Республика Таджикистан

(19) TJ (11) 1031
(51) МПК C01B35/10

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

(12) Описание изобретения
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 1901327
(22) 26.06.2019
(46) Бюл.154, 2019
(71) Институт химии имени В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан (TJ)
(72) Маматов Э.Дж. (TJ); Назаров А.Дж. (TJ); Рахматуллоев М.Ш. (TJ); Косимов Б.А. (TJ).
(73) Институт химии имени В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан (TJ)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

(56) 1. В.Г.Калачева, Н.А.Каражанов, Г.Е.Ким, Г.Г.Кац-Давид. Условия переработки боратов щавелевой кислотой, ж. Химическая промышленность, 1980, № 6, с. 355-356.

2. Берлин Л.Е. Производство борной кислоты, буры и борных удобрений. М.: Госхимиздат, 1950, с.3.

3. Патент № 1579016 (RU). Способ получения борной кислоты. Алексеев В.П. Архипова В.М. Гапченко Г.И. Гурский А.А. Каверзин Е.К. Копылов Г.Г. Никольский Б.А. Плышевский Ю.С. Полушкин Г.Л. Попов С.И. Юрченко О.А. Номер и год публикации бюллетеня: 10-2002.

4. Патент № 1471482(11)(RU) (13)C. Способ получения борной кислоты. Попов С.И. Архипова В.М. Саломатин Н.К. Морозов Ю.В. Гринченко В.Г. Заявка:4104133/26, 1986.08.12. Опубликовано: 1994.10.30.

5.Патент SU(11)1057421(13)A1 (RU).Способ разложения бормагниевых руд. Кононова Г. Н., Сайко И. Г., Петров К. И., Яшнов В. И., Новиков В. С., Веселов Н. Г., Марков С. В. Заявка: №3398090, 1982.01.08. Опубликовано: 1983.11.30

(57) Изобретение относится к неорганической химии, в частности к способам получения борной кислоты, используемой в производстве стекла и стекловолокна, эмалей, глазури и в других отраслях народного хозяйства.

Целью изобретения является разработка технологии получения борной кислоты из данбуритовых руд способом сульфатизации.

Сущность изобретение заключается в том, что, руда после измельчения до размера 0.1мм и менее подвергается сульфатизации. Процесс сульфатизации осуществляется таким образом: концентрированная серная кислота перемешивается в массовом соотношении 0.725:1 с породой данбурита и спекается при температурах 250-270°С в течении 50-60 мин. Полученный сульфатированный саморассыпающийся спек измельчают до порошка и выщелачивают подкисленной водой при соотношении Т:Ж=1:5, 40-50°С в течение 30мин до достижения конечной величины pH до 3,5-4,0. Затем пульпу промывают несколько раз для удаления растворимой части, а в остатке остается только кремнезем в котором оксид кремния составляет 96.7-98.2%. Водная часть пульпы фильтруют - отделяют сульфат кальция $CaSO_4 \cdot nH_2O$ от фильтрата и из жидкой части фильтрата процессом кристаллизации осаждают борную кислоту, отфильтровывают и подвергая кальцинации получают чистую борную кислоту.

Изобретение относится к неорганической химии, в частности к способам получения борной кислоты, используемой в производстве стекла и стекловолокна, эмалей, глазури и в других отраслях народного хозяйства.

Известен способ [1] переработки борсодержащего сырья путем разложения природных боратов щавелевой кислотой при нагревании и соотношении навески руды, навески щавелевой кислоты и объема воды, равном 2.5:1:37.5. В результате осуществления данного способа образуется побочный продукт - оксалат кальция, который с целью регенерации щавелевой кислоты обрабатывают серной кислотой с получением в качестве отхода производства борогипса.

К недостаткам способа относятся большие объемы перерабатываемых растворов и большие объемы отходов производства.

Известен также способ [2] переработки датолитового концентрата путем его вскрытия кислым реагентом с последующим выщелачиванием борной кислоты. В качестве кислого реагента используют концентрированную серную кислоту. Полученная в результате вскрытия (выщелачивания) концентрата пульпа поступает на фильтрацию, где происходит отделение раствора борной кислоты от шламов, которые направляют на противоточную многостадийную отмывку от растворенной борной кислоты. Раствор перед подачей на вакуум кристаллизационные установки проходит три стадии контрольной очистки от шлама, содержащего кальций и железо в виде сульфатов. Суспензию борной кислоты обезвоживают на центрифугах и сушат в барабанных сушилках. В качестве отхода производства по этому способу образуется борогипс, который не находит применения и поступает в отвалы или в хвостохранилище.

