

На правах рукописи

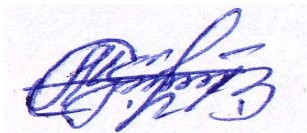
КУРБОНОВ АМИРШО СОХИБНАЗАРОВИЧ

**АЗОТНОКИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДАНБУРИТОВ
МЕСТОРОЖДЕНИЯ АК-АРХАР ТАДЖИКИСТАНА**

02.00.01 - неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'A. Kurbonov', is centered on the page. The signature is stylized and somewhat cursive.

Душанбе – 2011

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

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
Аминджанов Азимджон Алимович

кандидат химических наук
Мирзоев Баходур

Ведущая организация: Таджикский государственный педагогический университет им. С.Айни, кафедра общей и неорганической химии

Защита состоится «15» июня 2011 года в 14⁰⁰ 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 « 13 » мая 2011 г.

**Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук**



Касымова Г.Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы: Бор и его соединения играют ведущую роль при разработке новых материалов с уникальными свойствами. Массовое применение соединений бора обуславливается двумя факторами: наличием крупных природных источников сырья и бурным развитием технологии промышленного и сельскохозяйственного производства.

В народном хозяйстве в полной мере используются кислородные соединения бора, обладающие легкоплавкостью, огнестойкостью, консервирующей способностью, ингибирующим действием, инсектицидными, гербицидными и бактерицидными свойствами, низкой токсичностью, и целым рядом других свойств.

В медицине соединения бора применяются 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.

Разработка эффективных способов переработки борсодержащих руд – данбуритов (исходного данбурита и данбуритового концентрата) с последующим обжигом и извлечением составляющих его полезных компонентов азотной кислотой, установление химических реакций, протекающих при азотнокислотной обработке является **актуальной задачей**.

Цель настоящей работы - исследование процессов разложения борсодержащей руды – данбурита и данбуритового концентрата азотной кислотой с применением методов обеспечивающих максимальное извлечение компонентов из их состава, в зависимости от различных физико-химических свойств.

Основными задачами исследования являются:

- изучение химического и минералогического составов исходного данбурита и данбуритового концентрата;
- изучение физико-химических свойств сырьевых материалов и конечных продуктов переработки на основании рентгенофазового (РФА) и дифференциально-термического (ДТА) методов анализа с избирательным извлечением их составляющих азотнокислотным способом разложения;

- изучение влияния процесса термообработки на переработку исходного данбурита и данбуритового концентрата азотной кислотой;
- изучение кинетики процесса разложения данбурита и данбуритового концентрата азотной кислотой;
- разработка принципиальной технологической схемы азотнокислотной переработки данбурита и данбуритового концентрата.

Научная новизна работы. Впервые изучен процесс азотнокислотного разложения данбурита и данбуритового концентрата месторождения Ак-Архар Таджикистана. Проведён термодинамический анализ возможности протекания реакций разложения данбурита и данбуритового концентрата азотной кислотой.

Практическая значимость работы заключается в:

- разработке азотнокислотного способа переработки борсодержащих руд Таджикистана;
- установлении оптимальных параметров азотнокислотного разложения исходного данбурита и данбуритового концентрата;
- использовании продуктов азотнокислотного разложения данбурита и данбуритового концентрата для получения борной кислоты, минеральных удобрений и сырья для строительной индустрии.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты химических, минералогических и физико-химических исследований данбуритов (исходного данбурита и данбуритового концентрата) и продуктов их разложения азотной кислотой;
- результаты кинетических исследований процессов азотнокислотного разложения исходного данбурита и данбуритового концентрата;
- результаты комплексной переработки данбурита (исходного данбурита и данбуритового концентрата) месторождения Ак-Архар азотнокислотным способом.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликованы 3 статьи и 4 тезиса докладов.

Апробация работы. Основные результаты работы обсуждались на научно-практической конференции «VI Нумановские чтения» (Душанбе, 2009 г.); республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии,

химической технологии и металлургии» (Душанбе, ТТУ, 2009 г.); IV международной научно-практической конференции «Перспективы и развитие науки и образования» (Душанбе, ТТУ, 2010 г.); республиканской научно-практической конференции «Роль образования и науки в учении и воспитании молодого поколения» (Курган-Тюбе, КТГУ, 2010 г.); республиканской научно-практической конференции «Горные, геологические, экологические аспекты развития горнорудной промышленности в XXI веке», посвященной 100-летию академика АН РТ С.М.Юсуповой (Душанбе, 2010 г.).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа представляет собой рукопись, изложенную на 128 страницах компьютерного набора, содержит введение, литературный обзор, методики эксперимента и химического анализа азотнокислотного разложения данбурита, результаты исследований и их обсуждение, выводы, а также список цитируемой литературы, включающий 127 наименований библиографических ссылок. Работа иллюстрирована 17 рисунками и 10 таблицами.

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

В первой главе рассматриваются имеющиеся в литературе данные физико-химических характеристик бора и борсодержащего сырья и известные способы переработки борсодержащего сырья, на основании которых 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 (исходного данбурита и данбуритового концентрата) месторождения Ак-Архар, а также изучению данбуритов физико-химическими методами, рассчитаны энтальпия, энтропия и энергия Гиббса реакций азотнокислотного разложения исходного данбурита и данбуритового концентрата.

В третьей главе изложены результаты азотнокислотного разложения исходного данбурита месторождения Ак-Архар с предварительным обжигом.

В четвертой главе изложены результаты азотнокислотного разложения данбуритового концентрата с последующей разработкой принципиальной технологической схемы переработки данбуритов азотнокислотным способом.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БОРСОДЕРЖАЩИХ РУД ТАДЖИКИСТАНА

1.1. Минералогическая и физико-химическая характеристика исходного данбурита и данбуритового концентрата

К настоящему времени выявлено достаточно много эндогенных месторождений бора различных минеральных типов, в том числе и месторождений промышленного значения. На территории Таджикистана имеются огромные запасы борсодержащих руд - данбуритов, которые отличаются от других борсодержащих руд - датолита, коллеманита, ашарита, иньоиита и др. химическим, минералогическим составом, кристаллической структурой.

Химический и минералогический состав изученных пород был определен объемным, весовым, пламенно-фотометрическим и РФА методами анализов.

В работе использовали следующие методы химического анализа: перманганатометрию, комплексонометрию, 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 и K определяли методом пламенной фотометрии.

