В. А. Матвеев, Д. В. Майоров, Ю. О. Веляев, В. И. Захаров

СЕРНОКИСЛОТНЫЕ СПОСОБЫ Комплексной переработки Нефелинсодержащего сырья

Федеральное агентство научных организаций

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева

В. А. Матвеев, Д. В. Майоров, Ю. О. Веляев, В. И. Захаров

СЕРНОКИСЛОТНЫЕ СПОСОБЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФЕЛИНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Апатиты 2017 УДК 669.712 ББК 35 М 33

Матвеев, В. А. Сернокислотные способы комплексной переработки M 33 нефелинсодержащего сырья / В. А. Матвеев, Д. В. Майоров, Ю. О. Веляев, В. И. Захаров, Апатиты: КНЦ РАН, 2017. — 155 с.: ил.

ISBN 978-5-91137-360-3

Работа является частью исследований по кислотной переработке щелочных алюмосиликатов. Рассмотрены состояние вопроса и перспективы комплексной переработки нефелинсодержащего сырья сернокислотными методами.

Изложены физико-химические основы отдельных операций различных вариантов технологии: сернокислотного разложения сырья, разделения суспензий, выделения диоксида кремния, соединений алюминия — квасцов, основных сернокислых солей, гидроксидов алюминия различного назначения, регенерации реагентов и др. Охарактеризованы физико-химические и потребительские свойства получаемых продуктов. Приведены результаты лабораторных, укрупнено-лабораторных и опытнопромышленных испытаний.

Книга предназначена для научных и инженерно-технических работников, аспирантов и студентов, специализирующихся в области химической переработки минерального сырья.

Редколлегия: д. т. н. В. А. Матвеев (отв. редактор), к. т. н. Д. В. Майоров

Рецензенты: д. т. н. Л. Г. Герасимова, к. т. н. Г. С. Скиба

УДК 669.712

Научное издание

Редактор Е. Н. Еремеева Технический редактор В. Ю. Жиганов Подписано в печать 12.05.2017. Формат 70х108 1/16. Усл. печ. л. 13,56. Тираж 300 экз. Заказ № 15. ФГБУН КНЦ РАН 184209, Апатиты, Мурманская область, ул. Ферсмана, 14

ISBN 978-5-91137-360-3

© Матвеев В. А., Майоров Д. В., Веляев Ю. О., Захаров В. И., 2017
© ФГБУН Институт химии и технологии редких элементов

- и минерального сырья им. И. В. Тананаева, 2017
- © ФГБУН Кольский научный центр РАН, 2017

введение

Вопрос рационального и комплексного использования природных ресурсов был и остается одной из важнейших задач отечественной промышленности.

Особое значение для России имеет нефелинсодержащее сырье. В настоящее время почти 40 % выпускаемого в стране глинозема получают из кольского нефелина и нефелиновых сиенитов месторождений Сибири по способу спекания с известняком. Имеются все предпосылки для существенного повышения доли глинозема, получаемого из этого сырья. Очевидно, что сделать это на основе только одного технологического решения вряд ли возможно. Получение цемента в количестве ~ 10 т на 1 т глинозема связано с необходимостью его реализации на ограниченной территории, поскольку дальняя транспортировка цемента экономически нецелесообразна. Это обусловливает трудности рационального размещения и ограничивает возможные масштабы производства по переработке нефелина способом спекания.

Говоря о перспективах увеличения объемов переработки нефелина, необходимо иметь в виду, что это будет способствовать не только расширению сырьевой базы глиноземной промышленности, но и решению такой важнейшей народнохозяйственной задачи, как повышение комплексности использования апатитонефелиновых руд Кольского полуострова. Несмотря на большой объем выполненных научно-исследовательских работ, значительного прогресса в этом направлении пока не достигнуто. По-прежнему достаточно полно извлекается только апатит, а доля нефелина, выпускаемого в виде концентрата, не превышает 10 % от его массы, добываемой в составе апатитонефелиновых руд. Анализ существующего положения свидетельствует об актуальности создания новых высокоэффективных технологий переработки нефелина и особенно тех из них, которые могут быть реализованы непосредственно на Кольском полуострове, что позволит избежать необходимости дорогостоящей дальней перевозки этого сырья. В наибольшей мере этим требованиям отвечают кислотные методы переработки нефелина.

Реализация кислотных методов переработки нефелина позволит создать глиноземно-химические комплексы, в рамках которых, наряду с «большой» технологией, возможно будет организовать гибкие относительно малотоннажные производства по выпуску дефицитных химических продуктов, в частности гидроксида алюминия и глинозема неметаллургического назначения.

Для решения перечисленных задач необходимо создание новых и усовершенствование имеющихся технологий на основе углубленного изучения физико-химических процессов кислотной переработки нефелина. Существенная роль в этом принадлежит разработке высокоинтенсивных методов кислотного разложения сырья, выделения соединений алюминия из кислых растворов и их переработки с получением оксидов-гидроксидов алюминия и сопутствующей продукции, регенерации затрачиваемых реагентов, повышения ассортимента и качества получаемых продуктов, снижения вредного воздействия на окружающую среду, улучшения условий труда.

Настоящая работа является второй частью комплекса исследований по кислотной переработке щелочных алюмосиликатов и посвящена разработке сернокислотных методов применительно к нефелинсодержащему сырью.

Авторы выражают искреннюю признательность организациям, без поддержки которых выполнение данной работы было бы невозможным, а также коллегам из различных структурных подразделений института, принимавшим участие в проведении исследований.

1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФЕЛИНСОДЕРЖАЩЕГО И ДРУГИХ ВИДОВ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ

Россия является одним из мировых лидеров в области производства алюминия. Главной проблемой отрасли является отсутствие высококачественного сырья для производства глинозема и, как следствие, существенный его дефицит в стране и зависимость от импорта. Это вызывает необходимость вовлечения в переработку нетрадиционных видов сырья, в первую очередь щелочного алюмосиликатного, и применения более материало- и энергоемких — и поэтому не всегда высокоэффективных — технологических решений.

Первенство в области переработки щелочных алюмосиликатов принадлежит промышленно освоенному способу комплексной переработки нефелиновых концентратов и пород на глинозем и попутную продукцию по способу спекания с известняком [1-5]. На протяжении более 50 лет способ непрерывно и порой весьма радикально совершенствовался и в настоящее время является высокоэффективным производством благодаря комплексному подходу, постоянному расширению ассортимента и повышению качества выпускаемой продукции [6, 7]. В частности, разработан «полусухой» вариант спекания нефелиновых шихт, который включает фильтрацию мокрой шихты с целью снижения влажности до 14-15 %, ее предварительную термообработку (до 900 °C) в циклонах взвешенного слоя и повторное спекание в короткой вращающейся печи, что обеспечивает снижение удельного расхода топлива на 20-25 % и увеличение мощности печи в два раза [8, 9]. Снижение расхода энергетических и материальных ресурсов на переделах автоклавного обескремнивания алюминатных растворов, промывки твердых продуктов, сушки и кальцинации гидроксида алюминия и др. будет зависеть от интенсификации тепломассообменных процессов на основе использования новых конструкций аппаратов.

В части повышения качества конечных и промежуточных продуктов усилия исследователей направлены, в первую очередь, на получение глинозема с оптимальными физико-химическими свойствами с точки зрения гранулометрического состава, структуры, пористости, удельной поверхности. [10]. Существенный резерв по дальнейшему повышению качества получаемого цемента и повышению его конкурентоспособности заключается, в частности, в снижении содержания щелочей в нефелиновом шламе.

Различные варианты «сухих» и «мокрых» щелочных методов переработки щелочных алюмосиликатов разрабатывались в свое время отечественными учеными.

Способ спекания, разработанный под руководством М. Н. Смирнова, отличается от классического тем, что шихта составляется из расчета образования в спеке не двухкальциевого, а щелочно-кальциевого силиката [11, 12]. Из-за высокого содержания щелочей шихту перед спеканием необходимо гранулировать. Полученный спек выщелачивают водой, поскольку необходимое количество щелочи выделяется в результате полного гидролиза ферритов и частичного разложения щелочно-кальциевого силиката. С целью регенерации щелочи шлам после выщелачивания обрабатывают оборотным раствором каустической соды. К преимуществам способа относится снижение в два раза расхода известняка на стадии спекания и возможность переработки сырья с повышенным содержанием железа. Вместе с тем требуется предварительная грануляция шихты перед спеканием и дополнительный передел регенерации щелочи из нерастворимого шлама. Кроме того, повышенное содержание щелочи в шламе не позволяет получить цемент высокого качества.

Для переработки щелочных алюмосиликатов с повышенным содержанием кремнезема М. Г. Манвеляном с сотрудниками предложен метод предварительного химического обогащения, который заключается в автоклавной обработке сырья растворами натриевой щелочи [13, 14]. Избыточный кремнезем переходит в раствор в виде метасиликата натрия, а в осадке остается синтетический нефелиновый концентрат, который может быть переработан классическим способом спекания. Преимуществом способа является возможность переработки щелочных алюмосиликатов различного состава.

Метод химического обогащения был использован применительно к переработке ультракалиевых псевдолейцитовых пород Сыннырского месторождения [15, 16]. Отличие его заключается в том, что автоклавную обработку сырья ведут калиевой щелочью с получением раствора метасиликата калия, который предложено использовать в качестве удобрения.

Высокая энергоемкость сухих щелочных способов предопределила постановку исследований по гидрохимической щелочной переработке алюмосиликатного сырья на глинозем и попутную продукцию [17-22]. Под руководством В. Д. Пономарева и В. С. Сажина разработан способ, основанный на автоклавном разложении сырья натриевой щелочью в присутствии извести. Известь вводится для того, чтобы вместо гидроалюмосиликата натрия, образовывался С которым теряется глинозем, натриево-кальциевый гидросиликат. Условиями образования последнего являются большой избыток каустической щелочи, высокие температура (280-300 °C) и концентрация (400-500 г/л Na₂O), молярное отношение CaO:SiO₂ = 1,05-1,1. Каустический модуль алюминатного раствора должен быть не меньше 9 во избежание образования натриево-кальциевого гидроалюмосиликата, с которым теряется часть глинозема. Автоклавную пульпу разбавляют промывной водой до концентрации 280–290 г/л Na₂O для сгущения шлама. Алюминатный раствор отделяют от шлама фильтрованием, обескремнивают до 0,32-35 г/л SiO₂, упаривают до 500-510 г/л Na₂O и при охлаждении кристаллизуют из него твердые алюминаты (Na,K)₂O·Al₂O₃·2.5H₂O. Последние растворяют воде и ИЗ полученного раствора с каустическим модулем в α_к = 1,5–1,6 декомпозицией выделяют гидроксид алюминия. Маточный раствор с $\alpha_{\kappa} \sim 30$ возвращают на разложение исходного сырья. Данный метод имеет весьма высокую степень подготовленности к промышленной реализации. Он позволяет снизить на 20-30 % потребление топлива и в два раза расход СаО по сравнению со способом спекания. Однако практическому применению данного способа препятствуют некоторые технологические и аппаратурные трудности, в частности необходимость разбавления пульпы и быстрого отделения шлама во избежание протекания вторичных реакций и сложность коррозионной защиты автоклавов в условиях высоких температур и концентрации щелочного раствора.

способов Общим для всех щелочных является использование какого-либо соединения кальция для связывания кремнезема, содержащегося в сырье. Это приводит к увеличению материальных потоков уже на первых получению большого количества побочного сталиях процесса И натриево-кальциево-силикатного продукта.

переработки Альтернативой щелочным способам небокситового методы, которые создают алюминиевого сырья являются кислотные предпосылки для отделения кремнезема уже на первых стадиях процесса без ввода реагентов на его связывание. Особое место среди щелочных нефелин. алюмосиликатов занимает кольский входящий в состав нефелин апатитонефелиновых руд. Во-первых, добывается, дробится и измельчается в процессе подготовки руды к извлечению апатита, а во-вторых, в отличие от других алюмосиликатных минералов, не требует OH предварительной активации для перевода компонентов в кислоторастворимую форму. Таким образом, нефелин оказывается полностью подготовленным к дальнейшей химической переработке.

Тот факт, что нефелин легко взаимодействует даже со слабыми кислотами, не мог не привлечь внимания ученых. Первые исследования по кислотной переработке нефелина, в том числе с получением глинозема, практически совпадают с началом освоения хибинских месторождений апатитонефелиновых руд [23].

В 1930-е гг. процесс разложения нефелина сернистым газом исследовали П. А. Волков [24], И. И. Искольдский и Б. В. Громов [25, 26], Т. Я. Тарасов и Н. А. Хмелевская [27], несколько позднее — Ф. Н. Строков [28, 29]. Основное внимание уделялось обработке нефелина 100 %-м диоксидом серы и последующей переработке растворов с получением в качестве конечного продукта чистого оксида алюминия. Никому из исследователей не удалось найти решения одного основных вопросов кислотного разложения нефелина — ИЗ вопроса эффективного отделения алюминийсодержащих растворов от кремнезема. В итоге результаты исследований оказались недостаточными для разработки приемлемой технологической схемы. Наибольший объем работ в этом направлении выполнен в НИУИФе под руководством З. П. Розенкнопа [30, 31]. Разрабатывались два варианта сернистокислотной переработки нефелина — циклический и нециклический. По первому из них разложение нефелина проводят последовательно разбавленным и 100 %-м SO₂ при отношении Ж:Т, равном 20, и температуре 70-75 °C. Полученную пульпу фильтруют, однако показатели процесса крайне неудовлетворительны вследствие образования сильнообводненного гелеобразного кремнеземного осадка. Отфильтрованный сульфитный раствор кипятят с выделением в осадок основного сульфата алюминия, который известными приемами через алюминатный спек перерабатывают на глинозем. Выделяющийся при кипячении 100 %-й SO₂ возвращают в процесс. По нециклической схеме нефелин разлагают исключительно разбавленным сернистым газом, который затем регенерируют в виде 100 %-го SO₂, являющегося товарным продуктом. Поглощение газа ведут в системе абсорберов при 20-25 °C и Ж:Т = 14 в течение 15-20 ч. Полученную суспензию направляют в коагулятор, где при температуре 70 °С за 1,5-3 ч завершают процесс осаждения кремнезема. Раствор отделяют от кремнеземного осадка и перерабатывают с получением осадка основного сульфата алюминия и сульфатов натрия и калия.

Привлекательность сернистокислотной переработки нефелина заключается, прежде всего, в легкости выделения основного сульфата алюминия в осадок при кипячении, а также в возможности использования разбавленного сернистого газа, например, металлургических производств и в выпуске его в виде весьма дорогого и дефицитного продукта — 100 %-го SO₂. Последнее обстоятельство, помимо прочего, будет способствовать улучшению экологической обстановки. Способ НИУИФа был проверен в опытно-заводских условиях металлургического комбината «Североникель». Испытания показали, что предложенный метод коагуляции кремнезема себя не оправдал, т. е. решения вопроса отделения алюминийсодержащих растворов от кремнезема найдено не было.

В 1960-х гг. в Кольском филиале АН СССР проводились работы по усовершенствованию сернистокислотного способа НИУИФ [32]. Очистку сульфатно-сульфитных растворов от кремнезема осуществляли путем пропускания раствора через катионитную мембрану. Это позволило практически полностью выделить кремнезем из раствора и при этом в весьма чистом виде. Однако вследствие высоких энергозатрат и отсутствия оборудования для применения метода электродиализа в таком крупнотоннажном производстве, каковым является получение глинозема, эта схема не вышла из стадии укрупненной лабораторной проверки.

Таким образом, исследователям не удалось найти условий для эффективного отделения кремнезема от алюминийсодержащих растворов при сернистокислотном разложении нефелина. Во многом это обусловлено невозможностью варьирования такими важными параметрами разложения нефелина, как повышение кислотности и температуры. Однако легкость, с которой алюминий может быть выделен в осадок основной соли, и другие известные преимущества оставляют сернистокислотные методы в ряду перспективных для переработки щелочных алюмосиликатов на глинозем и сопутствующие продукты.

Более значительных результатов в вопросе отделения кремнезема от растворов удалось достичь при разработке серно- и азотнокислотных методов переработки нефелина.

Большинство вариантов сернокислотного метода разработано применительно к глинам, каолинам, низкокачественным бокситам, золам, отходам обогащения углей и др. [33, 34]. Значительный объем исследований по сернокислотной переработке щелочного алюмосиликатного сырья выполнен в Московском институте стали и сплавов (МИСиС) и Институте металлургии (ИМЕТ) им. А. А. Байкова АН СССР под руководством А. И. Лайнера и Ю. А. Лайнера. Предложено два варианта технологической схемы комплексной переработки Кольского нефелина [35-39]. В обоих случаях вопрос получения фильтруемых кремнеземных остатков решался использованием для разложения нефелина серной кислоты 75-80 %-й концентрации. Смещение нефелина с кислотой проводилось в шнековом реакторе или скоростном турбинном смесителе с последующим дозреванием продукта на складе или в суперфосфатной камере. В результате экзотермических реакций температура сульфатной протекания массы поднималась до 145-154 °C. В этих условиях происходит частичная дегидратация кремнезема, в результате чего при последующем выщелачивании сульфатной массы и фильтровании полученной суспензии кремнеземный остаток отделяется от сернокислого раствора с приемлемыми показателями

(0,5-0,7 м³/(м²·ч)). Выделение алюминия из растворов осуществляют путем их выпаривания и сушки. По первому варианту схемы раствор дегидратируют в барабанных грануляторах-сушилках (БГС), смешивают с коксиком и спекают при температуре 1200-1250 °C во вращающихся печах или на аглолентах с прососом газа и одновременной подачей паров воды для интенсификации процесса. В качестве восстановителя также может быть использован водород, что позволяет снизить температуру спекания на 150-200 °С. Отходящие газы направляют на регенерацию серной кислоты, а алюминатный спек известными щелочными методами перерабатывают с получением глинозема и содопродуктов. Отличие второго варианта заключается в том, что натриевые и калиевые квасцы перерабатывают в различных ветвях. С этой целью раствор от разложения нефелина охлаждают до 15-20 °C, выделившиеся алюмокалиевые квасцы отделяют от маточного раствора, сушат и обжигают в аппаратах кипящего слоя. Из газовой фазы регенерируют серную кислоту, а полученный спек выщелачивают оборотными растворами и фильтруют. Осадок глинозема промывают, сушат и прокаливают, а раствор выпаривают досуха с получением товарного сульфата калия. Методы, основанные на выделении алюминия из растворов в виде квасцов и их последующей термической переработке, имеют ряд существенных недостатков, связанных, в первую очередь, с большими материальными потоками и высокими энергозатратами, поскольку, например, алюмокалиевые квасцы содержат всего ~ 10 % Al₂O₃ и около 45 % воды.

