
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Научная статья
УДК 549.615.22
DOI: 10.7868/S3034530825040092

Комплексная переработка датолитовой руды с использованием флюоритового концентрата и сульфата аммония

Е.Э. Дмитриева✉, Д.Г. Эпов, Д.Х. Шлык, Е.Б. Меркулов, М.А. Медков

Елена Эдуардовна Дмитриева
кандидат химических наук, научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
eled@list.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2735-5427>

Дантий Григорьевич Эпов
кандидат химических наук, ведущий инженер-технолог
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
epov@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9092-2700>

Дарья Хамитовна Шлык
кандидат химических наук, научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
daria79@list.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4247-4872>

Евгений Борисович Меркулов
кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
merkulov@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9698-5454>

Михаил Азаревич Медков
доктор химических наук, главный научный сотрудник, профессор
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
medkov@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9417-0312>

Аннотация. В работе представлены результаты исследования по комплексной переработке датолитовой руды с использованием флюоритового концентрата и сульфата аммония. Показано, что фторирование можно проводить без дорогостоящего бифторида аммония, используя химическое взаимодействие флюоритового концентрата и сульфата аммония. Продукты легко разделяются с получением комплексных фтораммониевых солей бора, кремния и сульфата кальция в виде гипса.

Ключевые слова: датолитовая руда, флюоритовый концентрат, сульфат аммония

Для цитирования: Дмитриева Е.Э., Эпов Д.Г., Шлык Д.Х., Меркулов Е.Б., Медков М.А. Комплексная переработка датолитовой руды с использованием флюоритового концентрата и сульфата аммония // Вестн. ДВО РАН. 2025. № 4. С. 109–116. <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040092>

Финансирование. Работа выполнена в рамках финансирования государственного задания ФГБУН Институт химии ДВО РАН, тема FWFN-2022-0001.

Original article

Comprehensive processing of the datolite ore using fluorite concentrate and ammonium sulphate

E.E. Dmitrieva, [D.G. Epov](#), D.Kh. Shlyk, [E.B. Merkulov](#), M.A. Medkov

Elena E. Dmitrieva

Candidate of Sciences in Chemistry, Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
eled@list.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2735-5427>

Dantiy G. Epov

Candidate of Sciences in Chemistry, Leading Process Engineer
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
epov@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9092-2700>

Darya Kh. Shlyk

Candidate of Sciences in Chemistry, Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
daria79@list.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4247-4872>

Evgeny B. Merkulov

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
merkulov@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9698-5454>

Mikhail A. Medkov

Doctor of Sciences in Chemistry, Chief Researcher, Professor
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
medkov@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9417-0312>

Abstract. The paper presents the research results on integrative processing of datolite ore using the fluorite concentrate and ammonium sulphate. It is shown that fluorination can be carried out without expensive ammonium biferide, using chemical interactions fluorite concentrate and ammonium sulphate. The products are easily separated to obtain complex fluorammonium salts of boron, silicon and calcium sulphate in the gypsum form.

Keywords: datolite ore, calcium fluoride, ammonium sulphate

For citation: Dmitrieva E.E., Epov D.G., Shlyk D.Kh. Merkulov E.B., Medkov M.A. Comprehensive processing of the datolite ore using fluorite concentrate and ammonium sulphate. *Vestnik of the FEB RAS*. 2025;(4):109-116. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040092>

Funding. The work was carried out within the framework of state assignments to the Institute of Chemistry, FEB RAS (projects No. FWFN-2022-0001).

Введение

Бор и его соединения широко востребованы на производстве как важные компоненты в составе стекол, эмалей, глазурей, металлургического флюса, композитных материалов, сталей и сплавов, средств пожаротушения, косметических средств, катализаторов в органическом синтезе, микроудобрений, гербицидов и инсектицидов. Бор также используется в ядерной энергетике и производстве солнечных батарей.

