

На правах рукописи

ВЕЛЯЕВ Юрий Олегович

**ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА СЕРНОКИСЛОТНОЙ
ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФЕЛИНА С ПОЛУЧЕНИЕМ КОАГУЛЯНТОВ,
КАЛИЕВЫХ КВАСЦОВ
И КРЕМНЕЗЁМНЫХ ПРОДУКТОВ**

05.17.01 - Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Апатиты
2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра Российской Академии Наук.

Научный руководитель:

доктор технических наук

Захаров Виктор Иванович

Официальные оппоненты:

Гершенкоп Александр Шлёмович, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник Горного института КНЦ РАН,

Сизякова Екатерина Викторовна, кандидат технических наук, доцент кафедры металлургии Санкт-Петербургского государственного горного университета

Ведущая организация: ОАО «Апатит»

Защита состоится «30» мая 2012 г. в 14 час. 15 мин. на заседании диссертационного совета Д 002.105.01 при Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН по адресу: 184200, Мурманская обл., г. Апатиты, Академгородок, д. 26а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН.

Автореферат разослан «__»_____ 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Громов Пётр Борисович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Повышение требований к качеству питьевых вод и степени очистки бытовых и промышленных стоков обуславливает возрастание потребностей в реагентах, применяемых в процессах водоподготовки. В настоящее время наиболее широко распространены коагуляционные методы обработки воды с использованием солей алюминия и железа. Как правило, коагуляция обеспечивает достаточную степень очистки воды. В качестве вспомогательных реагентов очень часто используют флокулянты, которые позволяют интенсифицировать скорость осаждения коагуляционных осадков.

Из солей алюминия наиболее часто используется сульфат алюминия, подавляющую часть которого производят на основе дорогостоящего и дефицитного гидроксида алюминия. В России на эти цели расходуют ежегодно более 135 тыс. т гидроксида, а это почти половина этого продукта, получаемого в Пикалёво на основе переработки кольского нефелинового концентрата (НК).

Более рациональным является получение солей алюминия на основе природного и техногенного алюминийсодержащего сырья – глин, каолинов, бокситов, алунитов, золы от сжигания углей. Для России наиболее перспективным сырьём для производства коагулянтов являются нефелины, месторождения которых имеются в различных регионах страны. Более того, он в громадных объёмах добывается и складировается в хвостохранилищах в виде отходов при переработке апатито-нефелиновой руды.

Привлекательность нефелина как сырья для получения коагулянтов обусловлена:

- неограниченностью запасов;
- высокой химической активностью, исключающей необходимость предварительной активации, например обжигом, механоактивацией и др.;
- стабильностью химического состава и отсутствием вредных примесей;
- практически полной подготовленностью к переработке, так как в процессе выделения апатита нефелин проходит стадии добычи, дробления и измельчения;
- возможностью попутного получения других ценных продуктов – квасцов, кремнезёма, солей рубидия и др.;
- особенностью кислотного разложения нефелина позволяет получать на его основе композиционный реагент, содержащий одновременно коагулянт (сульфат алюминия) и флокулянт (активную кремнекислоту).

В СССР исследования по изучению кислотных методов переработки нефелина с получением коагулянтов выполнялись коллективами под руководством Лайнера Ю.А. (ИМЕТ), Ткачёва К.В. (УНИХИМ), Запольского А.К. (ИОНХ АН УССР), Власова В.В. (ВАМИ), Кима В, Кручининой Н.А. (МХТИ им. Д.И. Менделеева) и др. К сожалению, объём исследований в этом направлении значительно сократился.

В результате исследований, проведённых сотрудниками ИХТРЭМС (Захаров В.И., Петрова В.И. и др.), Горного института КНЦ РАН (Гершенкоп А.Ш. и др.), ЦЛ ОАО «Апатит» (Васильева Н.Я., Алексеев А.И. и др.), в начале девяностых годов была разработана технология и организовано на ОАО «Апатит» действующее в настоящее время производство на основе нефелина алюмокремниевого коагулянта-флокулянта (АККФ) мощностью до 90000 тонн реагента в год. АККФ используется при сгущении минеральных суспензий и очистке оборотной воды обогатительных фабрик. Часть его поставляется другим потребителям. Подтверждена высокая его эффективность при очистке стоков различных предприятий.

Суть освоенной технологии заключается в обработке НК 10-12% H_2SO_4 в течение 15-20 минут с последующим отделением отстаиванием нерастворимого остатка и 4-6 часовым вызреванием раствора, после чего он направляется в производство. Несмотря на очевидную простоту, технология имеет и ряд существенных недостатков, связанных с использованием в процессе разбавленной кислоты, что требует больших объёмов реакторного и ёмкостного оборудования, увеличивает расход энергии на перемешивание и перекачку растворов. Кроме того, технологию трудно осуществлять в непрерывном режиме. Использование для разложения нефелина 10-12% H_2SO_4 приводит к получению разбавленных (26-32 г/л Al_2O_3 и 32-39 г/л SiO_2) растворов, что резко увеличивает затраты на транспортировку их к отдалённым потребителям.

Настоящая работа направлена на устранение этих недостатков.

Целью данной работы является разработка усовершенствованной технологии производства алюмокремниевого коагулянта-флокулянта и повышение комплексности использования сырья.

Исследования выполнены в соответствии с планом госбюджетных работ ИХТРЭМС (тема 2226 «Совершенствование кислотных технологий переработки нефелина, эвдиалита и другого силикатсодержащего сырья Кольского полуострова»), Программой ОХНМ РАН 5 «Создание новых видов продукции из минерального и органического сырья».

Методы исследований. В работе использованы экспериментальные и теоретические методы исследований. Для изучения свойств и составов технологических продуктов использовались методы: классического химического и физико-химического анализа, вискозиметрии, оптической и электронной микроскопии, рентгенофазового, термогравиметрического, ИК-спектроскопии, хроматографического и др. методов анализа.

Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждается сходимостью теоретических и экспериментальных данных, полученных при проведении лабораторных исследований, и подтверждена в ходе укрупнено-лабораторных испытаний.

Научная новизна работы.

1. Обоснована и экспериментально подтверждена возможность полного разложения нефелина 20-30% серной кислотой без желатинизации получаемых растворов АККФ, с дальнейшим выделением из них квасцов и чистого аморфного кремнезёма;
2. Термодинамически обоснована предпочтительность образования мономеров ортокремневой кислоты при разложении нефелина. Получены новые кинетические данные по полимеризации α - и β -форм кремнекислоты в алюмокремниевых растворах с образованием β - и γ -форм соответственно;
3. На основе метода пробного коагулирования установлено, что наибольшими флокулирующими свойствами обладают β - и γ -формы кремнекислоты;

Основные защищаемые положения.

