Journal of Chemistry of Goods and Traditional Medicine

J Chem Good Trad Med, Volume 4, Issue 4, 2025 Chemistry of Goods

ПОЛУЧЕНИЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД

Эргаш Джумаевич Маматов
ГНУ Институт химии им. В.И. Никитина Национальной Академии наук Таджикистан,
кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, доцент
https://orcid.org/0009-0005-0764-7653
E-mail: ergash76@mail.ru

DOI: https://doi.org/10.55475/jcgtm/vol4.iss4.2025.558

Ключевые слова:
боросиликатная руда, борная кислота, методика анализа, растворы

Аннотация

В статье приведены результаты исследования сульфатизации боросиликатной руды месторождения Ак–Архар. Показано, что при 250ºС и продолжительности процесса 60 мин степень извлечения оксида бора достигает - 97.18 %, где выявлено, оптимальная концентрация кислоты (~65-70%). Установлены новые методики определения оксида бора в присутствии маннита и этиленгликоля. Показана общая методика и практические применения методик определения оксида бора в растворах. Обобщены результаты исследования механизма и формы нахождения бора в водных растворах и получение борной кислоты из данбуритовых руд месторождения АК-Архар.

Как цитировать

Маматов, Э. Д. (2025). ПОЛУЧЕНИЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ БОРОСИЛИКАТНЫХ РУД. Журнал химии товаров и народной медицины, 4(4), 38–66. https://doi.org/10.55475/jcgtm/vol4.iss4.2025.558

Об использовании соединений бора уже известно давно. Бор в основном используется в ядерных реакторах в качестве поглотителя нейтронов, как борное удобрение, а в лабораториях применяют для приготовления буферных растворов. В пищевой промышленности в ряде стран зарегистрирована как пищевая добавка Е284. Применяют соединения бора также в ювелирном деле как основа флюсов для пайки золотосодержащих изделий, а в литейном производстве как связующее при кислой футеровки печей и компонент защиты струи от окисления при разливке алюминиевых и магниевых сплавов, а в быту, в качестве инсектицида для уничтожения насекомых. Соединения бора применяются также в производстве керамики, оптоволокна, стекловолокна, стекла [1], в качестве антипирена для защиты древесины, входит в состав электролитов для меднения и никелирования, используются как компонента люминофора для учебных экспериментов по люминесценции веществ [2, 3, 4].

Элементарный бор служит упрочняющим веществом многих композиционных материалов, и часто используют в электронике и в металлургии в качестве элемента микролегирования, которая повышает прокаливаемость сталей.

В медицине бор применяют как дезинфицирующее средство и на ее основе производятся различные комбинированные препараты. и при бор-нейтронозахватной терапии (способ избирательного поражения клеток злокачественных опухолей) [5, 6]

Основные минеральные формы бора в природе встречаются в виде: боросиликатов: датолит $CaBSiO_4OH$, данбурит $CaB_2Si_2O_8$ и боратов: бура $Na_2B_4O_7{\cdot}10H_2O$, ашарит $MgBO_2(OH)$, гидроборацит $(Ca,Mg)B_6O_{11}{\cdot}6H_2O$, иньонит $Ca_2B_6O_{11}{\cdot}13H_2O$, калиборит $KMg_2B_{11}O_{19}{\cdot}9H_2O$ и т.д. Крупнейшие месторождения бора в странах СНГ находится в Дальнегорске (Приморье, Россия) и Ак-Архар (ГБАО, Таджикистан). Они

относятся к боросиликатному типу. В этих месторождениях сосредоточено более 3 % всех мировых запасов бора.

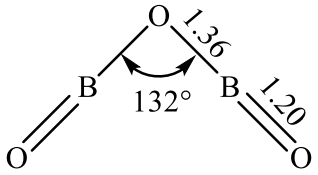
При образовании $B(OH)_3$ бор в результате небольшого размера своего катиона и близости отрицательно заряженного кислорода к положительно заряженному ядру настолько сильно притягивает к себе кислород гидроксил иона, что отрывает его от водорода, образуя при этом анион BO_3^{3-} и $3H^+$, что и обусловливает 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 [7, 8] .