Датолитовые руды Дальнегорского месторождения (Приморский край) являются основным источником бора в России [1]. Минералогический состав датолитовой руды представлен датолитом (40–54%), кальцитом (14,3%), кварцем (10–12%), гранатом (7–15%). Разрабатывает это месторождение ООО «Горно-химическая компания “БОР”» (ГХК «БОР»), выполняющая все работы по подготовке добытой рудной массы к обогащению и химической переработке полученного концентрата.

Существует два направления переработки борсодержащего сырья – щелочной и кислотный. Переработка щелочным способом осуществляется взаимодействием концентратов с едким натрием в растворе [2, 3], спеканием с NaOH [4, 5] или с Na_2CO_3 [6–8]. Переработка кислотным способом основана на взаимодействии спека сырья с сульфатом натрия и азотной кислотой [9], с уксусной и щавелевой кислотой [10], с бифторидом аммония [11] и сульфатом аммония [12, 13]. Однако основным способом переработки как в России, так и в мире остается переработка концентрата с использованием концентрированной серной кислоты [14].

В настоящее время на ГХК «БОР» датолитовый концентрат перерабатывают концентрированной серной кислотой с последующей кристаллизацией борной кислоты. При использовании серной кислоты необходима дорогостоящая кислотостойкая аппаратура и организация серно-кислотного производства на месте переработки. Также при этом способе переработки остаются значительные количества невостребованного борогипса в качестве отхода производства. Обоганительная фабрика накладывает жесткие ограничения на качество минерального сырья и тем самым оказывает большое влияние на величину вовлекаемых в переработку запасов, что отрицательно сказывается на экономике добывающего предприятия. Например, в 2014 г. при переработке 800 тыс. т датолитовой руды с содержанием B_2O_3 ~8,7% было получено 300 тыс. т датолитового концентрата с содержанием B_2O_3 18,3%. Таким образом, в результате обогащения концентрация B_2O_3 повышается только в 2 раза, и при этом часть бора теряется и выводится в отвал в виде борогипса. В этой связи представляет интерес химический передел непосредственно датолитовой руды, минуя стадию получения концентрата.

Ранее нами [11, 12] были проведены исследования по вскрытию датолита фторированием и сульфатизацией. В качестве реагентов использовались: для сульфатизации – сульфат аммония, для фторирования – бифторид аммония. Эти способы позволяют заменить серную кислоту на более простые в производстве реагенты, получить практически безотходное производство [11, 12] и исключить стадию получения концентрата [11]. В то же время, бифторид аммония является относительно дорогим реагентом, и использовать его для фторирования руды было бы экономически нецелесообразно.

Твердофазное взаимодействие CaF_2 с сульфатом аммония [15], способность образовывать фтористый аммоний, а также минералогический состав датолитовой руды Дальнегорского месторождения (датолит – 40–54%, кальцит, кварц – 10–12%, гранат – 7–15%) открывают возможности эффективной комплексной переработки руды без обогащения, с получением химических соединений бора, кремния и ангидрида без использования бифторида аммония. С практической точки зрения важно, что для переработки датолитовой руды можно

использовать Приморский флюорит и относительно дешевый сульфат аммония, являющийся отходом производства.

Настоящая работа посвящена исследованию возможности комплексной переработки непосредственно датолитовой руды с использованием смеси реагентов CaF_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Материал и методы

Для исследований была выбрана партия датолитовой руды Дальнегорского боросиликатного месторождения, содержащая, мас. %: B_2O_3 – 8,7; SiO_2 – 40,65; CaO – 31,27; Fe_2O_3 – 3,85; Al_2O_3 – 1,91; MnO – 0,81; CaCO_3 – 14,37; CO_2 – 6,19 и сумму $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ – 0,34. По данным рентгенофазового анализа исследуемый образец был представлен преимущественно датолитом $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$, кальцитом CaCO_3 , кварцем SiO_2 и минералом андрадитом $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$.

В качестве реагентов для вскрытия использовали фторид кальция CaF_2 в виде концентрата 92% Ярославского ГОКа (в остальном SiO_2 и CaCO_3) и сульфат аммония марки «х.ч».

