

ХЛОРИРОВАНИЕ ДАНБУРИТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ АК-АРХАР ТАДЖИКИСТАНА В ПРИСУТСТВИИ СМЕСИ ГАЗООБРАЗНОГО ХЛОРА И ХЛОРИДОВ СЕРЫ

Э.Д.Маматов, П.М.Ятимов, У.М.Мирсаидов
Институт химии им. В.И.Никитина
АН Республики Таджикистан,
г. Душанбе, Республика Таджикистан

Ранее в работах [1-2] подробно изучено хлорное и кислотное разложение борсодержащего минерального сырья - данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана. Метод хлорирования может дать хороший результат при получении борной кислоты или солей бора, алюминия, железа и кальция из минерального сырья [3-6]. Целью данной работы является изучение низкотемпературного хлорирования исходного данбурита месторождения Ак-Архар. Для изучения хлорирования данбурита использовали смесь газообразного хлора с хлоридами серы с последующей сушкой концентрированной серной кислотой. Сначала данбурит измельчался, затем его разделяли по фракциям просеиванием.

Исследовано низкотемпературное хлорирование данбуритов месторождения Ак-Архар в присутствии смеси газообразного хлора и хлоридов серы.

Руду тщательно измельчали, перемешивали и полученную смесь гранулировали. Гранулы высушивали в сушильном шкафу при температуре 120⁰С в течение 4 часов. Определены условия хлорирования данбуритовых руд в зависимости от температуры, количества восстановителя, размера частиц материала и продолжительности хлорирования.

Хлорирование проводили на установке проточного типа, состоящей из кварцевого реактора, конденсатора со сборником хлоридов, поглотителя с 10% раствором щелочи (NaOH) для улавливания остаточного хлора и системы контрольно-измерительных приборов (милливольтметр с термопарой и газорасходомер). Хлор подавался из баллонов, средний расход которого составлял 0.60-0.65 л/мин.

При изучении реакции разложения данбуритовых руд хлорным методом для анализа исходных веществ и продуктов реакции были применены следующие методы:

- объемный анализ;
- весовой анализ;
- рентгенографический метод;
- ИК-спектрометрический анализ;
- дифференциально-термический анализ.

После процесса хлорирования продукты возгона собирали в мерную колбу, растворяли в воде. В растворе определяли содержание оксидов бора, кальция, алюминия, железа, калия и натрия по общепринятым методикам [7-8]. Оставшуюся шихту помещали в термостатированный реактор с мешалкой и выщелачивали подкисленной водой при температуре 60-70⁰С в течение 0.5 часов. Нерастворимый остаток отделяли от маточного раствора фильтрованием, сушили при температуре 110⁰С в течение 2 часов. Остаток исходного данбурита после хлорирования и полученные растворы хлоридов подвергались химическому анализу.

Проведены также исследования хлорирования исходного данбурита, где хлорирующими агентами являются: смесь газообразного хлора с хлоридом серы, жидкий хлорид серы с серой.

На рис.1 приведена схема установки для изучения процесса низкотемпературного хлорирования оксидов Al₂O₃, Fe₂O₃, В₂O₃ и СаО из состава исходного данбурита. Газообразный хлор подавался из баллона (1) через осушительные склянки с концентрированной серной кислотой (2) и пятиокисью фосфора (3). Регулировка скорости

подачи хлора осуществлялась реометром (4), предварительно отградуированным по сухому хлору. Затем газ проходил через барботер (5) с насыщенными хлоридами серы.

Далее барботер с хлористой серой помещался в электрическую баню (6) и вплотную присоединялся к входной части стеклянного реактора (7), длина которого 60 см. Навеска руды, содержащая оксиды Al_2O_3 и Fe_2O_3 , загружалась в реактор между двумя асбестовыми прокладками. Реактор (7) помещался в электрическую печь сопротивления (8). Температура в зоне реакции измерялась термометром (9) и регулировалась с помощью автотрансформатора ЛАТР-1.

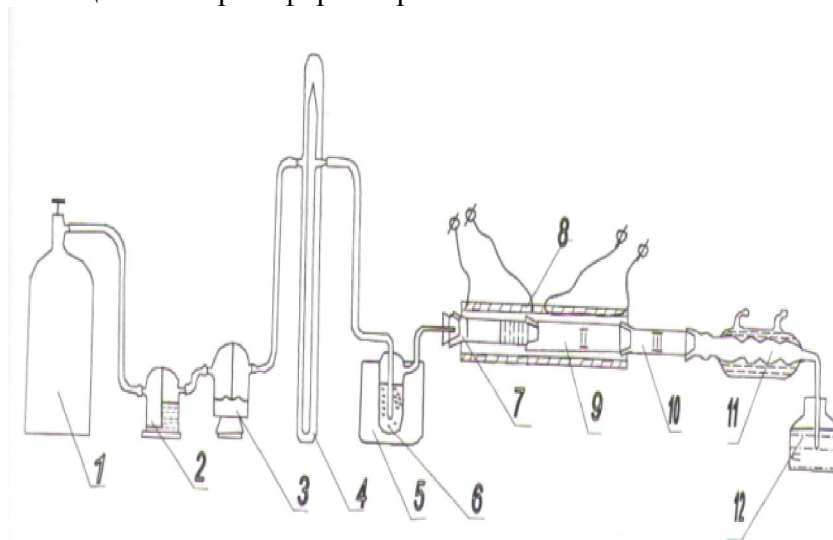


Рис.1. Схема установки для изучения низкотемпературного хлорирования данбуритов месторождения Ак-Архар.