Имелись предложения по выделению алюминия в виде гидроксида при обработке растворенных квасцов аммиачным раствором [40]. Однако эти методы не получили своего развития ввиду трудности отделения выпадающего в гелеобразном виде гидроксида алюминия от растворов и получения большого количества малоценной попутной продукции.

Более перспективным направлением обоснованно считается выделение алюминия их сернокислых растворов в виде нерастворимых основных солей, содержащих около 30 % Al₂O₃. Известно большое количество сернокислотных методов переработки алюмосиликатного сырья, в основу которых положено гидролитическое выделение из растворов основных сернокислых солей алюминия (искусственных алунитов) [41–53].

В тех случаях, когда сырье не содержит щелочей, как, например, глины и каолины, перед выделением алюминия в сернокислые растворы обычно вводят сульфаты калия, натрия или аммония. В способе, разработанном под руководством польского профессора Бретшнайдера [45–47], алюминий осаждают из сернокислых растворов в виде алюмоаммониевых квасцов, для чего сернокислый раствор смешивают с оборотным раствором, содержащим соответствующее количество сульфата аммония. Полученные квасцы после отделения от маточного раствора подвергают высокотемпературному автоклавному гидролизу с выделением осадка аммониевой основной соли алюминия. В других способах, например [50, 51], вышеуказанные сульфаты вводят в количестве 1 моль на 3 моль Al₂O₃, т. е. в стехиометрическом количестве для образования соответствующей сернокислой основной соли алюминия.

Значительный объем работ по изучению физико-химических и технологических основ сернокислотной переработки различных видов алюмосиликатного сырья выполнен в Украинском ИОНХе под руководством В. С. Сажина и А. К. Запольского [49, 54]. Ими разработан способ

сернокислотной переработки природных алунитов с получением глинозема, сульфата калия и серной кислоты, отдельные операции которого могут быть использованы и при переработке нефелина. В основе способа лежит идея перекристаллизации алунита [55–57]. Сущность его заключается в термической активации природного алунита при 560-580 °C, выщелачивании обожженных гранул, отделении раствора от нерастворимого остатка, введении в раствор алюминиевой стружки с целью восстановления Fe^{III} до Fe^{II} и гидролизе раствора в автоклавах при 200-230 °C с выделением в осадок искусственного алунита. Помимо алюминиевой стружки для восстановления железа могут использоваться также бисульфит аммония [58], диоксид серы [52], дегидратированная алунитовая руда [41]. Основным недостатком способов, основанных на гидролитическом выделении алюминия из растворов в виде основной сернокислой соли типа алунита, являются трудности аппаратурного оформления и коррозионной защиты при осуществлении процесса автоклавного гидролиза в области температур 200-230 °C в сильно агрессивной среде, при этом максимальная степень гидролиза не превышает 80 %.

Дальнейшая переработка алунита с учетом ряда его специфических физико-химических свойств может быть осуществлена с использованием приемов, разработанных применительно к алунитовым рудам. Щелочной метод основан на способности «сырого» (недегидратированного) алунита растворяться в растворах каустической соды [59–63]. Далее раствор алюминатов и сульфатов целочных элементов отделяют от шлама, обескремнивают и подвергают карбонизации. После отделения от гидроксида алюминия раствор карбонатов и сульфатов натрия и калия каустифицируют известью, отделяют от СаSO₄ и упаривают. Упаренный раствор после отделения от сульфатов, выделившихся при выпарке, возвращают на выщелачивание алунитовой руды.

Аммиачно-щелочной способ переработки алунита [59] включает обжиг в аппаратах кипящего слоя при 560–580 °C и последующее выщелачивание дегидратированного продукта 4–5 %-м раствором аммиака. Раствор, содержащий ~ 300 г/л сульфатов, отделяют от нерастворимого остатка, состоящего из гидроксида алюминия и примесей, и выпаривают с кристаллизацией смеси сульфатов аммония, натрия и калия. В НИИУИФ разработан способ разделения сульфатов путем упаривания раствора и ступенчатой кристаллизации с получением двойной сульфатной соли калия и аммония, сульфата аммония и смеси сульфатов калия и натрия [64].

Восстановительно-щелочной метод переработки алунитовой руды является единственным, реализованным в промышленных условиях на Гянджском (Кировобадском) алюминиевом заводе [65]. Сущность его заключается в том, что алунит вначале дегидратируют при 500–520 °C и далее подвергают восстановительному обжигу при 560–580 °C. В качестве восстановителя используют парообразную серу. Продукт обжига обрабатывают оборотным щелочным раствором, алюминатный раствор после отделения от шлама обескремнивают и подвергают декомпозиции. После отделения от гидроксида алюминия раствор упаривают, отделяют от выделившихся сульфатов щелочных элементов и возвращают на выщелачивание восстановленного алунита.

Различные варианты азотнокислотных методов переработки алюминийсодержащего сырья были рассмотрены в первой части монографии [66].

Выполненный анализ показывает, что для увеличения масштабов производства глинозема на основе нефелинсодержащего сырья при одновременном повышении комплексности использования апатитонефелиновых руд необходимо дальнейшее совершенствование существующей и разработка принципиально новых эффективных технологий, позволяющих повысить глубину переработки сырья при расширении ассортимента выпускаемой продукции и повышении её качества, а также снижении техногенной нагрузки на окружающую среду.

При этом реальной альтернативой спекательному способу могут явиться кислотные, в частности сернокислотные, методы переработки нефелинсодержащего сырья при условии эффективного решения комплекса технологических проблем:

- отделения растворов от кремнеземсодержащего остатка;
- рационального выделения соединений алюминия из растворов;
- регенерации кислоты и других затрачиваемых реагентов;

• переработки соединений алюминия с получением глинозема, оксидов и гидроксидов алюминия неметаллургического назначения и других продуктов;

• полного использования всех составляющих нефелина.

2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ КИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НЕФЕЛИНА МИНЕРАЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ

2.1. Особенности строения нефелина

Нефелин является минералом, относящимся к широко распространенному в природе классу щелочных алюмосиликатов. Основной особенностью строения алюмосиликатов является их каркасная структура. Преобладающим структурным мотивом каркасных силикатов являются тетраэдры SiO₄, соединяющиеся между собой общими вершинами. При этом четыре иона кислорода каждого теграэдра принадлежат одновременно двум теграэдрам. В каркасных структурах, где все центры тетраэдров заняты ионами Si⁴⁺, нет места для катионов. Их появление становится возможным в случае замещения Si⁴⁺ на Al³⁺. Соотношение величин ионных радиусов кремния (0,39 Å) и кислорода (1,32 Å), а также алюминия (0,57 Å) и кислорода, в соответствии с правилом Магнуса [67], отвечает условию тетраэдрического или октаэдрического окружения ионов Si⁴⁺ и Al³⁺ ионами кислорода. По этой причине ионы алюминия могут изоморфно замещать кремний в центре тетраэдров либо координировать вокруг себя шесть ионов кислорода. В результате такой замены алюмокремнекислородная группировка приобретает отрицательный заряд, который компенсируется катионами, расположенными в структурных пустотах. нефелине катионами такими являются В Na⁺ и K⁺ при теоретическом соотношении 3:1. В соответствии с этим химическая формула нефелина имеет вид Na₃KAl₄Si₄O₁₆ при следующем содержании компонентов, мас. %: 41,10 SiO₂, 34,93 Al₂O₃, 15,92 Na₂O, 8,05 K₂O.

Реальный состав нефелина отличается от вышеприведенной формулы. В табл. 1 приведено содержание основных компонентов в нефелинах из различных типов пород Хибинского массива по данным [68].

Таблица 1

Vourouour	№ образца						
KOMIIOHEHT	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	44,78	44,17	44,89	43,55	45,17	43,88	43,96
Al ₂ O ₃	31,61	32,19	32,50	32,63	31,60	33,22	33,13
Na ₂ O	15,95	15,42	15,07	15,20	16,24	15,29	15,30
K ₂ O	4,68	5,27	5,34	5,69	4,72	4,24	5,66

Химический состав нефелинов, мас. %

Содержание этих компонентов может изменяться в еще более широких пределах, %: 39–46 SiO₂; 30,37–34,27 Al₂O₃; 12,62–16,73 Na₂O; 4,6–8,2 K₂O. Расчет анализов на формулы (на сумму катионов, равную 12, или на 16 атомов кислорода) показывает, что содержание Si обычно больше, а Al меньше четырех и в предельном случае алюмокремнекислородный каркас $[Al_4Si_4O_{16}]^4$ -заменяется каркасом с более высоким содержанием кремния — $[Al_3Si_5O_{16}]^3$. Так как суммарный заряд алюмокремнекислородного комплекса уменьшается, то для его компенсации требуется меньшее количество катионов щелочных металлов. В связи с этим некоторыми авторами предлагается даже другая

структурная формула нефелина — $(N_{a},K)_{4}Al_{4}Si_{5}O_{18}$ [69]. Возможность повышенного содержания кремнезема в нефелине установлена экспериментально при исследовании системы NaAlSiO₄ – KAlSiO₄ – SiO₂ – H₂O [70]. При этом выяснилось, что количество избыточного SiO₂ в нефелине может достигать 10 и более мол. % и зависит при этом от соотношения в минерале калия и натрия, увеличиваясь в обогащенных натрием разностях.

Кристаллическая структура нефелина в идеальном виде (рис. 1) представляет собой ажурную сетку из алюмокремнекислородных тетраэдров с шестиугольными крупными полостями, в которых располагаются ионы щелочных металлов [71]. В реальной структуре только 1/4 часть полостей, занятых атомами калия, сохраняет правильную форму. Основное же количество полостей (3/4), вследствие искажения алюмокремнекислородного каркаса, вытянуты и заняты преимущественно атомами натрия. Тем самым, для нефелина свойственно явление упорядочения расположения ионов щелочных металлов в структуре и, как следствие, стремление к выносу «излишних» атомов натрия или калия по сравнению с их стехиометрическим соотношением 3:1 в «идеальном» нефелине. Аналогичное упорядочение характерно и для алюмокремнекислородного каркаса: по два атома кремния и алюминия строго упорядочены, а остальные 12 атомов Si и Al не упорядочены.

Структура нефелина



Рис. 1. Идеализированные кристаллические структуры щелочных алюмосиликатов

Таким образом, в структуре нефелина алюмокислородные тетраэдры чередуются с кремнекислородными, а не окружаются ими, как, например, в полевых шпатах (рис. 1). Поэтому при обработке нефелина кислотой не возникает препятствий для контакта последней как с кремнекислородными, так и с алюмокислородными тетраэдрами, в результате чего происходит полное разрушение каркасной структуры нефелина с переходом в раствор ионов алюминия, натрия, калия и кремния. Реакция взаимодействия нефелина с кислотой в общем виде может быть представлена уравнением:

$$(Na, K)_2 O \cdot Al_2 O_3 \cdot 2SiO_2 + 8H^+ + aq \rightarrow 2(Na, K)^+ + 2Al^{3+} + 2Si(OH)_4 + aq.$$
(1)

2.2. Термодинамическая оценка вероятности формирования различных форм кремнекислоты при сернокислотном разложении нефелина

В кремнеземсодержащих водных растворах в результате процесса полимеризации (поликонденсации) устанавливается определённое равновесие между различными формами растворенного кремнезема, которое условно можно изобразить следующим образом [72]:



Представляло практический интерес термодинамически оценить вероятность образования той или иной формы кремнекислоты в процессе разложения нефелина серной кислотой.

При рассмотрении частных случаев процесса разложения нефелина серной кислотой можно оценить термодинамическую вероятность образования не только ортокремневой, но и мета- и дикремниевых кислот, структурные формулы которых приведены на рис. 2 [73].



Рис. 2. Структурные формулы моно- и димеров кремниевых кислот

В химических процессах одновременно действуют два противоположных фактора — энтропийный ($T\Delta S$) и энтальпийный (ΔH). Суммарный эффект этих противоположных факторов в процессах, протекающих при постоянном давлении и температуре, определяет изменение энергии Гиббса (ΔG). Характер изменения последней позволяет судить о принципиальной возможности осуществления процесса. При $\Delta G < 0$ процесс может протекать,

при $\Delta G > 0$ протекание процесса маловероятно. Энергия Гиббса может быть рассчитана по формуле:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \tag{2}$$

Кроме того, $\Delta G_{\text{реакции}}$ можно рассчитать как разность сумм $\Delta G_{\text{получаемых}}$ продуктов и $\Delta G_{\text{исходных веществ}}$ по формуле:

$$\Delta G_{\text{peakции}} = [\Delta G_{\text{получаемых продуктов}}] - [\Delta G_{\text{исходных веществ}}]. \tag{3}$$

В таблице 2 представлены термодинамические характеристики исходных веществ и веществ, образующихся при разложении нефелина серной кислотой [74].

Таблица 2

Термодинамические характеристики исходных и образующихся при разложении нефелина серной кислотой веществ

	Станлартная энтальпия	Станлартная мольная	Станлартная мольная
Вешество	Стандартная энтальния	Стандартная мольная	Стандартная мольная
- 1	образования, кДж/моль	энтропия, Дж/(моль К)	энергия Гиооса, кДж/моль
Na _{0,78} K _{0,22} [AlSiO ₄]	-2097,021	126,36	-1982,38
H_2SO_4	-814,2	156,9	-690,3
H ₂ O	-286	70	-237
Na ₂ SO ₄	-1384,6	149,5	-1266,8
K ₂ SO ₄	-1433,7	175,7	-1316,4
$Al_2(SO_4)_3$	-3442,0	239,2	-3101,0
H ₂ SiO ₃	-1188,7	134	-1092,4
H ₄ SiO ₄	-1481,1	192	-1333,0
H ₂ Si ₂ O ₅	-2088,7	192	-1943,5
H ₆ Si ₂ O ₇	-2669,4	331	-2425,9

Рассмотрены реакции разложения нефелина серной кислотой с получением различных форм кремниевой кислоты. Образование ортокремневой кислоты описывается уравнением (4), а процесс образования её димера представлен уравнением (5):

 $2Na_{0,78}K_{0,22}[AlSiO_4] + 4H_2SO_4 + H_2O \rightarrow 0,78Na_2SO_4 + 0,22K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 2H_4SiO_4 + H_2O$ (4)

 $\Delta H_{\text{реакции}} = -8085,134 + 7736,84 = -348,294$ кДж/моль $\Delta S_{\text{реакции}} = 848,464 - 950,32 = -101,856$ Дж/(моль·К) $\Delta G_{\text{реакции}} = -348294 - 293 \cdot (-101,856) = -318348$ Дж/моль = -318,348 кДж/моль;

 $\begin{aligned} &2Na_{0,78}K_{0,22}[AlSiO_4] + 4H_2SO_4 + H_2O \rightarrow 0,78Na_2SO_4 + 0,22K_2SO_4 + \\ &+ Al_2(SO_4)_3 + H_6Si_2O_7 + 2H_2O \end{aligned} \tag{5}$

 $\Delta H_{\text{реакции}} = -8078,802 + 7736,84 = -341,962 кДж/моль$ $\Delta S_{\text{реакции}} = 865,464 - 950,32 = -84,856 Дж/(моль·К)$ $\Delta G_{\text{реакции}} = -341962 - 293 \cdot (-84,856) = -317099 Дж/моль = -317,099 кДж/моль.$

Кроме ортокремневой возможно образование метакремниевой кислоты и её димера, процессы образования которых представлены уравнениями (6) и (7):

 $2Na_{0,78}K_{0,22}[AISiO_4] + 4H_2SO_4 + H_2O \rightarrow 0,78Na_2SO_4 + 0,22K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 2H_2SiO_3 + 3H_2O$ (6)

 $\Delta H_{\text{реакции}} = -8072,802 + 7736,84 = -335,962 кДж/моль$ $\Delta S_{\text{реакции}} = 872,464 - 950,32 = -77,856 Дж/(моль·К)$ $\Delta G_{\text{реакции}} = -335962 - 293 \cdot (-77,856) = -313150 Дж/моль = -313,150 кДж/моль;$

$$2Na_{0,78}K_{0,22}[AlSiO_4] + 4H_2SO_4 + H_2O \rightarrow 0,78Na_2SO_4 + 0,22K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + H_2Si_2O_5 + 4H_2O$$
(7)

 $\Delta H_{\text{реакции}} = -8070,102 + 7736,84 = -333,262 кДж/моль$ $\Delta S_{\text{реакции}} = 866,42 - 950.32 = -83,900 Дж/(моль·K)$ $\Delta G_{\text{реакции}} = -333262 - 293 \cdot (-83,9) = -308679 Дж/моль = -308,679 кДж/моль.$

Выполненные расчёты показывают, что энергии Гиббса для всех четырёх рассматриваемых реакций очень близки. Однако более вероятны процессы сернокислотного разложения нефелина с образованием ортокремневой кислоты (H₄SiO₄) и её димера (H₆Si₂O₇), для которых $\Delta G_{\text{реакции}}$ составляет соответственно -318,4 и -317,1 кДж/моль, чем с образованием метакремниевой кислоты (H₂SiO₃) и её димера (H₂Si₂O₅), для которых $\Delta G_{\text{реакции}}$ составляет соответственно -313,2 и -308,7 кДж/моль.

Дальнейшее поведение кремневой кислоты обусловлено уже её физико-химическими свойствами и подробно рассмотрено Р. Айлером в его монографиях [75, 76].

2.3. Состояние кремнекислоты в водных растворах

В реальных условиях кислотной обработки нефелина кремнезем, переходящий в раствор, склонен к трудно контролируемой полимеризации с образованием кремнегеля. Поэтому скорость и полнота разложения нефелина, а также эффективность разделения жидкой и твердой фаз образующейся суспензии во многом, будут определяться поведением кремнезема и условиями формирования осадка.

