

2009-01

На правах рукописи

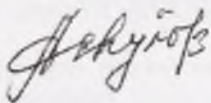
АШУРОВ НАИМДЖОН АМОНКУЛОВИЧ

**КИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДАНБУРИТОВ
МЕСТОРОЖДЕНИЯ АК-АРХАР
(ТАДЖИКИСТАН)**

Специальность: 02.00.04 – Физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой
степени кандидата технических наук



Душанбе - 2009

Работа выполнена в лаборатории «Комплексная переработка минерального сырья и отходов» Института химии имени В.И. Никитина АН РТ и Агентстве по ядерной и радиационной безопасности АН РТ.

Научный руководитель: кандидат технических наук
Маматов Эргаш Джумаевич

Научный консультант: академик АН Республики Таджикистан,
доктор химических наук, профессор
Мирсаидов Ульмас Мирсаидович,

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Солиев Лутфулло Солиевич
кандидат технических наук
Амиров Ориф Хамидович

Ведущая организация: Таджикский национальный университет,
кафедра физической и коллоидной химии

Защита состоится «10» июня 2009 года в 12⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета ДМ 047.003.01 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2
E-mail: gulchera@list.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан.

Автореферат разослан « 8 » мая 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Касымова Г.Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы: Соединения бора применяются во многих отраслях народного хозяйства, в том числе в медицине в качестве дезинфицирующего вещества и компонентов лекарственных препаратов. В стекольной промышленности для изготовления оптического и химически стойкого стекла, в качестве компонентов глазурей и для придания большей прочности эмалей.

Сырьевая база борсодержащих минералов в нашей республике значительно расширилась благодаря разведанным Геологоразведочным управлением месторождениям северного Памира. К таким видам сырья относится данбурит месторождения Ак-Архар. Запасы борсодержащих минералов, такие как тинькал, ашарит, борацит, датолит, гидроборацит, данбурит и др. имеются в достаточно больших количествах и месторождения их повсеместно распространены. Эти виды сырья, несмотря на пониженное содержание оксида бора, содержат в своем составе другие полезные компоненты. Промышленная переработка этих руд является вполне целесообразной, если ее вести комплексным методом.

Разработка эффективных способов переработки борсодержащих руд – данбуритов с последующим обжигом и извлечением составляющих его полезных компонентов в приемлемой для дальнейшей их обработки с кислотами, а также установление химических реакций, протекающих при кислотной обработке является **актуальной задачей.**

Целью настоящей работы является исследование процессов разложения борсодержащей руды – данбурита месторождения Ак-Архар серной и соляной кислотами с применением методов избирательного извлечения компонентов из состава данбурита, определение оптимальных условий разложения руды, обеспечивающей максимальное извлечение компонентов в раствор в зависимости от различных физико-химических свойств.

Основными задачами исследования являются:

- изучение химического и минералогического составов данбурита и физико-химических свойств сырьевых материалов и конечных продуктов кислотной переработки на основании РФА и ДТА методов анализа и избирательного извлечения его составляющих;
- изучение влияния процесса термообработки на переработку данбурита серной и соляной кислотами;
- изучение кинетики процессов разложения данбурита кислотным способом.

Научная новизна работы. Изучен процесс разложения данбурита месторождения Ак-Архар кислотными способами. Установлен химизм процесса разложения борсодержащей руды, обоснованный физико-химическими методами анализа. Разработана принципиальная технологическая схема переработки данбурита кислотным способом.

Практическая значимость работы заключается в:

- разработке кислотного способа переработки борсодержащих руд Таджикистана;

- установлении оптимальных параметров кислотного разложения данбури- тов месторождения Ак-Архар Таджикистана;
- использовании продуктов кислотного разложения данбурита для получе- ния борной кислоты, коагулянтов для очистки вод на основе железа и сырья для строительной индустрии.

Основные положения, выносимые на защиту:

– результаты химического, минералогического и физико-химического исследований данбуритов и продуктов их разложения серной и соляной кислотами;
– результаты кинетических исследований процессов кислотного раз- ложения данбурита;
– результаты комплексной переработки данбурита месторождения Ак- Архар кислотным способом.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 5 статей и 2 тезиса докладов.

Апробация работы. Основные результаты работы обсуждались на между- народной научно-практической конференции «Сино и мировая цивилизация» (Курган-Тюбе, 2006 г.); ежегодных научных конференциях Институ-а химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан (Душанбе, 2000-2005 гг.); респуб- ликанской научно-практической конференции, посвященной 60-летию со дня основания Таджикского государственного национального университета (Душан- бе, 2008 г.).

Объем диссертации. Диссертационная работа представляет собой руко- пись, изложенную на 108 страницах компьютерного набора, содержит введение, литературный обзор, методики эксперимента и химического анализа соляно- и сернокислотного разложения данбурита, результаты исследований и их обсуж- дение, выводы, а также список цитируемой литературы, включающий 111 на- именованных библиографических ссылок. Работа иллюстрирована 18 рисунками и 11 таблицами.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, а также отражены актуальность темы, научная новизна и практи- ческая значимость.

В первой главе рассматриваются имеющиеся в литературе данные о путях и способах переработки борсодержащего сырья и на основании этого намечаются направления собственных исследований. Рассмотрены практические аспекты получения и использования борной кислоты и буры. На основе литературного обзора сделаны соответствующие заключения и обоснование по выбору темы диссертационной работы.

Вторая глава посвящена методикам экспериментов, методам анализа и изучению химического и минералогического составов данбуритов Ак-Архара, а также изучению данбуритов физико-химическими методами.

В третьей главе изложены результаты солянокислотного разложения данбуритов месторождения Ак-Архар с предварительным обжигом.

В четвертой главе изложены результаты сернокислотного разложения данбурита месторождения Ак-Архар с последующей разработкой принципиаль- ной технологической схемы переработки данбуритов кислотным способом.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРКТЕРИСТИКА БОРСОДЕРЖАЩИХ РУД ТАДЖИКИСТАНА

1.1. Минералогическая и физико-химическая характеристика данбуритов месторождения Ак-Архар

К настоящему времени выявлено достаточно много эндогенных месторож- дений бора различных минеральных типов, в том числе и месторождений про- мышленного значения. Однако по масштабам оруденения и качеству борного сырья среди эндогенных месторождений выделяются два объекта, заслуживаю- щих самого серьезного внимания – это боросиликатные месторождения Дальне- горска и Ак-Архар (Таджикистан), бесспорно относящиеся к уникальным.