1. Повышение концентрации серной кислоты с 10-12%, используемой в настоящее время для разложения нефелина, до 20-30% позволяет значительно интенсифицировать процесс приготовления алюмокремниевого коагулянта-флокулянта (АККФ).
2. Повышенная температура продуктов реакции и высокая концентрация кремневой кислоты в них при разложении нефелина 20-30% H_2SO_4 позволяют достигать необходимой степени полимеризации кремнекислоты уже в процессе приготовления АККФ, избежав тем самым необходимости стадии последующего его дозревания.
3. Постепенное введение растворов АККФ в нагретую 75-93% H_2SO_4 в присутствии затравки аморфного SiO_2 позволяет выделить кремнезём с малым содержанием примесей в хорошо фильтруемой форме.

Практическая значимость работы.

- Разработанная технология позволяет значительно интенсифицировать, по сравнению с существующей, процесс приготовления АККФ, осуществлять его в непрерывном режиме, упростить его аппаратное оформление;
- Интенсивность процесса и простота аппаратного оформления позволяет реализовать его непосредственно в местах потребления реагента;
- Использование АККФ позволяет избежать необходимости приобретения потребителями дорогостоящих флокулянтов;
- Выполненные технико-экономические расчёты показывают, что расходы на производство АККФ будут не менее чем в 2.5 раза ниже (3000 руб/т), чем на закупку эквивалентного количества сульфата алюминия (7500-9500 тыс. руб/т);
- Попутное получение дорогостоящих калиевых квасцов и чистого аморфного кремнезёма обуславливают дополнительную возможность повышения экономичности технологии;
- Реализация разработанных технологий позволит увеличить степень использования нефелиновых отходов ОАО «Апатит».

Личный вклад автора состоит в анализе существующих методов получения алюминиевых коагулянтов, постановке цели и задач исследований, проведении лабораторных исследований, обработке полученных данных, подготовке статей и материалов для участия в конференциях.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 11 научных работ, в том числе 2 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК Минобрнауки РФ, получен 1 патент на изобретение.

Апробация работы. Материалы, составляющие основное содержание работы, докладывались на I Всероссийской конференции «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель-2010» (Санкт-Петербург,

2010); Международной конференции «Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов» (Архангельск, 2010); Научной конференции «Научно-практические проблемы в области химии и химической технологии» (Апатиты, 2010); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011); конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново, 2011); IV Всероссийской конференции по химической технологии с международным участием «ХТ'12» (Москва, 2012). Работа удостоена диплома «Лауреата конкурса молодых учёных и специалистов Мурманской области» (Мурманск 2011).

Объем работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав и выводов, изложена на 140 страницах машинописного текста, включая 48 рисунков, 21 таблицу. Библиография содержит 201 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель и изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе рассмотрены методы получения алюмокремниевых коагулянтов. Показано преимущество производства их на основе нефелина.

Во второй главе дана характеристика сырьевой базы нефелинового сырья. Показана актуальность более широкого вовлечения в переработку нефелиновых отходов ОАО «Апатит»

В третьей главе рассмотрены особенности механизма кислотного вскрытия нефелина. Показано, что из-за специфичности кристаллохимического строения минерала обработка его кислотами сопровождается переходом в раствор не только кислоторастворимых компонентов (Al, Na, K), но и кремнекислородных комплексов, образующих моно- и димеры кремневой кислоты, которые склонны к полимеризации с образованием кремнекислот различной степени полимеризации. Кислотами нефелин разлагается с очень высокой скоростью с выделением большого количества тепла, приводящего к нагреву продуктов реакции, что ускоряет полимеризацию кремнекислоты. Физико-химические свойства продуктов реакции определяются концентрацией используемой для вскрытия нефелина кислоты.

Четвёртая глава посвящена изучению физико-химических свойств растворов АККФ, полученных при разных режимах обработки НК, кинетике полимеризации кремнекислоты в алюмокремниевых растворах, исследованиям по изучению эффективности АККФ при очистке воды от взвесей и растворимых примесей.

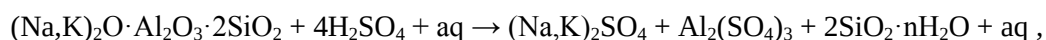
В пятой главе приведены результаты исследований, посвященных разработке технологии переработки АККФ с получением квасцов и аморфного кремнезёма, изучению его свойств.

В шестой главе дана оценка экономической эффективности разработанных технологий.

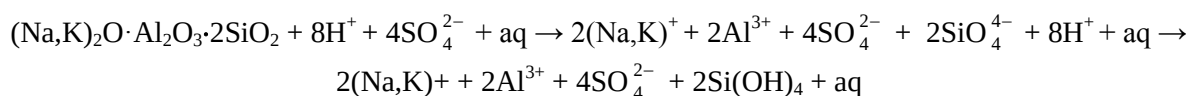
ОСНОВНЫЕ ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1. Повышение концентрации серной кислоты с 10-12%, использующейся в настоящее время для разложения нефелина, до 20-30% позволяет значительно интенсифицировать процесс приготовления алюмокремниевого коагулянта-флокулянта (АККФ).

Обычно разложение нефелина кислотами, в частности серной, представляется реакцией:



которая может быть представлена в ионном виде следующим образом:



Выполнены термодинамические расчёты, которые показали, что разложение нефелина с образованием ортокремневой кислоты (H_4SiO_4) и её димера ($\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$) предпочтительно по сравнению с образованием метакремневой кислоты (H_2SiO_3) и её димера ($\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$).

Скорость разложения нефелина, физико-химические свойства полученных продуктов и их температура определяются концентрацией использованной кислоты. При обработке нефелина 10-15% H_2SO_4 получают жидкие растворы, способные храниться без желатинизации в течение длительного

времени. При использовании кислоты с концентрацией выше 20% желатинизация может наступить уже в процессе обработки с образованием вначале жидких, а затем, по мере повышения концентрации кислоты, всё более прочных гелей. Обработка нефелинового концентрата 65-78% H_2SO_4 приводит к получению полусухих и даже пылящих масс с температурой до 150 °С. Серной кислотой с концентрацией более 80% нефелин не вскрывается вследствие недостатка в системе воды.