1.2. Физико-химическая характеристика данбурита месторождения Ак-Архар

Методом РФА установлено, что главными рудообразующими минералами исходного данбурита являются: данбурит, датолит, гидроборацит, гранат, пироксены (или геденбергит), гидрослюда, монтмориллонит, 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 (или геденбергит) и гранат не претерпевают никаких изменений, с увеличением температуры выше 950°C постепенно превращаются в легковскрываемую форму.

Превращение пироксена, граната, гидрослюды, монтмориллонита и частично кварца в легковскрываемую форму наблюдается с увеличением времени термообработки. Основное содержание оксида железа находится в составе пироксена и граната, а алюминия - в составе гидрослюды и монтмориллонита, которые являются сопутствующими минералами в данбуритовой руде. Как видно из рентгенограмм исходного (рис.1), и термически обработанного данбурита (рис.2), пики, относящиеся к железо-, алюминий- и борсодержащим минералам идентичны.

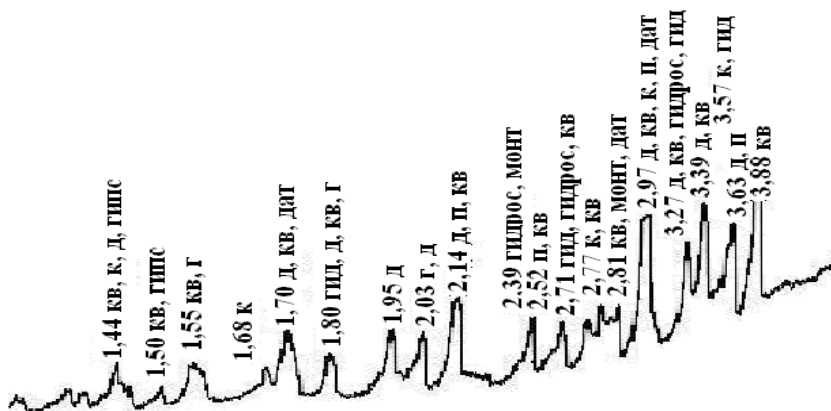


Рис.1. Рентгенограмма исходного данбурита месторождения Ак-Архар: кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, д – данбурит, дат - датолит, п – пироксены, гидрос – гидрослюда, гид – гидроборацит, монт - монтмориллонит.

Согласно данным рентгенофазового анализа исходного данбурита и данбуритового концентрата выявлено, что минералогический и химический составы исходного данбурита и данбуритового концентрата не изменяются, а при предварительном обжиге происходит ряд изменений. При сопоставлении рентгенограмм исходного и обожженного данбуритового концентрата (рис.3 и рис.4) видно, что руда не теряет кристаллическую структуру, а также при обезвоживании данбурита

образуется соединение, обладающее большей реакционной способностью. Минерал кварц при высоких температурах превращается в более активную α - и β - аморфную формы, которая начинает частично взаимодействовать с оксидом кальция.

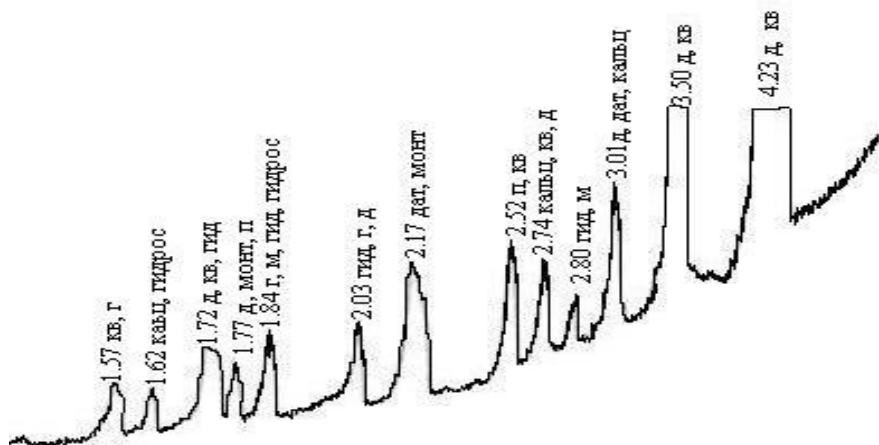


Рис.2. Рентгенограмма данбурита месторождения Ак-Архар после предварительного обжига: кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, д – данбурит, дат - датолит, п – пироксены, гидрос – гидрослюда, гид – гидроборацит, монт - монтмориллонит.

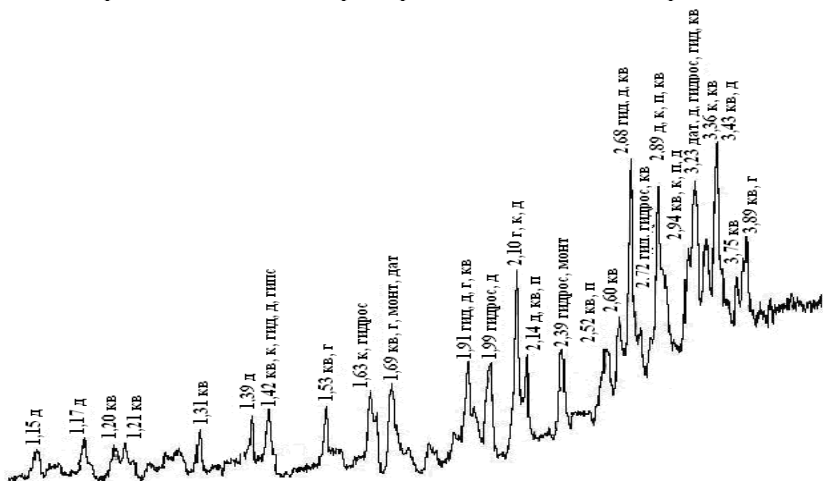


Рис.3. Рентгенограмма исходного концентрата данбурита:

кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, д – данбурит, дат – датолит, п – пироксены, гидрос – гидрослюда, гид – гидроборацит, монт - монтмориллонит.