На территории Таджикистана имеются огромные запасы борсодержащих руд - данбуритов, которые отличаются от других борсодержащих руд - дато- литов, коллеманита, ашарита, иньойта и др. химическим, минералогическим со- ставами, кристаллической структурой.

Химический и минералогический составы изученных пород были определе- ны объемным, пламенно-фотометрическим, и РФА методами анализов.

Месторождение Ак-Архар уникально и по запасам, и по составу. Изучение его позволяет выявить ряд общих закономерностей образования и размещения боросиликатной минерализации в известковых скарнах и скарноидах.

В работе использовали следующие методы химического анализа: перман- ганатометрию, комплексометрию, пламенную фотометрию.

Содержание оксидов В, Al, Fe, Ca, Mg и Si в исходном сырье определяли как весовым, так и комплексонометрическим методами. Содержание щелочных металлов Na, K, определяли методом пламенной фотометрии на установке ПФМ-2. Точность анализа составляла: для весового метода $\pm 0,3$ мас%, объемно- го $\pm 0,5$ мас%.

1.2. Физико-химическая характеристика данбурита месторождения Ак-Архара

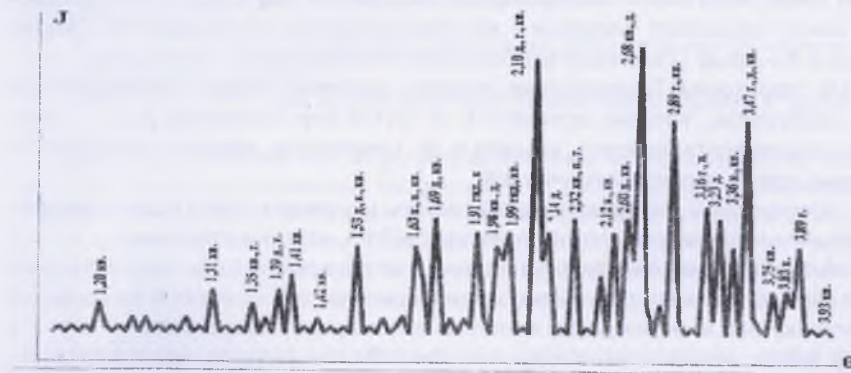
Одним из важнейших направлений научно-технического прогресса являет- ся разработка безотходных и ресурсосберегающих технологических процессов, обеспечивающих комплексное использование перерабатываемого сырья, эконо- мию трудовых, материальных и энергетических ресурсов. Такой технологиче- ский процесс применим для переработки борсодержащего сырья (датолита, дан- бурита, ашарита, иньойта и др.), запасы которых широко распространены в при- роде и Таджикистане. В настоящее время борсодержащие руды хорошо изучены различными методами: кислотными, щелочными и способом спекания. Однако данбуриты месторождения Ак-Архар Таджикистана не достаточно изучены.

Методом РФА установлено, что главными рудообразующими минералами данбуритов являются: данбурит, гидроборачит, гранат, пироксены, гидрослюда, (или геденбергит), кальцит, кварц и др. Результаты РФА исходного данбурита

приведены на рис.1, а РФА прокаленного данбурита при температуре 950-980°C - на рис.2.

Очевидно, что при прокаливании происходит термодеструкция этих минералов и перестройка кристаллической структуры α -модификаций в β - или γ -формы, которые отличаются хорошей растворимостью.

В процессе термической обработки до 900°C железосодержащие минералы пироксен и гранат не претерпевают никаких изменений, с увеличением температуры от 950 до 1020°C постепенно превращаются в легковскрываемую форму.



туры (первый эндотермический эффект) происходят изменения, связанные с удалением воды, которые полностью заканчиваются при 800⁰С. При этом данбурит не теряет кристаллической структуры. Вероятно, при обезвоживании образуются соединения, обладающие большей реакционной способностью, чем не прокаленный материал.

При температуре 950-980⁰С (второй эндотермический эффект) данбурит разлагается с образованием дибората кальция CaO·B₂O₃, силиката кальция CaO·SiO₂, кварца α-SiO₂.

2. СОЛЯНОКИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДАНБУРИТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ АК-АРХАР

Данбуриты - горные породы, в которых одним из основных породообразующих минералов являются соединения бора с различным содержанием SiO₂, Fe₂O₃, CaO и др.

Изучено взаимодействие борсодержащих руд месторождения Ак-Архар с минеральными кислотами, в частности с соляной кислотой, установлены оптимальные условия извлечения полезных компонентов из состава данбурита.

В таблице 1 приведен химический состав данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана.

Таблица 1

Химический состав данбурита месторождения Ак-Архар

Содержание, масс. %	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.
	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

Соляная кислота для разложения дозировалась из расчета образования хлоридов кальция, алюминия, железа и бора. Проба данбурита измельчалась, и разложение проводили в термостатированном реакторе с мешалкой. Пульпу фильтровали и промывали водой. В растворе определяли содержание бора, железа, алюминия и кальция по вышеописанным методикам.

Результаты исследования солянокислотного разложения данбурита приведены на рис. 4.

Установлено, что данбурит начинает вскрываться уже при температуре 20⁰С (рис.4а.). Руду обрабатывали стехиометрическим количеством 20%-ной соляной кислоты в течение 1 ч. С ростом температуры степень извлечения компонентов в раствор возрастает и при 80⁰С составляет (в %): B₂O₃ – 44.29; Fe₂O₃ – 64.30 и CaO – 10.08.

Как видно, извлечение CaO практически мало зависит от температуры.

Результаты исследования влияния концентрации соляной кислоты и ее дозировки показывают, что увеличение концентрации от 5 до 36% существенно изменяет степень вскрытия руды. Выявлено, что оптимальной концентрацией кислоты, вводимой в реакционную массу, является 20% (рис.4б). С ростом концентрации HCl до 20-25% извлечение оксидов в раствор возрастает.