Эксперименты по вскрытию проводили на установке, состоящей из реактора с контролем подъема температуры и конденсатора.

Результаты исследования анализировали при помощи рентгенофазового и атомно-адсорбционного анализа.

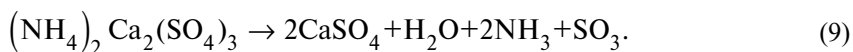
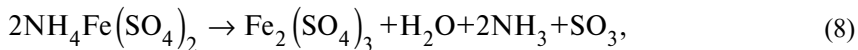
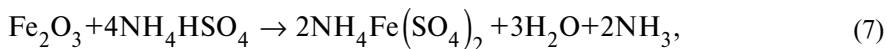
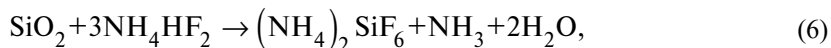
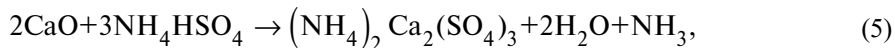
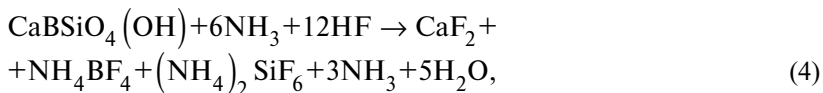
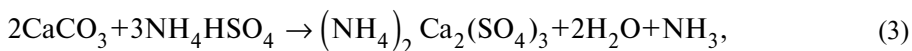
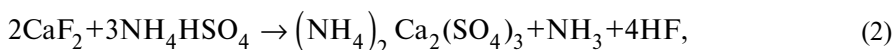
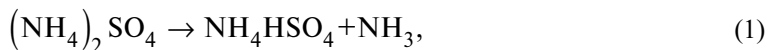
Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре D-8 ADVANCE с вращением образца в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Термогравиметрические исследования выполнены на дериватографе Q-1000 в платиновых тиглях при скорости нагревания 5 град/мин и навесках 100–200 мг.

Смесь, в различных соотношениях состоящую из датолитовой руды (ДР), сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и фторида кальция CaF_2 , в стеклографитовом тигле помещали в реактор установки, где нагревали до 450°C со скоростью нагрева 2–3 град/мин и выдерживали в течение 6 ч.

Результаты и обсуждение

Исследование показало, что процесс взаимодействия датолитовой руды со смесью сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и фторида кальция CaF_2 можно описать с помощью следующих химических реакций:



На основании термогравиметрического анализа (рис. 1) для процесса взаимодействия смеси ДР, фторида кальция и сульфата аммония можно выделить пять температурных областей: 230–275°C, 310–330°C, 335–360°C, 375–410°C, выше 425°C.

При температурах выше 230°C начинается потеря массы. Известно, что реакция (1) запускается при температуре выше 220°C, а при температуре 251°C кислый сульфат аммония переходит в расплавленное состояние. В расплаве происходит взаимодействие гидросульфата аммония с флюоритом по реакции (2) [16]. Продукт, выделенный при температуре 300°C, согласно рентгенофазовому анализу представляет собой смесь исходного датолита $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$ и кислых сульфатов аммония NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, из чего можно сделать вывод, что эндоэффект в области 230–275°C можно отнести к образованию кислых сульфатов аммония.

Эффект в области 310–330°C можно отнести к присоединению к реакции (1) взаимодействия фторида кальция с кислым сульфатом аммония по реакции (2) с образованием аммиака и фтористого водорода. Последний образует с бором и кремнием комплексные фториды. Рентгенофазовый анализ показал наличие в продукте двойного сульфата кальция. По данным рентгенофазового анализа в продукте, полученном при 350°C, фторид кальция отсутствует и появляются рефлексы NH_4BF_4 .