Как уже отмечалось, при взаимодействии нефелина с кислотами кремнезем переходит в раствор в виде мономера в результате реакции гидратации:

$$(\operatorname{SiO}_2)_x + 2\operatorname{H}_2\operatorname{O} \rightleftharpoons (\operatorname{SiO}_2)_{x-1} + \operatorname{Si}(\operatorname{OH})_4.$$
(8)

Под растворимостью кремнезема обычно понимают равновесную концентрацию мономера Si(OH)4, которая зависит от таких факторов, как форма кремнезема, степень его гидратации, pH среды и др. [75, 77, 78]. Например, растворимость кристаллического кремнезема (кварца) составляет ~ 0,0006, а различных разновидностей аморфного кремнезема — от 0,007 до 0,013 % SiO₂. Влияние степени гидратации заключается в том, что с ее увеличением растворимость кремнезема от pH среды, по данным разных исследователей, приведена на рис. 3 [75].

Скорость растворения кремнезема также существенно зависит от pH среды. Данная зависимость при растворении в HNO₃ в системе координат «логарифм скорости — pH» приведена на рис. 4 [75].



Рис. 3. Зависимость растворимости аморфного кремнезема от pH: *1* — при 25 °C; *2* — при 19 °C; *3* — при 30 °C; *4* — при 20 °C



Рис. 4. Зависимость логарифма скорости растворения аморфного кремнезема от рН

Из приведенной зависимости следует, что в интервале pH = 3-5 (отрезок пунктирной линии) скорость растворения кремнезема увеличивается пропорционально концентрации гидроксил-ионов. Вне пределов этой области скорость растворения зависит от pH в меньшей степени. Вполне вероятно, что при pH = 0-2 имеет место каталитическое действие ионов H⁺, а при pH > 5 скорость растворения может ограничиваться либо скоростью диффузии, либо скоростью десорбции кремниевой кислоты с поверхности растворяемого образца. При концентрации растворенного кремнезема выше равновесной, что имеет место в реальных условиях при кислотной обработке нефелина, вследствие термодинамической нестабильности пересыщенных растворов монокремниевая кислота начинает полимеризоваться, образуя разновидности со все возрастающими молекулярными массами, достигающие со временем размеров коллоидных частиц. Процесс полимеризации имеющихся в растворе молекул мономера можно представить в виде:

$$\begin{array}{cccc}
OH & OH & OH & OH \\
| & | & | & | \\
OH-Si-OH + OH-Si-OH \rightarrow OH-Si-O-Si-OH + H_2O \\
| & | & | & | \\
OH & OH & OH & OH \\
\end{array}$$
(9)

Находящиеся в растворе частицы коллоидного кремнезема увеличиваются в размерах как за счет осаждения на них мономера, так и в результате взаимодействия между самими полимеризованными частицами [79]:

$$Si_m O_{(m-1)}(OH)_{(2m+2)} + Si_n O_{(n-1)}(OH)_{(2n+2)} \rightarrow Si_{(m+n)}O_{(m+n-1)}OH_{(2n+2m+2)} + H_2O.$$
 (10)

Таким образом, кремнезем может находиться в растворе как в мономерной, так и в коллоидной формах. В реальных условиях кислотного разложения нефелина большая часть кремнезема содержится в растворе в коллоидной форме.

В зависимости от условий агрегация частиц в конечном итоге приводит или к образованию геля, или к формированию сравнительно плотного осадка (рис. 5). В первом случае частицы коллоидного кремнезема связываются в разветвленные цепочки, которые заполняют весь объем и включают в себя всю жидкую фазу золя. Концентрация кремнезема в любой точке системы одинакова, вязкость среды постепенно возрастает, и затем вся масса затвердевает.



Рис. 5. Схема гелеобразования (б) и флокуляции и осаждения (в) коллоидного кремнезема (а)

В том случае, когда агрегация происходит за счет коагуляции, частицы представляют собой сравнительно плотные формирования, в которых концентрация кремнезема выше, чем в исходном золе. В результате этого становится возможным осаждение коагулятов в виде относительно плотного осадка.

Общая схема полимеризации, поликонденсации кремнекислоты и агрегации частиц может быть представлена в следующем виде:

Очевидно, что при кислотной обработке нефелина необходимо направить процесс полимеризации кремнезема по пути агрегации частиц и формирования более плотных осадков с тем, чтобы их можно было эффективно отделить от раствора.

Одним из существенных факторов, влияющих на полимеризацию кремнезема, является pH среды (рис. 6) [75].



Рис. 6. Зависимость времени гелеобразования от рН при 25 °C: *1* — 65,4 г/л SiO₂; *2* — 79,8 г/л SiO₂; *3* — 106,8 г/л SiO₂

Наибольшей устойчивостью к гелеобразованию имеют золи с pH = 1-2,5. Это, в частности, связывают с тем фактом, что в данном интервале значений водородного показателя находится как изоэлектрическая точка (*иэm*), когда подвижность частиц кремнезема равна нулю, так и точка нулевого заряда (*mнз*), когда заряд на поверхности кремнезема равен нулю.

На скорость гелеобразования существенное влияние оказывают концентрация кремнезема в растворе и температура. С их повышением скорость гелеобразования увеличивается.

Влияние электролитов на процесс гелеобразования также зависит от pH среды. При pH ниже 3,5 присутствие солей мало влияет на скорость образования геля. При более высоких значениях pH, когда частицы кремнезема начинают нести на поверхности отрицательный заряд, повышение содержания соли способствует понижению эффекта взаимного отталкивания частиц и образование геля существенно ускоряется. Как видно, ряд одинаковых факторов имеет место и при гелеобразовании, и при коагуляции. Однако эти процессы имеют и существенные различия. Основным механизмом коагуляции коллоидного кремнезема является взаимное притяжение частиц за счет сил Ван-дер-Ваальса. Притяжение становится возможным при уменьшении сил отталкивания между частицами, несущими сходные ионные заряды, которое достигается добавлением потенциального агента коагуляции, например какой-либо соли. Ускорению процесса коагуляции коллоидного кремнезема и осаждения частиц способствует увеличение кислотности среды, повышение температуры, а также наличие поверхности твердого тела (подложки), восприимчивой к осаждению мономерного кремнезема, например поверхности самого кремнезема. В частности, Р. Айлером показано [75], что максимальная скорость, с которой активный кремнезем может добавляться в систему без образования его полимерных форм, выражается соотношением:

$$S = (A/200) \cdot 2^{(t-90)/10}, \tag{11}$$

где S — количество добавляемого мономерного SiO₂, г/(ч·г подложки); A — удельная поверхность подложки, м²/г; t — температура, °С.

Таким образом, ход и скорость процесса полимеризации кремнезема, а также свойства образующихся осадков зависят от многих факторов: концентрации используемой кислоты и содержания кремнезема в растворе, температуры и кислотности среды, наличия электролитов и поверхности, способствующей осаждению мономерного кремнезема, и др.

2.4. Кинетика взаимодействия нефелина с серной кислотой

В отличие от термохимических, данные по кинетике кислотного разложения нефелина в известной литературе весьма ограничены. Очевидно, это объясняется тем общеизвестным фактом, что нефелин легко и полно взаимодействует с кислотами (даже с некоторыми органическими) практически любых концентраций, да еще и с выделением тепла.

Вместе с тем кинетические данные необходимы для выявления как механизма процесса, так и для количественного описания протекающих химических реакций. Кроме того, кинетические уравнения используют для математического моделирования промышленных аппаратов.

Кинетика кислотного разложения нефелина изучалась на примере взаимодействия последнего с 5 %-й серной кислотой. В качестве объекта исследований использовался стандартный нефелиновый концентрат (HK) состава, мас. %: $Al_2O_3 - 28,48$ ($Al_2O_{3\kappa. p.}$ ¹ - 25,72); $Na_2O - 14,25$; $K_2O - 7,24$; $Fe_2O_3 - 3,82$; $SiO_2 - 43,33$.

Методика проведения опытов, каждый из которых был выполнен не менее трех раз, заключалась в следующем. Навеску НК массой 3 г быстро засыпали при интенсивном перемешивании в 10 л предварительно нагретой до температуры опыта серной кислоты. Температурный интервал исследований составил 18–58,5 °C. При необходимости требуемая температура опыта достигалась предварительным подогревом воды, используемой для разбавления

¹ Здесь и далее — кислоторастворимый.

исходной 93 %-й H₂SO₄. Большая масса кислоты (более 10 кг) обеспечивала изотермичность условий: снижение температуры в течение опыта не превышало в среднем 0,3 °С. Контроль процесса кислотного разложения нефелина количеству перешедшего раствор осушествлялся по в кремнезема. Столь высокое отношение Ж:Т (более 3330) было необходимо для того, чтобы во избежание полимеризации содержание SiO₂ в растворе не превысило 0,1 г/л. Это позволяло определять содержание в растворе мономерной формы кремнезема экспрессным кремнемолибдатным методом [75, 80]. Отбор проб на анализ объемом по 30-50 мл осуществлялся через каждые 15 сек в течение первой минуты, через каждую минуту в течение следующих четырех и далее через 10 и 20 мин.

На рисунке 7 приведены кинетические кривые зависимости степени извлечения кремнезема в раствор от продолжительности кислотной обработки нефелина при различных температурах.



Рис. 7. Кинетические кривые зависимости извлечения SiO₂ в раствор от продолжительности кислотной обработки нефелина при различных температурах

Вид кинетических кривых свидетельствует об интенсивном начале реакции сразу же после смешения нефелина с кислотой и существенном влиянии роста температуры. При 18 и 30 °С реакция не проходит до конца даже за 20 мин, что обусловлено диффузионным торможением вследствие полимеризации кремнезема и затруднения доступа кислоты к непрореагировавшей части нефелина. При 50–58.5 °С процесс разложения завершается в течение 1–2 мин. Этим, в частности, обусловлен верхний температурный предел исследований: при более высоких температурах реакция завершается в течение менее одной минуты, что вызывает трудность корректного частого отбора проб раствора на анализ.

Обработка осуществлялась на ПК с помощью программы Microsoft Excel, построение графиков и нахождение уравнений прямых — с помощью программы Grafer 1.28.

Математическая интерпретация экспериментальных результатов проводилась по обобщенному топокинетическому уравнению Ерофеева — Колмогорова [81, 82]:

$$\alpha = 1 - \exp(-k\tau^n), \tag{12}$$

где α — степень извлечения кремнезема в раствор, доли ед.; k, n — постоянные; τ — продолжительность кислотной обработки нефелина, сек.

После двойного логарифмирования уравнения (12) имеем:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln k + n \ln \tau. \tag{13}$$

Построение графика в системе координат $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ — $\ln\tau$ (рис. 8) позволило получить семейство прямых линий. Описывающие их уравнения, значения постоянных *k* и *n*, а также их логарифмов, которые необходимы для дальнейших расчетов, приведены в табл. 3.



Рис. 8. Результаты обработки кинетических данных при различных температурах

Таблица 3

Результаты математической обработки экспериментальных данных

		Значение постоянных			
температура, С	у равнение прямои	п	ln <i>n</i>	k	lnk
18	y = 0,5906x - 3,1777	0,5906	-0,5226	0,0417	-3,1777
30	y = 0,5633x - 2,6050	0,5633	-0,5739	0,0739	-2,6050
40	y = 0,6531x - 2,6230	0,6531	-0,4260	0,0726	-2,6230
50	y = 0,7893x - 2,7699	0,7893	-0,2366	0,0627	-2,7699
58,5	y = 0,8813x - 2,5649	0,8813	-0,1264	0,0769	-2,5649

Данные, представленные на рис. 8, демонстрируют справедливость решения о выборе уравнения, так как экспериментальные кривые спрямляются в координатах $\ln[-\ln(1-\alpha)] - \ln \tau$ в широком диапазоне времени.

Постоянные *k* и *n* связаны между собой, в свою очередь, уравнением Саковича [83]:

$$K=nk^{1/n},$$
(14)

где K — константа скорости реакции, с⁻¹.

После логарифмирования это уравнение принимает вид:

$$\ln K = \ln n + (1/n) \ln k. \tag{15}$$

С другой стороны, согласно Аррениусу [84], константа скорости реакции зависит от температуры экспоненциально в соответствии с уравнением:

$$K = A e^{-E/RT},\tag{16}$$

здесь *Е* — энергия активации в Дж/моль; *R* — универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль К), *T* — абсолютная температура в К; *A* – предэкспоненциальный множитель. Или в логарифмическом виде:

$$\ln K = \ln A - (E/R)T. \tag{17}$$

На рисунке 9 приведен график температурной зависимости константы скорости реакции. Уравнение полученной прямой имеет вид:

$$\ln K = -5840, 5 \cdot T^{-1} + 14,172. \tag{18}$$



Рис. 9. Температурная зависимость константы скорости реакции

В соответствии с этим значение энергии активации E определено как 5,84.8,314 = 48,56 кДж/моль, а предэкспонента $A = 1,428\cdot10^6$ с⁻¹. Такая величина энергии активации свидетельствует о том, что процесс кислотного разложения нефелина лимитируется стадией химического взаимодействия. Влияние температуры на константу скорости реакции выражается уравнением:

$$K = 1,428 \cdot 10^{6} \cdot e^{5840,5/T}, c^{-1}.$$
 (19)

2.5. Определение растворимости кремнезема в растворах серной кислоты

Растворимость кремнезема в воде и других растворителях зависит от множества факторов: природы кремнезема, температуры, давления, pH среды, наличия примесей и др.

Для большинства форм кремнезема, суспендированных в воде, конечная концентрация растворимого кремнезема не является концентрацией насыщения (растворимостью), а представляет результат конкуренции между кремнеземом, попадающим в раствор в виде мономера Si(OH)₄, и молекулами Si(OH)₄, повторно адсорбирующимися на твердой поверхности кремнезема и препятствующими дальнейшему процессу его растворения. Таким образом, получаемая предельная концентрация зависит от величины поверхности твердого образца и отнесена к единице объема раствора. Поэтому данные, представленные в литературе как растворимость различных форм кремнезема, чаще всего указывают только лишь на скорость растворения или на предельную концентрацию при каких-то частных условиях.

Исключение составляет кварц и аморфный кремнезем, для которых значения предельных концентраций представляют собой истинную растворимость. На растворимость аморфных форм кремнезема большое влияние оказывают удельная поверхность частиц, состояние гидратации поверхности, а также наличие примесей внутри или на поверхности частиц кремнезема. Так, растворимость тем выше, чем больше удельная поверхность твердой фазы и меньше степень гидратации поверхности и содержание примесей. Исследования [85] по влиянию нагревания на растворимость аморфного кремнезема в воде показали, что все образцы кремнезема, полученные при различных температурах вплоть до 900 °C, показали одинаковую растворимость.

Чаще всего в литературе приводятся значения для растворимости в воде различных форм аморфного кремнезема при 25 °C, составляющие от 0,007 до более чем 0,015 % [75]. Что касается данных по растворимости аморфного кремнезема в других растворителях, в частности в кислотах, то они весьма ограничены.

Вместе с тем для кислотной переработки нефелинсодержащего сырья эти данные представляют большой практический интерес. В связи с изложенным нами были выполнены исследования по определению растворимости аморфного кремнезема, выделяемого из нефелина, в серной кислоте различной концентрации при комнатной температуре. В качестве основы для сравнения данных по растворимости была использована кислота кремниевая водная марки «ч. д. а.». Равные навески аморфного кремнезема и реактивной кремнекислоты (~ 3 г) засыпали в мерные колбы объемом 100 мл и заливали водой или раствором кислоты. Концентрация кислоты изменялась от 5 до 50 %. Отбор проб на анализ был осуществлен через 15, 30 и 60 сут. Для определения содержания растворенного

(мономерного) кремнезема использовался калориметрический метод [75]. Результаты анализа показали, что растворимость как динамическое равновесие между кремнеземом в растворе и кремнеземом в твердой фазе устанавливается уже в течение первых 15 сут и с увеличением времени выдержки не изменяется. Растворимость в воде при комнатной температуре составила 0,10-0,11 г/л (0,010-0,011 %) для кремнезема из нефелина и 0,12-0,13 г/л (0,012-0,013 %) для реактивной кремнекислоты, что хорошо согласуется с литературными данными [75]. Несколько меньшая растворимость кремнезема из нефелина объясняется, вероятно, наличием в нем растворимых примесей. Возможно также, что сохраняется какой-то прочный алюмокислородный каркас. Это подтверждается тем, что при кислотном разложении нефелина нельзя достичь 100 %-го извлечения Al₂O₃. Как видно из данных, приведенных на рис. 10, растворимость реактивной кремнекислоты и кремнезема из нефелина снижается по мере увеличения концентрации кислоты, что обусловлено усиливающимся дегидратирующим действием последней. Примененный метод определения содержания кремнезема не позволил определить его растворимость при концентрации кислоты выше 15 % (3,35N) из-за очень низких содержаний SiO₂ в растворах. Зависимость растворимости реактивной кремнекислоты от концентрации H₂SO₄ в исследованном интервале близка к линейной (рис. 10, кривая I), тогда как для кремнезема из нефелина она имеет экспоненциальный характер (рис. 10, кривая 2). Как видно, во всем интервале концентраций кислоты растворимость кремнезема, выделенного из нефелина, несколько ниже растворимости реактивной кремнекислоты. Так, например, в 10 %-й (2.2*N*) серной кислоте эти показатели составляют соответственно 0,053 и 0,073 г/л. Объясняется это, как уже отмечалось выше, наличием в аморфном кремнеземе из нефелина растворимых микропримесей, а также возможным частичным сохранением алюмокислородного каркаса.



Рис. 10. Растворимость кремнезема в водных растворах серной кислоты: *I* — SiO₂ реактивный; *2* — SiO₂ из нефелина

Данные по растворимости реактивной кремнекислоты в H₂SO₄ в интервале концентраций 0–15 % могут быть представлены уравнением:

$$\ln \text{CSiO}_2 = -2,0173 - 0,3087\text{NH}_2\text{SO}_4.$$
 (20)

Для аморфного кремнезема из нефелина аналогичное уравнение имеет вид:

$$\ln \text{CSiO}_2 = -2,1791 - 0,3091\text{NH}_2\text{SO}_4.$$
 (21)

Для сравнения можно привести данные [75] по растворимости пористого кварцевого стекла в азотной кислоте вплоть до ее концентрации 44,5% (9*N*) при 36 °C:

$$\ln \text{CSiO}_2 = -1,83 - 0,42N. \tag{22}$$

Таким образом, впервые определена растворимость кремнезема, выделенного из нефелина, в серной кислоте при комнатной температуре и выведены уравнения, связывающие растворимость кремнезема с концентрацией серной кислоты.