Одними из важных борных соединений являются его соединения с кислородом. Именно эти соединения, являются основным источником природных борсодержащих соединений, и основными исходными соединениями, для производства широкого спектра борсодержащих соединений. В этой связи особое внимание обращают к себе такие представители, как бораты, борная кислота, бура, борный ангидрид. Несмотря на то, что в научной литературе этим классам соединений посвящено большое число работ [9-11], однако работы в этом направлении, являются актуальными и представляют собой значительный интерес.

Исследования показали, что бор различной степени окисления образует многочисленные соединения с кислородом, однако наиболее распространёнными из них являются производные борного ангидрида и соответствующих ему кислот. Установлено, что среди многих описанных в литературе субоксидов бора, в том числе таких, как B_7O, B_4O_2, B_2O, B_4O_3, B_2O_2, BO, B_4O_5 существование некоторых из них до сих пор остаётся недоказанным (B_7O, B_4O_2), а другие (BO, B_2O_2) синтезированы только в особенных условиях, в частности, при высокотемпературном нагревании оксида бора или борного ангидрида, а также в процессе гидролиза низших галогенидных борных соединений или представителей некоторых боридов. Соответственно, характеристики борной кислоты или соответствующих субоксидов бора исследованы недостаточно полно или же не изучены вовсе.

Среди кислородных соединений бора известными являются, H_3BO_3 и др. [9-11, 12-16] (**Рис. 1 и 2**).

$T_{пл.}$ 450°C
$T_{кип.}$ 2250°C
$d_{крист.}$ 2,46 г/см^3
$d_{ам.}$ 1,8-1,84 г/см^3



$1/2\ B_2O_3 + 3/2\ H_2O = B(OH)_3$ $-\Delta H = 9{,}13$ ккал/моль,
$B(OH)_3 + H_2O = B(OH)_3$ aq $-\Delta H = 5{,}17$ ккал/моль,
$B + 3/2\ H_2 + 3/2\ O_2 = B(OH)_3$ $-\Delta Hf° = 262{,}16$ ккал/моль.

Рис. 1– Строение, свойства и получение.

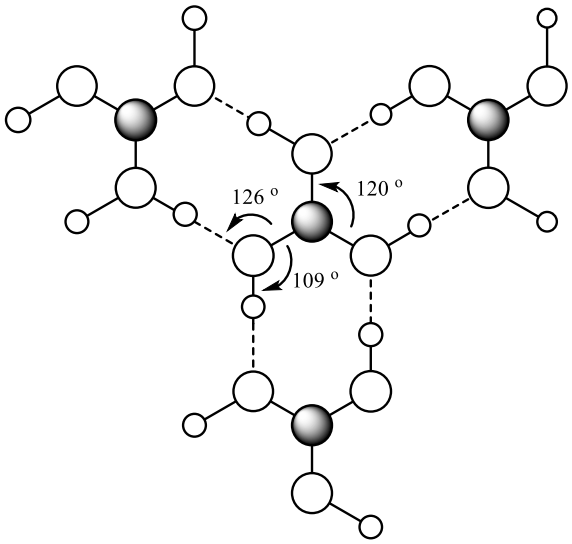


Рисунок 2 - Строение борной кислоты ($B(OH)_3$.

Существуют также кристаллические модификации HBO_2 (таблица 1).

Таблица 1

Кристаллические модификации HBO_2

Модификация	Структурный мотив	$T_{пл}$,°C	Координационное число бора	d, г/см^2
Ромбическая	слои $B_2O_3^-(OH)_3$	176	3	1,874
Моноклинная	цепи $B_3O_4(OH)_2$	201	3,4	2,045
Кубическая	каркас $B_3O_4^-$	236	4	2,487

Распад соединиения $B(OH)_3$ в растворах приводит к образованию боратов:

$$B(OH)_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + [B(OH)]^-$$

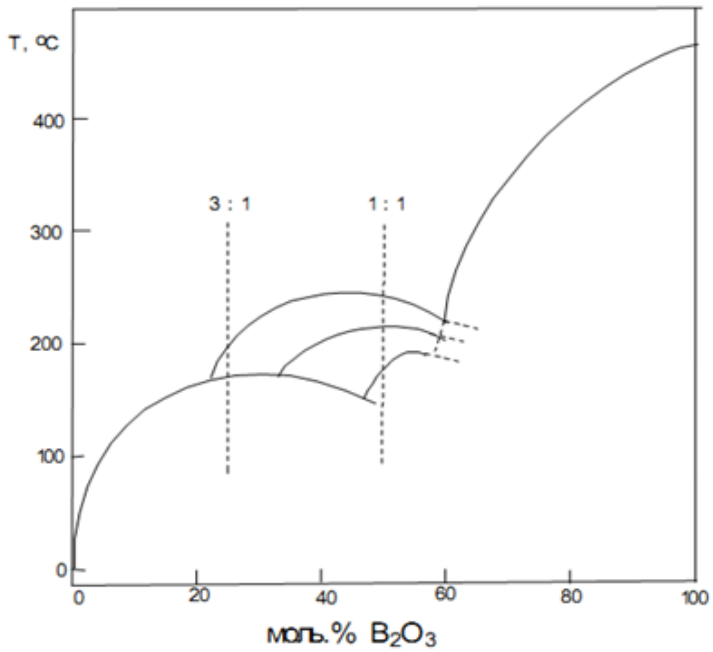


Рис. 3. Температурная диаграмма растворимости системы B_2O_3-H_2O.

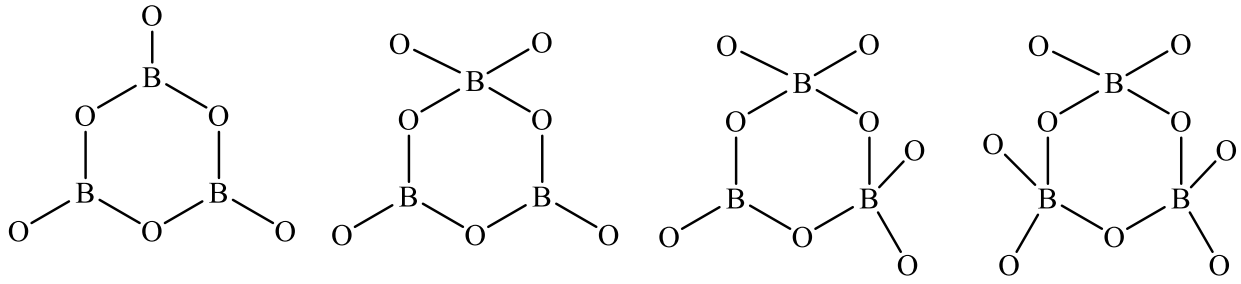
Характеристики и строение борат-ионов приведены в таблице 2 и на рисунке 4.

Таблица 2.

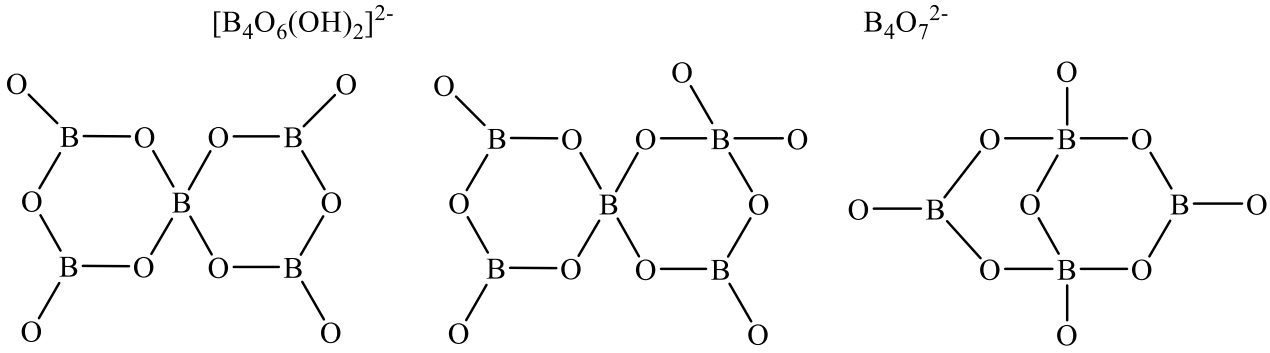
Характеристика борат-ионов [12-16]

Соотношение O:B	Структурный тип	Число мостиковых O
3	ортобораты BO_3^{3-}	0
2,5	пироборaты $B_2O_5^{4-}$	1
2	метабораты, циклы	2
1,5	B_2O_3-цепи	3

Простейшим путём получения борного ангидрида считается дегидратация борной кислоты. Происходящие при этом процессы подробно изложены ниже. Существует известные в науке две модификации борного ангидрида – кристаллическая и стеклообразная. Первая требует специальных условий приготовления. Вторая приобретается в процессе дегидратационного обжига H_3BO_3 без особого труда. В лабораториях для получения особо чистого борного ангидрида применяют перекристаллизованную борную кислоту, и дегидратацию осуществляют в платиновых чашках. В заводских условиях для получения технического ангидрида бора применяют железные или стальные посуды. Термическую обработку борной кислоты проводят в течение длительного времени температуре 600ºC.