К недостаткам описанного способа относятся необходимость использования концентрированных растворов серной кислоты и, как следствие, необходимость в дорогостоящей кислотостойкой аппаратуре, а также образование отходов в объемах, превышающих объемы исходного датолитового концентрата, и необходимость организации их хранения. Использование серной кислоты предполагает транспортировку серы и организацию на месте переработки датолитового концентрата сернокислотного производства, что значительно усложняет и удорожает процесс. Кроме того, способ предусматривает получение только одного товарного продукта - борной кислоты.

Известен способ [3] получения борной кислоты сернокислотным методом из боросиликатного сырья с содержанием железа более 2%. Датолитовый концентрат, содержащий 2.0 – 5.51% Fe_2O_3, смешивают с оборотными растворами и серной кислотой. После перемешивания и выдержки пульпы при 105 - 107°С в течение 90 мин в нее добавляют оборотные растворы и нейтрализуют пульпу введением прокаленной датолитовой руды и бората кальция. Пульпу выщелачивают при 65°С в течение 45 мин, затем отфильтровывают с получением продукционного раствора и шлама. Шлам промывают водой и одновременно с промывкой ведут обработку газом, содержащим углекислоту до pH 6.15 – 6.40. Пульпу отфильтровывают. Изобретение позволяет снизить потери борной кислоты за счет недоотмывки при переработке сырья с содержанием железа более 2.0% с 5.94 – 7.09% до 4.73 – 5.49%.

Недостатком указанного способа является применение плазмы и неэффективность плазменной технологии для получения водорастворимого бора и экономический эффективность, также низкое содержание водорастворимой формы бора в продукте приводящий применению кислотного выщелачивания.

Известен способ [4] получения борной кислоты путем обработки пульпы датолитового концентра, содержащую 60% твердого (содержание B_2O_3 в твердом 17,5%), разлагают в камере разложения серной кислотой (моногидрат) и получают продукт разложения. Этот продукт направляют в смеситель на предварительное выщелачивание оборотными растворами, содержащими 2,7% B_2O_3, при Т:Ж = 1:0.5-1.0, там осуществляют интенсивное перемешивание и измельчение продукта разложения в течение 2-6 мин, после этого пульпу продают в первый по ходу выщелачиватель, где осуществляют смешение пульпы с оборотным раствором до

Т:Ж = 1:2.1- 5.5. Сюда же для нейтрализации остаточной кислотности дозируют прокаленное датолитовое сырье до pH 5,0. Выщелачивание осуществляют в четырех последовательно соединенных емкостях, снабженных мешалками (время выщелачивания 54 - 83 мин). Пульпу подают на основную фильтрацию. Фильтрат - раствор борной кислоты с содержанием 7,95% B_2O_3 - поступает на кристаллизацию. Изобретение позволяет снизить потери водорастворимого бора со шламом с 4.0 – 4.2 до 2.9 – 3.6% и сократить продолжительность выщелачивания с 90 - 160 до 54 - 89 мин.

Недостатком способа является большой расход воды и продолжительность выщелачивания до 89 мин. Шлам промывают в четыре стадии. Оборотные растворы - после кристаллизации и промывные растворы - подают на выщелачивание без очистки.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и достигаемому результату является способ [5] разложения бормагниевых руд, включающий их термообработку топочными газами с температурой 1100-1300°С, подаваемых со скоростью 30-150 м/с течение 0.1-2.0 мин, в присутствии извести до плавления. Термически обработанный материал подвергают либо

кислотному, либо щелочному воздействию с последующим выделением борной кислоты или ее солей из насыщенного раствора. Степень извлечения бора составляет 92-98. Недостатком известного способа является также низкое содержание водорастворимой формы бора в продукте 40-60%.

Предложенное изобретения относится к способам получения борной кислоты и разработки безотходной переработки данбуритовых руд Таджикистана.

Целью изобретения является разработка технологии получения борной кислоты из данбуритовых руд способом сульфатизации.

Поставленная цель решается предлагаемым способом сульфатизацией боросиликатной руды с последующей водной обработкой саморассыпающийся спека данбурита.

Данный способ направлен на получение борной кислоты путем сульфатизации данбуритовых руд спеканием при температурах 250-270°С и других продуктов, в частности сульфата кальция (строительного гипса), кремнезема (диоксида кремния), а также соединений сульфат алюминия и железа, используемых в технике водоочистки.

Принципиальная технологическая схема переработки данбуритовых руд способом сульфатизации приведена на Фиг.