В области температур 335–360°C протекает процесс взаимодействия основных компонентов руды датолита и кальцита по реакциям (3)–(6). Это взаимодействие сопровождается переходом в возгон комплексных фторидов бора и кремния.

При температуре выше 375°C наблюдается резкое падение массы образца, что обусловлено разложением гидросульфата аммония с выделением серного ангидрида и паров воды, а также происходит распад двойного сульфата кальция и аммония по реакции (9) с образованием сульфата кальция и образование двойного сульфата железа и аммония по реакции (7).

Ранее в [16] сделан вывод о том, что при температуре выше 380°C термодинамически более выгодна реакция серного ангидрида и паров воды с флюоритом по уравнению $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3 = \text{CaSO}_4 + 2\text{HF} + 2\text{NH}_3$. Однако, как показали наши исследования, по данным рентгенофазового анализа при этих температурах флюорит в смеси уже отсутствует.

После 410°C происходит распад двойного сульфата железа и аммония по реакции (8), а также обезвоживание сульфата кальция с переходом в форму товарного продукта – гипса.

Таким образом, в результате твердофазного взаимодействия датолитовой руды со смесью флюорита и сульфата аммония в газовую фазу переходят и улавливаются в сублиматоре гексафторосиликат аммония и тетрафторборат аммония, а твердый продукт взаимодействия представляет собой главным образом ангидрид с примесью сульфата железа, которая может быть удалена водным выщелачиванием.

Сепарация образовавшейся смеси NH_4BF_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ может быть осуществлена по известной методике, при использовании разницы температур сублимации ее компонентов:

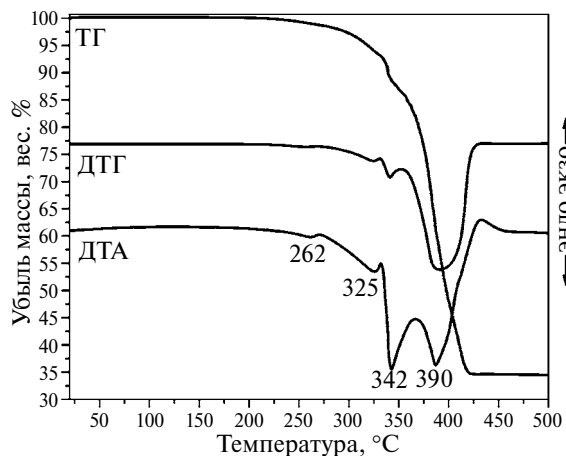


Рис. 1. Термогравиметрические кривые взаимодействия ДР, фторида кальция и сульфата аммония

гексафторсиликат аммония возгоняется при температуре 250–270°C, в реакторе остается тетрафторборат аммония, температура возгонки которого находится в интервале 390–410°C.

Выделенный тетрафторборат аммония является товарным продуктом с содержанием основного вещества 99%, который используется в различных сферах. Кроме того, из него могут быть известными способами получены необходимые борсодержащие продукты, в частности борная кислота и бораты металлов. Однако, поскольку цена тетрафторбората аммония значительно превышает цену борной кислоты, в данном случае целесообразность ее получения зависит от спроса на эти продукты.

Возгон гексафторосиликата аммония может быть обработан раствором аммиака с получением высокодисперсного аморфного диоксида кремния.

В качестве побочного продукта получается гипс, который используется как строительный материал или компонент в производстве цемента.

Переработка датолитовой руды по предлагаемой схеме (рис. 2) может быть организована как практически безотходное производство, что является существенным для сохранения экологии, а также немаловажно с экономической точки зрения.

Отходящие газы CO_2 и NH_3 могут быть использованы для получения карбоната кальция и сульфата аммония, а также SiO_2 .

Заключение

Изучен новый способ переработки датолитовой руды без ее предварительного обогащения с применением безопасных и экономически выгодных реагентов.

Показано, что присутствие в датолитовой руде большого количества примесей не мешает процессу извлечения бора.

