

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБА ВСКРЫТИЯ РЕДКОМЕТАЛЛЬНОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ БОРНОЙ КИСЛОТОЙ

О.И. Мишукова, Ю.А. Захарова, А.Н. Дьяченко,
Р.И. Крайденко, Л.Н. Малютин, И.В. Петлин

В данной статье рассмотрена проблема наиболее полного химического вскрытия флюоритового концентрата. Сернокислотное вскрытие такого минерального сырья не является комплексным, поскольку все ценные компоненты (кальций, бериллий, литий, рубидий, цезий) концентрируются в отходах без возможности их дальнейшего извлечения. Целью данной работы является создание экспрессного аналитического метода для установления в минеральном сырье содержания кальция и редких металлов. Проведен ряд экспериментов, по результатам которых установлена возможность вскрытия флюоритового концентрата сплавлением с борной кислотой. Разработана методика проведения анализа, основанная на вскрытии проб в лабораторной микроволновой системе «MARS 6», которые в дальнейшем анализировались с помощью метода атомно-эмиссионной спектрометрии. Кроме того, исходя из проведенных аналитического обзора и термодинамических расчетов, подобран наиболее эффективный температурный режим. Рассмотрена термодинамика возможных реакций взаимодействия флюоритового концентрата с борной кислотой, выбрана наиболее вероятная и изучена ее кинетика. В ходе кинетического опыта получена зависимость степени реагирования флюоритового концентрата с борной кислотой от времени протекания при различных температурах. Анализ результатов кинетического опыта проведен с помощью уравнения Гинстлинга - Броунштейна, рассчитаны значения кажущейся энергии активации и предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса, на основании которых сделан вывод о лимитирующей стадии процесса и методах ее повышения.

Ключевые слова: флюорит, вскрытие руды, борная кислота, редкие металлы, редкометалльное минеральное сырье, термодинамические параметры, кинетика, анализ, энергия активации, лимитирующая стадия.

ВВЕДЕНИЕ

Стратегическое значение для металлургической, атомной и химической промышленности имеет редкометалльное минеральное сырьё, которое содержит в своём составе редкие и редкоземельные элементы. Благодаря их применению стали возможны успехи, достигнутые во многих областях науки и техники: авиации, космонавтике, атомной энергетике, электронике, производстве конструкционных материалов [1], причём потенциальные возможности редких металлов на этом не ограничиваются. Ранее редкие элементы использовались в основном лишь для военной промышленности, сейчас же возможно их использование в обычных потребительских товарах: упаковочная тара, сантехника, источники электрического тока.

Сырьевая база редкометалльного сырья по разведанным запасам в России одна из ведущих в мире, отечественные месторождения характеризуются большой полиметаллическостью [2]. Полиметаллическость подразумевает, что в составе руды содержится около 10...15

металлов и руда требует комплексного вскрытия. Данная особенность определяет требования к освоению месторождений и переработке сырья, важнейшим из которых является возможность его ресурсоэффективной и рентабельной переработки с целью извлечения всех ценных компонентов.

Редкие металлы извлекают в качестве попутных продуктов из комплексного сырья как металлических [3], так и неметаллических руд. В частности, флюоритовым рудам часто сопутствуют соединения бериллия, лития, рубидия, цезия. К крупнейшим месторождениям редкометалльно-флюоритового типа относятся Вознесенское и Пограничное (Приморский край) [4].

Флюорит, или плавиковый шпат – минерал, получивший практическое применение главным образом в химической промышленности для производства фторсодержащих соединений (безводного фторида водорода, плавиковой кислоты) и металлургии в качестве флюса [5]. Металлургические предприятия РФ в качестве флюса потребляют в год 141 тыс. т флюорита [6]. Исходя из этого зна-

чения, можно судить о перспективности комплексной переработки флюоритсодержащих руд.

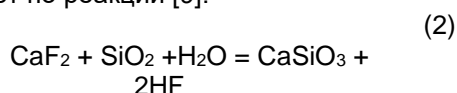
Существуют несколько методов переработки флюоритового сырья: сернокислотное разложение и пирогидролит [7]. Вскрытие происходит после флотационного обогащения руды [8].

