

АЗОТНОКИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОБОЖЖЕННОГО ДАНБУРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ АК-АРХАР ТАДЖИКИСТАНА

А.С.Курбонов, Э.Д.Маматов, Машиаллах Сулеймани Боруджерди А., У.М.Мирсаидов

**Институт химии им.В.И.Никитина
АН Республики Таджикистан**

Представлены результаты изучения получения борной кислоты из предварительно обожженного концентрата данбурита разложением азотной кислотой.

Ранее в работах [1, 2] нами изучено взаимодействие боратных руд данбуритов с серной и соляной кислотами, найдены оптимальные условия извлечения полезных компонентов. В [3, 4] приведены сведения о процессе разложения боратных руд различного месторождения. Показано, что датолит при обычных условиях хорошо разлагается минеральными кислотами.

В последние десятилетия прошлого века до наших времен интерес к азотнокислотному способу повысился, поскольку в этом случае имеется возможность сочетания процесса получения конечного продукта с производством азотных удобрений, что может значительно уменьшить себестоимость борной кислоты. Поэтому для переработки этим способом наиболее подходящими являются руды, которые не только содержат оксид бора, но и оксиды других элементов, таких как калия, натрия или кальция.

Химический состав данбуритового концентрата следующий, содержание оксидов, мас%: B_2O_3 - 17.41; SiO_2 - 46.8; Al_2O_3 - 2.45; Fe_2O_3 - 2.67; FeO - 1.68; CaO - 23.6; MgO - 0.75; TiO_2 - 0.15; MnO - 0.29; K_2O - 0.1; Na_2O - 0.03; P_2O_5 - 0.11; п.п.п. - 3.56. Основными борными минералами данбурита месторождения Ак-Архар являются: данбурит - $CaO \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (или $CaB_2(SiO_4)_2$), датолит - $2CaO \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ (или $Ca_2B_2(OH)_2Si_2O_8$), пироксены - $CaO \cdot FeO \cdot 2SiO_2$, гранат - $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$, кальцит - $CaCO_3$, и в меньшей мере присутствует гидроборацит - $CaO \cdot MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 6H_2O$ (или $CaMgB_6O_{11} \cdot 6H_2O$). Пустая порода представлена гипсом - $CaSO_4 \cdot nH_2O$, карбонатами кальция - $CaCO_3$, глинистыми минералами (гидрослюда - $(Na)Al_2(AlSi_3) \cdot O_{10}[(OH)_2 \cdot H_2O]$, монтмориллонитом - $(OH)_4Si_8Al_4O_{20} \cdot nH_2O$) и кварцем - SiO_2 .

Лабораторное изучение выщелачивания данбурита азотной кислотой проводили в термостатированном реакторе – сосуде с рубашкой емкостью 0.20 л, снабженном мешалкой и обратным холодильником.

После достижения необходимой температуры исходный материал загружали в реактор и добавляли к нему азотную кислоту с определенным соотношением. По окончании процесса кислотного разложения пульпу фильтровали и определяли химический состав твердой (остатка) и жидкой (аликвотной) фаз [5, 6]. В экспериментах масса навески концентрата данбурита составляла 5 г.

При термической обработке данбурита минералы, входящие в его состав, претерпевают ряд изменений.

При разложении концентрата данбурита дозировку кислоту рассчитали, исходя из содержания в нем оксидов бора, кальция, железа и алюминия с учетом превращения их в нитраты. Вследствие неполного разложения минералов пустой породы становится возможным дозировать кислоту в количестве 100-140% от стехиометрического количества. При такой дозировке, крупности частиц руды не более 0,1 мм и температуре не ниже 95°C за 50-60 мин в раствор переходит около 94.6% B_2O_3 в виде борной кислоты. Таким образом, при разложении данбурита азотной кислотой обеспечивается высокая степень перехода оксида бора в раствор без каких-либо осложнений.

Результаты изучения влияния температуры обжига данбурита азотнокислотным разложением показали, что одновременно с разложением данбурита образуется жидкая фаза, а при температуре 1000-1050°C данбурит полностью расплавляется. Как показали

результаты опыта, при этих температурах степень извлечения оксида бора достигает около 94.6%. Выявлено, что наиболее рациональными условиями термической обработки без полного плавления можно рекомендовать следующие условия: температуру - 950-980°C, продолжительность процесса – 50-60 мин.

При этих условиях степень последующего кислотного разложения составляет не менее 89.2%, концентрация кислоты – 12-15%.

Результаты исследования азотнокислотного разложения данбурита приведены на рис.1.

Влияние температуры. Изучено влияние температуры на ход реакции в пределах от 20 до 100°C (рис.1а). Установлено, что данбурит начинает вскрываться уже при температуре 20-25°C. Руду обрабатывали 12-15% азотной кислотой в течение 1 ч. С ростом температуры степень извлечения компонентов в раствор возрастает и при 95°C составляет (в %): B_2O_3 – 94.6; Fe_2O_3 – 98.6; Al_2O_3 - 83.5 и CaO – 90.4.

Степень извлечения Fe_2O_3 и B_2O_3 с дальнейшим повышением температуры до 100°C начинает снижаться.