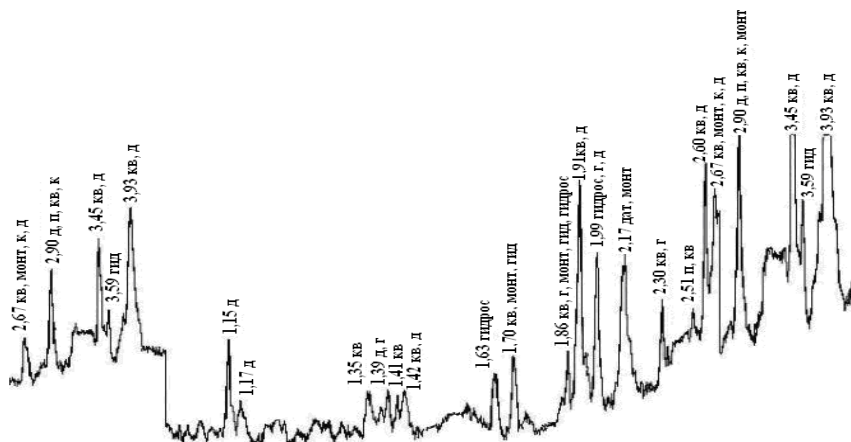


Рис.4. Рентгенограмма концентрата данбурита после предварительного обжига: кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, д – данбурит, дат - датолит, п – пироксены, гидрос – гидрослюда, гид – гидроборацит, монт - монтмориллонит.

Из термограмм исходного данбурита (рис.5) и данбуритового концентрата (рис.6) видно, что в интервале температур 960-1050°C наблюдается эндотермический эффект с разложением данбурита. Одновременно с разложением данбурита образуется жидкая фаза, а при 1040-1050°C материал полностью расплавляется. Результаты опытов показали, что наиболее рациональными условиями термической обработки без расплавления являются: температура - 950-980°C, продолжительность прокаливания – 60 мин.

При этих условиях степень последующего кислотного разложения данбурита составляет не менее 90%.

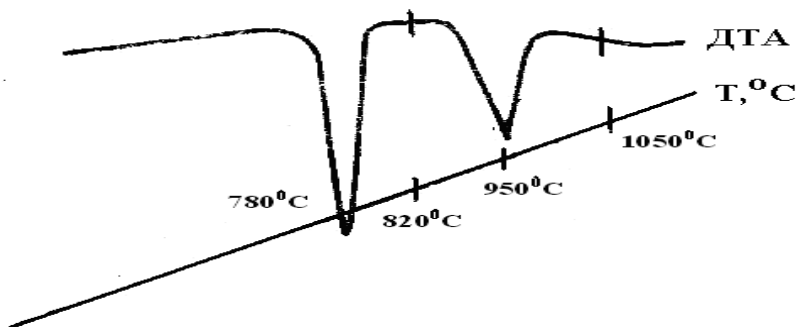


Рис.5. Термограмма исходного данбурита.

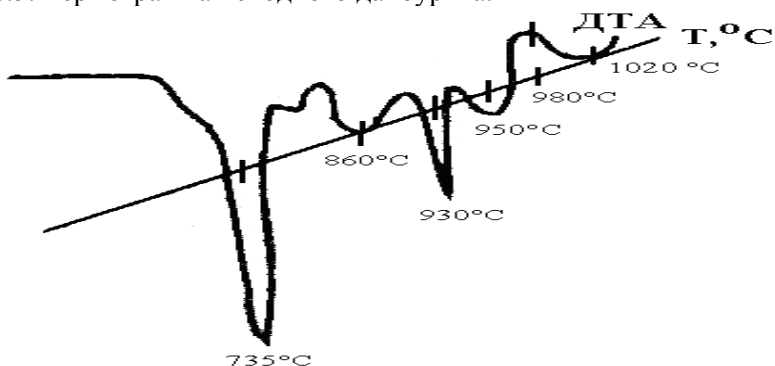


Рис.6. Термограмма исходного данбуритового концентрата.

Согласно данным термограмм и рентгенофазового анализа, при температуре до 700°C исходный данбурит (рис.5) не претерпевает никаких изменений. Выше этой температуры (первый эндотермический эффект) происходят изменения, связанные с удалением воды, которые полностью заканчиваются при 800°C. При этом данбурит не теряет кристаллической структуры. Вероятно, при обезвоживании образуются соединения, обладающие большей реакционной способностью, чем не прокаленный материал.

При температуре 950-980°C (второй эндотермический эффект) данбурит разлагается с образованием дибората кальция $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, силиката кальция $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, кварца $\alpha\text{-SiO}_2$.

При термической обработке данбуритового концентрата минералы, входящие в его состав, претерпевают ряд изменений (рис.6). На основании проведенных опытов и согласно результатам анализов можно сделать вывод, что при температурах до 700°C данбуритовый концентрат не претерпевает почти никаких изменений. Изменения, связанные с удалением летучих

компонентов, наблюдаются при температурах 735-750°C (первый эндотермический эффект). Изменения, наблюдаемые при температурах 860 и 930°C, приводят к изменению бурого цвета данбуритового концентрата на серый, и превращению алюминийсодержащих минералов в муллит (второй и третий эндотермические эффекты). Изменения в составе данбуритового концентрата при 950°C и выше (четвертый и пятый эндотермические эффекты) связаны с образованием некоторых компонентов, таких как бората и силиката кальция.

2. РАЗЛОЖЕНИЕ ИСХОДНОГО ДАНБУРИТА АК-АРХАРА АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

Способы выщелачивания минерального сырья растворами азотной кислоты начали изучать позже, чем серноокислотные и солянокислотные способы, и поэтому они меньше описаны в литературе.

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

Азотную кислоту для разложения дозировали из расчета образования нитратов кальция, алюминия, железа и борной кислоты. Пробу данбурита измельчали, и разложение проводили в термостатированном реакторе с мешалкой. Пульпу фильтровали и промывали водой. В растворе определяли содержание алюминия, железа, кальция и бора по известной методике.

Таблица 1
Химический состав исходного данбурита месторождения Ак-Архар

Содержание, мас%	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
10.4	59.8	1.27	2.2	1.39	19.6	0.75	0.15	0.29	0.1	0.03	0.11	3.91

Результаты РФА остатка данбурита и исследования азотнокислотного разложения исходного данбурита приведены на рис.7 и рис.8.

Как видно из рентгенограммы (рис.7), после кислотного разложения интенсивность пиков, относящихся к минералам данбуриту, гранату, гидрослюде и монтмориллониту, уменьшается.

Пики, относящиеся к минералам датолиту, пироксену, гидроборату, вообще исчезают и появляется новый пик, подтверждающий появление минерала муллита. Зависимость степени извлечения компонентов при вскрытии данбурита от продолжительности процесса изучали при температуре 95°C в интервале от 15 до 90 мин 15% азотной кислотой (рис.8.б). Установлено, что при увеличении продолжительности кислотной обработки данбурита от 30 до 60 мин степень извлечения всех компонентов увеличивается и достигает максимального значения (в %): V_2O_3 – 15.2-17.5; Fe_2O_3 – 44.5-59.8; Al_2O_3 – 16.8-20.8 и CaO – 28.6-36.9.