Наиболее распространенным методом является сернокислотное разложение, в основе которого лежит следующая реакция:



К недостаткам метода относится большая продолжительность, недостаточная степень извлечения фтора, высокий расход вскрывающего агента, концентрирование ценных редких металлов в отходах, что делает невозможным их дальнейшее извлечение.

Процесс высокотемпературного пирогидролита флюоритового концентрата с участием кремнезема, содержащегося в концентрате, протекает по реакции [9]:

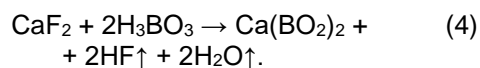
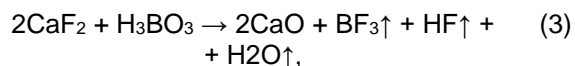


Температура реакции составляет 1200...1500 °С. Вследствие больших энергетических затрат способ не нашёл применения в промышленности [7].

Методы сернокислотного разложения и пирогидролита не позволяют извлекать редкие элементы из флюоритсодержащего сырья. Совместное вскрытие флюорита и редких элементов можно достичь с помощью борной кислоты. Определение состава руды требует специального метода анализа, отличающегося простотой и экспрессностью. Целью данной работы является изучение возможности вскрытия флюоритового концентрата с помощью борной кислоты для элементного анализа. Метод, описанный в работе, позволяет перевести концентрат в необходимое для анализа состояние пробы наименьшим количеством стадий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Возможными реакциями сплавления флюоритового концентрата марки ФФ-98 с борной кислотой (ГОСТ 9656-75) являются:



Для определения термодинамической возможности проведения этих реакций проводится расчет термодинамических характеристик. Протекание реакции (4) является более вероятным процессом при выбранном температурном режиме. Температура, при которой начинается протекание самопроизвольного процесса реакции (4), равна 345 °С (618 К); тепловой эффект при данной температуре составляет 357,5 кДж/моль. При температурах ниже 345 °С изменение энергии Гиббса имеет положительное значение. Реакция (3) протекает при температуре более 1000 °С, в условиях проведения методики она невозможна. Значения термодинамических величин для реакций (3) и (4) представлены в таблице 1.

Для разработки методики по определению состава флюоритовой руды на редкие элементы были проведены следующие исследования. Навески флюорита, массой 0,5 г, и борной кислоты, масса которой берется в различных соотношениях к стехиометрическому значению по уравнению (4), переносятся в фарфоровые тигли и тщательно перемешиваются. Тигли помещаются в муфельную печь, где протекает реакция сплавления. Эксперимент проводится при следующем температурном режиме: 200 °С в течение 1 часа – плавление борной кислоты; 350 °С в течение 1 часа – протекание химической реакции; 800 °С в течение 1 часа – удаление образующихся летучих продуктов. Спеки после охлаждения обрабатываются «царской водкой» – смесью кислот: 10 мл HCl и 3 мл HNO₃. Спекание с кислотами происходит в муфельной печи в течение 1 часа при температуре 180 °С. Получается готовый продукт – желтый трудноотделимый от тиглей осадок. Отбирается 0,1 г осадка для анализа, который помещается в автоклав и приливается смесь кислот – 3 мл HCl и 1 мл HNO₃. Пробы подготавливаются к анализу в лабораторной микроволновой системе «MARS 6» по программе – мощность 280 Вт, в течение 20 мин. Полученный желтый раствор отфильтровывается через бумажный фильтр «Синяя лента». Осадков на фильтрах не наблюдается. Пробы отправляются на элементный анализ методом атомно-эмиссионной спектроскопии.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБА ВСКРЫТИЯ РЕДКОМЕТАЛЛЬНОГО
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ БОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Таблица 1 - Значения термодинамических величин