2.6. Кинетика полимеризации кремниевой кислоты в кислой среде

Практикой использования активной кремниевой кислоты в процессах водоочистки, а также использования алюмокремниевого коагулянта-флокулянта в процессах сгущения апатитового и нефелинового концентратов установлено, что флокулирующая способность таких растворов значительно увеличивается после их выдержки (дозревания) с целью формирования полимеризированных форм кремнекислоты, обладающих максимальной флокулирующей способностью.

Если процесс поликонденсации кремнекислоты в водных растворах, полученных на основе нейтрализации растворов жидкого стекла, довольно хорошо изучен [86–88], то кинетика полимеризации её в алюмокремниевых растворах, полученных на основе кислотного разложения нефелина, в проанализированных литературных источниках практически не рассматривалась.

В водных растворах кремнекислота может присутствовать в α-, β- и γ-формах, различающихся степенью полимеризованности [89, 90].

• α-форма — это простейшие кремневые кислоты, способные образовывать с молибденовой кислотой окрашенный кремнемолибденовый комплекс. По литературным данным, к этой форме кремневой кислоты могут быть отнесены только два первых члена полимерного ряда кремневых кислот — моно- и дикремневая кислоты.

• 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 — это ещё более полимеризованные кремниевые кислоты, способные к коагуляции желатиной.

Основным фактором, который влияет на скорость полимеризации кремнекислоты в алюмокремниевых растворах, полученных сернокислотным разложением нефелина, является концентрация H_2SO_4 , использованной для разложения нефелина, так как именно этот фактор определяет температуру реакционных продуктов и концентрацию в них кремнекислоты.

Для изучения кинетики полимеризации кремнекислоты использовались растворы, полученные путём разложения нефелинового концентрата

15 %-й H₂SO₄ при ее расходе 90 % от стехиометрически необходимого на Σ(Al₂O_{3 к. р.}, Na₂O, K₂O). Обработку проводили в течение 15 мин в термостате при фиксированной температуре, после чего кремнеземсодержащий раствор отделялся от нерастворимого остатка на фильтре. Полученный раствор выдерживался при той же температуре в течение 120 мин. При этом для определения концентраций α-, β- и γ-форм с интервалом в 30 мин отбирались пробы. Затем в каждой из проб было определено содержание различных форм кремнекислоты по методикам, описанным в литературе [89, 90]. α-форма определялась методом спектрофотомерии на приборе КФК-3КМ, у-форма — гравиметрическим методом. Содержание β-формы вычисляли по разнице между общим содержанием SiO₂ в растворе, определённым химическим анализом, и суммой α- и γ-форм. эксперименты По такой схеме проводились по изотермическому разложению нефелинового концентрата 15 %-й H₂SO₄ в интервале температур от 20 до 50 °C с интервалом в 10 °C.



Экспериментальные данные представлены на рис. 11.

Рис. 11. Зависимость изменения концентраций различных форм кремнекислоты в растворе от разложения нефелина 15 %-й H_2SO_4 от выдержки при температуре, °C: $a - 20; \ 6 - 30; \ e - 40; \ e - 50$

Математическую обработку экспериментальных данных проводили по уравнению скорости реакции $dC/d\tau = \pm k \cdot C^n$ (где τ — время; C — концентрации α -, β -форм; $dC/d\tau$ — тангенс угла наклона касательной к кривой зависимости концентрации выбранной формы кислоты от времени в выбранной точке C_i на рис. 12, 13) 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.



Рис. 12. К расчету k и n реакции превращения α-формы в β-форму



Рис. 13. К расчету *k* и *n* реакции превращения β-формы в γ-форму

Для скорости реакции превращения α -форма $\rightarrow \beta$ -форма к кривой зависимости изменения концентрации α -формы кремнекислоты от времени проводились касательные в двух произвольно выбранных точках (рис. 12). По проекциям касательных на осях *x* и *y* соответственно вычислялся тангенс угла наклона касательной к кривой (tg $\theta = -(\Delta C_{\alpha i}/\Delta \tau_{\alpha i}) = dC/d\tau$) и концентрации α -формы кремнекислоты в выбранных точках, составлялась система уравнений:

$$tg\theta_1 = -k \cdot C_{\alpha 1}^{\ n} tg\theta_2 = -k \cdot C_{\alpha 2}^{\ n},$$
(23)

после решения которой были получены следующие значения для k и n в уравнении скорости превращения α -формы $\rightarrow \beta$ -форму при различных температурах (табл. 4).

Таблица 4

Температура, К	k	п	1/T	ln <i>K</i>
293,15	1,38.10-3	2,25	0,003411	-6,58
303,15	1,78.10-3	2,09	0,003299	-6,33
313,15	6,10·10 ⁻³	2,11	0,003193	-5,10
323,15	1,22.10-2	1,81	0,003114	-4,41
	$n_{\rm cp.}$	$= 2,065 \approx 2$		

Кинетические показатели для реакции α-форма → β-форма

Для скорости реакции превращения β -формы $\rightarrow \gamma$ -форму вид кривой $C_{\beta} = f(\tau)$ определяется как увеличением концентрации β -формы за счет реакции α -форма $\rightarrow \beta$ -форма, так и уменьшением её по реакции β -форма $\rightarrow \gamma$ -форма, однако скорость уменьшения концентрации β -формы за счет второй реакции численно равна скорости увеличения концентрации γ -формы:

$$-dC_{\beta}/d\tau = dC_{\gamma}/d\tau = k \cdot C_{\beta}^{\ n},\tag{24}$$

поэтому скорость уменьшения концентрации β -формы за счёт реакции β -форма $\rightarrow \gamma$ -форма определялась нами как тангенс угла наклона касательных к кривой зависимости $C_{\gamma} = f(\tau)$ в двух произвольно выбранных точках (рис. 13). Полученные значения тангенсов наклона касательных и концентраций β -формы в выбранных точках подставлялись в систему уравнений:

$$\begin{cases} tg\theta_1 = k \cdot C_{\beta 1}^n \\ tg\theta_2 = k \cdot C_{\beta 2}^n, \end{cases}$$
(25)

после решения которой были получены следующие значения для k и n в уравнении скорости реакции β -форма $\rightarrow \gamma$ -форма при различных температурах (табл. 5).

Таблица 5

Кинетические показатели для реакции β-форма → γ-форма

Температура, К	k	п	1/T	ln <i>K</i>
293,15	0,89.10-7	3,98	0,003411	-16,00
303,15	1,79.10-7	4,02	0,003299	-15,54
313,15	2,97.10-7	4,06	0,003193	-15,03
323,15	4,15.10-7	3,97	0,003114	-14,70
$n_{\rm cp.} = 4,007 \approx 4$				

По полученным данным строились зависимости $\ln k = f(T^{-1})$ (рис. 14, 15).



Рис. 14. Зависимость $\ln k \sim f(T^{-1})$ для реакции α -форма $\rightarrow \beta$ -форма

Рис. 15. Зависимость $\ln k \sim f(T^{-1})$ для реакции β-форма — γ -форма

Согласно уравнению Аррениуса зависимость константы скорости реакции от температуры имеет вид:

$$K = A e^{-E/RT}, (26)$$

где E — энергия активации в Дж/моль; R — универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К); T — термодинамическая температура, K; A — предэкспоненциальный множитель.

Прологарифмировав уравнение (16), получаем: $\ln k = \ln A - (E/R)T^{1}$.

Энергию активации определяли по тангенсу угла наклона прямой $\ln k \sim f(T^{-1})$:

$$E = R \cdot tg\alpha. \tag{27}$$

Предэкспоненциальный множитель A определяется отрезком, отсекаемым прямой на оси ординат при 1/T = 0.

Таким образом, уравнение Аррениуса для реакции превращения α -форма $\rightarrow \beta$ -форма имеет вид: $k = 1,81 \cdot 10^7 e^{(-57000/RT)}$ и, соответственно, следующие кинетические характеристики: $E_a = 57,0$ кДж·моль⁻¹; $A = 1,81 \cdot 10^7$ л·с⁻¹·г⁻¹; n = 2.

Для реакции превращения β -форма $\rightarrow \gamma$ -форма уравнение Аррениуса имеет вид: $k = 0.41e^{(-36900/RT)}$ и следующие кинетические характеристики: $E_a = 36.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $A = 0.41 \text{ л}^3 \cdot \text{c}^{-1} \cdot \text{г}^{-3}$; n = 4.

2.7. Влияние скорости загрузки нефелина в кислоту на текущую концентрацию растворенного кремнезема

При взаимодействии нефелина с минеральными кислотами кремнезем переходит в раствор первоначально в виде мономера Si(OH)₄, который по мере достижения предельной растворимости и дальнейшего пересыщения растворов начинает полимеризоваться в ди-, тримеры и т. д. за счет образования силоксановых связей ≡Si-O-Si≡ и отщепления воды. При низких значениях pH полимеризация кремнезема протекает довольно медленно, что приводит к значительному пересыщению растворов по SiO₂. По этой причине следует ожидать высоких значений концентрации SiO₂ в растворе. Поскольку для кислотной переработки нефелина такие данные представляют значительный интерес, были выполнены

исследования по определению текущей концентрации растворенного кремнезема, и на основе этих данных выведено уравнение, связывающее скорость дозирования нефелина в кислоту с текущей концентрацией растворенного кремнезема и кислоты.

В связи с тем, что нас интересует в первую очередь поведение растворенного кремнезема, мы ограничились рассмотрением возможных реакций с участием Si(OH)₄.

Схематично процесс поликонденсации может быть представлен следующими уравнениями:

$$\begin{split} \text{Si}(\text{OH})_4 + \text{Si}(\text{OH})_4 &\rightarrow (\text{HO})_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} \\ & \text{OH} \\ & | \\ \text{Si}(\text{OH})_4 + \text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6 \rightarrow (\text{HO})_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} \\ & | \\ & \text{OH} \\ & \text{OH} \\ & | \\ \text{Si}(\text{OH})_4 + \text{Si}_3\text{O}_2(\text{OH})_8 \rightarrow (\text{HO})_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} \\ & | \\ & \text{OH} \\ & | \\ \text{OH} \\ & | \\ \text{OH} \\ & | \\ \text{O-Si}(\text{OH})_3 \\ \end{split}$$

$$i \operatorname{Si}(OH)_4 + \operatorname{Si}_{n-1}O_{n-2}(OH)_{2n} \to \operatorname{Si}_{2n-1}O_{2n-2}(OH)_{4n} + (n-1)H_2O.$$
 (28)

При рассмотрении данной системы нельзя не учитывать присутствие в ней минеральной кислоты, которая связывает выделяющуюся в процессе поликонденсации воду. С учетом этого уравнение (29) примет вид:

$$nSi(OH)_4 + Si_{n-1}O_{n-2}(OH)_{2n} + mKT \rightarrow Si_{2n-1}O_{2n-2}(OH)_{4n} + mKT(n-1)H_2O,$$
 (29)

где КТ — минеральная кислота (H₂SO₄, HCl).

Таким образом, скорость уменьшения концентрации растворенного кремнезема в системе, исходя из уравнения (30), будет иметь вид:

$$V_1 = \frac{dC \text{SiO}_2}{d\tau} = k_1 \cdot (C \text{SiO}_2)^n \cdot (C_{\text{KT}})^m, \qquad (30)$$

где CSiO₂ — концентрация растворенного (мономерного) кремнезема, г/л; С_{КТ} — концентрация кислоты, г/л.

По мере постепенного дозирования нефелина в кислоту содержание мономерного кремнезема в системе непрерывно возрастает. Поскольку скорость разложения нефелина минеральными кислотами очень высока, то в первом приближении можно считать, что скорость растворения кремнезема пропорциональна скорости дозирования нефелина в кислоту. Концентрация мономера в растворе будет увеличиваться за счет добавления последующих порций нефелина до тех пор, пока скорость ее увеличения не сравняется со скоростью уменьшения концентрации растворенного кремнезема в результате его коагуляции, т. е.:

$$V_{\rm HK} = \frac{dC{\rm SiO}_2}{d\tau} = k \cdot (C{\rm SiO}_2)^n \cdot (C_{\rm KT})^m, \qquad (31)$$

где $V_{\rm HK}$ — скорость дозирования нефелинового концентрата в кислоту г/(л·с).

Последнее уравнение связывает скорость дозирования нефелина в кислоту с текущей концентрацией растворенного кремнезема в растворе и концентрацией кислоты.

С целью проверки справедливости полученного уравнения были выполнены две серии опытов по серно- и солянокислотному разложению нефелинового концентрата. Исследования проводились при комнатной температуре (25 °C). Концентрация кислот менялась от 105 до 520 г/л для H₂SO₄ и до 345 г/л для HCl. С целью исключения влияния изменения (уменьшения) концентрации минеральной кислоты последняя бралась в многократном избытке. Скорость дозирования нефелинового концентрата в раствор кислоты изменялась от 1,3·10⁻³ до 5,3·10⁻³ г/л·с, но в условиях каждого конкретного опыта поддерживалась на постоянном уровне. Отбор проб на анализ осуществлялся через каждые 15 мин. Содержание растворенного кремнезема определяли калориметрическим методом, описанным в [75].

По результатам анализа строились графики в системе координат $CSiO_2-\tau$ (рис. 16, 17) и определялась концентрация SiO_2 , при которой скорость дозирования нефелина $V_{\rm HK}$ равнялась бы V_1 , т. е. концентрация кремнезема в растворе была бы постоянна во времени. Результаты опытов приведены в табл. 6.



Рис. 16. Зависимость концентрации SiO₂ от продолжительности загрузки нефелина, удельной скорости загрузки нефелина и концентрации серной кислоты: *I* — концентрация серной кислоты 294 г/л, скорость загрузки нефелина 1,3·10⁻³ г/(л·с); *2* — концентрация серной кислоты 294 г/л, скорость загрузки нефелина 2,6·10⁻³ г/(л·с); *3* — концентрация серной кислоты 520 г/л, скорость загрузки нефелина 1,3·10⁻³ г/(л·с); *4* — концентрация серной кислоты 520 г/л, скорость загрузки нефелина 2,6·10⁻³ г/(л·с);





Таблица б

Концентрация кислоты, г/л	Скорость дозирования нефелина, г/(л·с),·10 ³	Концентрация SiO ₂ , г/л			
	H_2SO_4				
106	5,3	3,58			
106	2,6	2,22			
106	2,0	1,80			
294	1,3	0,57			
294	2,6	0,90			
520	1,3	0,38			
520	2,6	0,545			
	HCl				
104	1,3	1,12			
104	3,3	3,04			
219	1,3	0,46			
219	3,3	1.14			
281	1,3	0,27			
281	3,3	0,80			
345	1,3	0,24			
345	3,3	0,69			

Зависимость концентрации SiO₂ от скорости дозирования нефелина, вида и концентрации кислоты при 25 °C

Как видно из полученных данных, чем больше скорость дозирования нефелина и меньше концентрация кислоты, тем выше концентрация, а тем самым и пересыщение растворов по SiO₂.

Обработку результатов проводили, исходя из того, что константа скорости реакции зависит только от температуры, т. е. при данной температуре опыта постоянна. Поэтому подбирались такие величины коэффициентов n и m в уравнении (32), при которых расхождения в значении константы скорости реакции для данной серии опытов были минимальны. Результаты обработки экспериментальных данных приведены в табл. 7. Необходимо отметить, что каждый опыт повторялся не менее трех раз, при этом расхождения между данными анализа составляли 3-5 %.

Таблица 7

Вид кислоты	Κ	п	т
H_2SO_4	$1,153 \cdot 10^{-10}$	3,5	3,0
HCl	1,594·10 ⁻⁶	1,0	1,4

Значения постоянных K, n и m при 25 °C

Подставляя значения постоянных в уравнение (31) и преобразуя последнее относительно CSiO₂, получаем:

$$CSiO_2 = 691,0(VHK)^{0,286} \cdot (CH_2SO_4)^{-0,857};$$
(32)

 $CSiO_2 = 6,274 \cdot 10^5 \cdot VHK \cdot (CHCl)^{-1,4}.$ (33)

С целью проверки правильности полученных результатов были проведены опыты по разложению нефелина кислотами других (промежуточных) концентраций. Разница между расчетными и экспериментальными значениями концентрации кремнезема составила: для H₂SO₄ не более 4 %, для HCl не более 7 %.

В процессе дальнейших исследований был использован еще один способ определения величин *K*, *n* и *m*, основанный на обработке уравнения (31). С этой целью в раствор кислоты заданной концентрации загружалась навеска нефелинового концентрата и через определенные промежутки времени анализировалось содержание кремнезема в растворе. Как видно из данных, приведенных на рис. 18 и 19, все кривые имеют экспоненциальный характер, что полностью согласуется с теорией. В точках кривых, соответствующих выбранной концентрации SiO₂, проводились касательные к ней и графически определялся тангенс угла наклона (α), численно равный скорости уменьшения концентрации кремнезема, т. е.:

$$tg \alpha = \frac{dCSiO_2}{d\tau} .$$
 (34)

Полученные результаты приведены в табл. 8.



Рис. 18. Зависимость концентрации SiO₂ в растворе от продолжительности перемешивания нефелина в серной кислоте. Концентрация серной кислоты, г/л: *I* — 227;*2* — 365;*3* — 520



Рис. 19. Зависимость концентрации SiO₂ в растворе от продолжительности перемешивания нефелина в соляной кислоте. Концентрация соляной кислоты, г/л: I - 161; 2 - 281; 3 - 410

Таблица 8

$\frac{dCSiO_2}{d^r}$	<i>С</i> _{КТ} , г/л	<i>C</i> SiO ₂ , г/л
	H_2SO_4	
7,576.10-3	227	1,00
5,227·10 ⁻³	520	0,30
1,520.10-2	365	0,80
	HCl	
2,000.10-3	161	0,39
2,885.10-3	281	0,16
1,182.10-3	410	0,60

Скорость уменьшения содержания SiO₂ от концентрации растворенного кремнезема и кислоты

Расчет постоянных *K*, *n* и *m* проводился по методике, описанной выше. Результаты обработки экспериментальных данных приведены в табл. 9.

Таблица 9

Значения постоянных K, n и m при 25 °C

Вид кислоты	K	п	т
H_2SO_4	1,463·10 ⁻¹⁰	3,0	3,3
HCl	1,410.10-6	0,9	1,6

Как видно из полученных результатов, значения постоянных *K*, *n* и *m*, рассчитанные двумя способами, различаются несущественно, что свидетельствует о достаточной достоверности полученных данных.

Целью дальнейших исследований явилось определение влияния температурного фактора на величины постоянных *K*, *n* и *m* уравнения (32). Температуру изменяли от 25 до 75 °C (298÷348 K). Результаты экспериментов приведены в табл. 10.