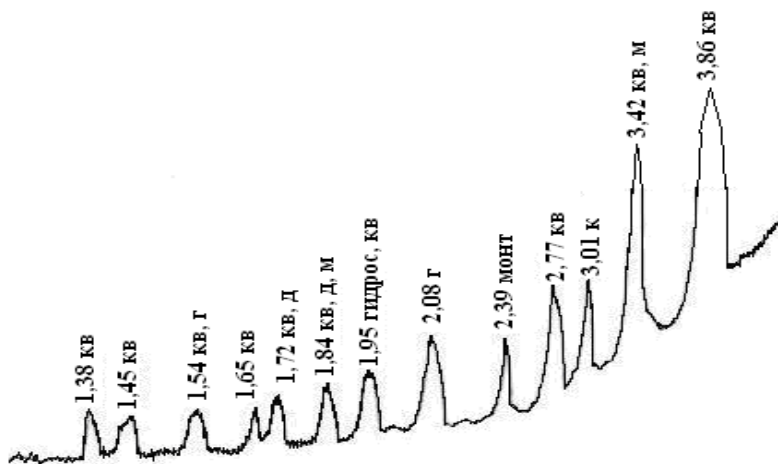


Рис.7. Рентгенограмма остатка исходного данбурита после кислотной обработки: кв – кварц, кальц – кальцит, г – гранат, д – данбурит, гидрос – гидрослюда, монт - монтмориллонит, м - муллит.

Изучено влияние температуры на ход реакции от 20 до 100°C (рис.8а). Руду обрабатывали 15% азотной кислотой при продолжительности процесса 60 мин. С ростом температуры степень извлечения компонентов возрастает, и при 95°C составляет (в %): V_2O_3 – 17.7; Fe_2O_3 – 49.1; Al_2O_3 – 20.8 и CaO – 35.9.

Концентрация азотной кислоты изменялась от 5 до 60 мас%, результаты исследований приведены на рис.8в. Установлено, что оптимальной концентрацией кислоты, вводимой в реакционную массу, является 12-15%. и наилучшей дозировкой кислоты является ее 140% стехиометрическое количество.

На основании выполненных исследований определены следующие оптимальные условия процесса азотнокислотной обработки данбурита: температура кислотного разложения – 95°C; длительность процесса – 60 мин; концентрация кислоты - 15%; дозировка кислоты – 140% от стехиометрического количества; размер частиц исходной руды – 0.1-0.3 мм.

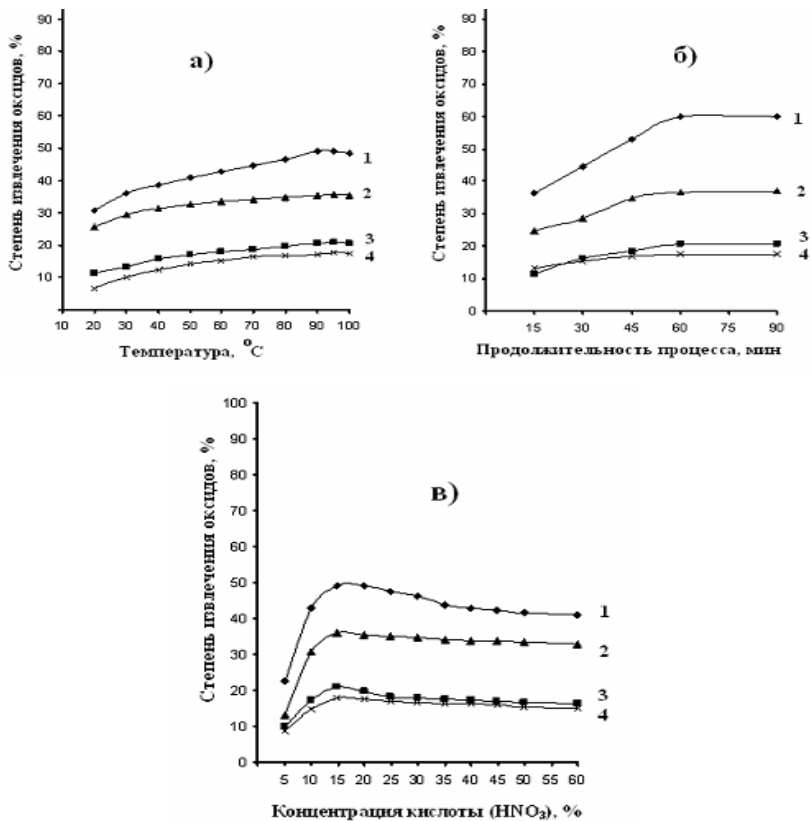


Рис.8. Зависимость степени извлечения оксидов из состава исходного данбурита от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HNO₃ (размер частиц <0.1 мм; температура – 95°C; продолжительность процесса – 60 мин; C_{HNO₃} – 15 мас%).
1 – Fe₂O₃; 2 – CaO; 3 - Al₂O₃; 4 – B₂O₃.

2.1. Азотнокислотное разложение обожженного исходного данбурита

Для получения борной кислоты обычно используют кислотные методы, а щелочными способами целесообразнее получать буру.

Основными борсодержащими минералами данбурита месторождения Ак-Архар являются данбурит, датолит, пироксены, гранат, кальцит, и в меньшей мере присутствует гидрборацит. Пустая порода представлена гипсом, карбонатами кальция, глинистыми минералами (гидрослюда, монтмориллонит) и кварцем.

Результаты исследования азотнокислотного разложения данбурита приведены на рис.9.

Изучено влияние температуры на ход реакции от 20 до 100°C (рис 9а).