| T, K | | 298 | 573 | 673 | 773 | 873 |
|----------------------------------|-----|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| ΔH_T° , кДж/моль | (3) | 603,2 | 608,0 | 609,6 | 611,4 | 613,2 |
| | (4) | 359,5 | 357,8 | 357,1 | 56,5 | 355,8 |
| ΔG_T° , кДж/моль | (3) | 463,2 | 332,1 | 283,8 | 235,2 | 186,5 |
| | (4) | 185,6 | 25,7 | -32,2 | -90,1 | -147,8 |
| K_p | (3) | $6,5 \cdot 10^{-82}$ | $5,4 \cdot 10^{-31}$ | $9,4 \cdot 10^{-21}$ | $1,3 \cdot 10^{-16}$ | $7,0 \cdot 10^{-12}$ |
| | (4) | $3,0 \cdot 10^{-33}$ | $4,6 \cdot 10^{-3}$ | $3,2 \cdot 10^2$ | $1,2 \cdot 10^6$ | $7,0 \cdot 10^8$ |

В результате данного исследования устанавливается зависимость степени вскрытия флюоритовой концентрации от количества борной кислоты, взятой с избытком, по стехиометрии, и с недостатком. Соответствующая

зависимость представлена на рис. 1. Максимальная степень вскрытия (~ 95 %) наблюдается при 20 %-ном избытке борной кислоты. При дальнейшем повышении количества борной кислоты в системе степень вскрытия не изменяется.