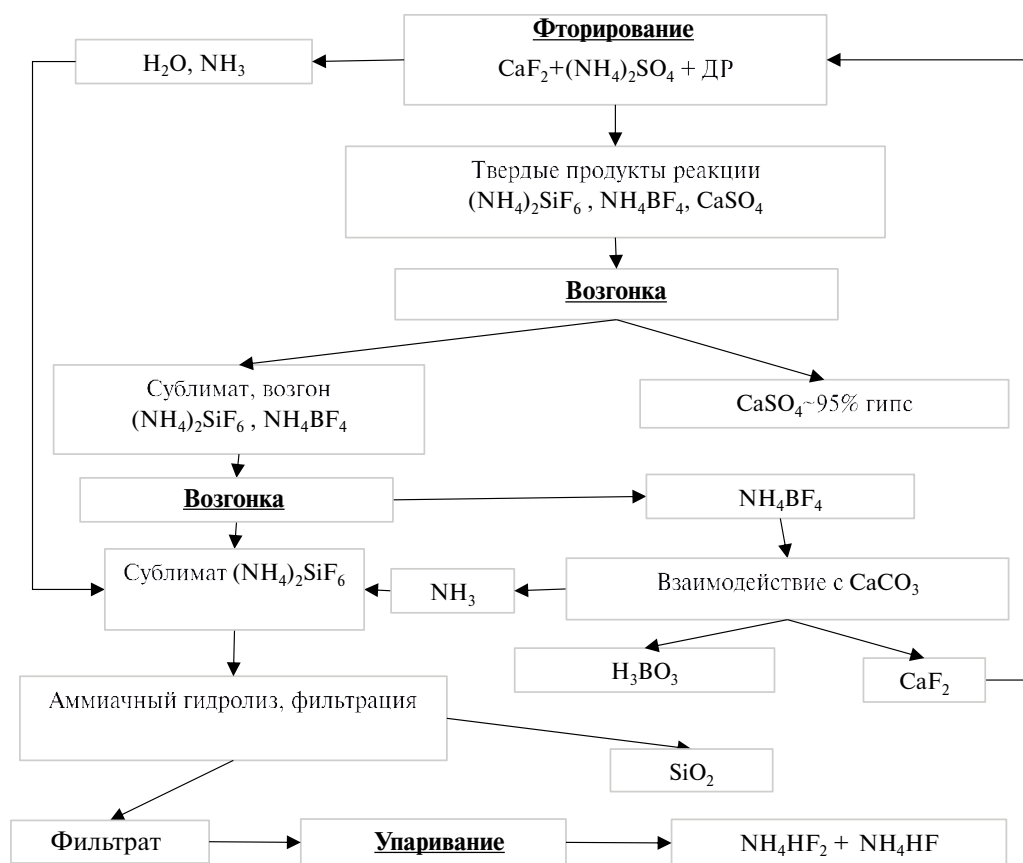


Рис. 2. Принципиальная схема переработки датолитовой руды

Предложенный способ переработки позволяет уменьшить количество отходов и проводить комплексную переработку с получением товарных продуктов тетрафторбората аммония, борной кислоты, гексафторсиликата аммония, аморфного кремнезема, а реагенты можно регенерировать и возвращать в оборот.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Соляник В.А., Пахомова В.А., Тишкина В.Б. Минеральные ресурсы юга Дальнего Востока в экспозициях музея и публикациях // Вестник геонаук. 2021. № 5 (317). С. 44–49.
2. Худоёров Д.Н., Баротов А.М., Курбонов А.С., Маматов Э.Д. Кинетика разложения обожженной исходной борсодержащей руды с гидроксидом натрия // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. 2015. № 2 (159). С. 55–58.
3. Худоёров Д.Н., Ятимов П.М., Ашуров Н.А., Рамазони Ш. Переработка борсодержащего сырья щелочью и разработка принципиальной технологической схемы процесса // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. 2018. Т. 61, № 5. С. 476–479.
4. Назаров Ф.А., Курбонов А.С., Джураев Дж.Д., Давлатов Д.О., Назаров Ш.Б., Мирсаидов У.М. Спекательный способ переработки концентрата борсодержащей руды Таджикистана в присутствии едкого натрия // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. 2017. Т. 60, № 5/6. С. 242–246.
5. Lv X., Ning Zh., Zhai Yu., Free M.L., Fuhui C. Extraction of Si from Alkaline-Roasted Boron Ore Concentrate // Iran. J. Chem. Chem. Eng. 2021. Vol. 40, No. 6. P. 1999–2007.
6. Xie W., Zou Ch., Tang Zh., Fu H., Zhu X., Kuang J., Deng Y. Well-crystallized borax prepared from boron-bearing tailings by sodium roasting and pressure leaching // RSC Adv. 2017. Vol. 7. P. 31042–31048.
7. Zou C., Tang Z., Xie W., Fu H., Kuang J., Deng Y., Cao T. Effects of sodium roasting on the leaching rate of boron-bearing tailings and its mechanism analysis // Royal Society Open Science. 2018. Vol. 5 (8). 172342.
8. Bao Q., Guo L., Sohn H.Y., Zuo H., Liu F., Gao Y., Guo Z. New process for treating boron-bearing iron ore by flash reduction coupled with magnetic separation // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. 2024. Vol. 31, N 3. P. 473–484. DOI: 10.1007/s12613-023-2756-9.