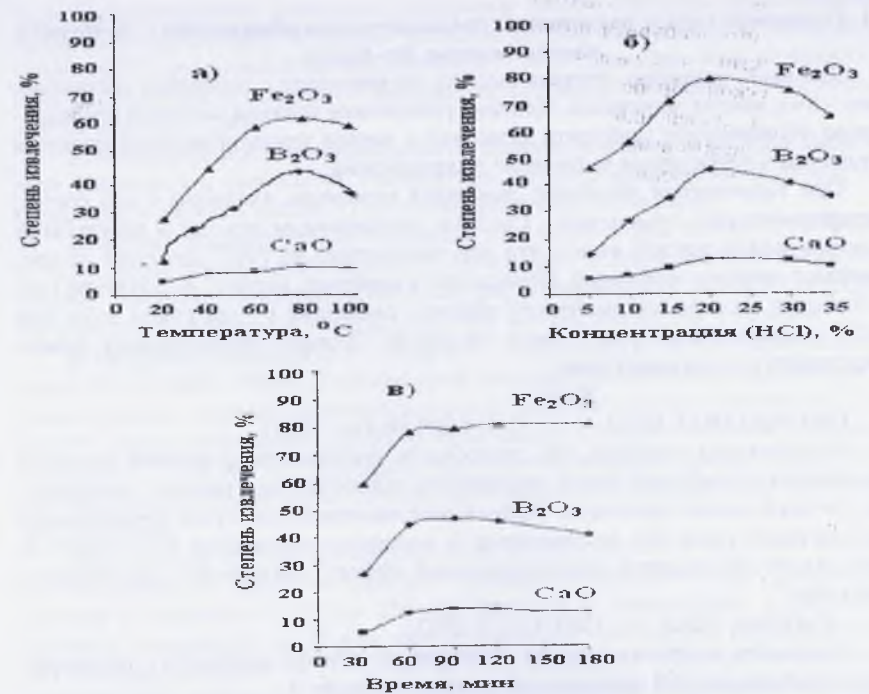


Рис. 4. Зависимость степени извлечения оксидов при солянокислотном разложении данбурита от: а) температуры процесса; б) концентрации соляной кислоты; в) продолжительности процесса (размер частиц ≥ 0.1 мм; температура – 80⁰С; концентрация кислоты – 20 мас%; время – 60 мин).

Изучение зависимости степени извлечения компонентов при вскрытии данбурита от продолжительности процесса при 80⁰С и стехиометрическом количестве 20%-ной кислоты показало, что уже в течение 30 мин с момента взаимодействия HCl с данбуритом вскрываемость достигает: B₂O₃ – 26.47%; Fe₂O₃ – 59.68% и CaO – 5.33% (рис 4в.). При увеличении времени кислотной обработки сырья от 30 до 90 мин степень извлечения всех компонентов увеличивается и достигает максимального значения (в %): B₂O₃ – 46.80; Fe₂O₃ – 79.40 и CaO – 13.76.

Размер частиц в реакционной смеси не должен превышать 0.1-0.3 мм. Руда, измельченная выше 0.1 мм, плохо вскрывается, особенно ее железосодержащая часть.

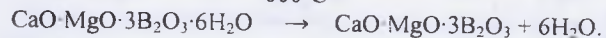
На основании проведенных исследований определены следующие оптимальные условия процесса солянокислотной обработки данбурита: температура – 80⁰С; длительность процесса – 60 мин; концентрация кислоты – 18±20%; дозировка кислоты – стехиометрическая; размер частиц исходной руды – 0.1-0.3 мм.

2.1. Солянокислотное разложение предварительно обожженного данбурита месторождения Ак-Архар

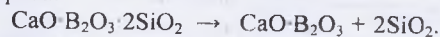
Как было отмечено, соляная кислота не реагирует с основным составляющим – SiO_2 многих минералов. Поэтому разложение соляной кислотой предварительно обожженного данбурита позволяет в начале технологического процесса осуществить селективное разделение от кремнезема.

При термической обработке данбурита минералы, входящие в его состав, претерпевают ряд изменений. Согласно проведенным опытам и результатам анализов можно сделать вывод, что при температуре до 700°C данбурит не претерпевает никаких изменений. Происходят изменения, видимо, в структуре гидроборита (т.е. эндотермический эффект), связанные с удалением воды при 800°C с изменением бурого цвета на серый. Процесс обезвоживания можно представить в следующем виде:

800°C



Исследования показали, что способность реагировать с соляной кислотой проявляется у данбурита после термической обработки при высоких температурах, которую можно проводить полным расплавлением или путем прокалывания данбуритовой руды без расплавления в интервале температур $850\text{--}1050^\circ\text{C}$. В этом случае наблюдается эндотермический эффект, связанный с разложением данбурита:



Результаты изучения влияния температуры обжига данбурита с последующим солянокислотным разложением приведены на рис.5.

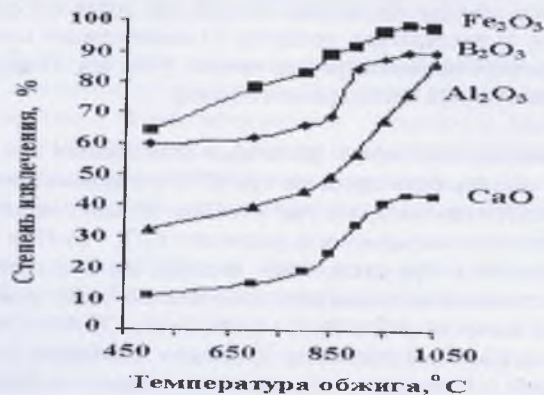


Рис.5. Зависимость степени извлечения оксидов при солянокислотном разложении данбурита от температуры предварительного обжига (концентрация HCl – 20 мас%, время разложения – 60 мин, размер частиц – 0,1 мм).

Одновременно с разложением данбурита образуется жидкая фаза, а при температуре $1000\text{--}1050^\circ\text{C}$ данбурит полностью расплавляется. Как показали результаты анализа, при этих температурах степень извлечения оксида бора дос-

тигает максимального значения и составляет 84.6%. Наиболее рациональными условиями термической обработки без полного плавления является: температура – $950\text{--}980^\circ\text{C}$, продолжительность процесса – 50-60 мин. При этих условиях степень последующего кислотного разложения составляет не менее 87.2%, концентрация кислоты – 20%.

Устанавливалась также зависимость степени извлечения оксидов бора, железа, алюминия и кальция от температуры, продолжительности процесса, концентрации и размера частиц. Результаты представлены на рис.6.