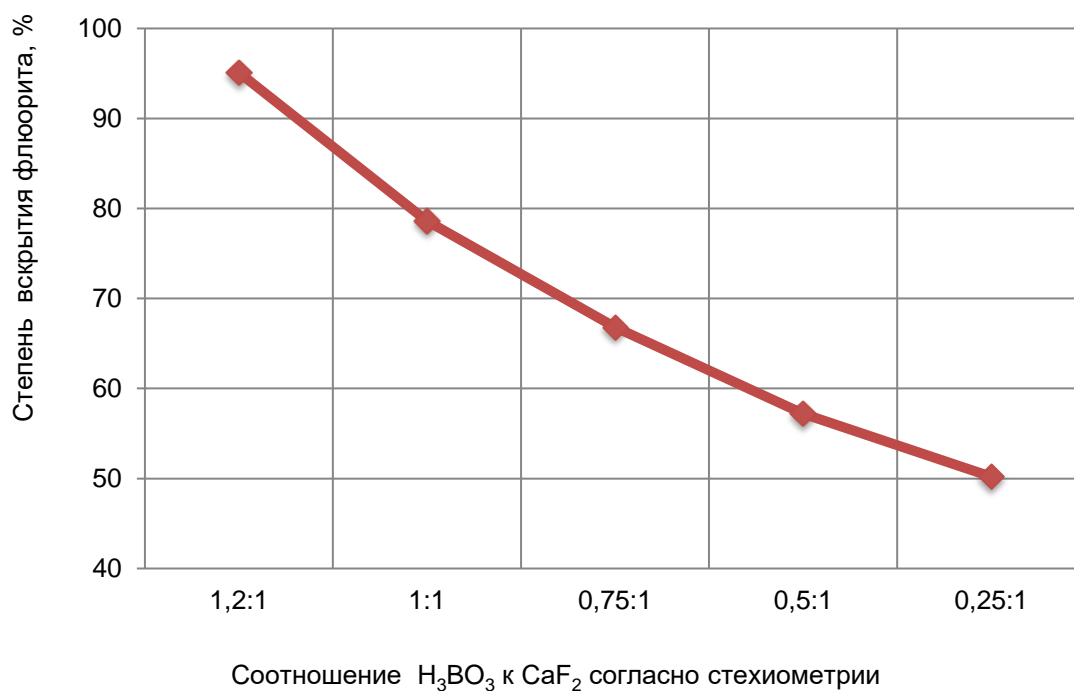
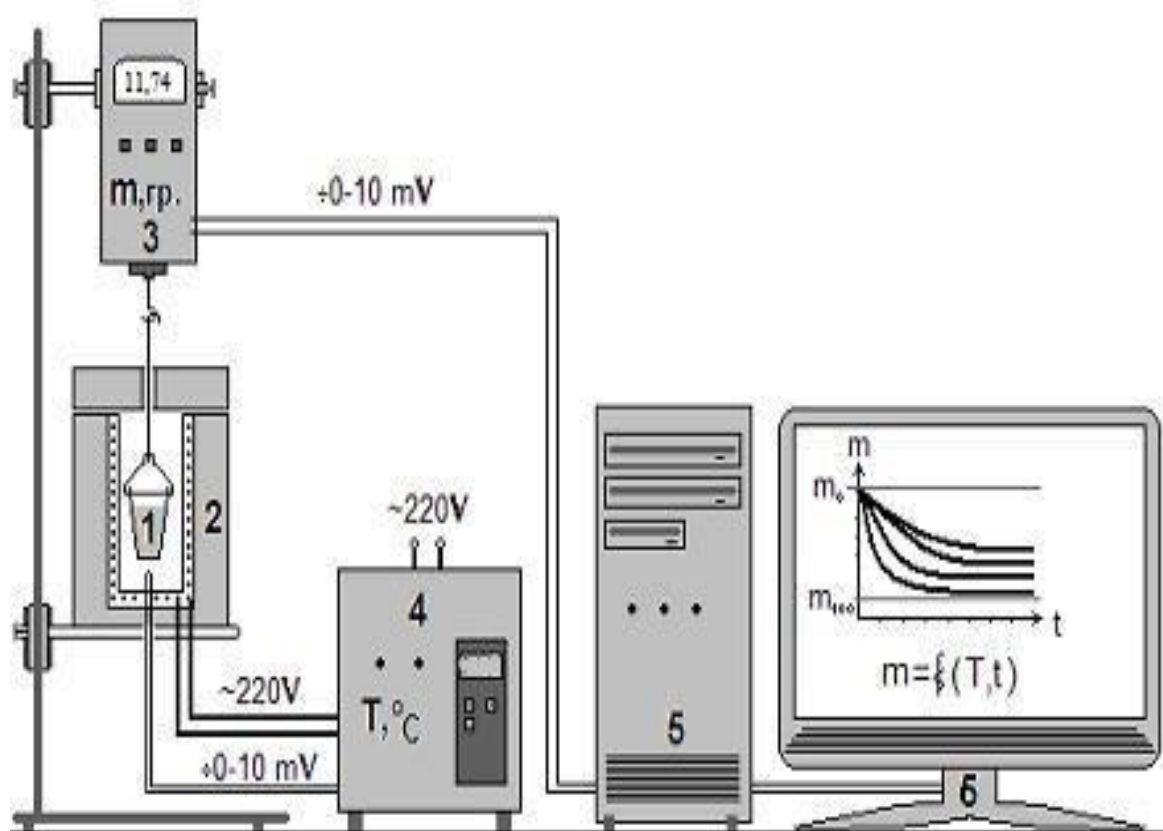


Рисунок 1 - Зависимость степени вскрытия флюорита царской водкой от количества борной кислоты



1 – тигель с реакционной смесью; 2 – печь; 3 – весы; 4 – термопреобразователь;
5 – системный блок; 6 – монитор

Рисунок 2 - Схема кинетической установки

Процесс является гетерогенным, реакция протекает на границе раздела жидкость-твердое-газ. Для полного описания процесса были проведены опыты по изучению кинетики реакции. Для этого в кинетическую установку (рис. 2) помещается платиновый тигель, в который загружаются стехиометрические количества флюоритового концентрата и борной кислоты. Эксперименты проводятся при температурах: 300 °С, 400 °С, 500 °С и 600 °С. Программой фиксируется изменение массы в тигле (происходит удаление газообразных продуктов).

Степень реагирования рассчитывается как отношение изменения массы к максимально возможной убыли массы по стехиометрии реакции (4). Зависимость степени реагирования флюоритового концентрата от времени в температурном диапазоне 300...600 °С представлена на рис. 3.

