

# БОРОСОДЕРЖАЩЕЕ СЫРЬЕ ПРОИЗВОДСТВА АО "БОР"

Габалов Е.В., Алексеев В.П., Гойзман В.П.

Основным производителем боропродуктов в России является Открытое акционерное общество "БОР", эксплуатирующее уникальное по запасам Дальнегорское датолитовое месторождение, на долю которого приходится 100% промышленных запасов оксида бора в стране. ОАО "БОР" реализует полный технологический цикл, имея в своем составе рудник, обогатительную фабрику, завод серной кислоты и химические заводы по переработке концентратов на вторичную боропродукцию.

Основные виды боросодержащих соединений, выпускаемых объединением, приведены в таблице 1.

Из-за особенностей исходного минерального сырья номенклатура боросодержащего сырья АО "БОР" не включает основную статью мирового

Содержание  $B_2O_3$  в различных типах стекол и распределение  $B_2O_3$  по объему потребления среди этих типов стекол приведены в таблице 2.

В связи с тем, что нигде в мире, кроме России, боросиликатные (датолитосодержащие) месторождения промышленно не разрабатываются, получаемые в АО "БОР" сырьевые боропродукты характеризуются рядом специфических свойств, накладывающих свой отпечаток как на процессы, в которых они используются или могут использоваться, так и на получаемые продукты и, таким образом, определяющих их преимущества перед традиционным боросодержащим сырьем и предпочтительные области их применения.

1. Практически все виды боросодержащего сырья АО "БОР" кроме борной кислоты

Таблица 1. Боросодержащее сырье производства АО "БОР"

Материал	Формула
Концентрат датолитовый	$2 CaO \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$
Боросиликатный продукт	$2 CaO \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O \times H_3BO_3$ *, **
Кислота борная	$H_3BO_3$
Ангидрид борный	$B_2O_3$
Борат кальция (синтетический)	
- крупнокристаллический	$CaO \cdot B_2O_3 \cdot 1 \cdot 5H_2O$
- мелкокристаллический	$CaO \cdot B_2O_3 \cdot 1 \cdot 5H_2O$ *
Гексаборат кальция двухводный	$CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2H_2O$ *
Гексаборат кальция пятиводный	$CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$ *
Октаборат натрия	$Na_2O \cdot 4B_2O_3$

Примечание: \*) Выпускается по заказам

\*\*\*) Продукты на основе минеральных концентратов

производства - гидратную буру и ее производные, и среди щелочных боратов ограничивается октаборатом натрия (см. таблицу 1).

Согласно данным /1/ до половины общего потребления  $B_2O_3$  приходится на производство технических стекол и связанных с ними продуктов.

отличаются в сравнении с гидратной бурой, до сих пор покрывающей до 65%  $B_2O_3$  (потребляемого в стекловаренной промышленности), пониженным испарением  $B_2O_3$  при плавлении (Таблица 3).

2. Другой отличительной чертой боросодержащего сырья, производимого АО

Таблица 2.

Содержание  $B_2O_3$  и распределение потребления  $B_2O_3$  по основным типам стекол

Типы стекол	Содержание $B_2O_3$ в типах стекол, %	Потребление $B_2O_3$ по типам стекол, %
Текстильное (типа Е) стекловолокно	6-13	40
Теплоизоляционное волокно	3-7	30
Термостойкое стекло (пирекс)	12-15	20
Стекловидные эмали (фритты) и глазури	11-13	8
Спецвиды стекол (оптическое, викор и др.)	различное	2
ИТОГО:		100

"БОР", благоприятствующей его применению в производстве стекол, являются минимальные содержания в нем мышьяка и  $SO_4$  (таблица 4), т.к. высокие содержания мышьяка в расплаве способствуют коррозии платиновых частей печи и платиновых вкладышей, применяющихся при формовке. Повышенные содержания  $SO_4$  также создают проблемы качества производимых стекол.

3. Минимальные содержания  $Na_2O$  в основной номенклатуре боросодержащего сырья АО "БОР" позволяют использовать при необходимости любое из них для производства безщелочного алюмоборосиликатного стекловолокна типа Е. Однако наиболее подходящими для его производства являются датолитовый концентрат, боросиликатный продукт и борат кальция, т.к. они содержат необходимый для стекловолокна оксид кальция, а минеральные концентраты - еще и оксид кремния (см. таблицу 4). Это уменьшает количество вводимых в состав шихты карбоната кальция и

таблица 5.