Данбурит предварительно нагревали при температуре $950\text{--}980^\circ\text{C}$ в течение 60 мин. После термической обработки измельчали и выщелачивали соляной кислотой. Полученную пульпу промывали дистиллированной водой и фильтровали, в растворе определяли содержание бора, железа, алюминия и кальция.

В интервале температур от 20 до 80°C зависимость степени извлечения оксидов (B_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO) соляной кислотой представлена следующим образом (рис.6а): степень извлечения оксида бора находится в интервале 22.06-85.29%; оксида алюминия – 28.15-83.75%; оксида кальция – 14.74-36.08%; оксида железа – 37.58-96.5%. Эффективным является интервал температуры $60\text{--}80^\circ\text{C}$, где наблюдается увеличение степени разложения оксидов, достигая максимального значения.

Зависимость степени извлечения оксидов B_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и CaO из состава данбурита от продолжительности процесса солянокислотного разложения изучали в интервале от 20 до 180 мин (рис.6б). С увеличением длительности процесса переработки до 60 мин при оптимальной температуре степень извлечения оксидов составляет: бора – 25.17-83.75%; алюминия – 30.24-80.94%; железа – 37.94-96.25%; кальция – 15.89-41.25% соответственно. Увеличение продолжительности процесса до 120 мин приводит к увеличению степени извлечения некоторых оксидов: CaO – 44.23%, Fe_2O_3 – 99.5%, Al_2O_3 – 84.44% и снижению на 7-8% B_2O_3 . Видимо, это связано со структурой соединений, среди которых оксид бора пассивен.

Исследована зависимость степени разложения оксидов от концентрации соляной кислоты. Концентрацию соляной кислоты изменяли от 5 до 35 мас% (рис.6в). При концентрации кислоты от 5 до 20 мас% степень извлечения оксидов следующая: 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%.

Практически полное извлечение оксидов происходит в течение 60 мин при разложении с 18-20 мас% соляной кислотой.

Изучено разложение данбурита соляной кислотой в зависимости от крупности частиц (рис.6г). Как показывают результаты опытов, реакция проходит полнее при меньшем размере зерен данбурита. Это обусловлено увеличением поверхности соприкосновения фаз соляной кислоты и зерен данбурита. Насколько меньше размер зерен данбурита, настолько лучше разложение оксидов, поэтому оптимальным можно считать в данном случае размер зерен данбурита 0.1 мм и менее.

Константы скорости разложения данбуринов рассчитывали по кинетическому уравнению первого порядка. Построенные графики зависимости (рис. 9.6) $\lg 1/(1-\alpha) \cdot 10$ от времени удовлетворительно укладываются на прямую линию, имеющую отрицательный наклон.

Изменение константы скорости разложения данбуринов соляной кислотой от температуры процесса подчиняется закону Аррениуса, что подтверждается прямолинейной зависимостью $\lg K$ от $1/T \cdot 10^3$ (рис.10).

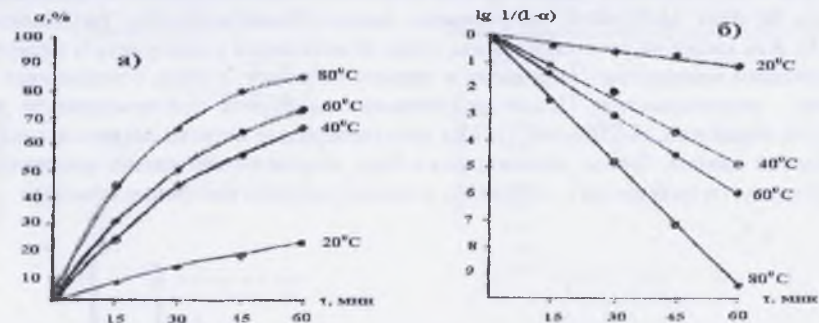


Рис. 9. Зависимость степени разложения (α) оксида бора от времени (а) и $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени (б) при солянокислотном разложении данбурита.

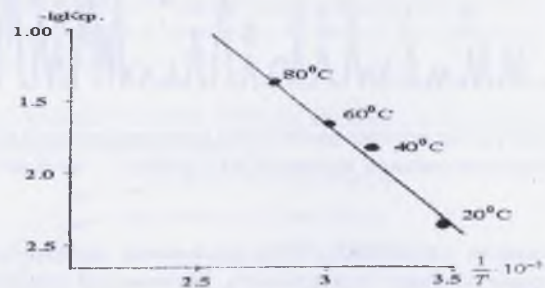


Рис. 10. Зависимость $\lg K$ от обратной абсолютной температуры при солянокислотном разложении данбурита месторождения Ак-Архар.

Как видно из рис.10, точки удовлетворительно укладываются на прямую линию Аррениуса, по наклону которой вычислена величина кажущейся энергии активации при солянокислотном разложении данбурита, равная 29.44 кДж/моль. Численные значения энергии активации и зависимость скорости при солянокислотном разложении данбурита свидетельствуют о его протекании в кинетической области.

3. СЕРНОКИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДАНБУРИТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ АК-АРХАР

Серная кислота не реагирует с диоксидом кремния, что позволяет осуществить селективное разделение кремнезема, CaSO_4 и других сульфатов в начале технологического процесса. При обработке H_2SO_4 происходит химическое обогащение, в результате которого полезные компоненты сульфат железа, борная кислота переходят в раствор.

Результаты сернокислотного разложения приведены на рис.11.

Реакция минералов данбурита с серной кислотой изучена в интервале температур 20-120°C при концентрации H_2SO_4 45-50 мас% в течение 90 мин (рис.11а). При 20°C степень извлечения оксидов составила: B_2O_3 – 8.70% и Fe_2O_3 – 18.59%. При увеличении температуры до 80-90°C степень извлечения оксидов заметно возрастает: B_2O_3 до 30.02% и Fe_2O_3 до 50.58%.

Изучено влияние продолжительности процесса на степень извлечения оксидов B_2O_3 и Fe_2O_3 , входящих в состав данбурита. Результаты опытов приведены на рис.11б.

Степень извлечения при 30 мин составляет: B_2O_3 – 25.37% и Fe_2O_3 – 45.20%. Дозировка кислоты составляла 100% от стехиометрического количества. Как видно из рис.11б, максимальная степень извлечения оксидов наблюдается при продолжительности процесса 90 мин и составляет: B_2O_3 – 38.60% и Fe_2O_3 – 73.40%.