Степень реагирования в кинетической установке при стехиометрическом количестве реагентов достигает не более 50 %. Это свя-

зано с нехваткой вскрывающего агента – борной кислоты и большой толщиной слоя реагирующей массы.

Обработка кинетического опыта проводится по уравнению Гинстлинга-Брунштейна. Зависимость, представленная на рис. 3, была разделена на два временных диапазона: от 0 до 20 минут и от 20 до 180 минут.

Рассчитанное значение кажущейся энергии активации для первой области составляет $E_{a1} = 14,122$ кДж/моль. Значение соответствует внешнедиффузионной области реагирования [10]. Предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса составляет $3,745 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Исходя из полученных данных расчета по уравнению Аррениуса и Гинстлинга-Брунштейна, получается выражение:

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = 3,745 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(-\frac{14122,99}{RT}\right) \cdot t.$$

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБА ВСКРЫТИЯ РЕДКОМЕТАЛЛЬНОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ БОРНОЙ КИСЛОТОЙ

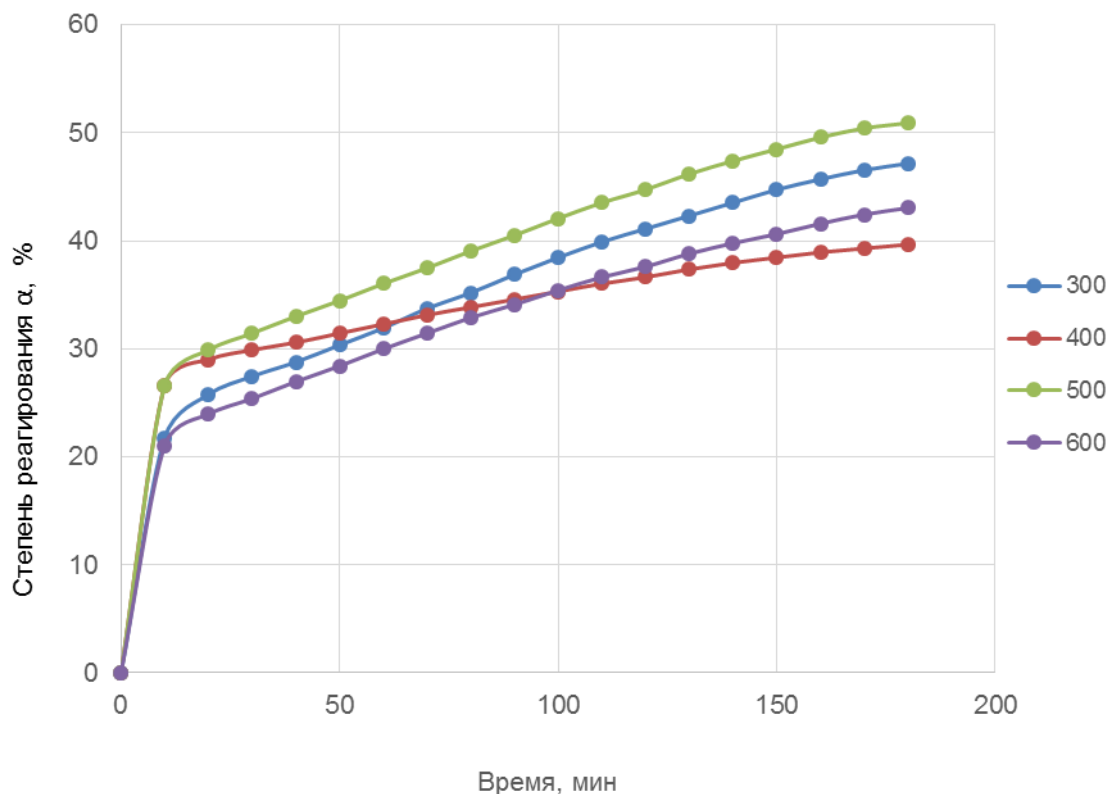


Рисунок 3 - Зависимость степени реагирования α (%) от времени (мин) при температурах 300...600 °C

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлена термодинамическая возможность вскрытия флюорита борной кислотой. Максимальная степень вскрытия достигается при избытке борной кислоты не менее 20 % мас.