Основные идеи данных исследований базировались на следующих предположениях:

1. Скорость разложения нефелина велика, о чём свидетельствует термограмма, приведённая на

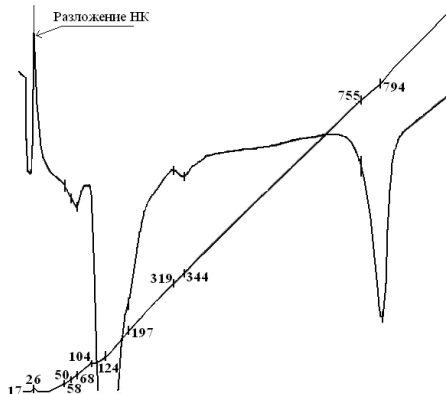


Рисунок 1 — Термограмма смеси нефелина с серной кислотой и продуктов реакции

рисунке 1, и значительно превышает скорость полимеризации выделяющейся кремнекислоты, поэтому путём кратковременной обработки нефелина кислотой повышенной концентрации с последующим быстрым разбавлением продуктов реакции водой можно достичь высокой степени разложения минерала и избежать желатинизации получаемых растворов.

2. В связи с быстротечностью реакции и сложностью состава полученных продуктов, практически невозможно изучить кинетику разложения нефелина кислотой повышенной концентрации традиционными методами — путём постепенного отбора и анализа проб продуктов реакции. Однако, в связи с тем, что разложение нефелина сопровождается выделением значительного количества тепла (рисунок 1), о скорости реакции можно судить по изменению температуры продуктов реакции, приняв с достаточной

степенью достоверности, что процесс разложения нефелина полностью заканчивается с прекращением роста температуры.

Экспериментально эти соображения проверялись следующим образом. Проводили разложение концентрата как заранее приготовленной серной кислотой выбранной концентрации с комнатной температурой, так и путём последовательного смешения НК с водой и быстрого введения необходимого количества 93% H_2SO_4 . В последнем случае температура продуктов реакции дополнительно повышалась за счёт тепла, выделяющегося при разбавлении концентрированной серной кислоты.

Результаты проведенных исследований приведены на рисунках 2 и 3.

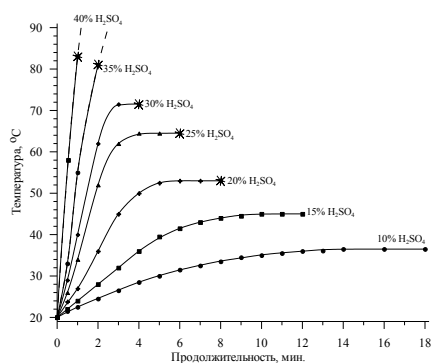


Рисунок 2 — Изменение температуры реакционной массы при обработке нефелинового концентрата серной кислотой, охлаждённой до 20°С

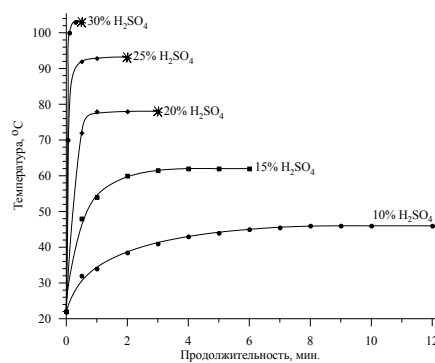


Рисунок 3 — Изменение температуры реакционной массы при одновременном вводе в реактор воды, H_2SO_4 и нефелинового концентрата

* - желатинизация реакционной массы.

Как следует из этих рисунков, при вскрытии нефелинового концентрата заранее приготовленной серной кислотой увеличение её концентрации от 10 до 30% приводит к повышению температуры реакционной массы с 35 до 72 °С, а при разложении концентрата кислотой той же концентрации путём одновременного смешения реагентов температура повышается с 46 до 103 °С. Если исходить из вышесказанного нами предположения, что нефелин полностью разлагается по достижении максимальной температуры продуктов реакции, то данные рисунков 2 и 3 свидетельствуют о том, что заранее приготовленной 30% H_2SO_4 с температурой 20 °С нефелин вскрывается в течении 3, 20% - 6, 15% - 12, а 10% - более 18 минут, а при одновременном смешении реагентов 30% H_2SO_4 нефелин полностью разлагается в течении 20-30 с, 25% - 30-60 с, 20% - 120 с, 15% - 4 мин, 10% - 12 мин.

Правильность высказанного предположения подтверждается таблицей 1, в которой приведены данные по извлечению кислоторастворимых компонентов в зависимости от концентрации используемой кислоты и продолжительности обработки.

Как свидетельствуют данные таблицы 1, несмотря на резкое снижение длительности обработки, извлечение Al_2O_3 уменьшается всего на 1-2%. В технологическом процессе продукты реакции должны перекачиваться, отстаиваться и фильтроваться. При проведении этих операций, несомненно, будет проходить доразложение нефелина, поэтому можно с большой долей уверенности утверждать, что итогового снижения извлечения алюминия при кратковременном вскрытии нефелина 20-30% кислотой наблюдаться не будет.

Таблица 1 – Зависимость извлечения кислоторастворимых компонентов НК от концентрации H_2SO_4 и продолжительности обработки

Концентрация H_2SO_4 , %	Продолжительность обработки, мин	Извлечение, %		
		Al_2O_3	Na_2O	K_2O
15	15	88.2	93.5	63.7
20	3*	87.2	89.0	59.9
25	1,5*	86.9	89.6	62.1
30	0,5*	85.3	87.5	58.2

* продукты реакции после обработки разбавлялись до объема раствора получаемого при разложении НК 15% H_2SO_4 .

Таким образом, использование 20-30% H_2SO_4 позволяет в 5-30 раз сократить продолжительность обработки нефелинового концентрата без значительного снижения извлечения ценных компонентов в раствор по сравнению с 15% серной кислотой. Увеличение концентрации кислоты приводит к уменьшению объемов технологических растворов, что значительно сокращает размеры необходимого реакторного оборудования и обеспечивает возможность проведения процесса в непрерывном режиме.

2. Повышенная температура продуктов реакции и высокая концентрация кремневой кислоты в них при разложении нефелина 20-30% H_2SO_4 позволяют достигать необходимой степени полимеризации кремнекислоты уже в процессе приготовления АККФ, избежав тем самым необходимости стадии последующего его дозревания.