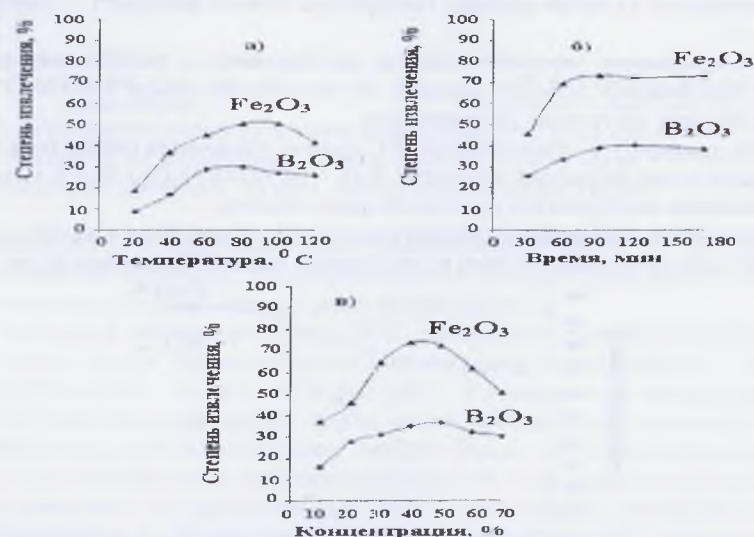


Рис.11. Зависимость степени извлечения компонентов из состава данбурита при сернокислотном разложении от: а) температуры; б) продолжительности процесса и в) концентрации серной кислоты (температура – 80-90°C, продолжительность процесса – 90 мин, концентрация кислоты – 45-50%).

Концентрация серной кислоты изменялась от 10 до 70% (рис.11в). Данбурит достаточно легко и полно разлагается при температуре 90°C (90 мин) 45%-ной серной кислотой. При этом максимальные значения разложения оксидов составили: B_2O_3 – 35.09% и Fe_2O_3 – 73.58%. Видимо, сопутствующие минералы в этих условиях разлагаются медленнее.

Исходя, из полученных результатов можно рекомендовать следующие условия для сернокислотного разложения данбурита: температура – 80-90°C; продолжительность процесса – 90 мин; концентрация серной кислоты – 45-50%.

3.1. Сернокислотное разложение обожженного данбурита

Для разложения данбурита наиболее целесообразно использовать серную кислоту, так как она позволяет перевести кальций в составе данбурита в нерастворимый сульфат кальция, что имеет немаловажное значение для получения более чистой борной кислоты и ее солей.

Основным этапом данного процесса является предварительный обжиг данбурита. Согласно данным проведенных опытов выявлено, что до 700°C данбурит практически не претерпевает никаких изменений. Выше этой температуры происходят изменения, связанные с удалением конституционной воды. При этом данбурит не теряет кристаллической структуры. Вероятно, при его обезвоживании образуются соединения, обладающие большей реакционной способностью, чем не обезвоженный минерал.

Результаты изучения влияния температуры обжига данбурита приведены на рис.12.

Как показывают результаты опытов, одновременно с разложением данбурита и образованием дибората кальция при температуре свыше 950-1000°C данбурит начинает постепенно расплавляться.

При температуре обжига 950-1000°C степень извлечения оксида бора и железа значительно возрастает, составляя: B_2O_3 – 84.97% и Fe_2O_3 – 94.7% в отличие от разложения данбурита без предварительного обжига.

Результаты зависимости степени извлечения оксидов бора и железа от продолжительности процесса обжига и дозирования кислоты приведены на рис.13.

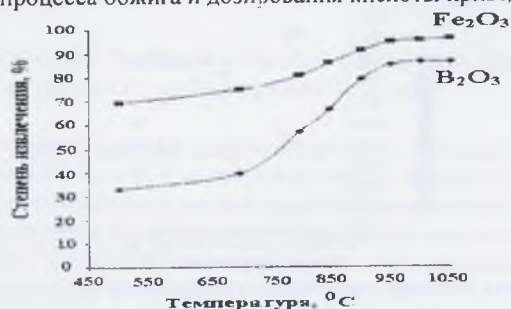


Рис.12. Влияние температуры обжига данбурита на степень извлечения оксидов бора и железа. Температура кислотной обработки – 80-90°C; продолжительность процесса – 90 мин; концентрация серной кислоты – 45-50%.

Зависимость степени извлечения оксидов B_2O_3 и Fe_2O_3 данбурита от продолжительности процесса обжига при сернокислотном разложении изучали в интервале времени от 20 до 100 мин (рис.13а). При увеличении продолжительности процесса обжига до 60 мин и температуре 950-1000°C с последующим разложением серной кислотой степень извлечения оксидов бора и железа составила, в %: 85.97 и 94.60 соответственно.

По-видимому, это связано с изменением структуры минерала данбурита под действием температуры и образованием соединений типа $CaO \cdot B_2O_3$ и $2CaO \cdot B_2O_3$.

В следующей серии опытов изучалось влияние дозирования серной кислоты на извлечение оксидов (рис.13б).

Дозирование серной кислоты проводилось от 50 до 300 мас% от стехиометрического количества. Результаты опытов показали, что наиболее высокая степень извлечения оксидов бора и железа наблюдается при дозировании 80-100% стехиометрического количества серной кислоты, составляя, в %: оксид бора – 85.22 и оксид железа – 94.60.

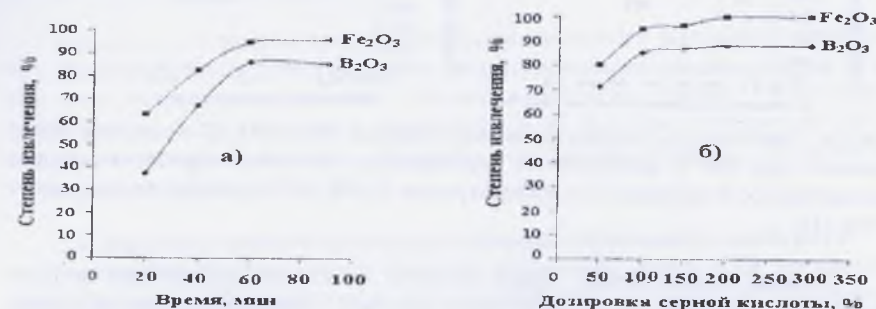


Рис.13. Зависимость степени разложения оксидов от: а) продолжительности процесса обжига; б) от дозирования серной кислоты.(температура – 80-90°C; продолжительность процесса – 90 мин; концентрация серной кислоты – 45-50%.)