$B_3O_{4,5}$ (B_2O_3) B_3O_5 $B_3O_{5,5}$ B_3O_6 (BO_2)



$[B_4O_6(OH)_2]^{2-}$ $B_4O_7^{2-}$

$K[B_5O_6(OH)_4]\cdot 2H_2O$ $NH_4[B_5O_7(OH)_2]\cdot H_2O$ $Ca[B_3O_3(OH)_5]\cdot nH_2O$

Рис. 4. Строение борат-ионов.

Борные месторождения Таджикистана относится боросиликатам – данбурита (и датолита) и является самой крупной в регионе. Для определения химического, минералогического состава и физико-химических исследований были отобраны несколько бороздовые пробы боросиликатной руды [8,17]. Также, в работах [18,19] приведены результаты переработки боратов щавелевой кислотой и датолитового концентрата путем его вскрытия кислым реагентом с последующим выщелачиванием борной кислоты.

Поведение бора в водных растворах представляет особый интерес, поэтому изучения механизма и формы нахождения бора в водных растворах при получении борной кислоты из боросиликатных руд месторождения «АК-Архар» является актуальной задачей.

Методами физико-химических анализов выявлено, что бор может координировать от 3 до 4 атомов кислорода, поэтому вероятно образование двух и трехмерной структур соответственно-плоских бороксольных колец из групп [BO_3], цепочек разной длины и сеток из тетраэдров [BO_4]. В тригональной структуре атом бора находится немного выше плоскости, образуемой тремя атомами кислорода, т.е. фактически полиэдр [BO_3] является не двух-, а трехмерной фигурой в виде сильно искаженного тетраэдра. Бор, тетраэдрически координированный по кислороду, способен встраиваться в силикатную сетку минералов данбурита и датолита, а трехкоординированный бор образует собственную структуру, представляемую ликвацией.

Для выяснения механизма и форм нахождения бора в растворах рассмотрена термодинамика системы бор-вода, где гидролиз бора (оксида бора) проходить по схеме:

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

Данные исследования показали, что процесс гидролиза бора зависит главным образом от pH среды. Исследование показали, что с увеличением pH среды раствора усложняются формы ионов бора от B^{3+} до $B(OH)_6^{3-}$.

Для выяснения механизма и форм бора в водных растворах необходимо рассмотреть термодинамику системы бор-вода. Расчет термодинамических величин бора и его гидролизных форм должен протекать по схеме:

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

Следует отметит, что для каждой гидролизной формы ионов бора были выведены уравнения состояния [8] (табл. 3 и рис.5).

Таблица 3

Уравнении 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.