По результатам кинетических исследований установлено, что для улучшения степени реагирования требуется организовать непрерывное перемешивание в течение всего процесса для обеспечения обновления реагирующей поверхности и повышения скорости диффузии вскрывающего агента и газообразных продуктов реакции.

Для применения способа в промышленных масштабах необходимо проведение дополнительных экспериментов и расчетов, а также анализа данного метода с точки зрения экологии. Применение способа вскрытия флю-

оритсодержащего сырья борной кислотой позволяет провести анализ исходного сырья и получить точные результаты по всем его компонентам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Редкие и рассеянные элементы: Химия и технология. В 3-х книгах. Книга I: Учебник для вузов / С.С. Коровин, Г.В. Зимица, А.М. Резник, и др. – М.: МИСИС, 1996. – 376 с.
2. Твердохлебова Т.В., Усова Е.А. Мировой и российский рынок редких металлов: текущее состояние и перспективы развития // Проблемы современной экономики. – 2011. – № 4. – С. 102-105.
3. Усова Т.Ю. Редкие металлы и их месторождения // СОЖ. – 2001. – Т.7. – № 11. – С. 79-85.
4. Государственный доклад о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2014 году / Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации. – М., 2015. – 316 с.
5. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья / В. А. Зайцев,

А. А. Новиков, В. И. Родин. – М.: «Химия», 1982. – 248 с.

6. Модернизация производства получения фторида алюминия [Электронный ресурс] / А. Н. Дьяченко [и др.] // [Известия Томского политехнического университета \[Известия ТПУ\]](#) / Томский политехнический университет (ТПУ) . – 2010 . – Т. 317, № 3: Химия . – [С. 69-72] .

7. Избранные труды профессора А.Д. Верхотурова. В 2 т. Т. 2. Получение новых материалов из минерального сырья и производственных отходов Дальневосточного региона / под ред. Б.А. Воронова и Ю.А. Давыдова. – Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2016. – 466 с.

8. Гордиенко П.С., Крысенко Г.Ф., Ярусова С.Б., Колзунов В.А., Пашнина Е.В. Комплексная переработка флюоритсодержащего сырья и техногенных отходов // Химическая технология, 2010. – Т. 11. - № 3. – С. 134-138.

9. Михайлов М.А. Разложение фторидов металлов второй группы перегретым водяным паром // Труды ДВ филиала СО АН СССР, серия химическая. 1961. № 5. С. 49-65.

10. Химическая кинетика гетерогенных процессов: учебное пособие / А. Н. Дьяченко, В. В. Шагалов; Национальный исследовательский

Томский политехнический университет (ТПУ). – Томск: Изд-во ТПУ, 2014. – 99 с.

Мишуква Оксана Игоревна, студент ФГАОУ ВО НИ ТПУ, ФТИ, кафедры ХТРЭ; 89521502528; Oksana_mishukova@mail.ru;

Захарова Юлия Александровна, студент ФГАОУ ВО НИ ТПУ, ФТИ, кафедры ХТРЭ; 89618883685; yulia.muser@gmail.com;

Петлин Илья Владимирович, к.т.н., старший преподаватель кафедры ХТРЭ, ФТИ, ФГАОУ ВО НИ ТПУ; 89234045187; petliniv@tpu.ru;

Малютин Лев Николаевич, ассистент кафедры ХТРЭ, ФТИ, ФГАОУ ВО НИ ТПУ; 89609790157; prof_1990@mail.ru;

Дьяченко Александр Николаевич, д.т.н., профессор кафедры ХТРЭ, ФТИ, ФГАОУ ВО НИ ТПУ; atom@tpu.ru;

Крайденко Роман Иванович, д.т.н., заведующий кафедрой ХТРЭ, ФТИ, ФГАОУ ВО НИ ТПУ; kraydenko@tpu.ru.