Таблица 10

Зависимость концентрации растворенного SiO₂ от скорости дозирования нефелина, вида и концентрации кислоты при 50 и 75 °C

	TC	C	
Температура °С	Концентрация	Скорость дозирования	
Temnepatypa, C	кислоты, г/л	нефелина, $r/(л \cdot c)$, $\cdot 10^3$	Концентрация SIO ₂ , 1/л
1	2	3	4
		H ₂ SO ₄	
50	106	1,3	1,60
50	106	2,0	2,12
50	294	1,3	0,41
50	294	2,0	0,49
50	521	1,3	0,21
50	521	2,0	0,25
75	106	1,3	1,48
75	106	2,0	1,89
75	294	1,3	0,25
75	294	2,0	0,32
75	521	1,3	0,10
75	521	2,0	0,14
Окончание табл. 10

1	2	3	4
		HCl	
50	105	1,7	0,66
50	105	2,5	0,80
50	345	1,7	0,18
50	345	2,5	0,29
75	105	1,7	0,56
75	105	2,5	0,60
75	345	1,7	0,16
75	345	2.5	0.24

Величины коэффициентов (табл. 11) определялись аналогично тому, как было описано выше.

Таблица 11

		, I				
Vaabbuuuraum		Температура, °С (К)				
коэффициент	25 (298)	50 (323)	75 (348)			
H ₂ SO ₄						
Κ	1,153.10-10	1,763.10-13	$2,154 \cdot 10^{-16}$			
п	3,5	3,5	3,5			
т	3,0	4,5	6,0			
	HC	21				
K	1,594.10-6	1,220.10-5	5,465.10-5			
п	1,0	1,0	1,0			
m	1,4	1,15	0,9			

Значения постоянных *K*, *n* и *m* при 50 и 75 °С

Далее нами находилась функция, которая с максимальной точностью описывала бы изменения коэффициентов *K*, *n* и *m* от температуры.

В исследованном интервале температур для серной и соляной кислот соответственно были получены следующие уравнения:

$$CSiO_2 = 1,152 \cdot 10^{-7} \cdot e^{0,0754 \cdot T} \cdot (VHK)^{0,2857} \cdot (CH_2SO_4)^{(4,251-0,01714 \cdot T)};$$
(35)

$$CSiO_2 = 1,189 \cdot 10^{-5} \cdot e^{7345/T} \cdot VHK \cdot (CHCl)^{-(4,38-0,01\cdot T)},$$
(36)

где *Т* — температура, К.

3. ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА СЕРНОКИСЛОТНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФЕЛИНА С ПОЛУЧЕНИЕМ КОАГУЛЯНТОВ, КАЛИЕВЫХ КВАСЦОВ И КРЕМНЕЗЁМНЫХ ПРОДУКТОВ

3.1. Технология получения очищенного нефелинового коагулянта, калиевых квасцов и аморфного кремнезема

Повышение требований к качеству питьевых вод и степени очистки бытовых и промышленных стоков обусловливает 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.

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. Крупнейшие месторождения апатитонефелиновых руд расположены на Кольском полуострове. В процессе их переработки с получением апатитового концентрата нефелин в больших объёмах добывается, дробится и измельчается, т. е. проходит полный цикл подготовки к дальнейшей переработке. Однако лишь незначительная его часть (менее 10 % от добываемого) выпускается в виде товарного концентрата. Подавляющая же его часть складируется в хвостохранилищах в виде отходов апатитового производства.

Привлекательность нефелинового концентрата 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 нефелин проходит стадии добычи, дробления и измельчения;

• возможностью попутного получения других ценных продуктов — квасцов, кремнезёма и др.

Именно эти особенности нефелина обусловливают то внимание, которое уделяется этому минералу как сырью для получения глинозема, щелочных элементов, солей алюминия, в частности коагулянтов, и др. продуктов.

Еще в 1930-е гг. были сделаны первые попытки разработать технологию получения алюмокалиевых и алюмонатриевых квасцов, а также кремнегеля из нефелина [1–3]. В последние десятилетия большой объем исследовательских, опытных и опытно-промышленных работ выполнен в Уральском научно-исследовательском химическом институте (УНИХИМ), Научно-исследовательском институте основной химии (НИОХИМ) [4, 5], Институте металлургии АН СССР, Московском институте стали и сплавов [6].

Технологические способы производства качественных очищенных нефелиновых коагулянтов не были реализованы в основном по двум причинам:

• не было найдено рационального с точки зрения крупномасштабного производства метода кислотного разложения нефелина с получением фильтруемой формы кремнистых остатков;

 вследствие действовавшей заниженной цены на гидроксид алюминия и относительной простоты получения из него сульфата алюминия, более сложная технология получения очищенного коагулянта из природного сырья зачастую проигрывала и в экономичности, особенно при определении суммы капитальных вложений. Общую же народнохозяйственную оценку в силу ведомственной разобщенности никто не проводил. В то же время вполне очевидным является с точки зрения народнохозяйственной пользы более эффективное потребление гидроксида для получения алюминия и изделий из него.

3.1.1. Исследование процесса сернокислотного разложения нефелинового концентрата

В результате исследований, проведенных в ИХТРЭМС КНЦ РАН [91–93], установлено, что одним из важнейших факторов, определяющих структуру и форму образующихся при кислотной обработке кремнеземсодержащих осадков, является режим разложения нефелина, в частности, временной фактор.

Нахождение оптимальных условий разложения нефелинового концентрата серной кислотой является главной задачей получения очищенного нефелинового коагулянта [94–100].

Для определения скорости фильтрования при расчете материального баланса и оборудования необходимо знать физико-химические свойства осадков и растворов.

Для оценки влияния плотности и вязкости растворов на процесс фильтрования суспензий определяли зависимость плотности (рис. 20, *a*) и вязкости (рис. 20, *б*) растворов от их температуры.



Рис. 20. Зависимость плотности (*a*) и вязкости (*б*) сернокислых растворов от температуры. Концентрация растворов по Al₂O₃ — 5,7 мас. %

Было изучено влияние различных факторов — концентрации серной кислоты, продолжительности загрузки нефелинового концентрата, температуры вскрытия — на скорость фильтрования и влажность фильтр-остатков.

Расход серной кислоты рассчитывали по формуле:

$$GH_2SO_4 = 2,885 \cdot [Al_2O_{3\kappa,p}] + 1,58 \cdot [Na_2O] + 1,04 \cdot [K_2O],$$
(37)

что соответствует ее расходу 100-103 % от стехиометрически необходимого по реакции:

$$(Na, K)_{2}O \cdot Al_{2}O_{3} \cdot 2SiO_{2} + H_{2}SO_{4} + nH_{2}O \rightarrow$$

$$\rightarrow (Na, K)_{2}SO_{4} + Al_{2}(SO_{4})_{3} + 2SiO_{2} \cdot (n+4)H_{2}O.$$
(38)

Следует отметить, что небольшой избыток серной кислоты оказывает благоприятное действие на процесс фильтрования пульп и повышает извлечение ценных компонентов в раствор. Избыток кислоты более 1–2 % нецелесообразен, так как неиспользованная кислота переходит в готовый коагулянт и в процессе упаривания вызывает коррозию аппаратуры.

Концентрацию серной кислоты на стадии вскрытия изменяли от 25 до 40 мас. %. Использование более концентрированной кислоты приводит к загустеванию пульп по окончании вскрытия, особенно при температурах ниже 85 °C. При вскрытии 25–30 %-й кислотой показатели по фильтрованию пульп (0,5–1 м³/(м²·ч) в оптимальных условиях) ниже примерно в 2–4 раза, чем с использованием 40 %-й H₂SO₄ (рис. 21, 22.). Разделение суспензий проводили при $\Delta P = 0.8$ кгс/см² и толщине слоя остатка на фильтре 8–10 мм.

Одним из факторов, оказывающих наибольшее влияние на процесс образования кремнеземных остатков, обладающих удовлетворительной фильтруемостью, является скорость дозирования нефелина в кислоту. Анализируя приведенные зависимости (рис. 21, 22), можно сделать вывод, что оптимальная продолжительность дозированной загрузки нефелина в кислоту составляет 4 ч. В этих условиях влажность фильтр-остатков составляет 40–56 % в зависимости от концентрации кислоты. На рис. 23 представлены результаты исследований по изучению зависимости скорости фильтрования пульп и влажности осадков в зависимости от концентрации используемой на вскрытие кислоты. Из полученных данных следует, что оптимальной является концентрация 35–40 %. Влажность осадков при этих условиях достигает минимального значения — 40 %, а скорость фильтрования 1,5–2 м³/(м²·ч).

Как известно, температура является одним из факторов, оказывающих значительное влияние на процессы поликонденсации и полимеризации кремниевой кислоты в растворах. Поэтому нами изучена и зависимость показателей фильтрования от температуры 30–40 %-й серной кислоты, использовавшейся на стадии вскрытия нефелинового концентрата. При температуре кислоты до 50 °C получаются в значительной мере обводненные осадки, а процесс разделения суспензий фильтрованием протекает с неприемлемыми для промышленной реализации скоростями (рис. 24). Эти показатели значительно возрастают при повышении температуры кислоты до 90–100 °C. Оптимальной температурой проведения процесса вскрытия нефелинового концентрата серной кислотой является температура не ниже 90 °C.



Рис. 21. Зависимость скорости фильтрования пульп от продолжительности дозирования нефелинового концентрата. Концентрация H₂SO₄, мас. %: *1* — 25; *2* — 30; *3* — 40



Рис. 22. Зависимость влажности фильтр-остатка от продолжительности дозирования нефелинового концентрата. Концентрация H_2SO_4 , мас. %: l = -25; 2 = -30; 3 = -40



Рис. 23. Зависимость скорости фильтрования пульп и влажности фильтр-остатков от концентрации серной кислоты:

I — скорость фильтрования, м³/м²⋅ч; *2* — влажность осадков, %. Продолжительность загрузки — 4 ч. Температура — 100 °С





Как было установлено нами ранее, на процесс формирования кремнеземсодержащих остатков в легко фильтруемой форме оказывает влияние наличие сформированного кремнеземного осадка в кислоте, используемой на стадии вскрытия нефелина, так называемой «затравки». В качестве затравки может использоваться часть кремнеземсодержащего остатка от предыдущего вскрытия, либо непосредственно часть разложенной суспензии.

Исследована зависимость показателей фильтрования от продолжительности дозирования нефелинового концентрата в 40 %-ю серную кислоту при температуре 90 °C в присутствии затравки аморфного кремнезема (рис. 25).





Как следует из полученных данных, продолжительность процесса дозирования в присутствии затравки может быть значительно сокращена, при этом показатели по извлечению ценных компонентов в раствор практически не изменяются. Скорость фильтрования до $3,0 \text{ м}^3/\text{м}^2$ ·ч достигается при вскрытии нефелинового концентрата в течение 3 ч (разрежение 600 мм рт. ст., высота осадка 9 мм). На основании полученных данных выбраны условия разложения, при которых достигается наиболее высокая скорость фильтрования и наименьшая влажность фильтр-остатков:

Концентрация кислоты	40 %
Температура	90÷100 °C
Продолжительность загрузки	3 ч
Дополнительное перемешивание	0,5 ч

3.1.2. Промывка нерастворимого кремнеземсодержащего остатка

Для выяснения влияния метода промывки фильтр-остатков были проведены исследования по промывке фильтр-остатков непосредственно на фильтре, репульпацией и комбинированной наливом — репульпацией. Как следует из полученных данных (рис. 26), наиболее эффективной оказалась схема, включающая две промывки наливом на фильтре (кривая *1*). При расходе промывной воды 300 мл на 100 г нефелинового концентрата, что соответствует получению продукционного раствора $5,7 \pm 0,1$ мас. % Al₂O₃, степень отмывки от Al₂O_{3 к. р.} составляет 98,6 %. Этот же показатель в случае двухстадийной репульпационной промывки — 97,6 %, комбинированной промывки наливом — репульпацией — 97,8 %. Промывку фильтр-остатков во всех последующих опытах проводили наливом на фильтре.





3.1.3. Разделение жидкой и твердой фаз пульпы от разложения нефелинового концентрата путем отстаивания

При сернокислотном вскрытии нефелинового концентрата в режиме дозированной загрузки образующаяся твердая фаза имеет следующий среднестатистический гранулометрический состав: свыше 200 мкм — 23,5 %; 100–200 мкм — 19,0 %; 50–100 мкм — 12,5 %; мельче 50 мкм — 45,0 %. Без введения флокулянтов при отстаивании пульпы быстро осаждаются лишь нерастворимые в кислоте сопутствующие нефелину минералы и крупные частицы кремнезема. Частицы, имеющие размер менее 50 мкм, в течение одного часа практически не отстаиваются. Это обусловлено не только их высокой дисперсностью, но и низким удельным весом и значительной плотностью и вязкостью растворов. В последние годы в гидрометаллургических процессах для разделения суспензий все большее применение находят водорастворимые полимеры, интенсифицирующие процессы осаждения. Для разделения сернокислых пульп, полученных при вскрытии нефелинового концентрата, особенно эффективным является полиакриламид, обладающий сильным коагулирующим и флокулирующим действием при относительно небольшом расходе. При проведении исследований использовали ПАА-СГК (полиакриламид сухой гранулированный карбонатный).

Действие полимеров-флокулянтов складывается из двух этапов: вначале реагент адсорбируется на поверхности частиц, а затем происходит образование агрегатов. Адсорбция происходит в результате электростатического взаимодействия полимера с участками поверхности, несущими заряд, противоположный заряду полимера, а также из-за образования водородной связи между карбоксильными и амидными группами полимера и кислородом поверхности [101].

Полимерные цепочки связывают мелкие агрегаты в более крупные. Кислые пульпы имеют электрокинетический потенциал, близкий к нулю, в результате чего при добавлении небольших количеств длинноцепочечных анионных полимеров частицы кремнезема осаждаются в виде сплошной структурированной массы.

При проведении данных исследований готовили 0,25 %-й водный раствор ПАА-СГК. Осаждение пульп проводили в стандартных цилиндрах на 500 мл с пробками. Объем пульпы во всех опытах составлял 380–390 мл. Исследовали зависимость высоты осветленного слоя от продолжительности отстаивания и расхода ПАА. Наибольшая скорость отстаивания наблюдается в первые 10–20 мин проведения процесса, через 40–50 мин отстаивание практически прекращается (рис. 27). Увеличение расхода ПАА до определенного предела оказывает положительное влияние на процесс отстаивания, однако при дальнейшем увеличении расхода ПАА вновь начинает возрастать содержание твердого в сливе. Оптимальным следует считать расход 20 мг/л ПАА, обеспечивающий содержание твердого в сливе 0,08 г/л (рис. 28).



Рис. 27. Зависимость высоты осветленного слоя от продолжительности отстаивания. Расход ПАА, мг/л: *1* — 6,6; *2* — 13,3; *3* — 20; концентрация раствора по Al₂O₃ — 68,8 г/л



Рис. 28. Зависимость содержания твердого в сливе от расхода ПАА

На рисунке 29 приведены зависимости высоты осветленного слоя от концентрации растворов (по Al_2O_3 , г/л). Как и следовало ожидать, с уменьшением вязкости растворов (с уменьшением их концентрации по Al_2O_3) эффективность действия ПАА значительно повышается.



Рис. 29. Зависимость высоты осветленного слоя от продолжительности отстаивания. Концентрация раствора по Al₂O₃, г/л: 1 — 68,8; 2 — 75,0; 3 — 84,4. Расход ПАА — 20

3.1.4. Влияние вида фильтровальной перегородки на процесс фильтрации сернокислых пульп

Производительность фильтрующих аппаратов в значительной степени определяется видом фильтровальной перегородки (фильтроткани). Ее роль сводится к обеспечению быстронарастающего слоя частиц твердой фазы, который становится основным фильтрующим слоем. К фильтровальным перегородкам предъявляются следующие требования: они должны обеспечить чистоту фильтрата, не создавая при заданную этом значительного гидравлического сопротивления потоку. Снижение скорости при многократном фильтровании суспензии должно быть минимальным. Фильтрующие достаточной перегородки должны обладать механической прочностью, соответствующей конструкции используемых фильтров и перепаду давления. Фильтроткани должны обладать достаточной термостойкостью при фильтровании при повышенной температуре и быть устойчивыми к воздействию агрессивных сред. Задерживающая способность перегородки зависит и от физико-химических свойств пары «твердая фаза — перегородка».

Перегородки с конкретными свойствами выбирают экспериментальным путем. Следует учитывать, что помимо строения ткани на задерживающую способность оказывают большое влияние размер и форма частиц, адгезионные свойства ткани, величина и знак заряда поверхности частиц в среде суспензии, направление потоков при фильтровании, скорость осаждения твердых частиц суспензии [102, 103].

Как показали исследования фильтрации сернокислых нефелиновых пульп, нетканая рыхлая ткань быстро забивается частицами твердой фазы, цементируется. В результате первые порции фильтрата получаются мутные, а затем фильтрация вообще прекращается.

Хлориновая ткань (арт. 86006) имеет хорошие показатели по фильтрованию — до 2,5 м³/(м²·ч), устойчива в сернокислой среде. Однако ее применение для разделения сернокислых нефелиновых пульп невозможно, так как она дает большую усадку при необходимой температуре фильтрования 80–85 °C.

Скорость фильтрования пульп с использованием фильтровального сукна достигает 1,8–2,0 м³/(м²·ч). Однако сукно обладает невысокой устойчивостью в кислой среде и малой механической прочностью.

Из синтетических волокон в последнее время наибольшее распространение получили полиэфирные (лавсан), полиакрилонитрильные (нитрон), полиолефиновые (полипропилен), политетрафторэтиленовые (фторлон) ткани.

Ткань лавсан (арт. 56207), используемая в мясомолочной промышленности, обладает очень низкой устойчивостью в сернокислой среде. Хорошие результаты получены на лавсане (арт. 86033) (табл. 12).

Полипропиленовые ткани (арт. 931535 и 931500) обладают минимальной адгезией к осадку. Скорость фильтрования при использовании полипропилена практически такая же, как и с применением лавсановых перегородок. Зашламленность фильтратов с применением этих тканей составляет 0,4–0,6 г/л. Таким образом, можно считать, что лучшими тканями для фильтрования сернокислых пульп являются лавсановые (арт. 86033), полипропиленовые (арт. 931535, 931500).