Повышение концентрации кислоты, используемой для разложения нефелина, приводит к значительному росту концентраций растворённых компонентов в жидкой фазе продуктов реакции: с 26.73 г/л Al_2O_3 и 32.45 г/л SiO_2 (при разложении НК 10% H_2SO_4) до, соответственно, 81.87 и 99.38 г/л (30% H_2SO_4).

Для выполнения инженерных расчётов при проектировании установок по производству АККФ и подбору необходимого оборудования необходимы сведения по плотности и вязкости получаемых растворов. Кроме того, эти данные могут использоваться для экспресс-контроля технологического процесса.

Плотность растворов измеряли пикнометрическим методом. Выведено уравнение, описывающее изменения этой величины в интервале температур 20-80 °С и изменении концентрации серной кислоты, использованной при разложении нефелина, в интервале 12.5-17%, и растворов, полученных с использованием более концентрированных кислот, но разбавленных водой до такой же концентрации, которое имеет вид: $\rho = 899 + 33.2 \cdot C - 0.79 \cdot C^2 - (0.23 + 0.07 \cdot C - 0.003 \cdot C^2) \cdot t$

В технологии получения АККФ особое значение имеет знание вязкости растворов, т.к. этот показатель косвенно характеризует степень полимеризации кремнекислоты.

Вязкость алюмокремниевых растворов измеряли с помощью вискозиметра ВН 2, работающего по методу Гэпплера и предназначенного для измерения вязкости ньютоновских жидкостей. Исследования проводили с использованием растворов, полученных разложением нефелина 15 и 17% H_2SO_4 или полученных с использованием более концентрированной кислоты, но разбавленных до такого же объёма, т.к. растворы с большей концентрацией кремнекислоты быстро желатинизировались. Полученные данные представлены на рисунке 4.

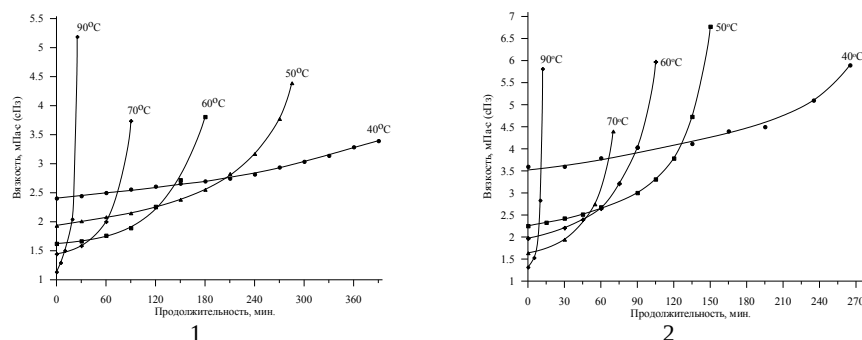


Рисунок 4 – Изменение вязкости алюмокремниевых растворов при выдерживании их при различных температурах. Концентрация серной кислоты на разложение НК, %: 1 – 15, 2 – 17

Данные рисунка 4 свидетельствуют о том, что повышение концентрации кислоты, использованной при разложении нефелина, всего на 2% приводит к значительному повышению вязкости растворов.

На рисунке 5 приведена зависимость изменения вязкости растворов полученных обработкой нефелина 15% H_2SO_4 в течение 15 минут и кратковременным разложением его 20, 25 и 30% кислотой с последующим разбавлением продуктов реакции водой до объёма, получаемого при обработке НК 15% H_2SO_4 .

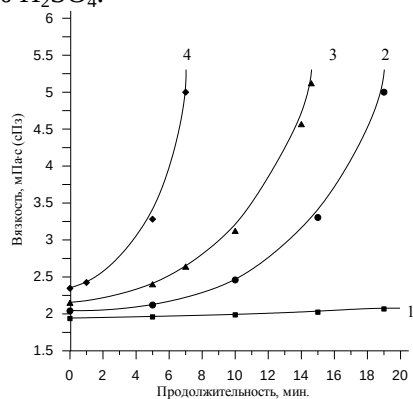


Рисунок 5 – Зависимость вязкости алюмокремниевых растворов, полученных разложением НК: 1 – 15%; 2 – 20%; 3 – 25%; 4 – 30% H_2SO_4 от времени выдержки, при $t=50^\circ C$

Анализ данных этого рисунка показывает, что свежеприготовленные путём разложения нефелина 20-30% H_2SO_4 растворы обладают значительно большей вязкостью, чем растворы, приготовленные на 15% H_2SO_4 . Наблюдается и более интенсивное увеличение их вязкости в процессе последующей кратковременной выдержки.

В водных растворах кремнекислота в растворённом виде может присутствовать в α -, β - и γ -формах. Дальнейшая полимеризация γ -формы приводит к образованию гелей. К α -форме относятся моно- и дикремневые кислоты, способные образовывать с молибденовой кислотой окрашенный кремнемолибденовый комплекс. β -форма – это более полимеризованные, чем дикремневая кремневые кислоты, которые уже не реагируют с молибденовой кислотой, но ещё не достигли той степени полимеризации, чтобы

коагулироваться желатиной, γ -форма – ещё более полимеризованные кремневые кислоты, способные к коагуляции желатиной. Процесс поликонденсации кремнекислоты в алюмокремниевых растворах, получаемых при кислотном разложении нефелина, практически не изучался, поэтому нами проведены исследования в этом направлении.

Кинетику процесса полимеризации кремневой кислоты изучали на растворах, полученных разложением нефелина 15% H_2SO_4 . Содержание α -формы определялось методом спектрофотометрии на приборе КФК-3КМ, γ -форма – гравиметрическим методом. Содержание β -формы вычисляли по разнице между общим содержанием SiO_2 в растворе, определённым химическим анализом, и суммой α и γ -форм. Полученные экспериментальные данные представлены на рисунке 6.

Математическую обработку экспериментальных данных проводили по уравнению скорости реакции $dC/dt = \pm k \cdot C^n$, где t – время, C – концентрации α -, β -форм, dC/dt – тангенс угла наклона касательной к кривой в выбранной точке C_i , и уравнению Аррениуса $k = A \cdot e^{(-E/(R \cdot T))}$, которая осуществлялась на ПК с помощью программы «Microsoft Office Excel 2007». Построение графиков и нахождение уравнений прямых – с помощью программы «Grapher 1.45». В расчётах было принято допущение, что убыль концентрации α - и β -форм происходит только за счёт взаимодействия α - и β -форм соответственно.

