochemistry of rare elements]. Moscow-Leningrad: GONTI.

2. Ahrens, L.H. (1952) The Use of Ionization Potentials Part 1. Ionic Radii of the Elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* Vol. 2. No 3. Pp. 155-169.

3. Adamchuk, I.P., Pachadzhanov, D.N. (1973) *Geohimiya bora v zone gipergeneza. K termodinamicheskomu raschetu konstant ustojchivosti gidrooksokompleksov bora.* V kn.: Himiya v Tadzhikistane [Boron geochemistry in the zone of hypergenesis. To the thermodynamic calculation of the stability constants of boron hydrooxocomplexes. In the book Chemistry in Tajikistan]. In the book Chemistry in Tajikistan. Dushanbe: Donish.

4. Pauling, L. (1964) *Obshchaya himiya, perevod s anglijskogo yazyka* [General chemistry, translation from English]. Moscow: Mir.

5. Schofield, R.K., Taylor, A.W. (1954) The hydrolysis of aluminum salt solutions. *Journal of the Chemical Society*. Vol. 18. Pp. 4445-4448.

6. Bjerrum, J. (1958) *Stability Constants of Metal-ion Complexes, with Solubility Products of Inorganic Substances:* Inorganic ligands. The Chemical Society. Part 1. London.

7. Garrels, R. (1962) *Mineral'noe ravnovesie.* [Mineral balance]. Moscow: Nedra.

8. Bulatov, M.M., Kalinkin, I.P. (1976) *Prakticheskoe rukovodstvo po kolorimetricheskim i spektrofotometricheskim metodami analiza* [A practical guide to colorimetric and spectrophotometric methods of analysis]. Moscow - Leningrad: Himiya

9. Mamatov, E.D., Ashurov, N.A., Kurbonov, A.S., Yatimov, P.M., Mirsaidov, U.M. (2012) Vyshchelachivanie koncentrata danburita azotnoj kislotoj // Izvestiya vuzov. Prikladnaya himiya i biotekhnologiya [Leaching danburite concentrate with nitric acid]. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya himiya i biotekhnologiya.* No 1 (2). Pp.173-176.

10. Ashurov, N.A., Mamatov, E.D., Yatimov, P.M., Mirsaidov, U.M. (2008) Kinetika sernokislotnogo razlozheniya, predvaritel'no obozhzhennogo danburita mestorozhdeniya Ak-Arhar Tadzhikistana [Kinetics of sulfuric acid decomposition, pre-calcined danburite of the Ak-Arkhar deposit in Tajikistan]. *Izvestiya AN RT*. No 4 (133). Pp. 36-40.

Сведения об авторах:

МАМАТОВ Эргаш Джумаевич – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории геохимии и аналитической химии Института химии им. В.И.Никитина Национальной АН Республики Таджикистан, *E-mail:* ergash76@mail.ru