Зависимость степени извлечения оксидов бора и железа от температуры сернокислотной обработки, продолжительности процесса разложения, концентрации кислоты и размера частиц представлена на рис.14.

В интервале температур от 20 до 90°C зависимость степени извлечения оксидов бора и железа серной кислотой выглядит следующим образом: B_2O_3 – 36.30-84.2% и Fe_2O_3 – 42.36-96.89% (рис.14а). С увеличением температуры выше 90°C степень извлечения оксидов бора и железа изменяется всего лишь на 1-2%.

Зависимость степени извлечения оксидов бора и железа из состава данбурита от продолжительности процесса сернокислотного разложения изучали в интервале времени от 30 до 180 мин (рис.14б). С увеличением длительности процесса переработки до 90 мин при оптимальной температуре 90°C степень извлечения оксидов B_2O_3 и Fe_2O_3 составила, в %: 83.91 и 95.8 соответственно.

Для максимального извлечения оксидов достаточно обработка обожженного данбурита серной кислотой в течение 90 мин.

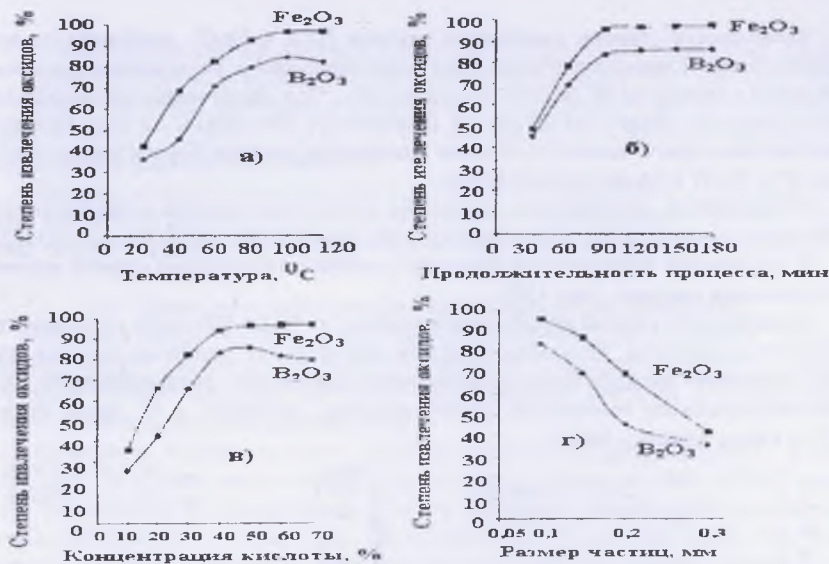


Рис.14. Зависимость степени извлечения оксидов B_2O_3 и Fe_2O_3 из состава обожженного при $980^{\circ}C$ данбурита от: температуры кислотной обработки (а); продолжительности процесса (б); концентрации H_2SO_4 (в) и размера частиц данбурита (г).

Влияние концентрации серной кислоты на степень разложения оксидов данбурита изучалось от 10 до 70 мас% (рис.14в). Данбурит достаточно легко разлагается при изменении концентрации кислоты от 10 до 45-50 мас%, при этом степень извлечения оксидов составляет, в %: оксид бора – 83.1 и оксид железа – 97.8.

Практически полное извлечение оксидов происходит при концентрации серной кислоты 45-50 мас%.

Влияние крупности частиц на извлечение оксидов при сернокислотном разложении изучалось после фракционного разделения данбурита (рис.14г). Как показывают результаты опытов, при меньшем размере зерен данбурита реакция разложения оксидов проходит лучше при температуре $90^{\circ}C$ в течение 90 мин и составляет, в %: оксид бора – 84.1 и оксид железа – 97.6.

Достоверность результатов химических анализов подтверждается рентгенограммой остатка данбурита после сернокислотного разложения (рис.15). Как видно из рентгенограммы пики, относящиеся к данбуриту и железосодержащим минералам: пироксену и гранату исчезают, а пики, относящиеся к кварцу наоборот, увеличиваются. После прокаливания данбуритовых руд при температуре до $1000^{\circ}C$ и обработке 45-50%-ной H_2SO_4 на рентгенограмме остатка остаются линии минералов кварца и кальцита. Бор и железосодержащие минералы – данбурит, гидробороцит, пироксены и гранат переходят в раствор.

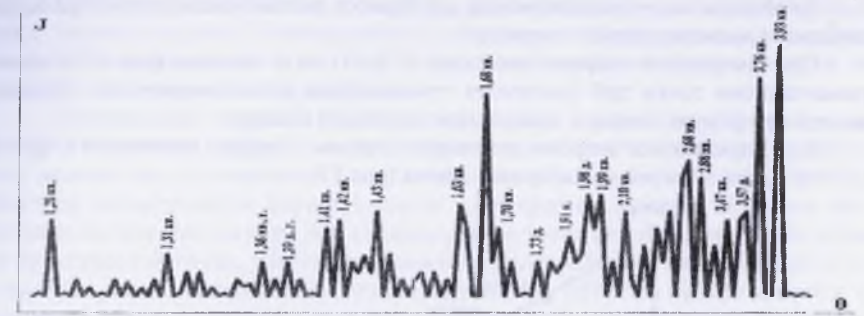


Рис. 15. Рентгенограмма остатка данбуритов месторождения Ак-Архар, обработанного серной кислотой. кв – кварц, к – кальцит, г – гипс, г-гидрослюда, д – данбурит.

Исходя, из полученных результатов сернокислотного разложения данбурита с предварительным обжигом можно рекомендовать следующие условия: длительность термической обработки – 60 мин; температура обжига – $950-1000^{\circ}C$; продолжительность кислотного разложения – 90 мин при температуре $90^{\circ}C$; концентрация серной кислоты - 45 мас%, дозирование кислоты – 80-100% от стехиометрического количества.