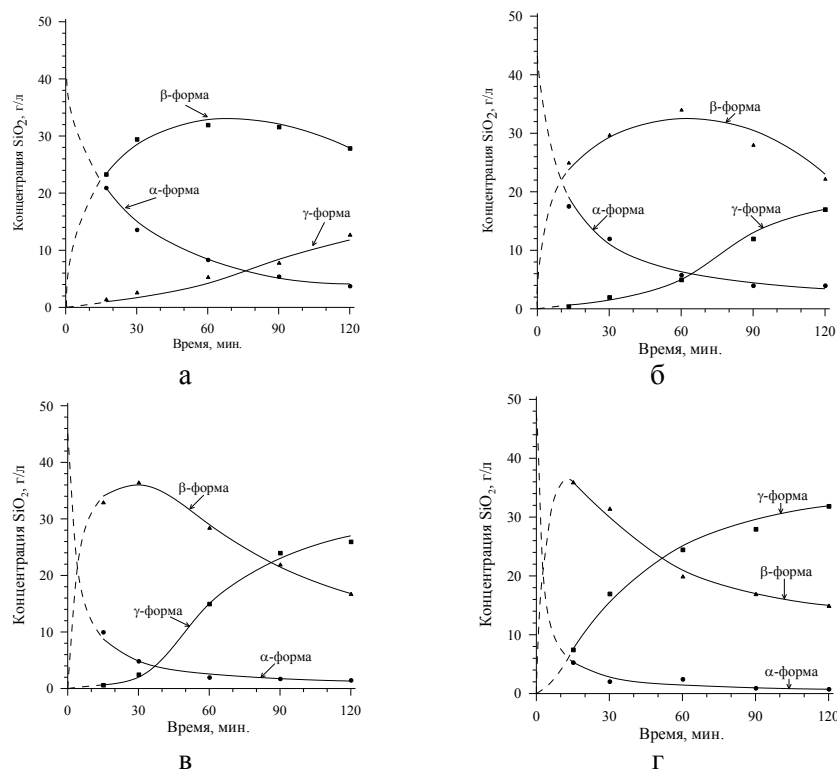


Рисунок 6 – Зависимость изменения концентраций различных форм кремнекислоты в растворе от разложения нефелина 15% H_2SO_4 от выдержки при температуре, °C: а – 20; б – 30; в – 40; г – 50

В таблице 2 представлены расчетные значения k и n в уравнениях скоростей реакции $dC/dt = \pm k \cdot C^n$ для реакций превращений обоих видов. Далее строились зависимости $\ln k \sim f(T^{-1})$. Энергию активации определяли по тангенсу угла наклона прямой $\ln k \sim f(T^{-1})$: $E = R \cdot \text{tg} \alpha$. Предэкспоненциальный множитель A численно равен отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат при $1/T = 0$.

Таблица 2 – Кинетические показатели для реакции превращения α -, β - и γ -форм кремнекислоты

температура, К	α -форма $\rightarrow$ β -форма		β -форма $\rightarrow$ γ -форма	
	k	n	k	n
293.15	$1.38 \cdot 10^{-3}$	2.25	$0.89 \cdot 10^{-7}$	3.98
303.15	$1.78 \cdot 10^{-3}$	2.09	$1.79 \cdot 10^{-7}$	4.02
313.15	$6.10 \cdot 10^{-3}$	2.11	$2.97 \cdot 10^{-7}$	4.06
323.15	$1.22 \cdot 10^{-2}$	1.81	$4.15 \cdot 10^{-7}$	3.97
$n_{\text{ср.}} = 2,065 \approx 2$			$n_{\text{ср.}} = 4,007 \approx 4$	

Таким образом, уравнение Аррениуса:

- для реакции превращения α -форма $\rightarrow$ β -форма имеет вид:
 $k = 1.81 \cdot 10^7 e^{(-57000/RT)}$, и, соответственно, $E_{\text{акт.}} = 57.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$;
- для реакции превращения: β -форма $\rightarrow$ γ -форма:
 $k = 0.41 e^{(-36900/RT)}$, а $E_{\text{акт.}} = 36.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

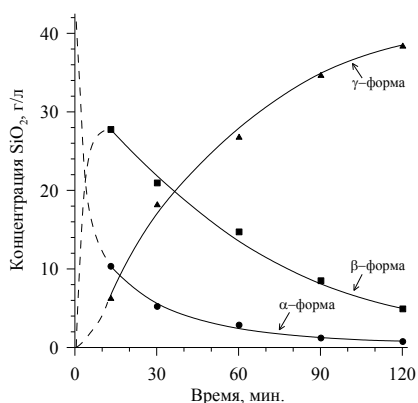


Рисунок 7 – Изменение концентрации различных форм кремнекислоты в растворе от разложения нефелина 25% H_2SO_4

На рисунке 7 приведены результаты исследований по определению содержания различных форм кремнекислоты в растворах, полученных при разложении нефелинового концентрата 25% H_2SO_4 , которые свидетельствуют о том, что содержание β - и γ -форм уже в процессе кратковременной (30 сек) обработки достигает величин, равных содержанию их в растворах, полученных путём обработки нефелина 15% H_2SO_4 в течение 10 минут и выдержанных в течение 2 часов (рисунок 6 г).

Это позволяет направлять получаемые кремнезёмсодержащие растворы в процессы водоочистки без дозревания.

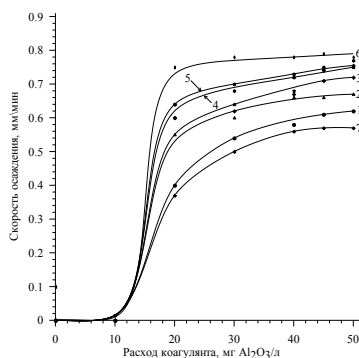


Рисунок 8 – Зависимость скорости осаждения коагуляционных осадков от расхода АККФ, полученного разложением нефелинового концентрата 12%-ной H_2SO_4 , при его выдержке, час: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 3; 5 – 4; 6 – 5; 7 – 6

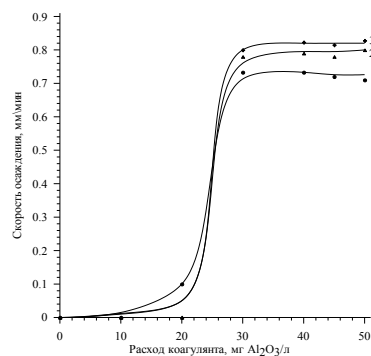


Рисунок 9 – Зависимость скорости осаждения коагуляционных осадков от расхода АККФ, полученного разложением нефелинового концентрата 1 – 20, 2 – 25, 3 – 30% H_2SO_4

Исследования по коагуляционному осаждению тонких взвесей буровой глины, результаты которых приведены на рисунках 8 и 9, показывают, что эффективность раствора АККФ, полученного на 12% H_2SO_4 , повышается при увеличении длительности его дозревания до 5 часов. Увеличение длительности процесса до 6 часов приводит к частичной желатинизации растворов АККФ и эффективность реагента резко снижается. Анализ данных рисунка 8 позволяет сделать вывод, что максимальной флокулирующей способностью обладают только олигомеры (β - и γ -формы) кремнекислоты, а мономеры и высокополимеризованные её формы (гели) такими свойствами практически не обладают.