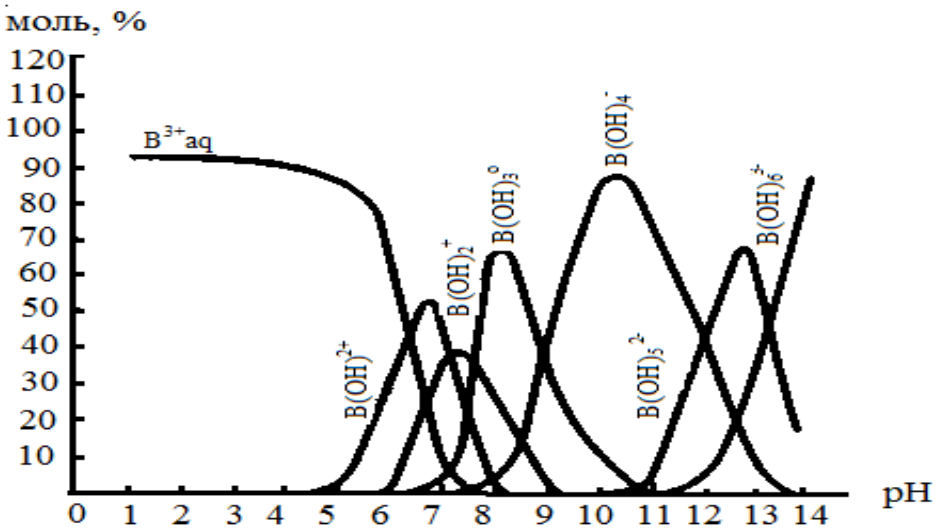


Рис. 5. Распределение гидролизных форм бора в зависимости от pH среды

Из рис. 5 видно, что с увеличением pH среды раствора усложняются формы ионов бора от B^{3+} до $B(OH)_6^{3-}$.

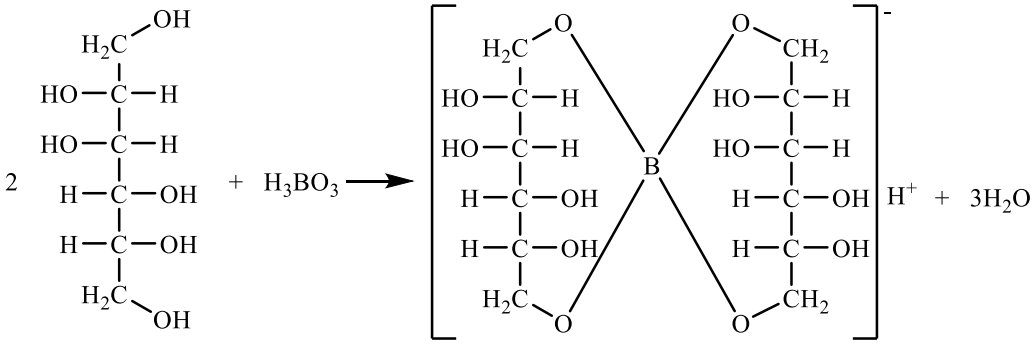
Применение данного изучения содействовали нам при получении борной кислоты из растворов после кислотного разложения данбуритовых руд Таджикистана

Из многолетних наших исследований известно, что при анализе бора в водных растворах иногда остается не предсказуемой, поскольку с изменением pH характер бора меняется мгновенно.

Поэтому, не останавливаясь на достигнутом делаем попытку изучения анализа бора при различных pH и приводим сравнению двух используемых нами анализов. В первом использовали маннит и во втором этиленгликоля.

После разложения данбуритовой руды оксид бора переходит в раствор в виде борной кислоты и при анализе в присутствии маннита протекает следующая реакция комплексообразования.

Например, данбуритовая руда, реагируя с кислотами (HCl, H_2SO_4 HNO_3) мгновенно из-за сильной их кислотности образуется борная кислота. Кроме того, борная кислота и маннит ($C_6H_8(OH)_6$) могут образовывать стабильный одновалентный анионный комплекс с pKa ≈ 4,5 в кислой среде, что позволяет легче обнаруживать его при обнаружении проводимости (*реакции показаны ниже*)



После чего оно титруется, и определяют из нее общее содержание извлеченного оксида бора из состава данбуритовой руды.

Другая методика заключается в следующем:

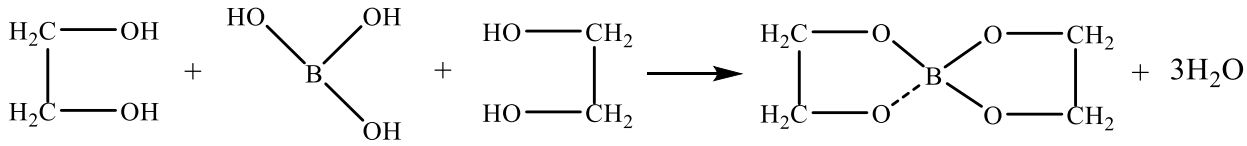
- определение массы HCl и H_3BO_3 (в, г) в выданной для анализа пробе, используя метод титрования;
- определение массы HCl и H_3BO_3 (в г) при анализе пробы данбурита, используя метод потенциометрического титрования.

При титровании смеси сильной кислоты HCl и слабой H_3BO_3 стандартным раствором щелочи сначала будет оттитровываться HCl:

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O,$$

а затем – слабая борная кислота.