Таблица 12

	Ткань									
Показатели фильтрования	лавсан (арт. 86033)	поли- пропилен (арт. 931535)	поли- пропилен (арт. 931500)	нитрон н/с	лавсан (арт. 56207)	сукно светлое	сукно темное			
Скорость,	1,46	1,35	1,5	1,2	Фильтрация	1,87	2,03			
м ³ /(м ² ·ч)					плохая					
Влажность	52,0	47,7	40,0	44,0	-	50,7	50,0			
остатков, %										
Зашламленность	0,4	0,6	0,65	2,5	_	1,5	1,6			
фильтратов, г/л										

Влияние вида ткани на скорость фильтрования сернокислых пульп

Степень снижения фильтрационных свойств ткани при ее многократном использовании также определяет выбор фильтроткани. Фильтрационные свойства ткани снижаются главным образом за счет проникновения частиц твердой фазы суспензии в поры, набухания волокон, накопления остаточного слоя осадка. Снижение производительности фильтра за счет засорения фильтроткани учитывается коэффициентом засорения *С.* Коэффициент определяется в зависимости от степени снижения производительности лабораторного фильтра после 10-кратного фильтрования суспензии в одинаковых условиях через засоренную ткань или при ее регенерации в условиях, имитирующих процесс на выбранном типе фильтра. По методике [102] определяли коэффициент забивки ткани для лавсана (арт. 86033) и полипропилена (арт. 931535) без их регенерации.

Сернокислые пульпы готовили путем вскрытия нефелинового концентрата в течение 3 ч 40 %-й серной кислотой и перемешивания пульпы после окончания загрузки в течение 0,5 ч для завершения процесса коагуляции кремниевой кислоты. Перед фильтрованием пульпу разбавляли до концентрации по кислоте 25 %, добавляли при перемешивании 3 мл 0,25 %-го ПАА, выдерживали без перемешивания 10 мин и затем фильтровали. Разбавление пульпы необходимо для предотвращения самопроизвольной кристаллизации калиевых квасцов на фильтровальной перегородке в процессе фильтрования.

В каждом опыте вычисляли скорость фильтрования, среднюю скорость фильтрования каждого цикла и относительную скорость по отношению к первому циклу фильтрования.

На рисунке 30, *а* приведены кривые засорения лавсана (1) и полипропилена (2) при фильтровании сернокислых пульп без регенерации ткани, а на рис. 30, *б* кривая засорения полипропилена с регенерацией ткани.

фильтрования B первом периоде наблюдается интенсивное. втором медленное снижение скорости а BO _ фильтрования (в первом периоде кривая засорения описывается степенным уравнением, во втором — экспоненциальным). Число циклов N_{кр}, при котором степенная зависимость переходит в экспоненциальную, называется критическим. Для каждого цикла определяют относительную скорость фильтрования по отношению к первому циклу:

$$V_{\rm OTH.} = V_i / V_1, \tag{39}$$

где V_i ; V_1 — удельный объем фильтрата, получаемый на одной и той же фильтровальной установке в *i*-м и первом цикле фильтрования.



Рис. 30. Кривые засорения лавсана (1) и полипропилена (2) при фильтровании сернокислых пульп без регенерации ткани (*a*) и с регенерацией полипропиленовой ткани (б)

Для определения показателя степени *m* в уравнении (40) полученные данные наносят на график с координатами $\lg V_{\text{отн}} - \lg N$. Тангенс угла наклона прямой на графике равен *m*. Если экспериментальные точки не укладываются на прямую, находят точку перегиба, т. е. $N_{\text{кр}}$. Результаты экспериментов по изучению засоряемости фильтрующих перегородок показали, что наиболее вероятным значением показателя степени экспоненты в уравнении:

$$C = (N_{\rm kp.})^{-m} \exp[-K(N - N_{\rm kp.})], \tag{40}$$

где N — число циклов фильтрования; *т* и K — экспериментально определяемые коэффициенты, причем наиболее вероятной является величина K = 0,0015, являются значения для пропилена — -0,23; для лавсана — -0,4333.

Зависимость относительных скоростей фильтрования от количества циклов фильтрования приведена в табл. 13 и на рис. 31.

Таблица 13

			·• • •
Зависимость скоростей фильтрования от количества циклов и ви	да	ткан	И

Кол-во	la N	П	олипропил	ен		Лавсан	
циклов N	ig iv	V _{ср.} , л/ч	V _{отн.}	$lgV_{OTH.}$	V _{ср.} , л/ч	V _{oth.}	lgV_{oth}
1	0	8,18	1	0	10,8	1	0
2	0,301	7,93	0,97	-0,01	8,00	0,74	-0,13
3	0,477	6,90	0,84	-0,08	7,50	0,69	-0,16
4	0,602	7,96	0,97	-0,01	7,60	0,76	-0,12
5	0,699	6,29	0,77	-0,11	7,88	0,73	-0,14
6	0,778	6,66	0,81	-0,09	8,64	0,83	-0,08
7	0,845	6,12	0,75	-0,13	8,00	0,74	-0,13
8	0,903	7,0	0,85	-0,07	8,01	0,74	-0,13
9	0,954	5,63	0,69	-0,16	7,50	0,69	-0,16
10	1,000	6,1	0,75	-0,12	6,90	0,84	-0,08



Рис. 31. Зависимость логарифма относительной скорости фильтрования от логарифма числа циклов фильтрования: *1* — полипропилен; *2* — лавсан

Таким образом, уравнение (40) дает выражение для расчета коэффициента забивки ткани *С* для пропилена:

$$C = 3^{-0.23} \exp\left[-0.00105\right] = 0.77;$$
 (41)

для лавсана:

$$C = 2^{-0.4333} \exp\left[-0.00105\right] = 0.73.$$
(42)

На большинстве промышленных фильтров происходят два противоположных процесса — засорения фильтрующей перегородки и ее регенерация.

Нами была изучена кинетика засорения лавсана при многократном его регенерацией. Экспериментально фильтровании с полученные результаты свидетельствуют о незначительном увеличении сопротивления ткани, так как показатели по фильтрованию пульп снижаются всего на 10–12 % (рис. 30, δ). По данным, полученным путем исследования выборки из 5 опытов по определению производительности фильтра с применением методов математической статистики, можно сделать вывод о том, каковы будут возможные пределы колебания производительности фильтров при работе их в производственных условиях. Зная возможные пределы отклонения величины производительности фильтра от его среднего значения, можно рассчитать величину коэффициента стабильности В, который показывает, каким образом должна быть скорректирована производительность фильтра исходя из того, что свойства суспензии нестабильны. Для этого сравниваем производительности лабораторного фильтра, полученные в одном и том же стандартном режиме на суспензиях различных циклов фильтрования. Средняя арифметическая производительность в стандартном режиме будет:

$$\underline{Q} = (Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5)/5.$$
(43)

49

Величина Q может колебаться от среднего значения на некоторую величину. $Q_{\min} - Q_{\max}$ — это доверительный интервал величины Q, который зависит от выборочной дисперсии S^2 или среднего квадратичного отклонения S, выбранной степени вероятности p и числа обследованных операций n:

$$S = \sqrt{\Sigma(\underline{O} - Q_i)/5}.$$
(44)

Степень вероятности p определяет вероятность того, что практическая производительность будет лежать в пределах найденного доверительного интервала. Если принять p = 90 %, то это означает, что вероятность того, что истинная производительность фильтрования будет находиться в искомом интервале, составляет 90 %. При n = 5 и p = 90 критерий Стьюдента t = 1,476 [104].

Доверительный интервал величины *Q* находят из соотношения:

$$Q \pm \Delta Q = Q \pm \frac{S}{\sqrt{n-1}} \cdot t.$$
(45)

Экспериментальные данные по производительности лабораторного фильтра (в м³/(м²·ч)), полученные нами для сернокислотных пульп, приведены в табл. 14.

Таблица 14

Данные для расчета лабораторного фильтра

Q_i	$Q-Q_i$	$(Q-Q_i)^2$
2,20	0,09	0,0081
2,05	-0,06	0,0036
2,30	0,19	0,0361
2,30	0,19	0,0361
1,70	-0,41	0,1681
Q = 2,11	_	Σ 0,2520

$$S = \sqrt{0,2520/5} = 0,2245; \tag{46}$$

$$\Delta \underline{Q} = \frac{0,2245}{\sqrt{5-1}} \cdot 1,476 = 0,1657; \tag{47}$$

$$B = 1 - 0,1657 = 0,8343. \tag{48}$$

Расчетная производительность промышленного фильтра на основании лабораторных данных исследований многих операций фильтрования находится в следующих соотношениях:

$$Q_n = \underline{O}_n' \cdot A \cdot B \cdot C, \tag{49}$$

где Q_n — расчетная производительность фильтра; Q_n' — средняя из всех исследованных операций производительность лабораторного фильтра; A — коэффициент масштабного перехода, учитывающий влияние пристеночного эффекта, различные условия осаждения и перемешивания суспензий лабораторного и промышленного фильтров; B — коэффициент стабильности; C — коэффициент забивки ткани. Произведение коэффициентов A, B, C обычно называют коэффициентом запаса $K = A \cdot B \cdot C$.

Величина *А* для больших фильтров обычно равна 0,9. Таким образом, коэффициент запаса для сернокислотных нефелиновых пульп $K = 0.9 \cdot 0.8343 \cdot 0.77 = 0.58$. Производительность по фильтрату составит $1.7 \cdot 0.58 = 0.98 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{ч}$.

3.1.5. Оценка фильтрационных свойств кремнеземных осадков

Дисперсность и форма частиц осадков оказывает непосредственное влияние на фильтруемость суспензий.

Нерастворимый кремнеземный осадок, получаемый при вскрытии нефелинового концентрата серной кислотой, представляет собой смесь аморфного кремнезема и сопутствующих минералов — полевого шпата, эгирина, титаномагнетита и др. Осадки характеризуются полидисперсностью. Для определения размеров частиц проводили ситовый анализ проб осадков, полученных при вскрытии нефелинового концентрата 40 %-й серной кислотой без затравки в течение 4 ч, с затравкой в течение 3 ч при 90 °C. Разделение частиц проводили путем мокрого рассеивания при помощи набора стандартных сит.

Как следует из данных ситового анализа (табл. 15), по массе более 50 % составляют частицы размером выше 100 мкм, в том числе около 20 % крупнее 200 мкм. Примерно одна треть мельче 50 мкм.

Таблица 15

Ситовый анализ сиштофа, полученного при сернокислотной переработке нефелина (мокрый рассев)

Размер фракции, мм	Суммарный вес фракции, г	Доля фракции в общей массе навески, %
	Опыт I. С затравкой и доб	бавлением ПАА
+0,2	10,05	18,17
$0,2 \div 0,1$	18,54	33,52
0,1 ÷ 0,05	7,37	13,32
-0,05	19,35	34,98
	55,31	100,00
	Опыт II. Без затравки с до	бавлением ПАА
+0,2	12,23	24,06
$0,2 \div 0,1$	9,15	18,00
$0,1 \div 0,05$	6,50	12,79
-0,05	22,94	45,14
	50,81	99,99
	Опыт III. С затравко	й без ПАА
+0,2	11,44	20,5
$0,2 \div 0,1$	19,34	34,7
$0,1 \div 0,05$	7,80	14.0
-0,05	17,23	30,9
	55,81	100,1
	Опыт IV. Без затравн	ки без ПАА
+0,2	12,00	23,47
$0,2 \div 0,1$	9,72	19,01
0,1 ÷ 0,05	6,37	12,46
-0,05	23,04	45,06
	51,13	100,00

Одним из свойств, характеризующих фильтрационные свойства осадков, является их пористость. Средней пористостью *E* называется доля свободного объема осадка:

$$E = V_{\rm nop.} / V_{\rm oc.} = 1 - m_{\rm T} / (\rho_{\rm T} \cdot V_{\rm oc.}), \tag{50}$$

где $V_{\text{пор.}}$ — объем пор; $V_{\text{ос.}}$ — объем осадка; $m_{\text{т}}$ — масса твердой фазы; $\rho_{\text{т}}$ — плотность твердой фазы.

Зависимость пористости фильтр-остатков от перепада давления приведена на рис. 32. В интервале 0,2–0,5 кгс/см² фильтр-остатки можно считать относительно несжимаемыми (рис. 32).



Рис. 32. Зависимость относительной пористости и сжимаемости фильтростатков от перепада давления:

l — относительная пористость; *2* — относительное сжатие

Способность осадка сжиматься характеризуется относительным сжатием:

$$\chi = \Delta \delta / \delta_1, \tag{51}$$

где $\Delta \delta = \delta_1 - \delta_2$ — разность между толщинами несжатого (δ_1), и сжатого (δ_2) осадков.

Сжимаемость осадка определяли следующим образом. Суспензию фильтровали при перепаде давления 0,1 кгс/см². При обнажении поверхности осадка от жидкости измеряли толщину слоя осадка. Затем увеличивали перепад давления в 2, 3 и т. д. раз. После того как осадок переставал сжиматься, снова замеряли его толщину. Производительность фильтра главным образом определяется проницаемостью осадка или обратной ей величиной — сопротивлением, увеличивающимся по мере роста слоя осадка.

В общем случае зависимость между удельным сопротивлением осадка, пористостью и размером частиц либо удельной поверхностью осадка выражают уравнением Козени — Кармана:

$$a_{\nu} = (A'(1-E)^2)/(E^3 \cdot d^2 \cdot \Psi^2) = (A'' \cdot (S_{\text{yg}})^2 (1-E)^2)/E^3,$$
(52)

где *A*′ и *A*″ — постоянные коэффициенты; Ψ — коэффициент, зависящий от формы частиц; *S*_{vn} — величина удельной поверхности частиц, независимая от давления.

Уравнение дает общее представление о характере влияния структурных характеристик осадка на удельное сопротивление несжимаемого осадка.

3.1.6. Определение удельного сопротивления осадков

Так как чистая фильтрующая перегородка при фильтровании оказывает значительно меньшее сопротивление потоку жидкости, чем слой осадка, отложившийся на ней, то производительность фильтра определяется главным образом проницаемостью осадка или обратной величиной — сопротивлением, которое увеличивается по мере роста слоя осадка.

Удельным объемным сопротивлением осадка называется гидравлическое сопротивление единицы объема осадка высотой, равной единице, с равномерной пористостью, отнесенное к единице вязкости.

Удельное сопротивление осадка может быть определено двумя способами: на опытах по фильтрованию с непрерывным возрастанием слоя осадка и на опытах по проницаемости слоя осадка постоянной толщины [102].

В производственной практике наиболее часто встречается фильтрование с образованием осадка. В этом случае в любой момент времени сопротивление фильтрованию складывается из сопротивления фильтрующей перегородки β и сопротивления осадка. Мгновенная скорость фильтрования описывается уравнением [102]:

$$U = \frac{dV}{Fd\tau} = \frac{\Delta P}{\mu(r_{\rm oc} \cdot \delta + R_{\rm n})},$$
(53)

где V — объем фильтрата, м³; F — площадь фильтрования, м²; ΔP — перепад давления, кг/м²; μ — вязкость раствора, кг·сек/м²; $r_{oc.}$ — удельное сопротивление осадка, м⁻²; δ — толщина слоя осадка, м; $R_{п}$ — сопротивление фильтрующей перегородки, м⁻¹.

Уравнение (53) называют основным уравнением фильтрования с образованием осадка. После преобразования его можно представить в виде:

$$\tau/V = MV + N,\tag{54}$$

где $M = \mu \cdot r_{oc} \cdot \theta / 2 \cdot \Delta P \cdot F^2$; $N = \mu \cdot R_{\pi} / \Delta P \cdot F$; θ — отношение объемов осадка и фильтрата. Уравнение (55) является уравнением прямой в координатах $\tau / V - V$.

Тангенс угла наклона прямой равен *M*, а отсекаемый на оси ординат отрезок — N. Среднее удельное сопротивление осадка и сопротивление фильтрующей

перегородки определяют по уравнениям:

$$r_{\rm oc.} = 2M \cdot \Delta P \cdot F^2 / \mu \cdot \theta; \tag{55}$$

$$R_{\rm n} = N \cdot \Delta P \cdot F/\mu. \tag{56}$$

Для того чтобы величина удельного сопротивления стала однозначной характеристикой свойств суспензии, необходимо указать также вязкость фильтрата при температуре фильтрования, данные о фильтрующей перегородке, содержание твердой фазы в суспензии, перепад давления.

Оценку фильтрационных свойств суспензии проводили при перепаде давления 0,5 кгс/см² (0,05 МПа), так как при его дальнейшем увеличении ухудшается фильтруемость пульп вследствие возрастания удельного

увеличении сопротивления осадков. При перепада давления свыше 0,5 кгс/см² (0,05 МПа) процесс вакуум-фильтрования становится менее устойчивым. Для того чтобы провести замеры объема фильтрата, полученного при фильтровании, был проградуирован. сборник фильтрата По секундомеру определяли продолжительность фильтрования равных объемов фильтратов. Строили график в координатах $\tau/V - V$ и определяли постоянные фильтрования M и N.

Измеряли перепад давления, вязкость фильтрата, высоту слоя осадка. Площадь фильтрования во всех опытах составляла 5,675·10⁻³ м². Зависимость удельного сопротивления осадка от продолжительности дозирования нефелинового концентрата в серную кислоту приведена на рис. 33.



Рис. 33. Зависимость удельного сопротивления осадков от продолжительности вскрытия и затравки: *1* — без затравки без ПАА; *2* — с затравкой без ПАА; *3* — без затравки с ПАА; *4* — с затравкой с ПАА. Разложение 40 %-й H₂SO₄; *t* — 95 °C

Вскрытие нефелинового концентрата проводили 40 %-й серной кислотой °С. По окончании загрузки пульпу разбавляли промводой 95 при до концентрации по Al₂O₃ — 5,7 мас. %. Наибольшим сопротивлением обладают осадки, полученные при вскрытии нефелина в течение часа. При вскрытии нефелинового концентрата без затравки и без ПАА удельное сопротивление падает с увеличением продолжительности загрузки, достигая минимального значения при 5 часах (кривая 1). Введение затравки в исходную кислоту приводит при вскрытии к изменению характера зависимости. Удельное сопротивление осадков вначале падает до минимального значения 5·10¹²м⁻² при 4 часах, затем резко возрастает, что связано, вероятно, с механическим переизмельчением осадка во время вскрытия. Введение ПАА в пульпу после завершения процесса вскрытия способствует агрегации мелкодисперсных частиц, поэтому кривые 3 и 4, полученные в присутствии ПАА, отличаются по внешнему виду от l и 2. При проведении процесса дозированной загрузки в течение 3–6 ч в присутствии затравки и ПАА значение удельного сопротивления фильтр-остатков стабилизируется и достигает значения $3 \div 4 \cdot 10^{12}$ м⁻².