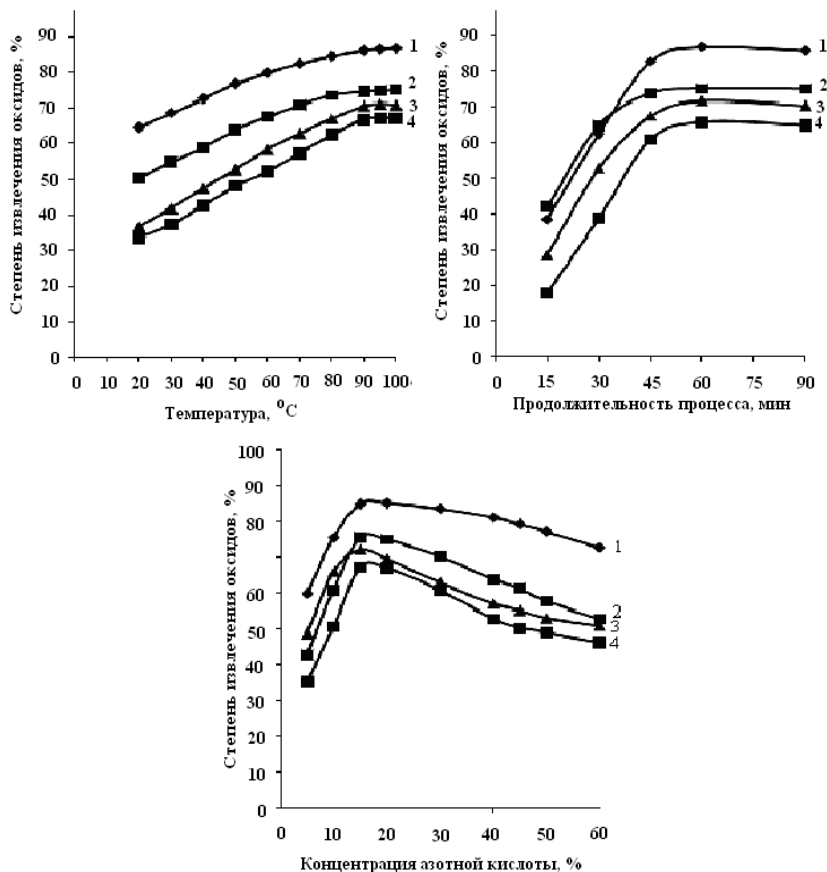


Рис.9. Зависимость степени извлечения оксидов из состава исходного обожженного данбурита от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HNO₃ (размер частиц <0.1 мм; температура – 95°C; продолжительность процесса – 60 мин; C_{HNO₃} – 20 мас%).
1 – Fe₂O₃; 2 – B₂O₃; 3 – CaO; 4 - Al₂O₃.

Степень извлечения оксидов B₂O₃, Al₂O₃, Fe₂O₃ и CaO с повышением температуры до 95°C достигает максимального значения, составляя при этом (в мас%): B₂O₃ – 92.4; Fe₂O₃ – 96.7; Al₂O₃ – 68.9 и CaO – 72.5.

Зависимость степени извлечения компонентов при вскрытии данбурита от продолжительности процесса изучена при 95°C и

концентрации кислоты – 15%(рис.9б). При увеличении времени кислотной обработки сырья от 30 до 60 мин степень извлечения всех компонентов увеличивается и достигает максимального значения (в %): B_2O_3 – 62.4-92.7; Fe_2O_3 – 74.8-96.4; Al_2O_3 – 38.8-65.7 и CaO – 52.8-71.8.

Следует, отметить, что размер частиц $0.1\div 0.3$ мм в реакционной смеси особенно эффективен для разложения железосодержащих минералов данбурита.

Для разложения борсодержащего сырья большую роль играют влияние концентрации азотной кислоты и ее дозирование (рис.9в). С ростом концентрации азотной кислоты до 5-15% степень извлечения оксидов возрастает, составляя (в %): B_2O_3 – 42.8-89.1; Fe_2O_3 – 59.8-96.7; Al_2O_3 – 35.1-69.2 и CaO – 48.6-71.7.

По результатам азотнокислотного разложения обожженного данбурита можно рекомендовать следующие условия: длительность термической обработки – 50-60 мин; температура термообработки – 950-980°C; продолжительность кислотного разложения – 60 мин; температура - 95°C; концентрация азотной кислоты - 15-20 мас%; размер частиц данбурита - 0.1 мм; дозирование азотной кислоты – 140% от стехиометрического количества.

2.2. Кинетика азотнокислотного разложения обожженного данбурита месторождения Ак-Архар

Экспериментальные данные зависимости азотнокислотного разложения обожженного данбурита для извлечения оксида бора, при температуре 20-100°C и продолжительности процесса от 15 до 60 мин, представлены на рис.10а, из которого видно, что при повышении температуры извлечение оксида бора увеличивается от 20.8 до 78.6%.

Константы скорости разложения обожженного данбурита рассчитывали по кинетическому уравнению Ерофеева-Колмогорова. Построенные графики зависимости (рис. 10.б) $\lg 1/(1-\alpha)\cdot 10$ от времени удовлетворительно укладываются на прямую линию, имеющую отрицательный наклон.

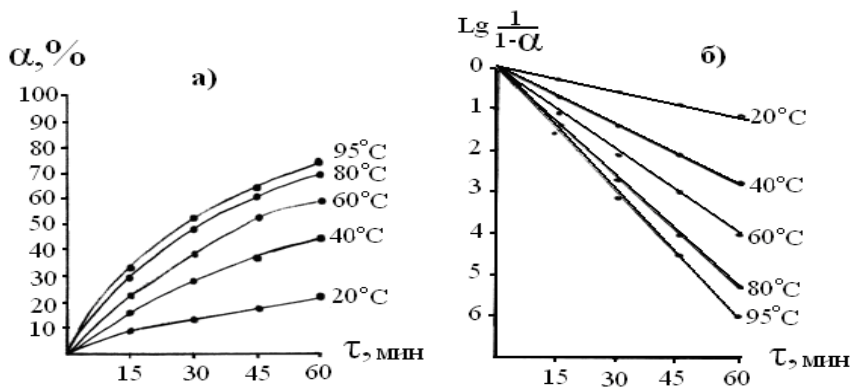


Рис.10. Зависимость степени разложения (α) оксида бора от времени (а) и $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени (б) при азотнокислотном разложении обожженного данбурита.

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

На рис.11 приведена зависимость логарифма константы скорости при азотнокислотном разложении обожженного данбурита от величины обратной абсолютной температуры.

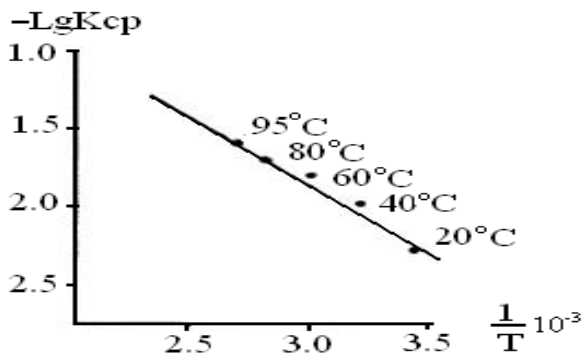


Рис.11. Зависимость $\lg K$ от обратной абсолютной температуры при азотнокислотном разложении обожженного данбурита месторождения Ак-Архар.