Способ переработки осуществляется следующим образом:

Данбуритовая руда, химический состав в мас.%:SiO_2-59.8, Al_2O_3-1.27, Fe_2O_3-2.2, FeO- 1.39, TiO_2-0.15, MnO-0.29, CaO-18.3, MgO-0.75, Na_2O-0.35, K_2O-0.1, P_2O_5-0.110, B_2O_3-8.42-10.4, Na_2O-0.03, ппп-4.75.

Сущность изобретение заключается в том, что, руда после измельчения до размера 0.1мм и менее подвергается сульфатизации. Процесс сульфатизации осуществляется таким образом: концентрированная серная кислота перемешивается в массовом соотношении 0.725:1 с породой данбурита и спекается при температурах 250-270°С в течении 50-60 мин.

При перемешивании предварительно увлажненного данбурита с серной кислотой и последующем спекании реакционной массы разрушается основной минерал - данбурит, при этом освобождаются оксиды бора, кальция и кремния образуя сульфаты кальция, борной кислоты и кремнезема по реакции:

$$CaB_2Si_2O_8 + 4H_2O + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 \cdot nH_2O + 2H_3BO_3 + 2SiO_2 + H_2O$$

где n - количество молекул воды.

В результате взаимодействия серной кислотой с оксидами, содержащимися в составе данбурита, происходит превращение этих оксидов в их сульфаты по следующим возможным уравнениям реакции:

$$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$
$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$
$$CaO + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2O$$
$$MgO + H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 + H_2O$$
$$Na_2O + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$$
$$K_2O + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + H_2O$$
$$TiO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow Ti(SO_4)_2 + 2H_2O$$

Образующиеся в последствие спекания данбурита испаряющейся серная кислота конденсируется в обратном холодильнике и возвращается в реакционную зону, т.е. в реакторе с обратным холодильником.

Полученный сульфатированный саморассыпающийся спек измельчают до порошка и выщелачивают подкисленной водой при соотношении Т:Ж=1:5, 40-50°С в течение 30мин до достижения конечной величины pH до 3,5-4,0. Затем пульпу промывают несколько раз до удаления растворимой части, а в остатке остается только кремнезем в котором оксид кремния составляет 96.7-98.2%. Водная часть пульпы фильтруют - отделяют сульфат кальция $CaSO_4 \cdot nH_2O$ от фильтрата.

Из жидкой части фильтрата процессом кристаллизации осаждают борную кислоту, отфильтровывают и подвергая кальцинации получают чистую борную кислоту

Пример: К 1 кг предварительно измельченной до размера фракций не более 0.1 мм данбуритовой руды приливают 725 г концентрированной серной кислоты. Затем реакционную массу загружают в реактор и нагревают при 250-270°С в течение 60 минут.

Пары кислоты и серный ангидрид, выделяющийся в результате испарения и разложение, конденсируют в обратном холодильнике и возвращают в реакционную зону.

Полученный сульфатный продукт (1725 г) с начало измельчают до порошка и выщелачивают водой из расчета Т:Ж=1:5 при температуре 40-50°С в течение 30 мин. После окончании выщелачивания пульпу промывают несколько раз для удаления сульфата кальция и получают кремнезем. Жидкая часть отстаивают до польного осаждения сульфата кальция (строительного гипса) и фильтруют с отделением гипса (нерастворимого остатка) масса которого составляла 780.90г, при этом получают фильтрат объемом 6.740 л с содержанием H_3BO_3 128,84 г.

Из фильтрата выкристаллизовывая, осаждают борную кислоту, разделяют его фильтрованием и кальцинируя получают сухую борную кислоту массой 104.82 г.

Таким образом, из 1000 г данбуритовой руды получают 104.82 г борную кислоту, 780.90г сульфат кальция, 157,86 г сульфаты алюминия и железа, 597.9 г диоксида кремния.