3.2. Кинетика сернокислотного разложения обожженного данбурита

Экспериментальные данные кинетики извлечения оксида бора из состава данбурита при сернокислотном разложении получены в интервале температур $20-90^{\circ}C$ и продолжительности процесса от 15 до 90 минут (рис.16).

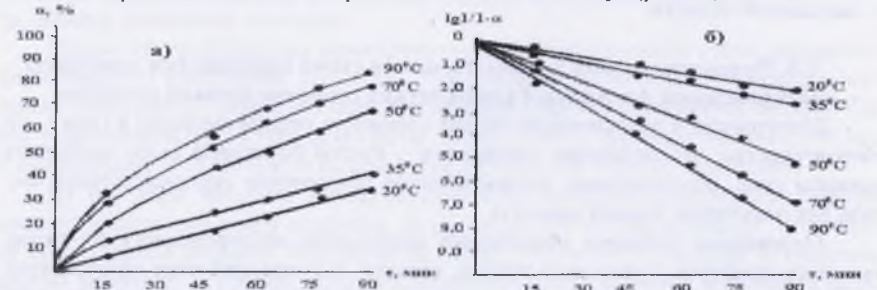


Рис. 16. Зависимость степени разложения (α) оксида бора от времени (а) и $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени (б) при сернокислотном разложении данбурита.

Характер кинетических кривых (рис.16а) разложения данбурита серной кислотой при извлечении в раствор оксида бора указывает на то, что разложение происходит в течение 90 мин при температуре $90^{\circ}C$ достигая 83.9%. При $70^{\circ}C$ за это же время достигается 79.2%-ное извлечение.

Константы скорости разложения данбуринов рассчитывали, используя кинетическое уравнение первого порядка.

При построении графика зависимости $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени (рис. 166) экспериментальные точки при различных температурах удовлетворительно укладываются на прямую линию и имеют отрицательный наклон.

Для определения энергии активации строили график зависимости $\lg k$ от $(1/T \cdot 10^3)$, при этом получена прямая линия (рис. 17).

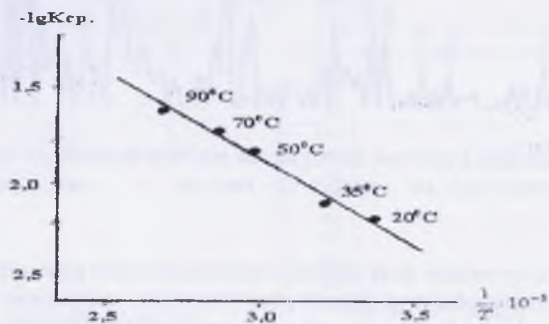


Рис. 17. Зависимость $\lg k$ от обратной абсолютной температуры при сернокислотном разложении данбуринов месторождения Ак-Архар.

Точки удовлетворительно укладываются на прямую линию Аррениуса, по наклону которой вычислена величина кажущейся энергии активации, при сернокислотном разложении данбуринов месторождения Ак-Архар, равная 16.68 кДж/моль. Численное значение энергии активации и зависимость скорости при сернокислотном разложении данбуринов свидетельствуют о протекании процесса в смешанной области.

3.3. Принципиальная технологическая схема переработки данбуринов месторождения Ак-Архар Таджикистана сернокислотным способом

Доступность и относительно низкая стоимость серной кислоты, а также то обстоятельство, что основным минералом пустой боратовой руды данбуринов является гипс, обуславливает промышленное применение сернокислотного метода для получения борной кислоты.

Основными борными минералами данбуринов месторождения Ак-Архар являются данбурит, пироксены, гранат, кальцит и в меньшей мере присутствует гидроборатит. Пустая порода представлена гипсом, карбонатами кальция, глинистыми минералами (гидролюда, монтмориллонит) и кварцем.

Степень разложения данбуринов существенно возрастает с повышением температуры, достигая при 80-95°C за 90 мин такого же значения (74.2-80.0%), как при 80-90°C за 60 мин (77.5-79.3%). При 20°C разложение данбуринов составляет 9.3%. Дальнейшее повышение температуры до 90-95°C и продолжительности перемешивания приводило к увеличению степени разложения до 84.5-85.1%. Крупность частиц минерала в изученных пределах (0,1-0,3 мм) не оказывает зна-

чительного влияния на степень и скорость перехода борного ангидрида, алюминия и железа в раствор. Рекомендованы следующие оптимальные условия разложения: температура не ниже 80-95°C; продолжительность перемешивания не менее 90 мин; крупность частиц 0,1 мм.

Центральным вопросом при сернокислотной переработке боросиликатов является выделение с достаточно высоким выходом борной кислоты из раствора, полученного при разложении и содержавшего сульфат железа. По условиям совместной растворимости борной кислоты и сульфатов алюминия и железа кристаллизация борной кислоты при охлаждении раствора может происходить лишь до эвтонической точки, т.е. точки взаимного насыщения раствора обоими компонентами, после которой начинается выделение из раствора сульфата железа и алюминия наряду с борной кислотой и, следовательно, загрязнение последней. Когда кристаллизацию ведут в условиях, исключающих выпадение сульфатов железа и алюминия, маточный раствор содержит существенные количества борной кислоты. Возврат такого раствора в технологический процесс невозможен, так как он будет быстро насыщаться сульфатами алюминия и железа, образующимися при разложении новых количеств боросиликата данбуринов. В условиях нашей республики применение кислотной технологии переработки данбуринов может дать значительный экономический эффект. Наличие большого количества абгазной соляной кислоты, попутно получаемой с каустической содой при электролизе хлорида натрия на АОТ «Таджикхимпром» делает перспективным налаживание технологического процесса переработки данбуринов кислотным способом.

На основе проведенных исследований разработана и представлена принципиальная технологическая схема получения борной кислоты из данбуринов месторождения Ак-Архар кислотным способом. Полученную пульпу промывали дистиллированной водой и фильтровали, в растворе определяли содержание бора, железа, алюминия и кальция.

На рис. 18 представлена принципиальная технологическая схема переработки данбуринов кислотным способом. Предлагается до начала кислотного разложения данбуринов обжигать при температуре 950-980°C в течение 60 мин. После термической обработки данбуринов измельчали до размера частиц 0,1-0,3 мм и выщелачивали 18-20%-ной соляной или 40-50%-ной серной кислотами.