Данные рисунка 9 показывают, что свежеприготовленные растворы АККФ, полученного путём кратковременной обработки НК 20-30% H_2SO_4 , обладают такой же флокулирующей способностью, как и растворы реагента, полученные разложением НК 12% H_2SO_4 в течение 15 минут с последующей выдержкой их в течение 4-5 часов.

Пробным коагулированием установлено, что АККФ, приготовленный на 20-30% H_2SO_4 , обладает высокой эффективностью при сгущении апатитового концентрата и очистке оборотной воды обогатительных фабрик ОАО «Апатит». Показано, что использование АККФ способствует очистке воды от ионов меди, фтора, фосфора и растворённых нефтепродуктов.

3. Постепенное введение растворов АККФ в нагретую 75-93% H_2SO_4 в присутствии затравки аморфного SiO_2 позволяет выделить кремнезём с малым содержанием примесей в хорошо фильтруемой форме.

Несмотря на очевидные достоинства, АККФ имеет и существенный недостаток, заключающийся в не очень благоприятном соотношении в нём между действующими компонентами – оксидом

алюминия и кремнезёмом. Количество последнего превышает количество первого. Избыток кремнезёма, не улучшая эффективность реагента, приводит к повышению выхода коагуляционных осадков и усложнению, вследствие возможной желатинизации, условий его хранения. Поэтому выделение части кремнезёма в виде самостоятельного товарного продукта представляет несомненный интерес. Целесообразно также выделение из АККФ калиевых квасцов – продукта в два раза более дорогого, чем сульфат алюминия, широко использующегося в текстильной, кожевенной и бумажной промышленности.

Получение при обработке нефелина 20-30% H_2SO_4 более концентрированных по солям алюминия, щелочных элементов и кремнезёма, чем по существующей технологии растворов АККФ, создаёт более благоприятные условия для выделения как квасцов, так и кремнезёма.

Из сернокислых нефелиновых растворов алюминий выделяется в виде двойных соединений – натриевых и калиевых квасцов – $Na_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$, $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$. Характерной особенностью последних является резкое падение растворимости в воде при снижении температуры, поэтому они довольно полно выделяются даже из сравнительно разбавленных растворов. Кристаллизацию же натриевых квасцов рекомендуется проводить из обескремненного основного фильтрата, получаемого со стадии отделения аморфного кремнезёма, откуда они выделяются в виде кислых солей.

Выделение квасцов и кремнезёма предлагаемым способом возможно только при использовании незажелатинизировавшихся растворов, поэтому важными является определение сроков хранения (желатинизации) АККФ, позволяющих осуществлять все технологические операции без риска желатинизации растворов. Приведённые в таблице 3 данные показывают что растворы, полученные кратковременным разложением 20-25% с последующим выделением из них квасцов, могут храниться без желатинизации в течение 2.5-5 часов.

Таблица 3 – Зависимость устойчивости растворов, полученных сернокислотным разложением нефелина от концентрации кислоты

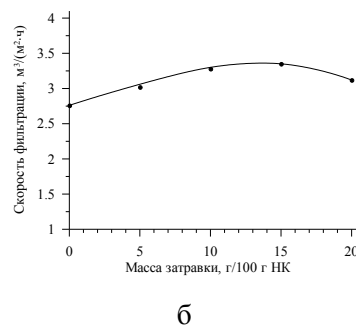
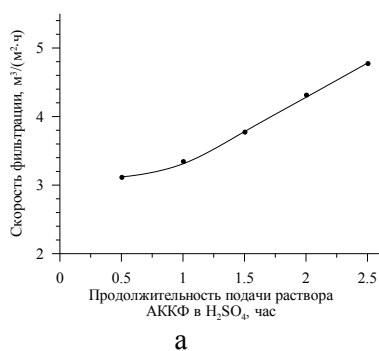
	Одновременное смешение кислоты, воды и нефелина			Смешение НК с охлаждённой до 20 °С кислотой		
	25	22.5	20	25	22.5	20
Концентрация кислоты, %	25	22.5	20	25	22.5	20
Плотность, г/см ³	1.316	1.270	1.240	1.318	1.281	1.244
Время до желатинизации, мин	150	300	450	167	330	690

Оптимальной для разложения нефелина можно считать концентрацию кислоты 22-25%.

Свежеприготовленные растворы АККФ охлаждали и отделяли выделившиеся калиевые квасцы. Выход их повышается с 31 г/100 г НК при использовании 15% H_2SO_4 до 47 при разложении минерала 25% серной кислотой.

Осаждение кремнезёма проводили путём постепенного дозирования растворов АККФ в нагретую до 100-110 °С 75-93% H_2SO_4 , в которую предварительно вводили затравку аморфного SiO_2 в количестве 5-20% от массы осаждаемого кремнезёма.

Как показывают данные рисунка 10. фильтрационные свойства выделенного кремнезёма определяются тремя факторами – концентрацией использованной для осаждения кислоты, расходом затравки и скоростью введения раствора АККФ. Последний фактор является определяющим.



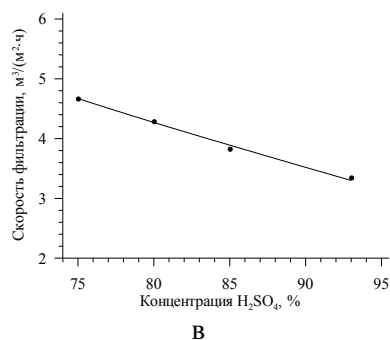


Рисунок 10 – Зависимость скорости фильтрации суспензии от: а - продолжительности подачи раствора АККФ (концентрация H_2SO_4 – 93%, расход затравки – 15%); б - расхода затравки (концентрация H_2SO_4 – 93%, продолжительность загрузки – 1 час); в - концентрации H_2SO_4 (расход затравки – 15%, продолжительность загрузки – 1 час). Температура во всех экспериментах составляла 110 °С

Кремнезём отделяли фильтрацией и промывали на фильтре водой до отсутствия реакции на сульфат-ион (по барию). Промытые осадки сушили при 150 °С в течение 2 часов, определяя попутно их влажность, которая колебалась в пределах 65-80%. Минимальная влажность была у осадков, полученных при максимальной продолжительности дозирования АККФ.