Влияние длительности процесса. Изучение зависимости степени извлечения компонентов при разложении данбурита от продолжительности процесса при 95°C и концентрации кислоты 12-15% показало, что уже при продолжительности процесса 15 мин с момента взаимодействия HNO_3 с данбуритовым концентратом вскрываемость достигает: B_2O_3 – 30.8%; Al_2O_3 - 33.5% Fe_2O_3 – 47.9% и CaO – 36.7% (рис.1б). Установлено, что при увеличении времени кислотной обработки сырья от 30 до 90 мин степень извлечения всех компонентов увеличивается и достигает максимального значения (в %): B_2O_3 – 93.9; Al_2O_3 - 84.1; Fe_2O_3 – 98.2 и CaO – 91.2. Дальнейшее увеличение длительности процесса не привело к увеличению степени разложения оксидов.

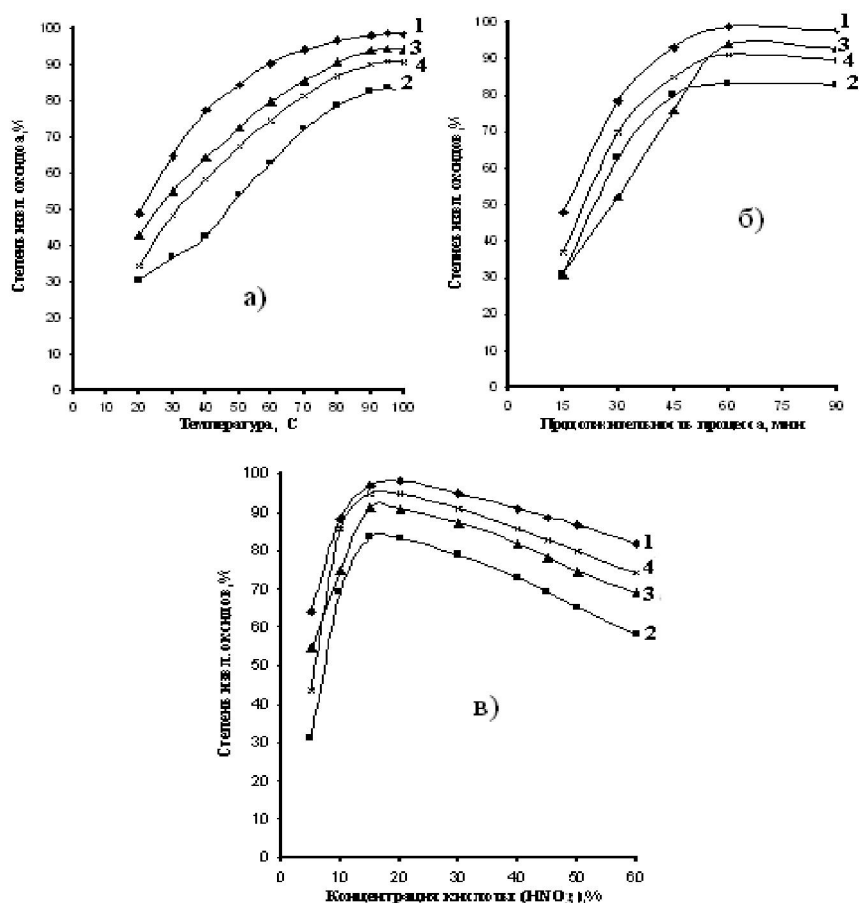


Рис.1. Зависимости степени извлечения оксидов B_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и CaO из состава концентрата обожженного данбурита от: а) температуры; б) продолжительности процесса;

в) концентрации HNO_3 (размер частиц < 0.1 мм; температура – 95°C ; продолжительность процесса – 60 мин; C_{HNO_3} – 15 мас%). 1 – Fe_2O_3 ; 2 – CaO ; 3 – B_2O_3 ; 4 – Al_2O_3 .

Влияние концентрации азотной кислоты. Результаты исследования влияния концентрации азотной кислоты и ее дозировки показывают, что увеличение концентрации от 5 до 60% существенно изменяет степень вскрытия руды. Выявлено, что оптимальной концентрацией кислоты, вводимой в реакционную массу, является $\sim 15\%$, при этом степень извлечения достигает максимального значения (в %): B_2O_3 – 90.8; Al_2O_3 – 83.6; Fe_2O_3 – 96.5 и CaO – 89.2 (рис.1в). Дальнейшее увеличение концентрации азотной кислоты не приводит к существенному изменению степени извлечения компонентов.

По результатам проведенных исследований по азотнокислотному разложению данбуритового концентрата можно рекомендовать следующие условия: продолжительность процесса – 60 мин; продолжительность обжига – 60 мин; температура обжига – $950\text{--}980^\circ\text{C}$; температура разложения – 95°C ; 100-140% стехиометрическое количество азотной кислоты и концентрация кислоты – 12-15 мас%.