4. Отдельного рассмотрения заслуживают термические характеристики боросодержащего сырья, в значительной мере влияющие на процессы получения стекол.

Термическая характеристика датолитового концентрата определяется поведением основного (до 95%) минерала - датолита  $CaB(OH)SiO_4$  и имеет два основных эндотермических эффекта:

первый, с  $t_{max}$  при 725 °С, обусловленный потерей конституционной воды (4-5%) и

второй, с  $t_{max}$  при 950 °С, обусловленный плавлением боросиликата. Удаление воды сопровождается аморфизацией боросиликата, регистрируемой рентгенографически /2/, но без видимого растрескивания.

Положительные следствия использования датолитового концентрата в процессе плавления стекол определяются комплексом его характеристик, среди которых:

Таблица 3.

Относительные потери  $B_2O_3$  при плавлении стекла из различного боросодержащего сырья

Материал	Потери $B_2O_3$ , % *
Концентрат датолитовый	3
Борат кальция	3-5
Борный ангидрид	6-8
Борная кислота	до 20
Бура 5-водная **	> 20

Примечание:

\*) По данным промышленного производства силикатных эмалей (фритт) во вращающихся печах и печах непрерывной плавки, работающих на мазуте.

\*\*\*) Гидратная бура выпускалась объединением до 1986 г.

кварцевого песка и соответствующие затраты на их измельчение, т.к. минеральные концентраты достаточно измельчены (содержание класса +0.16мм не более 10%), а синтетический борат кальция также имеет однородные размеры частиц (содержание классов -0.4 мм не менее 80%) -

- относительно небольшое и потому не приводящее к растрескиванию и потерям  $B_2O_3$ , содержание достаточно высокотемпературного гидроксила (температура удаления ~ 725 °С), который, как сам по себе, так и за счет аморфизации способствует процессу

Таблица 4  
Некоторые показатели боросодержащего сырья АО "БОР"

Материал	Содержание компонентов, % мас						
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	AsSO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> O
Концентрат датолитовый	18-10	34-36	36-39	4-5	-	-	до 0.2
Боросиликатный продукт	10-35	19-26	19-28	22-25	-	-	до 0.1
Борат кальция	43-45	36	1.0	18	-	0.20-0.45	-
Борный ангидрид	98.6	-	0.4	0.6	-	0.001	-
Борная кислота	55-56	0.001-0.005	-	44	0.0001-0.0002	0.0005-0.008	21-23
Бура 5-ти и 4-х водная	48-51	-	-	26-31	-	-	-
Гексаборат кальция 2-х водный	69.5	188	0.1	12	-	0.15	-
Гексаборат кальция 5-ти водный	58.5	157	0.05	25	-	0.05	-

плавления;

- наличие молекулярных фрагментов, включающих стеклообразующие оксиды B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>, снижающее диффузионные затруднения, т.е. температуру и время получения структуры стекла, включающего тугоплавкие оксиды кремния и кальция.

Кроме влияния на процесс плавления использование датолитового концентрата в составе шихт стекловидных эмалей (фритт) и глазурей приводит к получению покрытий с улучшенными потребительскими свойствами (с повышенным блеском, истираемостью и др.).

Действительно уникальными со многих точек зрения являются примеры успешного решения проблемы использования датолитового концентрата в составах сырых глазурей, в основном пастельных тонов.

Термическая характеристика бората кальция неоднократно описана [3] и включает по крайней мере три эффекта: эндотермические удаления воды с max при 700 °С и плавления с max при 1154 °С, а также экзотермический эффект боратовой перегруппировки с max при 715 °С.

Растрескивание при этом минимальное.

В отличие от своего природного прототипа-колеманита, борат кальция является синтетическим продуктом, имеющим более однородный состав и контролируемое содержание основного вещества и примесей, что позволяет использовать его при получении стекловолокна типа Е и других типов стекол.