Следовательно, борная кислота должна титроваться бе скачка, что делает практически невозможным ее определение. Однако, H_3BO_3 может образовывать более сильные комплексные кислоты с рядом многоатомных спиртов, такие как этиленгликоль и др. Поэтому после получения скачка, соответствующего оттитровыванию HCl, в раствор вводят многоатомный спирт и продолжают титрование до получения второго скачка. При этом в растворе протекает реакция (на примере этиленгликоля):



Опыты показали, что обе методики являются дееспособными и их можно использовать при анализе оксида бора (и борной кислоты) в различных формах и растворах.

Получение борной кислоты осуществляли путем сульфатизации данбуритовой руды спеканием при температурах 250-270°С в течении 50-60 мин. При перемешивании предварительно увлажненного данбурита с серной кислотой и последующем спекании реакционной массы разрушается основной минерал - данбурит, при этом освобождаются оксиды бора, кальция и кремния образуя сульфаты кальция, борной кислоты и кремнезема:

$$CaB_2Si_2O_8 + 4H_2O + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 \cdot nH_2O + 2H_3BO_3 + 2SiO_2 + H_2O$$

где n - количество молекул воды.

Образующиеся в последствие спекания данбурита испаряющаяся серная кислота конденсируется в обратном холодильнике и возвращается в реакционную зону.

Таблица 4

Результаты испытания борной кислоты

Массовая доля	Норма для марки по ГОСТ 18704-78					Борна кислота полученная автором*
	Для оптического стеклования ОКП 21 2171 0400	А ОКП 21 2171 0100	Б ОКП 21 2171 0200	В		Фактическое значение
				1-й сорт ОКП 21 2171 0330	2-й сорт ОКП 21 2171 0340	Борная кислота (H_3BO_3)
(H_3BO_3), %, не менее	99.9	99.9	99.9	99.6	98.6	98.687
хлоридов (Cl), %, не более	0.001	0.0001	0.001	Не нормируется		не обнаружено
сульфатов (SO_4), %, не более	0.008	0.0005	0.008	0.2	0.5	0.421
железа (Fe), %, не более	0.0003	0.0002	0.0005	0.002	0.003	не обнаружено
тяжелых металлов (Pb), %, не более	0.001	0.0005	0.001	0.001	Не нормируется	отсутствует
остатка, не растворимого в воде, %, не более	0.005	Должна выдерживать испытание по п.4.8	0.005	0.01	0.04	0.048

кальция (Ca), %, не более	0.005	0.001	0.005	Не нормируется		отсутствует
мышьяка (As), %, не более	0.0002	0.0001	0.0002	"		-
фосфатов (PO_4), %, не более	0.001	0.001	0.001	"		отсутствует
остатка, нелетучего остатка, при обработке этиловым спиртом, %, не более	Не нормируется	0.05	Не нормируется			-
Остаток на сите по ГОСТ 6613-86, %:						
не более	10	Не нормируется	10	15	Не нормируется	18-20
не менее	70	"	70	75	"	82.472
красящих примесей, %, не более:						
ванадий (V)	0.0005	Не нормируется				-
кобальт (Co)	0.00000 3	"				- -
марганец (Mn)	0.0003	"				- -
медь (Cu)	0.00005	"				-
никель (Ni)	0.00001	"				
хром (Cr)	0.00002	"				

Полученный сульфатированный саморассыпающийся спек измельчали до порошка и выщелачивали подкисленной водой при соотношении Т:Ж=1:5, 40-50°С в течение 30 мин до достижения конечной величины pH до 3.5-4.0. Затем пульпу промывая, отделяли растворимую часть, а в остатке остается оксид кремния содержание, которого составляет 96.7-98.2%. Водную часть пульпы фильтруя - отделяли сульфат кальция $CaSO_4 \cdot nH_2O$ от фильтрата. Согласно приведённым данным [20, 21] борную кислоту из раствора выкристаллизовывали и отделяли от жидкой фазы фильтрованием. Далее борная кислота высушивалась, и в сухой борной кислоте определялся её химический состав. Результаты испытаний приведены на таблице 4.

На основании проведенных химических анализов можно сделать следующее заключение, что продукт, полученная из данбуритовых руд, является борной кислотой

(H_3BO_3), и действительно соответствует требованиям стандарта, а именно ГОСТ 18704-78 ГОСТ 18704-78 Борная кислота (Технические условия).