Одним из важнейших факторов, оказывающих влияние на процесс формирования кремнеземсодержащих остатков в хорошо фильтруемой форме, является концентрация используемой серной кислоты.

Приемлемые значения удельного сопротивления (< 10^{13} м⁻²) могут быть получены при вскрытии нефелинового концентрата 35–40 %-й H₂SO₄ (рис. 34). Использование более концентрированной серной кислоты затруднено вследствие загустевания пульп в процессе вскрытия. Разбавление разложенных суспензий до концентрации по исходной кислоте 25 % позволяет получать продукционные растворы с максимальным содержание по Al₂O₃ — 5,7 вес. %. Разбавление конечных суспензий до концентраций выше 25 % приводит к кристаллизации квасцов на фильтре в процессе фильтрования, в результате чего скорость фильтрации резко падает. Использование более разбавленных кислот для вскрытия нефелинового концентрата приводит к получению фильтр-остатков с сопротивлением на порядок большим. Влажность остатков возрастает до 60–70 %.



Рис. 34. Зависимость удельного сопротивления осадка от концентрации используемой серной кислоты: *1* — без затравки с ПАА; *2* — с затравкой без ПАА; *3* — с затравкой с ПАА. Продолжительность разложения — 3 ч, *t* — 95 °C

Дегидратирующее действие повышенной температуры приводит значительному снижению сопротивления к удельного осалков (рис. 35). Наименьшие значения сопротивления получены в интервале температур 85-100 °C. Проведение процесса сернокислотного вскрытия нефелинового концентрата при указанной температуре связано не только с обводнением кремнистых осадков, но и со значительным снижением растворимости алюмокалиевых квасцов при ее снижении, что опять же приводит к их кристаллизации при фильтровании и забивке пор фильтроткани.



Рис. 35. Зависимость удельного сопротивления осадка от температуры процесса разложения нефелина

Введение затравки аморфного кремнезема в серную кислоту при разложении нефелинового концентрата снижает удельное сопротивление кремнеземных остатков (рис. 36). Оптимальный расход затравки — 25–30 мас. %. Увеличение дозировки затравки приводит к значительному возрастанию высоты осадков и увеличению их сопротивления.



Рис. 36. Зависимость удельного сопротивления осадка от массы затравки аморфного кремнезема

Число оборотов мешалки при перемешивании также оказывает влияние на фильтруемость пульп и удельное сопротивление фильтр-остатков (рис. 37). Интенсивность перемешивания не должна превышать 400 оборотов в минуту. При более интенсивном перемешивании наблюдается переизмельчение частиц кремнезема, осадки становятся более плотными, их сопротивление увеличивается [105].



Рис. 37. Зависимость удельного сопротивления осадка от интенсивности перемешивания

3.1.7. Оптимизация сернокислотного вскрытия нефелинового концентрата

Оптимизацию сернокислотного вскрытия нефелинового концентрата проводили с использованием статистического метода планирования и обработки эксперимента [104]. Оптимизацию осуществляли с использованием полного факторного эксперимента 2⁴. Каждый опыт в матрице планирования повторен два раза.

В качестве независимых переменных были выбраны следующие факторы: x_1 — температура разложения, °C; x_2 — продолжительность дозирования нефелина в кислоту, ч; x_3 — концентрация H₂SO₄, мас. %; x_4 — расход затравки аморфного кремнезема, г/100 г нефелинового концентрата.

В качестве параметра оптимизации рассматривали удельное сопротивление фильтр-остатков.

Значения основного уровня и интервалов варьирования факторов были выбраны по результатам предварительных опытов (табл. 16).

Для оценки дисперсии воспроизводимости и определения значимости коэффициентов уравнения регрессии b_i нами были поставлены 3 опыта в центре плана.

При анализе уравнения регрессии исключили третичные и четвертичные эффекты взаимодействия.

Таблица 16

Vapartapuertura vapapur	Кодированные переменные					
Характеристика уровня	x_1	x_2	x_3	x_4		
Нулевой уровень	95	3	35	10		
Интервал варьирования	5	1	5	10		
Нижний уровень; -1	90	2	30	0		
Верхний уровень;+1	100	4	40	20		

Значения основного уровня и интервалов варьирования

Матрица планирования и результаты эксперимента приведены в табл. 17.

Таблица 17

Зависимость удельного сопротивления фильтр-остатков от условий вскрытия нефелинового концентрата

No orrer	Кодированные переменные				Удельное сопротивление осадков,	
л⁰ опыта	xo	x_1	x_2	x_3	x_4	<i>Y</i> ·10 ⁻¹² м ⁻²
1	+1	-1	-1	-1	-1	42,42
2	+1	+1	-1	-1	-1	19,07
3	+1	+1	+1	-1	-1	9,26
4	+1	+1	+1	+1	-1	4,74
5	+1	-1	+1	+1	-1	6,27
6	+1	-1	+1	-1	-1	27,10
7	+1	-1	-1	+1	-1	8,97
8	+1	+1	-1	+1	-1	9,83
9	+1	-1	-1	-1	+1	26,77
10	+1	+1	-1	-1	+1	9,02
11	+1	+1	+1	-1	+1	2,51
12	+1	+1	+1	+1	+1	1,71
13	+1	-1	+1	+1	+1	2,37
14	+1	-1	+1	-1	+1	4,21
15	+1	-1	-1	+1	+1	2,66
16	+1	+1	-1	+1	+1	5,13

Значимость коэффициентов уравнения регрессии оценивали по критерию Стьюдента для уровня значимости 0,95 и числа степеней свободы $f_1 = 7, f_2 = 2$.

После отсева незначимых коэффициентов уравнение регрессии имеет вид:

$$Y = 11,379 - 3,717 x_1 - 4,106 x_2 - 6,168 x_3 - 4,58 x_4 + 3,862 x_1 x_3 + 1,513 x_1 x_4 + 2,668 x_2 x_3 + 2,337 x_3 x_4.$$
(57)

Проверка уравнения по критерию Фишера показала, что оно адекватно описывает эксперимент:

$$F = S^2_{\text{ ocr}} / S^2_{\text{ BOCHP}};$$
(58)

$$S_{\text{ocr.}}^{2} = \frac{\Sigma(Y_{9} - Y_{p})^{2}}{N - (k + 1)} = \frac{97,963}{16 - (8 + 1)},$$
(59)

где Y_3 — экспериментальное значение удельного сопротивления; Y_p — расчетное значение удельного сопротивления; N — количество опытов; k — число коэффициентов уравнения регрессии без b_0 .

$$S_{\text{BOCTIP.}}^{2} = \frac{\Sigma(Y_{i}^{o} - Y_{\text{cp.}}^{o})}{2} = 0,9985,$$
(60)

где Y_{i}^{o} — значение удельного сопротивления в центре плана; $Y_{cp.}^{o}$ — среднее значение удельного сопротивления в центре плана.

$$F = 13,996/0,9985 = 14,017,$$
(61)

табличное значение F — критерий для p = 0,95 и $f_1 = 7, f_2 = 2$: $F(f_1, f_2) = 19,35$; $F < F_T(f_1, f_2)$.

Таким образом, полученное уравнение адекватно описывает эксперимент и позволяет определить удельное сопротивление фильтр-остатков в зависимости от температуры и продолжительности вскрытия, концентрации H₂SO₄ и расхода затравки аморфного кремнезема.

Координаты центра определяли решением системы уравнений:

$$\frac{\delta Y}{\Delta x_1} = 0; \quad \frac{\delta Y}{\Delta x_2} = 0; \quad \frac{\delta Y}{\Delta x_3} = 0; \quad \frac{\delta Y}{\Delta x_4} = 0;$$
(62)

 $x_1 = 0,4635$ (t = 97,32 °C); $x_2 = 0,7820$ ($\tau = 3,78$ ч); $x_3 = 2,1802$ ($C_{\kappa} = 45,90$ %); $x_4 = 1,6331$ ($m_3 = 26,33$ г/100 г нефелина).

Уравнение в натуральном масштабе имеет вид [106]:

$$R_{\rm oc.} = (756,856 - 6,45 \cdot t - 22,782 \cdot \tau - 17,978 \cdot C_{\kappa} - 4,969 \cdot m_3 + 0,154 \cdot t \cdot C_{\kappa} + 0,03 \cdot t \cdot m_3 + 0,534 \cdot \tau \cdot C_{\kappa} + 0,047 \cdot C_{\kappa} \cdot m_3) \cdot 10^{12} \,{\rm M}^{-2},$$
(63)

где t — температура процесса, °С; τ — время дозирования нефелина, ч; C_{κ} — концентрация кислоты, мас. %; m_3 — количество затравки, г/100 г нефелинового концентрата.

3.1.8. Исследования по выделению и промывке алюмокалиевых квасцов

Очищенный нефелиновый коагулянт представляет собой, по сути, смесь алюмонатриевых (АНК) и алюмокалиевых (АКК) квасцов.

Положительными особенностями технологии получения этого реагента является возможность выделения в качестве попутных продуктов алюмокалиевых квасцов (K₂SO₄·Al₂(SO₄)₃·24H₂O) и аморфного кремнезема — продукта с высокоразвитой удельной поверхностью, обладающего рядом специфичных свойств, обеспечивающих перспективность использования его в целом ряде отраслей промышленности.

Алюмокалиевые квасцы являются более дорогим продуктом, чем сульфат алюминия и находят широкое применение в текстильной, кожевенной и ряде других отраслей промышленности. Попутное выделение их может значительно повысить экономическую эффективность технологии получения очищенного нефелинового коагулянта, тем более что выделение этого продукта не вносит существенных изменений в основную технологию получения коагулянта. Выделение АКК осуществляется путем кристаллизации их из раствора коагулянта при охлаждении и основано на резком снижении растворимости этого соединения при снижении температуры. Свойства сульфатных растворов в системе «Al₂(SO₄)₃ – Na₂SO₄ – K₂SO₄ – H₂O» довольно подробно рассмотрены Ю. А. Лайнером [101]. Из изотерм растворимости в этой системе, построенных при 50–98 °C, следует, что растворимость АКК резко уменьшается с увеличением концентрации АНК и снижением температуры. Так, с возрастанием концентрации АНК с 109 до 426 г/л растворимость АКК в растворе уменьшается при 50 °C в 4,3 раза, при 98 °C — в 6,3 раза.

Твердых растворов эти соединения не образуют и выделяются в виде самостоятельных фаз, что позволяет разделять их кристаллизацией.

Цель настоящих исследований — изучение возможности селективного выделения АКК путем кристаллизации из промышленных растворов от сернокислотного вскрытия нефелинового концентрата. При этом АКК являются товарным продуктом, а раствор АНК, обладающих высокой растворимостью как при нагревании, так и при охлаждении, может использоваться как коагулянт.

Продукционные растворы, полученные в условиях противоточной промывки кремнеземных осадков, имели следующий состав, мас. %: $Al_2O_3 - 5,0-5,9; Na_2O - 2,9-3,1; K_2O - 1,2-1,3; Fe_2O_3 - 0,4-0,5; SiO_2 - 0,01-0,02; H_2SO_{406µ} - 23-27.$

Горячие продукционные растворы со стадии фильтрации направляли в кристаллизатор и охлаждали при температуре 15–23 °С в течение 2 ч. В твердую фазу выделяли АКК, отжимали на фильтре, высушивали и анализировали их на содержание Al₂O₃, Fe₂O₃, Na₂O, K₂O. Исследовали зависимость состава и выхода квасцов от концентрации исходного раствора и температуры кристаллизации (табл. 18).

Таблица 18

Состав квасцо	в в зависимости	от концентрации	исходного раствора и
	температу	ры кристаллизаци	1И

Концентрация	Температура	Состав квасцов, мас. %.				
по Al ₂ O ₃ , мас. %	кристаллизации, °С	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Al_2O_3	
5,9	23	0,31	1,3	9,2	10,38	
5,8	23	0,23	0,8	8,86	10,46	
5,7	23	0,17	0,54	9,08	10,52	
5,6	23	0,19	0,61	8,88	10,38	
5,5	23	0,14	0,47	9,12	10,55	
5,9	15	0,54	1,66	8,90	10,38	
5,8	15	0,33	1,28	8,30	10,93	
5,7	15	0,26	0,89	9,00	10,55	
5,6	15	0,21	0,66	8,80	10,7	
5,5	15	0,20	0,62	9,00	10,50	

Независимо от условий кристаллизации в квасцы выделяется до 21–22 % алюминия, извлеченного в раствор при сернокислотном вскрытии нефелинового концентрата (степень кристаллизации АКК составляет 78–80 %).

Выход АКК составляет 47–48 кг на 100 кг исходного нефелинового концентрата. При кристаллизации при 23 °C выделяемые квасцы получаются более чистые по содержанию железа (0,14–0,31 %) и натрия (0,5–1,3 %). Содержание K₂O — 8,9–9,2 %, Al₂O₃ — 10,3–10,5 %. Снижение температуры кристаллизации до 15 °C сопровождается незначительной сокристаллизацией алюмонатриевых квасцов.

Выделяемые при кристаллизации из технологических растворов АКК не соответствуют ГОСТу по содержанию Fe₂O₃. Поэтому были проведены исследования по отмывке кристаллов АКК 4 %-й H₂SO₄ при различных соотношениях фаз Т:Ж и определены потери, обусловленные растворением квасцов (табл. 19).

Таблица 19

Температура кристаллизации,	Состав черновых квасцов, мас. %/г		Т:Ж	Масса промытых	Сос пром квас мас.	тав ытых цов, %/г	Потери, г	Γ	Іромывная кислота, мас. %/г	
C	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃		квасцов, і	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃		объем, мл	Al_2O_3	Fe ₂ O ₃
23	<u>10,55</u> 5,275	<u>0,14</u> 0,07	1:1,5	39,53	<u>10,65</u> 4,21	<u>0,04</u> 0,0158	20,94	75	<u>15,36</u> 1,152	<u>0,83</u> 0,062
15	<u>10,5</u> 5,25	<u>0,33</u> 0,165	1:0,75	42,08	<u>10,75</u> 4,52	<u>0,09</u> 0,0378	15,84	36	<u>28,8</u> 1,037	<u>3,29</u> 0,118
15	<u>10,7</u> 5,35	<u>0,21</u> 0,105	1:1	41,11	<u>10,7</u> 4,43	<u>0,05</u> 0,0207	17,12	49	<u>19,53</u> 0,957	<u>1,65</u> 0,081
15	<u>10,55</u> 5,275	<u>0,26</u> 0,13	1:1,25	39,80	<u>10,7</u> 4,26	<u>0,05</u> 0,019	20,40	63	<u>18,41</u> 1,159	<u>1,63</u> 0,103
15	<u>10,50</u> 5,25	<u>0,20</u> 0,10	1:1,5	39,36	<u>10,72</u> 4,22	<u>0,04</u> 0,0157	21,28	75	<u>15,8</u> 1,185	<u>1,0</u> 0,075

Материальный баланс промывки квасцов

Наблюдается снижение содержания железа до 0,04–0,05 % при T: \mathcal{K} =1:1,25 и T: \mathcal{K} =1:1 соответственно. Потери Al₂O₃ при этом составляют 10,3–11,0 %. При снижении расхода промывной кислоты до T: \mathcal{K} =1:0,75 и T: \mathcal{K} =1:0,5 потери Al₂O₃ составляют соответственно 6,9 и 3,6 %, а содержание Fe₂O₃ в квасцах 0,06 и 0,07 % соответственно.

Выкристаллизованные из технологических растворов и промытые 4 %-й серной кислотой АКК не соответствуют ГОСТ 15028-69 по содержанию в них Fe₂O₃ (не более 0,007 %).

Промытые квасцы подвергали перекристаллизации при различных Т:Ж (табл. 20). При соотношении фаз Т:Ж=1:0,5 и Т:Ж=1:0,75 получаемые квасцы содержат до 0,01–0,02 % Fe₂O₃. При соотношении фаз Т:Ж=1:1 и Т:Ж=1:1,25 содержание Fe₂O₃ в квасцах снижается до 0,006–0,007 %, что соответствует ГОСТу, при этом потери Al₂O₃ составляют 10–11 %. Выход перекристаллизованных алюмокалиевых квасцов составляет 35–36 кг на 100 кг исходного нефелинового концентрата.

После упаривания маточников от выделения АКК получают АНК, содержащие, мас. %: $Al_2O_3 - 14-16$; $Fe_2O_3 - 1,14-1,93$; $Na_2O - 9,0-10,5$; $K_2O - 0,1-0,3$.

Таким образом, проведенные исследования позволили подтвердить возможность выделения алюмокалиевых квасцов, соответствующих ГОСТу, которые, несомненно, найдут широкое применение в народном хозяйстве.

Таблица 20

Материальный баланс перекристаллизации квасцов

Промытые квасцы				Перекристаллизованные квасцы							Маточник					
Macca,	Al ₂ C	I ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃		Macca,	T·W	Потери,	Потери, Al ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃		Объем,	Al_2O_3		Fe ₂ O ₃		
Г	%	Г	%	Г	Г	1./K	%	%	Г	%	Г	МЛ	%	Г	%	Г
39,85	10,60	4,2	0,05	0,02	35,45	1:1	11,04	10,73	3,80	0,007	0,0025	37	15,02	0,60	0,46	0,017
45,56	10,60	4,83	0,06	0,027	43,92	1:0,5	3,60	10,72	4,71	0,02	0,0088	15	17,10	0,26	1,01	0,015
41,78	10,58	4,42	0,06	0,025	38,90	1:0,75	6,90	10,72	4,17	0,01	0,0039	19	13,50	0,256	1,05	0,020
38,13	10,61	4,05	0,04	0,015	33,82	1:1,25	11,30	10,73	3,64	0,006	0,0039	52	7,88	0,41	0,24	0,012

3.1.9. Опытно-промышленные испытания технологии и свойств очищенного нефелинового коагулянта

Полученные данные послужили основой для разработки совместно с УНИХИМ и ИМЕТ им. А. А. Байкова технологического регламента опытно-промышленной проверки технологии на опытном заводе НПО «Минудобрения» (г. Москва) в 1989 г. [107].