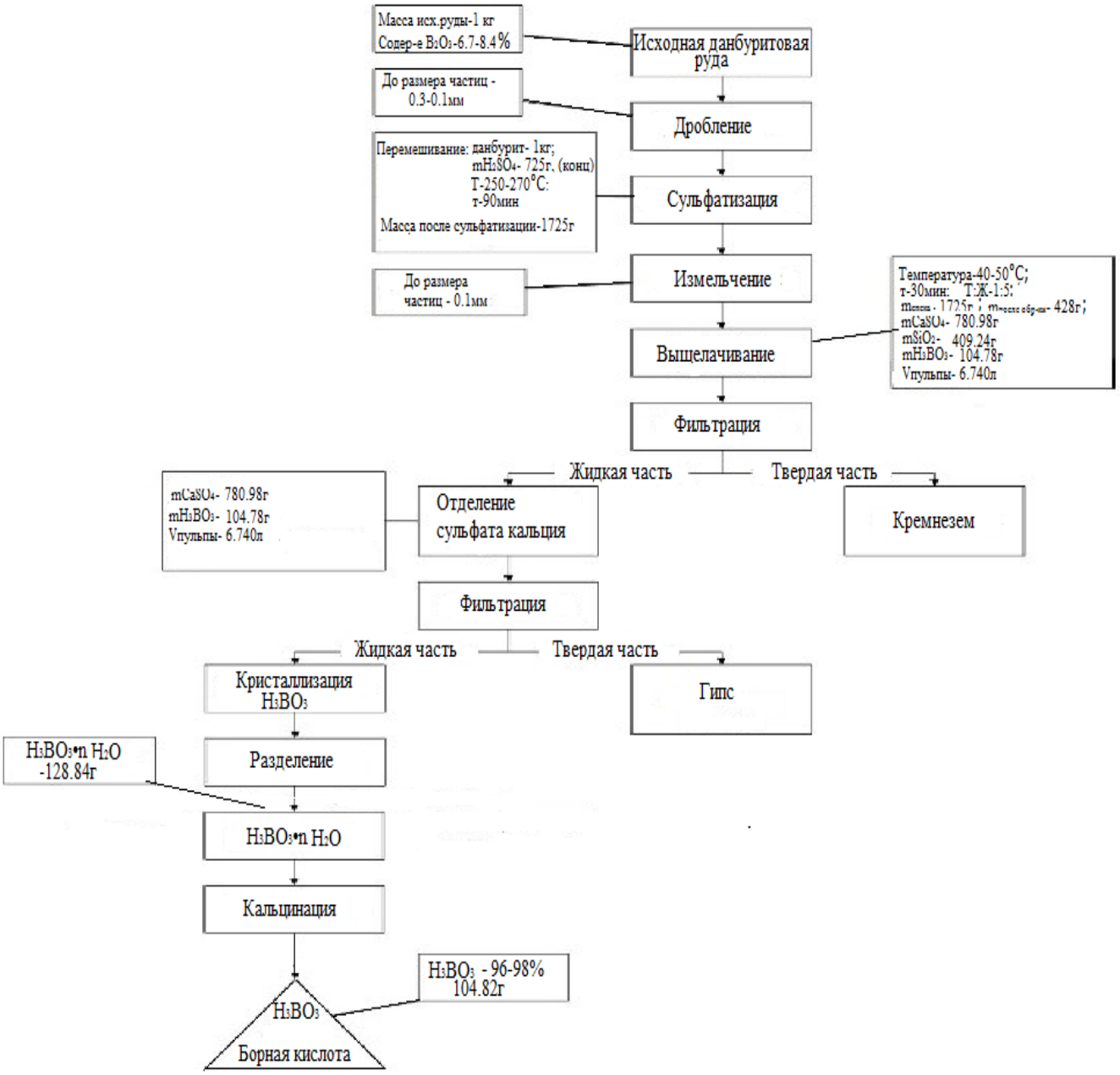
Формула изобретения

Способ получения борной кислоты, включающий спекание борсодержащих руд и кислотной обработки спёка с последующим выделением борной кислоты, **отличающаяся тем, что,** в качестве сырья используют борсодержащую руду - данбурита, которая после измельчения до размера 0.1мм и менее подвергают сульфатизации, при котором концентрированную серную кислоту перемешивают в массовом соотношении 0.725:1 с исходным сырьем и спекают при температуре 250-270°С в течении 50-60 мин, полученный сульфатированный саморассыпающийся спёк измельчают до порошка и выщелачивают подкисленной водой при соотношении Т:Ж=1:5, 40-50 °С в течение 30мин до достижения конечной величины pH = 3,5-4,0, затем пульпу промывают несколько раз до удаления растворимой части, водная часть пульпы фильтруют и отделяют сульфат кальция $CaSO_4 \cdot nH_2O$, затем из жидкой части фильтрата процессом кристаллизации осаждают борную кислоту, отфильтруют и подвергая ее кальцинации, получают чистую борную кислоту.

Компьютерный набор: Назарова Дж.Д.

Заказ Тираж Подписное
Национальный патентно-информационный центр РТ734042, г. Душанбе,
ул. Айни, 14а

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БОРНОЙ КИСЛОТЫ



Фиг.1