Как видно из рис.11, точки удовлетворительно укладываются на прямую линию Аррениуса, по наклону которой вычислена

величина кажущейся энергии активации азотнокислотного разложения обожженного данбурита, равная 21.19 кДж/моль которая свидетельствуют о его протекании в кинетической области.

3. РАЗЛОЖЕНИЕ ДАНБУРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТАДЖИКИСТАНА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕМ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Были изучены возможность и особенности выщелачивания данбуритового концентрата Таджикистана азотной кислотой, представляющего собой обогащенный борсодержащий минерал.

В табл.2 приведен химический состав концентрата данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана.

Таблица 2

Химический состав данбуритового концентрата 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

Результаты исследования азотнокислотного разложения данбуритового концентрата приведены на рис.12.

Изучено влияние температуры на ход реакции до 100°C. Как видно из рис.12а, в интервале температур от 25 до 95°C зависимость степени извлечения оксидов (B₂O₃, Al₂O₃, Fe₂O₃ и CaO) при азотнокислотной обработке выглядит следующим образом: степень извлечения B₂O₃ - 2.6-28.7%; Al₂O₃ – 4.9-40.1%; Fe₂O₃ – 12.9-51.5% и CaO –8.4-46.1%.

Зависимость степени извлечения оксидов B₂O₃, Al₂O₃, Fe₂O₃ и CaO из данбуритового концентрата от продолжительности процесса при азотнокислотном разложении изучали в интервале времени от 15 до 90 минут. Как видно из рис.12б, с увеличением длительности процесса переработки от 5 до 60 мин при оптимальной температуре (95°C) степень извлечения оксидов составляет: B₂O₃ –13.5-28.2%; Al₂O₃ – 20.9-34.2%; Fe₂O₃ – 30.9-59.6% и CaO –27.5-50.6%.

В следующей серии опытов изучена зависимость степени разложения оксидов от концентрации азотной кислоты. Концентрация азотной кислоты изменялась от 5 до 60 мас%, результаты исследований приведены на рис.12в. При изменении концентрации кислоты от 5 до 15 мас% степень разложения оксидов возрастает до максимального значения составляя: V_2O_5 – 13.5-28.5%; Al_2O_3 – 18.1-34.2%; Fe_2O_3 – 27.5-59.6% и CaO – 32.6-50.6%.

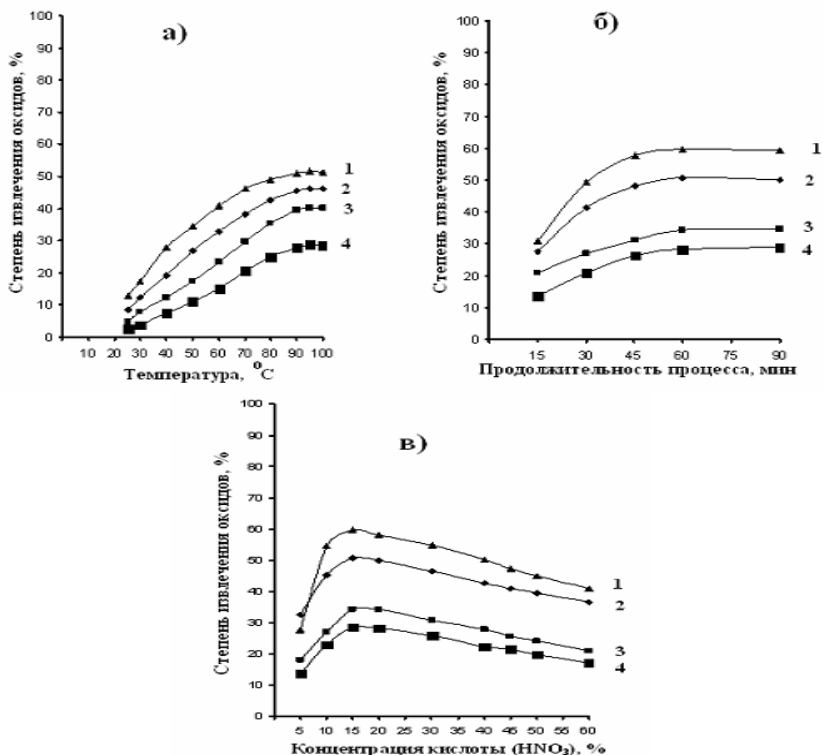


Рис.12. Зависимость степени извлечения оксидов из состава концентрата данбурита от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HNO_3 (размер частиц <0.1 мм; температура – $95^\circ C$; продолжительность процесса – 60 мин; C_{HNO_3} – 15 мас%).
1 – Fe_2O_3 ; 2 – CaO ; 3 – Al_2O_3 ; 4 – V_2O_5 .

Дальнейшее увеличение концентрации азотной кислоты не приводит к изменению степени разложения оксидов.

По результатам проведенных серий опытов азотнокислотного разложения данбуритового концентрата можно рекомендовать следующие оптимальные условия: продолжительность процесса – 60 мин; температура – 95°C; концентрация азотной кислоты – 10-15 мас% и размер частиц <0.1 мм.

3.1. Азотнокислотное разложение обожженного данбуритового концентрата

В настоящее время интерес к азотнокислотному способу разложения минерального сырья повысился, поскольку в этом случае имеется возможность сочетания процесса получения конечного продукта с производством азотных удобрений, что может значительно уменьшить себестоимость борной кислоты.

Результаты изучения влияния температуры обжига данбурита 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 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.

Результаты исследования азотнокислотного разложения данбурита приведены на рис.13.

Изучено влияние температуры на ход реакции от 20 до 100°C (рис.13а). 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.

Изучение зависимости степени извлечения компонентов при разложении данбурита от продолжительности процесса при 95°C и 12-15% азотной кислотой показало, что уже при продолжительности процесса от 30 до 60 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.

Результаты исследования влияния концентрации азотной кислоты и ее дозировки показывают, что увеличение концентрации

существенно изменяет степень вскрытия руды. Выявлено, что оптимальной концентрацией кислоты, вводимой в реакцию массу, является ~15%, при этом степень извлечения достигает максимального значения (в %): V_2O_5 – 90.8; Al_2O_3 - 83.6; Fe_2O_3 – 96.5 и CaO – 89.2 (рис.13в).