Высушенный кремнезём, согласно полуколичественному спектральному анализу, содержит всего 0.001-0.008% Fe_2O_3 и 0.01-0.03% Al_2O_3 . Содержание остальных примесей значительно ниже.

Изучены физико-химические и структурно-поверхностные свойства получаемого кремнезёма в сравнении с аналогичными свойствами промышленного силикагеля (марки – КСКМ) и белой сажи (БС – 120). По полученным данным можно сделать вывод, что осаждённый из АККФ по разработанной технологии кремнезём по своим свойствам близок к мезопористым силикагелям.

Этот продукт может быть использован в качестве сорбента, фильтрационного порошка в производстве высококачественного стекла и многих других отраслях промышленности.

На основе проведённых исследований предложена принципиальная технологическая схема комплексной переработки нефелинового концентрата, изображённая на рисунке 11.

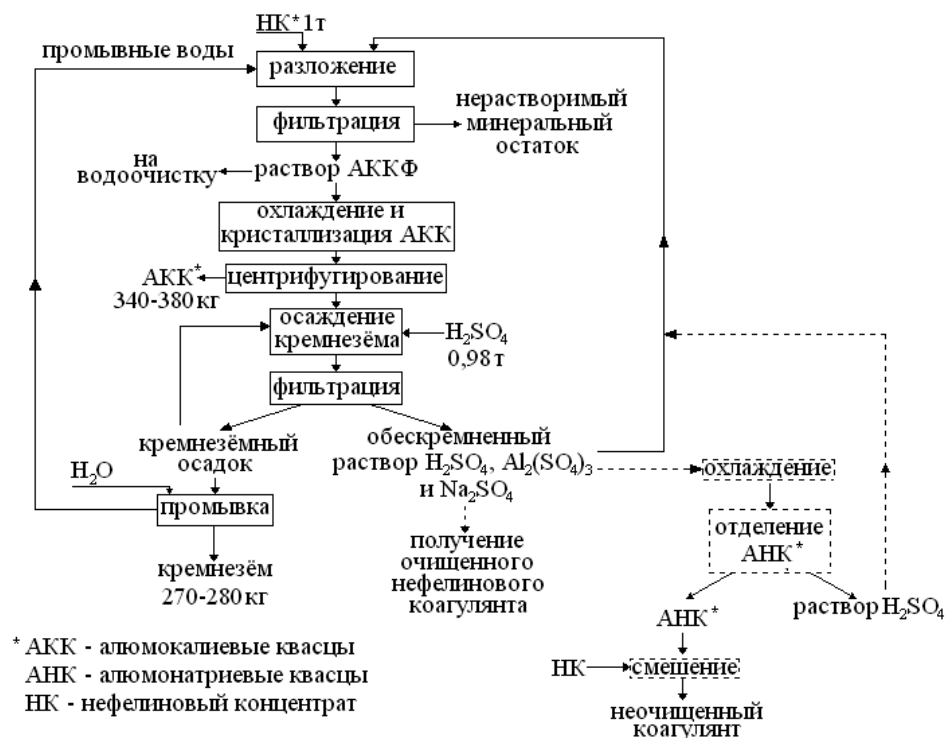


Рисунок 11 – Принципиальная технологическая схема переработки нефелина с получением коагулянтов, калиевых квасцов и очищенного кремнезёма

Суть её заключается в том, что нефелиновый концентрат обрабатывают в скоростных смесителях 22–25% серной кислотой в течение 30–300 секунд. Из полученной реакционной массы путём фильтрации или центрифугирования отделяют нерастворимый минеральный остаток. Алюминий-кремнезёмсодержащие фильтраты могут использоваться непосредственно в качестве коагулянтов-

флокулянтов в процессах водоочистки, как это осуществляется в настоящее время на обогатительных производствах ОАО «Апатит».

Для выделения АКК растворы АККФ охлаждают до 15–20 °С. Дальнейшее охлаждение нецелесообразно, так как выход АКК практически не повышается, однако вырастает риск загрязнения их натриевыми квасцами. Отделение кристаллических АКК предпочтительно проводить центрифугированием. Выход АКК при охлаждении растворов АКК до 15–20 °С составляет 340–380 кг/т НК в зависимости от концентрации H_2SO_4 , взятой на разложение НК. Отделённые от АКК растворы направляют на выделение кремнезёма.

Оптимальными условиями осаждения кремнезёма являются: концентрация серной кислоты 75–85%, температура 100–110 °С, продолжительность процесса 60–90 минут, расход затравки 15–20%. Выход кремнезёмного продукта составляет 270–280 кг/т НК. После фильтрационного разделения основной фильтрат, содержащий 45–60% H_2SO_4 , и промывные воды направляют в голову процесса на разложение нефелинового концентрата.

Установлено, что при охлаждении обескремненного основного фильтрата до 15–20 °С из него выделяются в виде кислых солей до 30% содержащихся в нём натриевых квасцов. Их можно использовать для получения неочищенного нефелинового коагулянта. Для этого кислые натриевые квасцы нейтрализуют путём смешения с нефелином.

Часть основного фильтрата можно использовать для получения очищенного нефелинового коагулянта по известным технологиям.

Оценка экономической эффективности предполагаемой технологии показала, что себестоимость получаемого реагента (АККФ) не превышает 3000 руб/т (в пересчёте на стандартный сульфат алюминия, содержащий 15% Al_2O_3), при цене последнего 7500–9500 руб/т. Производство АККФ предпочтительно организовывать в местах его потребления. Дать точную оценку экономичности комплексной переработки нефелина с попутным получением очищенного кремнезёма и калийных квасцов без опытно-промышленной отработки процесса, на данном этапе работ невозможно. Однако, с учётом существующих цен на калиевые квасцы (15000 руб/т) и силикагель (>40000 руб/т) можно с достаточной степенью уверенности предполагать, что производство будет рентабельным.