В результате проведенных исследований выявлены оптимальные параметры процесса разложения боросиликатной руды. Разработанный комплексный способ переработки боросиликатной руды приводит к сокращению продолжительности процесса, улучшает качество целевых продуктов и снижает их себестоимость.

На основании результатов химического анализа можно рекомендовать полученную техническую борную кислоту к проведению производственных испытаний в промышленности.

Литература

1. Карапетьянц М.Х. Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М.: Химия 2018, 600 с.
2. Реми Г. Курс неорганической химии, том 1, М.: Иностранная литература, 1963, 919 с.
3. Машковский М. Д. Лекарственные средства. - М.: ООО «Новая волна», 2002. -Т. 2. - 608 с. - ISBN 5-7864-0129-4.
4. Бор // Химическая энциклопедия : в 5 т. / Гл. ред. И.Л. Кнунянц. - М.: Советская энциклопедия, 1988. -Т. 1: А-Дарзана. -С. 299. - 623 с. - ISBN 5-85270-008-8.
5. 5.Таскаев С.Ю. Бор-нейтронозахватная терапия рака: на финишной прямой // Журн. Наука из первых рук. №5–6, 2016, стр. 44-56
6. Таскаев С. Ю., Каныгин В. В. Бор-нейтронозахватная терапия. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2016. 216 с.
7. Маматов Э.Д. Физико-химические основы переработки боросиликатного сырья Таджикистана // Материалы VII-международной научно-практической конференции «Проблемы и перспективы химии товаров и народной медицины» Андижан, Узбекистан. 2020 г. –С. 137-139
8. Маматов, Э.Д. Термодинамические функции и математическое моделирование получения борной кислоты из боросиликатной руды месторождения Ак-Архар // Международная научная конференция «Индустриализация и цифровизация экономики: направления развития», Душанбе, 2023 – с. 60-68.
9. Физико-химическое изучение природных боратов / А. В. Николаев. – М.-Л.: Изд. АН СССР, 1947.
10. Химия боратов // Материалы совещания по химии боратов. – Рига, 1953.
11. Взаимодействие тетрагидроборатов редкоземельных металлов с этилендиамином / Т. Х. Алиханова, А. Курбонбеков, У. Мирсаидов // IV Всесоюзное совещание «Химия и технология неорганических соединений бора»: Тезисы докладов. – Рига, 1982. – С. 19.
12. Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. - М.: Высшая школа, 1988. – С. 413-427.
13. Некрасов, Б. В. Основы общей химии / Б. В. Некрасов. - М.: Химия, 1974. – Т. 2. - С. 5-32.
14. Современная неорганическая химия / Ф.А. Коттон, Дж. Уилкинсон. - М.: Мир, 1969. - Т. 2. - С. 78-118.
15. Структурная неорганическая химия / А. Уэллс. - М.: Мир, 1987. – Т. 2. - С. 163-222.
16. Особенности стереохимии соединений бора. Гидриды бора (бораны) / А. Шток. - М.: Мир, 1969.
17. Получение борной кислоты из данбуритовых руд / Э.Д. Маматов, А.Д. Назаров // Материалы XV Нумановских чтений «Современное состояние химической науки и использование ее достижений в народном хозяйстве республики Таджикистан». – Душанбе, 2019. – С. 50-52.

18. Условия переработки боратов щавелевой кислотой / В.Г. Калачева, Н.А. Каражанов, Г.Е. Ким, Г.Г. Кац-Давид // Журн. химическая промышленность. 1980. № 6. -С. 355-356.
19. Берлин Л.Е. Производство борной кислоты, буры и борных удобрений. М.: Госхимиздат, 1950. -С.3.
20. Комплексная переработка бор– и алюмосиликатных руд Таджикистана / У. М. Мирсаидов, Э. Д. Маматов. – Душанбе: Дониш, 2013. – 115 с.
21. Выщелачивание данбуритов Ак-Архара серной кислотой / Э.Д. Маматов, Н.А. Ашуров, Машаллах Сулаймони, У.М. Мирсаидов // VII Международна научна практична конференция «Бъдещето въпроси от света на науката». – Т. 26. - Болгария, София, 2011. – С. 78-81.