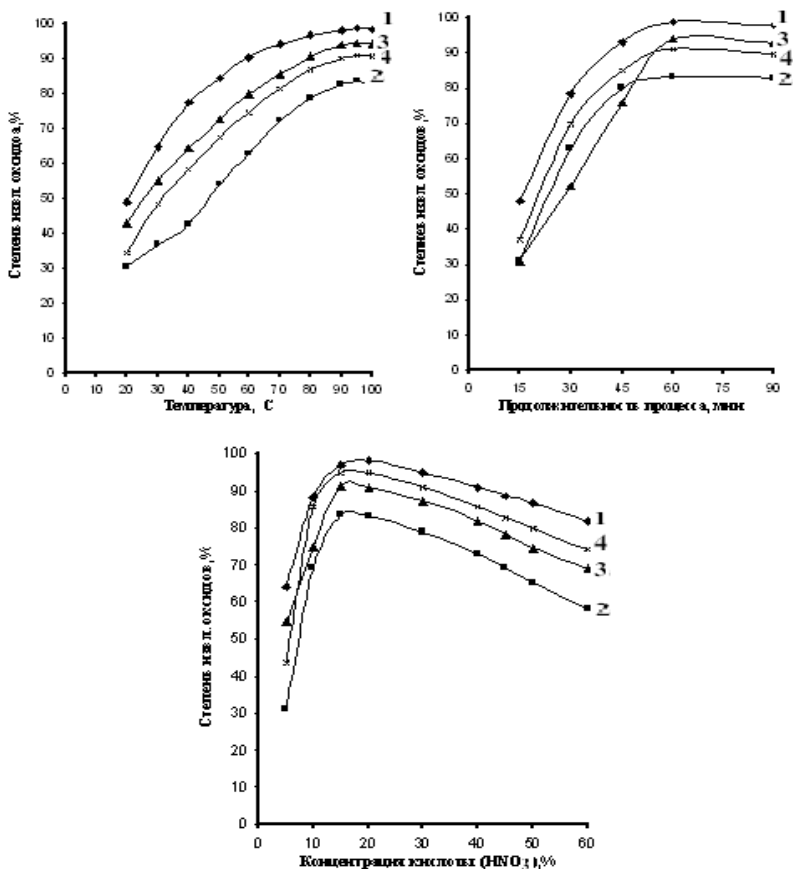


Рис.13. Зависимость степени извлечения оксидов из состава концентрата обожженного данбурита от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HNO_3 (размер частиц <0.1 мм; температура – $95^{\circ}C$; продолжительность процесса – 60 мин; C_{HNO_3} – 15 мас%).

1 – Fe_2O_3 ; 2 – CaO ; 3 – V_2O_5 ; 4 – Al_2O_3 .

По результатам проведенных исследований азотнокислотного разложения обожженного данбуритового концентрата можно

рекомендовать следующие оптимальные условия: продолжительность кислотной обработки – 60 мин; продолжительность обжига – 60 мин; температура обжига – 950-980°C; температура разложения – 95°C; дозировка азотной кислоты - 100-140% от стехиометрического количества и концентрация кислоты – 12-15 мас%.

3.2. Кинетика азотнокислотного разложения данбуритового концентрата

Экспериментальные данные кинетики извлечения оксида бора из состава обожженного данбуритового концентрата при азотнокислотном разложении получены в интервале температур 20-95°C и продолжительности процесса от 15 до 60 минут (рис. 14).

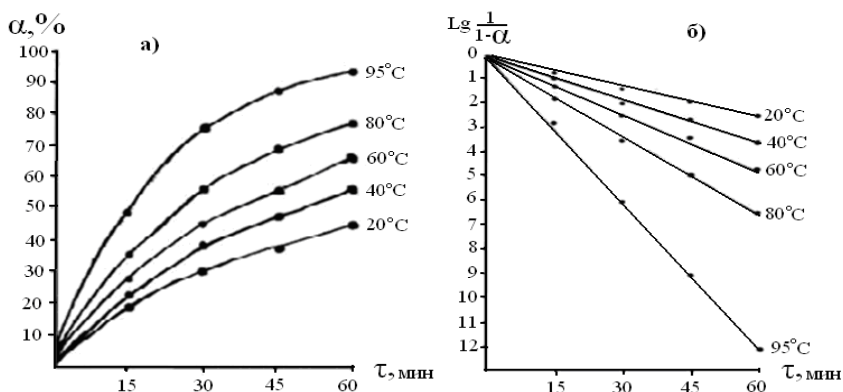


Рис.14. Зависимость степени разложения (α) оксида бора от времени

(а) и $\lg \frac{1}{1-\alpha}$ от времени (б) при азотнокислотном разложении данбуритового концентрата.

Характер кинетических кривых (рис.14а) разложения указывает на то, что в течение 60 мин при температуре 95°C достигается 92.9% извлечение. При температуре 80°C за это же время достигается 75.2% извлечение.

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

Из рис.14а видно, что при повышении температуры извлечение оксида бора из состава обожженного концентрата данбурита значительно возрастает.

При построении графика зависимости $\lg 1/(1-\alpha)$ от времени (рис.14б) 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.15).

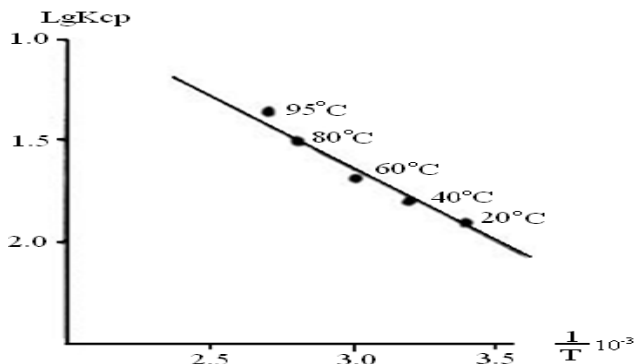


Рис.15. Зависимость $\lg K$ от обратной абсолютной температуры при азотнокислотном разложении данбуритового концентрата.

Как видно из рис.15, точки удовлетворительно укладываются на прямую линию Аррениуса, по наклону которой вычислена величина кажущейся энергии активации, 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.

3.3. Принципиальная технологическая схема переработки данбуритов азотнокислотным методом

На основе проведенных исследований разработана принципиальная технологическая схема получения борной кислоты из данбурита месторождения Ак-Архар азотнокислотным способом (рис.16), где предлагается до начала кислотного разложения данбуриты обжигать при температуре 950-980°C в течение 60 мин. После термической обработки данбуриты измельчали до размера частиц 0,1-0,3 мм и выщелачивали 15-20% азотной кислотой.