1 – баллон с хлором; 2 – склянка Тищенко для жидких поглотителей (конц. H_2SO_4); 3 – склянка Тищенко для твердых поглотителей; 4 – реометр; 5 – электробаня; 6 – барботер с хлористой серой; 7, 8, 9 – реакторы; 10 – двухсекционная печь; 11 – холодильник; 12 – поглотитель с 10% раствором щелочи ($NaOH$).

Газообразная смесь хлора и хлоридов серы поступала в нижнюю часть реактора (7), проходила через навеску и вступала в реакцию с навеской руды, содержащей оксиды бора, алюминия, железа и кальция. Продукты возгона конденсировались в холодной части реактора на выходе. Отходящие газы после реакции улавливались в поглотителях (10) с 10% раствором щелочи. Количество хлора в поглотителях определялось объемным йодометрическим методом.

При хлорировании смесью газообразного хлора с хлоридом серы, хлор проходил через барботер с насыщенным хлоридом серы. Хлорид серы готовили путем насыщения порошкообразной серы газообразным хлором. Полученная жидкая смесь хлоридов серы красного цвета заливалась в барботер, который затем помещали в термостат и дополнительно насыщали хлором. Через каждый час проводилось взвешивание барботера с хлоридом серы. По мере насыщения хлором, вес барботера с хлоридом серы увеличивался. Эта операция продолжалась до тех пор, пока не достигалось равновесие. Далее барботер с хлоридом серы помещали в электрическую баню и вплотную присоединяли к входной части стеклянного реактора.

Далее в экспериментах в качестве хлорирующего агента использовали жидкий хлорид серы, он в определенном соотношении смешивался непосредственно с шихтой, и смесь помещалась в реактор, где далее шло обычное хлорирование, указанное выше.

После каждого хлорирования проводилось выщелачивание кека и продуктов возгона при температуре $35^{\circ}C$ в течение 2-3 часов.

Степень хлорирования составляющих компонентов данбуритов месторождения Ак-Архар во всех опытах устанавливали на основании химического анализа возгона и

остатка, а также убыли массы исходной шихты.

По стехиометрическому уравнению реакции, в газовой фазе между серой и хлором должно установиться атомарное соотношение 1:4. Это соотношение легко регулируется при постоянной подаче хлора, а также при нагреве барботера с хлоридами серы с помощью водяной бани. Оптимальная температура нагрева барботера с хлористой серой находилась в пределах 36-40⁰С. Расход хлористой серы определялся по уменьшению веса барботера до и после опыта.

Продукт хлорирования собирали в мерную колбу, растворяли водой. В растворе определяли содержание бора, железа, алюминия и кальция по определенным методикам.

Влияние температуры. Влияние температуры на хлорирование данбурита изучали в интервалах 50-450⁰С при длительности процесса хлорирования 60 минут. В интервале температур 50-200⁰С степень извлечения оксидов железа, бора и кальция составляет, в %: Fe₂O₃ – 18.9-38.1; В₂O₃ – 3.2-17.92; Al₂O₃ - 2.7-21.5 и СаО – 5.8-10.8.

Максимальное извлечение оксидов достигается при повышении температуры до 250-300⁰С и составляет, в %: Fe₂O₃ – 38.9; В₂O₃ – 18.7; Al₂O₃ - 21.7 и СаО – 11.29. Дальнейшее увеличение температуры не привело к существенному изменению степени извлечения оксидов, входящих в состав данбурита.

Продолжительность процесса. Интервал времени менялся от 20 до 120 мин. Постоянными параметрами были: размер частиц - 0.1 мм, температура - 250-300⁰С. Как показывают результаты опытов, через 20 мин после начала хлорирования степень извлечения оксидов составляет, в %: Fe₂O₃ – 39.05, В₂O₃ – 19.36; Al₂O₃ - 21.4 и СаО – 10.02.

Таким образом, в результате проведенных исследований, для хлорирования данбурита можно рекомендовать следующие условия: температура хлорирования – 250-300⁰С, продолжительность процесса – 60 минут и размер частиц – 0.1 мм.

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, 2009, т.52, №2, 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. Морозов И.С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов. – М.: Наука, 1966. - 253 с.
6. Фурман А.А., Рабовский Б.Г. Основы химии и технологии безводных хлоридов. – М.: Химия, 1970. - 256 с.
7. Алимарин М.П., Ромм М.И. Методика определения бора в силикатных минералах и борных породах. – М.-Л.: Гостехиздат, 1932.
8. Химический анализ силикатных материалов. – Под ред. д.х.н. А.К.Баева. – Минск: Полыма, 1983. – 35 с.