#### Термическая характеристика гексабората кальция [4].

Процесс его обезвоживания имеет ступенчатый характер, имеет минимумы эндоэффектов при 200 °С и 290 °С. Потеря всей кристаллизационной

воды соответствует температуре 650 °С. При дальнейшем повышении температуры наблюдается значительный экзоэффект с максимумом в точке 810 °С и двумя эндоэффектами с max в точках 900 °С и 980 °С, что связано с полиморфизмом и плавлением.

Марки производимой АО "БОР" борной кислоты удовлетворяют разнообразным, в т.ч. самым квалифицированным применениям, включающим использование на атомных станциях, в оптическом стекловарении, для электролитических конденсаторов, производства стекловолокна, оптических стекол и других целей.

Борный ангидрид имеет пониженную летучесть при плавлении, может использоваться для получения галогенидов и других соединений бора, молотый борный ангидрид используют в составе антицементационных паст.

Октаборат натрия - боросодержащее сырье, производимое только АО "БОР", по отзывам специалистов "Коринг Гласс" является комплексным сырьем для технологических и улучшенных потребительских свойств термостойкого стекла (пирекса), идущего на изготовления "микроволновой" посуды.

Широкое использование находят бораты кальция, производимые АО "БОР". Сферы их применения распространяются на стекольную, резинотехническую и лакокрасочную промышленности, на сельское хозяйство и прочие области. Этому способствует достаточная чистота продукта, а также возможность производства боратов в зависимости от потребностей различной дисперсионности: от крупнокристаллического до мелкокристаллического. Интересен гексаборат кальция, являющийся высококонцентрированным борным соединением до 69,5% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Данный

Таблица 5  
Физико-механические характеристики боросодержащего сырья АО "БОР"

Наименование	Содержание** классов крупности мм, в %				Показатели по ТУ	
	+0,63	-0,63 +0,4	-0,4 +0,071	-0,071	Насыпной вес г/см <sup>3</sup>	Крупность
Концентрат датолитовый	-	-	15	85	1.3-1.4*	Остаток на сите с сеткой 016 К не более 10%
Боросиликатный продукт	-	-	18	82	1.2-1.3*	Остаток на сите с сеткой 016 К не более 15%
Кислота борная	4	8	73	15	0.8*	Остаток на сите с сеткой 04 К не более 10-15%; 0063 К не более 70-75%
Ангидрид борный гранулированный (на экспорт)	46	25	28	1	0.94*	Содержание класса -0.2 мм не менее 95%
Ангидрид борный молотый	-	-	-	100	-	Остаток на сите с сеткой 01 К не более 0%
Борат кальция синтетический крупнокристаллический	1	15	79	5	0.70-0.78* не < 0.5	Остаток на сите с сеткой 2.5 К не более 1%
Борат кальция синтетический мелкокристаллический	-	1	36	63	0.65-0.75*	-
Гексаборат кальция 2-х водный	-	2	87	11	0.60-0.65* не < 0.6	Не норм.
Гексаборат кальция 5-ти водный	3	15	77	5	не < 0.6	Не норм.
Октаборат натрия плавильный (на экспорт)	90	7	2	1	1.1*	Содержание класса -0.2 мм не менее 95%

Примечание: \*) Величина насыпного веса приведена справочно

\*\* ) Содержание классов крупности приведено справочно

продукт прекрасно заменяет синтетический борат кальция, колеманит, борную кислоту. Кроме того, имеет собственные сферы применения в производствах бескислородных соединений бора (нитрида бора и бориды кальция), что связано с высокой чистотой и низкой летучестью гексабората кальция. При получении бориды кальция также имеет место преимущество, выражающееся в идентичном соотношении Ca/B, приводящем к получению CaB<sub>6</sub> достаточной чистоты, что связано с химизмом протекающих процессов.

#### Литература:

1. Smith R.A., Boron in glass and glass making, J. of Non-Cryst. Solids, 84 (1986), p. 421-432
2. Фридман Н.Г., Залавина Т.П. "Термогравиметрический анализ боросиликатных руд", ГИГХС г.Люберцы, 1965 г.
3. Николаев А.В. "Физико-химическое изучение боратов" Изв. АН СССР, отд. матем. и естеств. наук, № 2, 1938 г.
4. Кешан А.Д. "Синтез боратов в водном растворе и их исследование", Рига, Изд-во АН Латв. ССР, 1955 г., 180 с.