9. Давлатов Д.О., Гаффорзода С.М., Ятимов П.М., Курбонов А.С. Разложение спека, полученного совместной переработкой нефелиновых сиенитов Турпи боросиликатных руд Ак-Архара азотной кислотой // Endless Light in Science. 2023. Июнь. С. 1359–1363.
10. Курбонов А.С., Баротов А.М., Якубов З.Т. Уксуснокислотное разложение обожженного дан-буритового концентрата // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. 2014. Т. 57, № 11/12. С. 856–859.
11. Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Меркулов Е.Б., Медков М.А. Комплексная переработка датолитового минерального сырья гидрофторидом аммония // Комплексное использование минерального сырья. 2017. № 4. С. 26–33.
12. Krysenko G.F., Dmitrieva E.E., Epov D.G., Merkulov E.B., Medkov M.A. Investigation of the Possibility of Recovery of a Datolite Concentrate with Ammonium Sulfate // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2022. Vol. 56, No. 5. P. 830–835. DOI: 10.1134/s0040579522050098.
13. Lv X., Cui F., Ning Zh., Free M., Zhai Yu. Mechanism and Kinetics of Ammonium Sulfate Roasting of Boron-Bearing Iron Tailings for Enhanced Metal Extraction // Processes. 2019. Vol. 7, No. 11. P. 812. DOI: 10.3390/pr7110812.
14. Берлин Л.Е. Производство борной кислоты, буры и борных удобрений. М.: Госхимиздат, 1950. 72 с.
15. Krysenko G.F., Epov D.G., Merkulov E.B., Medkov M.A. Studying the Possibility for Defluorination of Calcium and Rare-Earth Fluorides by Ammonium Sulfate // Theor. Found. Chem. Eng. 2021. Vol. 55, No. 5. P. 996–1001. DOI: 10.1134/S0040579521320026.
16. Жумашев К., Нарембекова А., Катренов Б.Б. Определение механизма реакции взаимодействия бифторида кальция с сульфатом аммония // Вестник Карагандинского университета. Серия Химия. 2019. № 3 (95). С. 83–87. DOI: 10.31489/2019Ch3/83-87.

REFERENCES

1. Solyanik V.A., Pakhomova V.A., Tishkina V.B. Mineral resources of the South of the Far East in Museum Expositions and Publications. *Vestnik Geonauk*. 2021;317(5):44–49. (In Russ.).