Экспериментальные данные кинетики извлечения оксида бора из состава обожженного концентрата данбурита при азотнокислотном разложении получены в интервале температур $20\text{--}95^\circ\text{C}$ и продолжительности процесса от 15 до 60 минут. Результаты данных представлены на рис.2. Характер кинетических кривых (рис.2а) разложения обожженного концентрата данбурита азотной кислотой при извлечении в раствор оксида бора указывает на то, что разложение происходит в течение 60 мин при температуре 95°C , при этом достигается 92.9% извлечение.

Константы скорости разложения обожженного концентрата данбурита рассчитывали, используя кинетическое уравнение первого порядка:

$$d\alpha / dt = K(1-\alpha),$$

где: α - степень извлечения;

τ - время в минутах;

K - константа скорости разложения, в минутах.

На рис.2.б приведены зависимости $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени. Полученные экспериментальные точки при различных температурах удовлетворительно укладываются на прямую и имеют отрицательный наклон.

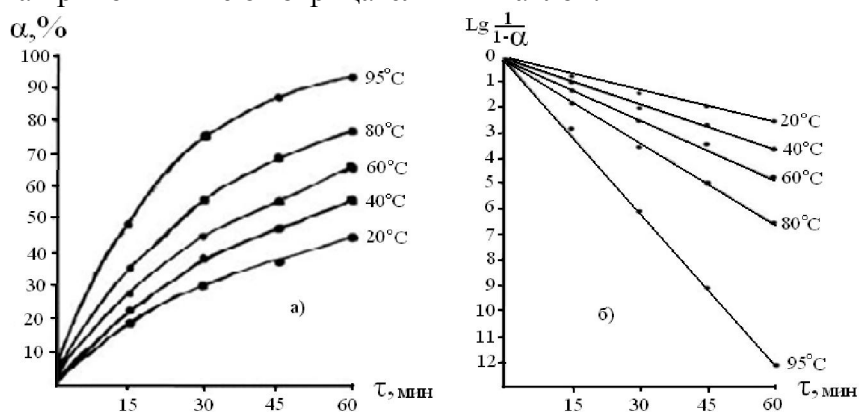


Рис. 2. Зависимость степени разложения (α) оксида бора от времени (а) и $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени (б) при азотнокислотном разложении данбурита.

На рис.3 приведена зависимость логарифма константы скорости при азотнокислотном разложении обожженного концентрата данбурита от величины обратной абсолютной температуры. Для определения энергии активации строили график зависимости $\lg K_{cp}$ от $(1/T \cdot 10^{-3})$, при этом получается прямая линия, по наклону которой вычислена величина кажущейся энергии активации, при азотнокислотном разложении обожженного концентрата данбурита равная 14.83 кДж/моль.

Численное значение энергии активации и зависимость скорости реакции от размера частиц и продолжительности процесса при азотнокислотном разложении обожженного концентрата данбурита свидетельствуют о его протекании в смешанной области.

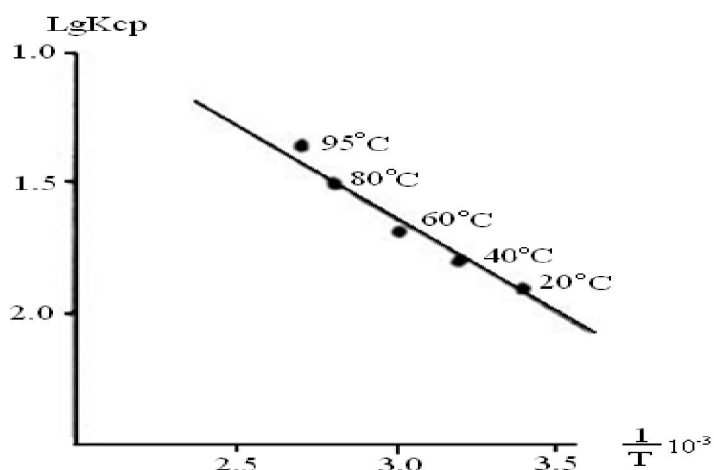


Рис.3. Зависимость $\lg K$ от обратной абсолютной температуры при азотнокислотном разложении данбурита месторождения Ак-Архар.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маматов Э.Д., Ашуrow Н.А., Курбонов А.С., Ятимов П., Мирсаидов У.М. - Докл. АН РТ, 2008, т.51, №4, с.271-273.
2. Ашуrow Н.А., Маматов Э.Д., Курбонов А.С., Ятимов П., Мирсаидов У.М. - Докл. АН РТ, 2008, т.51, №6, с.432-435.
3. Берлин Л.Е. Производство борной кислоты, буры и борных удобрений. – М.-Л.: Госхимиздат, 1950, 111 с.
4. О механизме разложения боратов в растворах карбонатов натрия / Караханов А.А., Марданенко В.К., Калачева В.Г, Гусева Г.П. – Рук.деп. в ВИНТИ 14 окт.1973, № 6110 – 73.
5. Алимарин М.П., Ромм М.И. Методика определения бора в силикатных минералах и борных породах. – М.-Л.: Гостехиздат, 1932.
6. Химический анализ силикатных материалов. – Под ред. д.х.н. А.К.Баева. – Минск: Полыма, 1983. – 35 с.