Из раствора методом перекристаллизации выкристаллизовывали борную кислоту и фильтрованием отделяли из раствора. После высушивания получается сухая борная кислота. Предлагается также отделение сульфатов и хлоридов других металлов. Твердый остаток состоит из оксида кремния и сульфата кальция, которые можно использовать как сырье для производства строительных материалов.

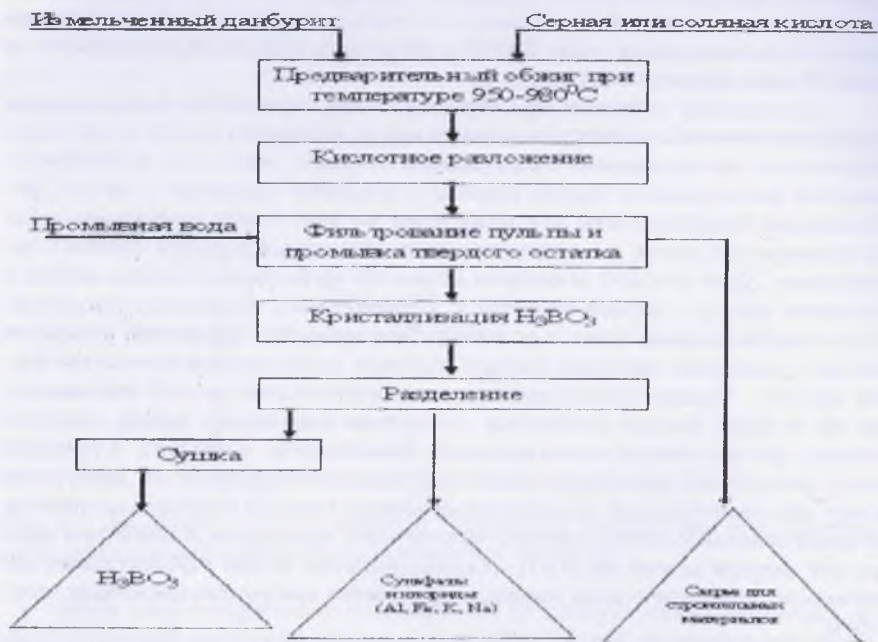


Рис.18. Принципиальная технологическая схема получения борной кислоты из данбурита месторождения Ак-Архар кислотным способом.

ВЫВОДЫ

1. Рентгенофазовым, дифференциально-термическим и химическим методами анализа определены минералогический и химический составы данбуритов месторождения Ак-Архар. Изучены физико-химические свойства исходного, прокаленного сырья и продуктов переработки после кислотного разложения.
2. Изучены условия взаимодействия данбуритов месторождения Ак-Архар солянокислотным способом. Найдены оптимальные параметры процесса разложения: предварительный обжиг при температуре 950–1000°C и продолжительности – 60 мин; дозировка кислоты – 100% от стехиометрического количества при температуре – 80°C и продолжительности – 60 мин с концентрацией кислоты – 18–20% с получением борной кислоты и хлоридов алюминия и железа.
3. Установлены оптимальные условия сернокислотного способа разложения данбуритов месторождения Ак-Архар: температура обжига – 950–980°C; продолжительность – 60 мин. Кислотное разложение: температура – 85–90°C; продолжительность – 90 мин; концентрация кислоты – 45–50%, с получением борной кислоты и сульфата железа.

4. Изучена кинетика солянокислотного разложения обожженного данбурита месторождения Ак-Архар. Рассчитанная кажущаяся энергия активации процесса солянокислотного разложения, равная 29,44 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в кинетической области.
5. Изучена кинетика сернокислотного разложения данбуритов месторождения Ак-Архар. Вычисленная кажущаяся энергия активации процесса сернокислотного разложения составляет 16,68 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в смешанной области.
6. Разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки данбуритов месторождения Ак-Архар кислотными способами, включающая стадии: измельчение сырья; отсеивание частиц 0,1–0,3 мм; обжиг при температуре 950–1000°C; разложение серной или соляной кислотами; разделение пульпы и получение борной кислоты, сульфатов и хлоридов железа, кремнезема.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОТРАЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Маматов Э.Д., Ашуров Н.А., Шарипов А. Изучение химического и минералогического состава данбурита и выщелачивания серной и соляной кислотами // *Материалы международной научно-практической конференции «Сино и мировая цивилизация»*. – Душанбе, 2006. – С.79–81.
2. Маматов Э.Д., Ашуров Н.А., Курбонов А.С., Ятимов П., Мирсаидов У.М. Солянокислотное разложение данбурита месторождения Ак-Архар // *Докл. АН РТ*, 2008. – Т.51. – №4. – С.271–273.
3. Маматов Э.Д., Ашуров Н.А., Курбонов А.С., Ятимов П., Мирсаидов У.М. Солянокислотное разложение предварительно обожженного данбурита месторождения Ак-Архар // *Докл. АН РТ*, 2008. – Т.51. – №5. – С.356–361.
4. Ашуров Н.А., Маматов Э.Д., Курбонов А.С., Ятимов П., Мирсаидов У.М. Сернокислотное разложение данбурита // *Докл. АН РТ*, 2008. – Т.51. – №6. – С.432–435.
5. Ашуров Н.А., Маматов Э.Д., Курбонов А.С., Ятимов П., Мирсаидов У.М. Сернокислотное разложение данбурита месторождения Ак-Архар с последующим обжигом // *Докл. АН РТ*, 2008. – Т.51. – №9. – С.672–676
6. Ашуров Н.А. Маматов Э.Д. Сернокислотное разложение предварительно обожженного данбурита месторождения Ак-Архар // *Материалы международной конференции «Наука и современное образование: проблемы и перспективы»*, посвященной 60-летию ТГНУ. – Душанбе, 2008. – С.131–132.
7. Ашуров Н.А., Маматов Э.Д., Ятимов П., Мирсаидов У.М. Кинетика сернокислотного разложения предварительно обожженного данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана // *Изв. АН РТ. Отделение физ.-мат., хим., геол. и техн. наук*, 2008. – №4 (133), – С.43–47

Разрешено к печати 22.04.2009 г. Сдано в печать 5.05.2009 г.

Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16.

Печать офсетная.

Заказ № 41. Тираж-100 экз.

Отпечатано в типографии «Дониш»

Ул. Айни, 121, корп,