2. Khudoyorov D.N., Barotov A.M., Kurbonov A.S., Mamatov E.D Decomposition kinetics of burnt initial boron-containing ore decomposed with sodium hydroxide. *News of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan*. 2015;159(2):55–58. (In Russ.).
3. Khudoyorov D.N., Yatimov P.M., Ashurov N.A., Ramazoni Sh. Processing of boron-containing raw materials with alkaline and envelopment of a process flow diagram. *Reports of the National Academy of Sciences of Tajikistan*. 2018;6195):476–479. (In Russ.).
4. Nazarov F.A., Kurbonov A.S., Juraev J.D., Davlatov D.O., Nazarov Sh.B., Mirsaidov U.M. Sintering method of processing boron-containing ore concentrate from Tajikistan in the presence of caustic sodium. *Reports of the National Academy of Sciences of Tajikistan*. 2017;60(5/6):242–246. (In Russ.).
5. Lv X., Ning Zh., Zhai Yu., Free M.L., Fuhui C. Extraction of Si from Alkaline-Roasted Boron Ore Concentrate. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 2021;40(6):1999–2007.
6. Xie W., Zou Ch., Tang Zh., Fu H., Zhu X., Kuang J., Deng Y. Well-crystallized borax prepared from boron-bearing tailings by sodium roasting and pressure leaching. *RSC Adv.* 2017;7:31042–31048.
7. Zou C., Tang Z., Xie W., Fu H., Kuang J., Deng Y., Cao T. Effects of sodium roasting on the leaching rate of boron-bearing tailings and its mechanism analysis. *Royal Society Open Science*. 2018;5(8). 172342.
8. Bao Q., Guo L., Sohn H.Y., Zuo H., Liu F., Gao Y., Guo Z. New process for treating boron-bearing iron ore by flash reduction coupled with magnetic separation. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2024;31(3):473–484. DOI: 10.1007/s12613-023-2756-9.
9. Davlatov D.O., Gaforzoda S.M., Yatimov P.M., Kurbonov A.S. Decomposition of sinter obtained by co-processing of nepheline syenites Turpi borosilicate ores of Ak-Arkhar with nitric acid. *Endless Light in Science*. 2023;(June):1359–1363. (In Russ.).
10. Kurbonov A.S., Barotov A.M., Yakubov Z.T. Acetic-acid decomposition of burnt danburite concentrate. *Reports of the National Academy of Sciences of Tajikistan*. 2014;57(11/12):856–859. (In Russ.).
11. Krysenko G.F., Epov D.G., Merkulov E.B., Medkov M.A. Complex processing of datolite mineral raw materials by ammonium hydrodifluoride. *Kompleksnoe Ispolzovanie Mineralnogo Syrja*. 2017;4:26–33. (In Russ.).
12. Krysenko G.F., Dmitrieva E.E., Epov D.G., Merkulov E.B., Medkov M.A. Investigation of the Possibility of Recovery of a Datolite Concentrate with Ammonium Sulfate. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2022;56(5):830–835. DOI: 10.1134/s0040579522050098.
13. Lv X., Cui F., Ning Zh., Free M., Zhai Yu. Mechanism and Kinetics of Ammonium Sulfate Roasting of Boron-Bearing Iron Tailings for Enhanced Metal Extraction. *Processes*. 2019;7(11):812. DOI: 10.3390/pr7110812.
14. Berlin L.E. *Proizvodstvo bornoj kisloty, bury i bornyx udobrenij*. Moscow: Goskhimizdat; 1950. 72 s. (In Russ.).
15. Krysenko G.F., Epov D.G., Merkulov E.B., Medkov M.A. Studying the Possibility for Defluorination of Calcium and Rare-Earth Fluorides by Ammonium Sulfate. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2021;55(5):996–1001. DOI: 10.1134/S0040579521320026.
16. Zhumashev K., Narembekova A., Katrenov B.B. Determination of the reaction mechanism of the calcium fluoride interaction with ammonium sulphate. *Vestnik Karagandinskogo Universiteta. Seriya Khimiya*. 2019;95(3):83–87. DOI: 10.31489/2019Ch3/83-87. (In Russ.).