ВЫВОДЫ

1. Исследован процесс разложения нефелина 10-30% H_2SO_4 . Показано, что при использовании 20-30% H_2SO_4 минерал полностью разлагается за 30-60 сек. Термодинамическими расчётами показано, что образование моно- и димеров ортокремневой кислоты более вероятно, чем образование моно- и димеров метакремневой кислоты, т.е. кремнезём переходит в раствор в виде комплекса $[\text{SiO}_4]^{4-}$.
2. Установлены зависимости плотности и вязкости алюмокремниевых растворов от параметров сернокислотного разложения нефелина. Изучена кинетика полимеризации мономера кремнекислоты с образованием её β - и γ - форм. Кажущаяся энергия активации перехода α -формы в β -форму составляет 57.0, а β -формы в γ -форму 36.9 кДж·моль⁻¹.
3. Установлено, что высокими флокулирующими свойствами обладают только олигомеры (β - и γ -формы) кремнекислоты. Мономеры и высокополимеризованные её формы (гели) такими свойствами практически не обладают.
4. Высокие температура и концентрация кремнекислоты при обработке нефелина 20-30% H_2SO_4 позволяет достичь высокого содержания β - и γ -форм кремнекислоты уже в процессе кратковременного вскрытия минерала, избежав тем самым необходимости длительного дозревания АККФ. благодаря чему свежеприготовленные растворы можно направлять непосредственно в процессы водоочистки. Интенсивность технологии и простота аппаратного оформления делает весьма перспективной её реализацию непосредственно вблизи водоочистных станций.
5. Предложен и исследован процесс выделения кремнезёма, содержащего 0.001-0.008% Fe_2O_3 и других примесей, путём постепенного дозирования АККФ в течение 60-90 минут в раствор 75-85% H_2SO_4 , нагретый до 100-110 °С, в присутствии затравки аморфного SiO_2 . Проведёнными исследованиями установлено, что осаждённый кремнезём по своим свойствам близок к мезопористым силикагелям и может широко использоваться в различных отраслях промышленности.
6. Выполнены технико-экономические расчёты, которые показали, что расходы на производство АККФ будут не менее чем в 2.5 раза ниже (3000 руб./т), чем на закупку эквивалентного количества сульфата алюминия (7500-9500 руб./т). Попутное получение квасцов и очищенного кремнезёма создаёт предпосылки для повышения экономической эффективности процесса.

Основные положения диссертации отражены в публикациях:

1. Веляев Ю.О. Совершенствование технологии получения алюмокремниевого коагулянта-флокулянта на основе нефелина / Ю.О. Веляев, В.И. Захаров, Д.В. Майоров // Физика и химия стекла. – 2011. – Т. 37. – №5. – С. 129-135.
2. Веляев Ю.О. Исследование и разработка усовершенствованной технологии получения алюмокремниевого коагулянта-флокулянта на основе сернокислотного вскрытия нефелина / Ю.О. Веляев, Д.В. Майоров, К.В. Захаров // Химическая технология. – 2011. – №10. – С. 614-620.
3. Захаров В.И. Технология получения алюмокремниевого коагулянта-флокулянта на основе нефелина. / В.И. Захаров, Ю.О. Веляев, Д.В. Майоров // Сб.тез.докл. I Всероссийской конференции «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель-2010». Санкт-Петербург. 22-24 ноября 2010 г. – С-Пб.: Изд. ИХС РАН, 2010. – С. 95.
4. Майоров Д.В. Технология получения комплексного алюмо-кремниевого реагента для процессов водоочистки. «Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов». / Д.В. Майоров, Ю.О. Веляев, В.А. Матвеев, К.В. Захаров. // Материалы IV Международной конференции. Архангельск.

6-10 июня 2010 г. – Архангельск. Изд. ГОУ ВПО «Архангельский гос.техн.университет». – 2010. – С. 191-193.

5. Веляев Ю.О. Изучение некоторых физико-химических свойств алюмокремниевых растворов от сернокислотного разложения нефелина / Ю.О. Веляев, Д.В. Майоров, К.В. Захаров // Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий: Материалы науч. конф. 08-10 апреля 2009. – Апатиты, 2009. – С.27-30.
6. Веляев Ю.О. Исследование свойств алюмокремниевых растворов от сернокислотного разложения нефелина / Ю.О. Веляев, В.И. Захаров, Д.В. Майоров, В.А. Матвеев // Деп. в ВИНТИ 15.03.2010 № 156-B2010.
7. Веляев Ю.О. Изучение состояния кремниевой кислоты в растворах от сернокислотного разложения нефелинового концентрата / Ю.О. Веляев, В.И. Захаров, Д.В. Майоров // Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий: Материалы науч. конф. 7-9 апреля 2010. – Апатиты, 2010. – С.20-23.
8. Веляев Ю.О. Исследование эффективности коагулянтов, полученных на основе нефелина / Ю.О. Веляев, В.И. Захаров, Д.В. Майоров // Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий: Материалы науч. конф. 27-28 апреля 2011. – Апатиты, 2011. – С.28-31.
9. Веляев Ю.О. Исследование содержания и флокулирующих свойств кремнекислоты в растворах, полученных на основе кислотного разложения нефелина / Ю.О. Веляев, Д.В. Майоров, К.В. Захаров. // Сб.тез.докл. XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Волгоград. 25-30 сентября 2011 г. – Волгоград: Изд. ОАО «Альянс «Югполиграфиздат». – 2011. – Т.2. – С. 215.
10. Веляев Ю.О. Изучение динамики полимеризации кремниевой кислоты в растворах от сернокислотного разложения нефелинового концентрата. / Ю.О. Веляев, Д.В. Майоров, В.И. Захаров / Сб.тез.докл. VI конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем». Иваново. 8-12 ноября 2011 г. – Иваново: Изд. ОАО «Издательство «Иваново». – 2011. – С. 24–25.
11. Веляев Ю.О. Разработка интенсивной технологии получения алюмосиликатного коагулянта-флокулянта на основе нефелина / Ю.О. Веляев, Д.В. Майоров, В.И. Захаров // Сб.тез.докл. IV Всероссийской конференции по химической технологии «ХТ'12» . – Москва. – 2012. – С. 279–281.
12. Пат. 2421400 РФ. МПК C01F 7/26 (2006.01). C01F 7/74 (2006.01). C02F 1/52 (2006.01). Способ получения алюмокремниевого коагулянта-флокулянта / Захаров В.И., Веляев Ю.О., Майоров Д.В., Захаров К.В., Матвеев В.А.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. – № 2009139266/05; заявл. 23.10.2009; опубл. 20.06.2011. Бюл. № 17.