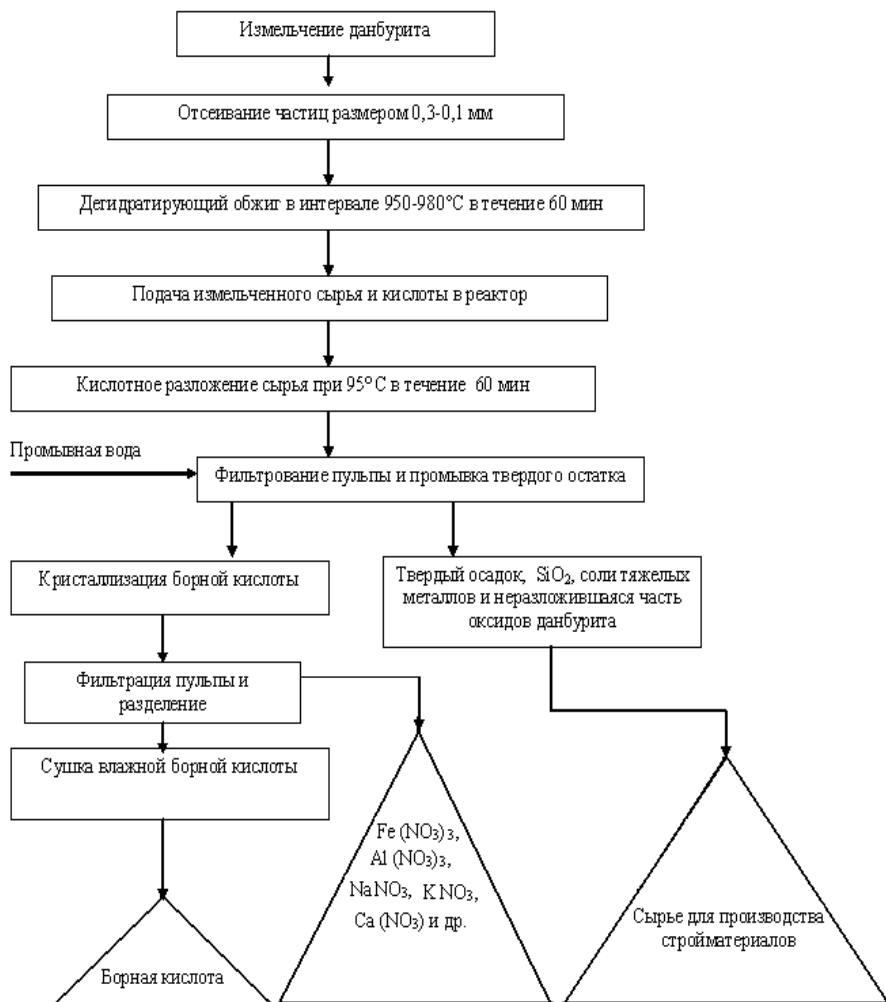


Рис.16. Принципиальная технологическая схема получения борной кислоты из исходного данбурита и данбуритового концентрата азотнокислотным способом.

Борную кислоту из раствора выкристаллизовывали, фильтровали и высушивали. Предлагается также отделение нитратов алюминия, железа и кальция. Твердый остаток состоит из оксида кремния и оксида кальция и неразложившихся частей других минералов, которые можно использовать как сырье в промышленности строительных материалов.

ВЫВОДЫ

1. Рентгенофазовым, дифференциально-термическим и химическим методами анализа установлены минералогический и химический составы исходного данбурита и данбуритового концентрата. Также изучены физико-химические свойства исходного, прокаленного сырья и продуктов переработки азотнокислотного разложения.
2. Определены условия разложения исходного данбурита и данбуритового концентрата азотнокислотным способом. Найдены оптимальные параметры процесса разложения: предварительный обжиг 950–1000°C и продолжительность – 60 мин; кислотное разложение: дозировка кислоты – 140% от стехиометрического количества, температура – 95°C и продолжительность – 60 мин, концентрация кислоты – 15-20% с получением борной кислоты и солей алюминия, железа и кальция.
3. Изучена кинетика азотнокислотного разложения обожженного исходного данбурита месторождения Ак-Архар. Рассчитанная кажущаяся энергия активации процесса, равная 21.19 кДж/моль, свидетельствует о протекании процесса в кинетической области.
4. Изучена кинетика азотнокислотного разложения данбуритового концентрата. Вычисленная кажущаяся энергия активации составляет 14.83 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в смешанной области.
5. Разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки данбуритов месторождения Ак-Архар азотнокислотным способом.

Основные результаты диссертации отражены в следующих публикациях:

1. Ашуров Н.А., Маматов Э.Д., Курбонов А.С., Ятимов П., Мирсаидов У.М. Сернокислотное разложение данбурита месторождения Ак-Архар с последующим обжигом // Доклады АН РТ, 2008. –Т.51. - №9. - С.672-676.
2. Курбонов А.С. Маматов Э.Д. Разложение данбурита выщелачиванием азотной кислотой // Материалы республиканской научно-практической конференции, посвященной 100-летию академика АН РТ С.М.Юсуповой

- «Горные, геологические, экологические аспекты развития горнорудной промышленности в XXI веке». – Душанбе, 2010. - С.126-128.
3. Курбонов А.С., Ашууров Н.А., Маматов Э.Д., Ятимов П.М., Кувватов Ф. Рентгенофазовый анализ исходного и прокаленного данбурита месторождения Ак-Архар // Материалы республиканской научно-практической конференции «Роль образования и науки в учении и воспитании молодого поколения». - Курган-Тюбе, КТГУ, 2010. - С.271-273.
 4. Курбонов А.С., Маматов Э.Д., Машаллах Сулеймани Б.А., Мирсаидов У.М. Разложение исходного данбурита азотной кислотой // Доклады АН РТ, 2010. - Т.52. - №12. - С.865-869.
 5. Маматов Э.Д. Ашууров Н.А. Курбонов А.С., Малышев Д.Е. Разработка принципиальной технологической схемы переработки данбурита кислотными способами // Материалы IV Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования». - Душанбе, ТТУ, 2010. - С.211-213.
 6. Курбонов А.С., Маматов Э.Д., Машаллах Сулеймани Б.А., Мирсаидов У.М. Разложение данбуритового концентрата азотной кислотой // Доклады АН РТ, 2011. -Т.53. -№1 -С.42-45.

Разрешено к печати 04.05.2011 г. Сдано в печать 11.05.2011 г.

Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16.

Печать офсетная.

Заказ № 3537. Тираж-100 экз.

Отпечатано в типографии «Дониш»

Ул. Айни,121,корп.2.