Опытно-промышленная установка (рис. 38) включала в себя следующее оборудование: расходный бак кислоты ($V = 10 \text{ м}^3$) (поз. 1); мерник для кислоты ($V = 0,2 \text{ м}^3$) (поз. 2), воды ($V = 0,3 \text{ м}^3$) (поз. 3) и промывного раствора ($V = 0,6 \text{ м}^3$) (поз. 4); насосы подачи кислоты и растворов ($Q = 3-10 \text{ м}^3/\text{ч}$) (поз. 5/1–3); бункер для нефелина ($V = 1 \text{ м}^3$) (поз. 6); питатель ленточный (Q = 0-3 т/ч) (поз. 7) для подачи нефелина с варьируемой скоростью дозирования; бак для приготовления полиакриламида ($V = 0,16 \text{ м}^3$) (поз. 8) и мерник полиакриламида (IIAA) ($V = 0,01 \text{ m}^3$) (поз. 9); основной аппарат — реактор разложения периодического действия ($V_{\text{раб.}} = 1,5 \text{ м}^3$) (поз. 10), снабженный лопастной мешалкой с числом оборотов 55 об/мин (окружная скорость концов лопастей 2,5 м/сек). Реактор был снабжен барботером пара. Слив суспензии осуществлялся через донную боковую задвижку.



Рис. 38. Принципиальная схема опытно-промышленной установки. Обозначения — в тексте

Процесс разложения нефелина вели следующим образом: в реактор заливали необходимое количество свежей или промывной воды, загружали затравку — кремнеземный остаток от предыдущего разложения. Затем заливали необходимое количество серной кислоты из расчета получения раствора 35–40 %-й H₂SO₄ при норме 100–105 % от стехиометрически необходимого количества для взаимодействия с кислоторастворимой частью нефелинового концентрата. При разбавлении кислоты температура поднималась до 100–115 °C.

Подачу нефелина начинали при температуре не ниже 105 °C и дозировали со скоростью, обеспечивающей его загрузку в течение 2–3,5 ч (1,4–1,9 кг/мин). Температура процесса поддерживалась за счет тепла экзотермических реакций. В конце процесса разложения содержание свободной кислоты в суспензии не превышало 1 %.

Устойчивый режим разложения достигался при продолжительности загрузки нефелина 2–2,5 ч, концентрации кислоты 40 %, температуре ~ 95 °C и количестве затравки ~ 10 % от массы получаемого кремнеземного остатка. Извлечение Al_2O_3 в раствор в среднем составляло 95 % от кислоторастворимого. Выход суспензии с одной операции составлял ~ 1000 кг.

Продукционные суспензии с содержанием 8–9 % Al₂O₃ в жидкой фазе разбавляли до содержания 5–6 % Al₂O₃ для устранения возможности кристаллизации калиевых квасцов при фильтрации и дополнительно выдерживали при перемешивании в течение 0,5 ч при 90–95 °C.

Стадия разделения суспензии включала следующие аппараты: нутч-фильтр ($F = 0,72 \text{ м}^2$) (поз. 11 на рис. 38), сборники продукционного (поз. 13) и промывного (поз. 12) растворов ($V = 0,6 \text{ м}^3$). Перед подачей на фильтрацию в суспензию вводили предварительно приготовленный раствор ПАА с концентрацией 0,25 %. ПАА подавали либо непосредственно в поток суспензии перед фильтром, либо в реактор, если суспензию разделяли отстаиванием.

Промывку осадка проводили на фильтре водой с температурой 60–80 °С, промводу возвращали на стадию разложения для разбавления кислоты. Разряжение при фильтрации и промывке составляло 0,5–0,6 ата. Производительность фильтрации при добавлении 40 мг/л ПАА составила 400–700 л/м²·ч при толщине слоя осадка 30 ± 5 мм. В ходе исследований было наработано 55 м³ продукционного раствора, средний выход которого на 1 т концентрата составил 4,7 т (в пересчете на 6 % Al₂O₃). Выход кремнеземного остатка составил 0,5 т (в пересчете на сухой) на 1 т концентрата.

Продукционные растворы собирались в баке-накопителе объемом 10 м³, снабженном змеевиком для обогрева. Из накопителя раствор подавался в однокорпусной выпарной аппарат (поз. *14* на рис. 38), где упаривался до концентрации 9–10 % по Al₂O₃ и направлялся в барабанный гранулятор-сушилку (БГС) (поз. *15*) диаметром 1 м и длиной 4 м. Раствор в БГС подавали путем распыления на завесу ретура (некондиционных гранул коагулянта и пыль из системы газоочистки). Обогрев БГС осуществлялся горячим (350–400 °C) воздухом. По мере накопления из барабана готовый продукт в виде гранул диаметром 1–3 мм, содержащих 15–17 % Al₂O₃, пересыпался через порог и выгружался в бункер. В процессе испытаний было наработано 5 т гранулированного коагулянта, который прошел успешные испытания на водоочистных станциях г. Ярославль, в НИИКВ и ОВАКХ им. Панфилова, Свердловском медицинском научном центре профилактики и охраны здоровья трудящихся.

Испытания показали, что основным токсическим компонентом в составе нефелинового коагулянта является сульфат алюминия. В соответствии с ГОСТ 12.1.007-76 «Вредные вещества» нефелиновый коагулянт, как и сульфат алюминия, относится к умеренно опасным веществам (III класс опасности).

Испытания нефелинового коагулянта на ЦВС г. Ярославля показали одинаковую эффективность его и сульфата алюминия при очистке воды. Отмечено преимущество нефелинового коагулянта перед сульфатом алюминия в случае выпуска его в гранулированном виде, что обеспечивает низкую слеживаемость и отсутствие пыления продукта при загрузке в растворные баки.

В целом получены положительные результаты лабораторных и промышленных испытаний нефелинового коагулянта. Сделан вывод о том, что, с учётом дефицита коагулянтов для подготовки питьевой воды, необходима скорейшая организация промышленного производства этого коагулянта.

Стадия кристаллизации алюмокалиевых квасцов из продукционного раствора отработана УНИХИМом на опытном заводе этого института.

Установка включала бак-кристаллизатор ($V = 0.5 \text{ м}^3$), снабженный рамной мешалкой (n = 29 об/мин, окружная скорость 1 м/с) с рубашкой для охлаждения водой. Для выделения кристаллов из суспензии квасцов использовали центрифуги НГП-400, ТВ-600, бак-отстойник и нутч-фильтр. Кристаллизацию квасцов осуществляли при 15–24 °С при работающей мешалке.

Извлечение квасцов от теоретически возможного составило 70 %. По схеме с отстаиванием сгущенные квасцы фильтровали на нутч-фильтре. Удельная производительность составила 920 кг/м² ч квасцов при толщине их слоя 30 мм.

Исследования по сушке и воздушной классификации кремнистого остатка проведены УНИХИМом на Буйском химзаводе. Сушку осуществляли в барабанной сушилке диаметром 1 м и длиной 6 м при температуре 180–190 °C. Остаточная влажность высушенного продукта составляла 7–16 %. Испытана воздушная классификация сиштофа, позволившая выделить мелкую фракцию.

После проведения испытаний на опытном заводе НПО «Минудобрения» в составе ЦЛ ОАО «Апатит» была создана опытная установка для дальнейшей отработки процесса получения очищенного нефелинового коагулянта. Она включала в себя два эмалированных реактора по 4 м³ каждый, снабженных рубашкой для охлаждения или нагрева, и якорными мешалками с числом оборотов 49 об/мин. Эти реакторы использовались при необходимости как выпарные аппараты или кристаллизаторы.

Фильтрацию осуществляли на 5 нутч-фильтрах с площадью фильтрации 1 м² каждый. Установка включала в себя также необходимую баковую аппаратуру для сбора и хранения растворов, насосы для их перекачки. Для сушки твердых продуктов использовалась вращающаяся трубчатая печь с внешним электрообогревом, муфельная печь с объемом печного пространства 0,8 м³ и сушильные шкафы (V = 0,4 м³).

Для отделения аморфного кремнезема и его очистки использовалось оборудование опытных обогатительных установок ЦЛ ОАО «Апатит» (сгустители, гидроциклоны, магнитные сепараторы и т. д.).

На этой установке нарабатывались опытные партии коагулянта, квасцов, аморфного кремнезема и др., которые направлялись потенциальным потребителям для опытной проверки и промышленного использования.

лабораторных опытно-промышленных Данные И исследований послужили основой для выдачи исходных данных для выполнения ТЭО строительства предприятия по выпуску 300 тыс. т гранулированного коагулянта. Однако предварительная экономическая оценка, выполненная «ЛенНИИГипрохимом», показала нецелесообразность создания таких крупных производств. Поэтому было принято решение о выполнении ТЭО создания установок, относительно небольших модульных ориентированных на переработку 7-10 тыс. т/год нефелинового концентрата, что соответствует производству 10 тыс. т/год коагулянта в пересчете на 15 %-е содержание Al₂O₃.

Установки планируется создавать вблизи от мест потребления, а коагулянт должен поставляться потребителям в виде раствора с содержанием 5,5±0,1 % Al₂O₃. В качестве попутных продуктов на этих установках должно производиться 3 тыс. т кранием 3–5 тыс. т кремнеземсодержащих продуктов.

Принципиальная технологическая схема получения очищенного нефелинового коагулянта приведена на рис. 39.



Рис. 39. Принципиальная технологическая схема получения нефелинового коагулянта с материальными потоками (на 1000 кг сухого нефелинового концентрата)

Технологический процесс непрерывный, включает в себя следующие основные стадии: прием и подготовка сырья; сернокислотное разложение нефелинового концентрата, разделение продукционной суспензии; кристаллизация алюмокалиевых квасцов из продукционного раствора; разделение суспензии квасцов; сушка квасцов; переработка и сушка кремнийсодержащего остатка; утилизация сточных вод.

3.2. Технология переработки нефелина с получением коагулянтов и аморфного кремнезема повышенной чистоты

Аморфный кремнезем, получаемый разработанной схеме по получения очищенного нефелинового коагулянта, даже после двойной гидроциклонной очистки содержит некоторое количество примесей (mac. %: Al_2O_3 — do 1,3; Fe_2O_3 — do 0,9; K_2O — do 0,8; Na_2O — do 0,6). Минералогический анализ полученных образцов показывает, что загрязнение кремнезема вызвано тем, что он содержит мелкодисперсные включения примесных минералов (эгирин, титаномагнетит, полевые шпаты и др.), устойчивых к действию серной кислоты, малые размеры которых не позволяют полностью отделить их от аморфного кремнезема седиментационными методами.

Некоторые из потенциальных потребителей, проводивших испытания аморфного кремнезема, высказали пожелания по поводу необходимости получения более чистого, особенно по содержанию железа, продукта.

В связи с этим нами были проведены специальные исследования по разработке технологии получения на основе нефелина более качественных продуктов, как коагулянтов, так и аморфного кремнезема.

Проведенные ранее в ИХТРЭМС КНЦ РАН совместно с ГоИ КНЦ РАН и ОАО «Апатит» исследования позволили разработать и внедрить в промышленном масштабе в ОАО «Апатит» технологию получения так называемого нефелинового алюмокремниевого коагулянта-флокулянта (АККФ) [108–110]. Суть ее заключается в том, что нефелин обрабатывают разбавленной (10–15 %-й) серной кислотой, при этом в жидкую фазу извлекаются не только алюминий и щелочные элементы, но и кремнезем. Полученный раствор, содержащий в своем составе, г/л: Al₂O₃ — 30–38; SiO₂ — 40–50; Na₂O — 15–20; K₂O — 5–7; Fe₂O₃ — 1,5–2, отделяют отстаиванием от нерастворимого остатка и используют для сгущения минеральных суспензий (апатитового и нефелинового концентратов), очистки оборотной воды обогатительных фабрик и других водных стоков. Алюмокремниевые растворы являются весьма эффективным реагентом, обладающим не только коагулирующими, но и флокулирующими свойствами. Роль флокулянта выполняет растворенная (коллоидная) кремнекислота.

Разработанная технология производства АККФ отличается крайней простотой аппаратурного оформления и высокой интенсивностью использования оборудования, что наряду с дешевизной сырья позволяет получать весьма эффективный алюминийсодержащий реагент для очистки воды.

Вместе с тем этот реагент имеет и ряд существенных недостатков. В частности, он выпускается в виде довольно разбавленных растворов, так как присутствие в нем коллоидного кремнезема, склонного к полимеризации с образованием гелей, не позволяет длительно хранить этот продукт. Более концентрированные растворы должны использоваться в срок не более 15–20 ч или разбавляться. Не очень благоприятно и соотношение в растворах между алюминием и кремнеземом, количество последнего превышает количество первого. Причем избыток кремнезема не приводит к улучшению осветляющих свойств реагента. Изменения соотношения между алюминием и кремнеземом в сторону уменьшения концентрации кремнезема и увеличения концентрации алюминия в значительной мере улучшит потребительские свойства продукта. В частности, снижение содержания SiO₂ уменьшило бы склонность его к желатинизации при такой же или большей концентрации алюминия, а также создало бы предпосылки для более экономичной транспортировки раствора к отдаленным потребителям.

Проведенные исследования по изучению механизма осаждения кремнезема при кислотном разложении нефелина позволили предложить и разработать комбинированную (с использованием разбавленной и концентрированной кислоты) сернокислотную технологию переработки нефелина с получением аморфного кремнезема повышенной чистоты, квасцов, очищенного нефелинового коагулянта или алюмокремниевого коагулянта-флокулянта с лучшим соотношением алюминия и кремнезема.

Идея состояла в том, чтобы нефелиновый концентрат обрабатывать разбавленной 15-20 %-й серной кислотой с переводом в раствор алюминия, шелочных элементов И кремнезема, отделять раствор от нерастворимого минерального остатка с последующим выделением чистого (не загрязненного минеральными примесями) кремнезема путем постепенного введения кремнеземсодержащих растворов в подогретую концентрированную серную кислоту в присутствии затравки кремнезема.

На основании вышеизложенного были проведены исследования в этом направлении. На первом этапе, учитывая опыт работ по кислотному разложению нефелина, была предпринята попытка осаждения кремнезема из раствора, полученного при разложении нефелинового концентрата 20 %-й серной кислотой. Полученную пульпу фильтровали и затем алюмокремниевый раствор перефильтровывали через слой осадка на фильтре. Концентрация серной кислоты была выбрана максимально возможной для того, чтобы получить более концентрированные по SiO₂ растворы и вместе с тем исключить их желатинизацию в процессе опыта. Показано, что для получения раствора можно использовать и 25 %-ю кислоту, однако в этом случае реакционную массу необходимо охлаждать, чтобы предотвратить излишний ее разогрев за счет тепла реакции. Полученный раствор, свободный от нерастворимых примесей, охлаждали с целью кристаллизации алюмокалиевых квасцов, после отделения которых дозировали в течение 3 ч в суспензию, состоящую затравки аморфного кремнезема в 10-50 %-й серной кислоте, ИЗ при температуре кипения. Объем кислой суспензии был равен объему кремнеземсодержащего раствора. Интенсивность нагрева была принята такой, чтобы она обеспечивала сохранение объема суспензии за счет испарения воды, вводимой с кремнеземсодержащим раствором. В качестве затравки на первом этапе использовали реактивную кремнекислоту марки «ч. д. а.», количество которой было равно количеству кремнезема в кремнеземсодержащем растворе (100 %). В последующих опытах использовался осадок, полученный в предыдущих опытах. Полученные данные представлены на рис. 40.



Рис. 40. Зависимость скорости фильтрования пульпы аморфного кремнезема от концентрации серной кислоты. Температура кристаллизации квасцов, °C: *I* — 10; *2* — 15; *3* — 20. Количество затравки аморфного кремнезема 100 %; время осаждения 3 ч

Как видно из хода кривых рис. 40, концентрация серной кислоты, используемой при осаждении SiO₂, как и в процессе получения очищенного нефелинового коагулянта, является одним из главных факторов, определяющих фильтрационные свойства получаемых осадков. При использовании кислоты концентрацией менее 20 % получаются слизистые, плохо фильтрующиеся осадки (скорость фильтрации составляет менее 0,5 м³/м²·ч). При увеличении концентрации кислоты до 40 % скорость фильтрации возрастает, достигая 4-5,5 м³/м²·ч, и затем снижается, что обусловлено, видимо, получением концентрированных солевых растворов с большой вязкостью. Этой же причиной можно объяснить факт, что повышение степени И тот выделения алюмокалиевых квасцов за счет снижения температуры кристаллизации приводит к некоторому увеличению скорости фильтрации.

Была изучена и роль продолжительности дозирования кремнеземсодержащего раствора в кислую суспензию. Полученные данные (рис. 41) показывают, что увеличение времени дозирования до 3 ч приводит к улучшению процесса фильтрации, а дальнейшее увеличение продолжительности процесса вызывает снижение скорости фильтрации, что, по всей вероятности, вызвано механическим разрушением кремнеземных агломератов в процессе длительного перемешивания и повышением дисперсности осадка.

Была изучена и роль количества затравки аморфного кремнезема. Как видно из данных, представленных на рис. 42, как и в случае получения очищенного нефелинового коагулянта, присутствие затравки играет большую роль при осаждении кремнезема из раствора. Однако в данном случае требуется большее ее количество (не менее 80 мас. % от осаждаемого кремнезема) вместо 10–30 мас. % при прямом сернокислотном вскрытии нефелина.



Рис. 41. Зависимость скорости фильтрования пульпы аморфного кремнезема от времени осаждения. Температура кристаллизации квасцов, °C: *1*, *3* — 10; *2*, *4* — 15. Концентрация серной кислоты, мас. %: *1*, *2* — 40; *3*, *4* — 30. Количество затравки аморфного кремнезема — 100 %



Рис. 42. Зависимость скорости фильтрования пульпы аморфного кремнезема от количества затравки. Концентрация серной кислоты — 40 мас. %; температура кристаллизации квасцов — 20 °C; время осаждения — 3 ч

На основании полученных данных выбраны условия осаждения кремнезема, при которых достигается наиболее высокая скорость фильтрования [111]:

концентрация кислоты	30÷40 %
температура	не менее 100 °С
продолжительность	2,5÷3,5 ч
дозирования	
количество затравки	80÷120 %
дополнительное перемешивание	не менее 0,5 ч
после окончания дозирования	

Осадок кремнезема, полученный в этих условиях, имеет влажность ~ 45–55 мас. %, содержание примесей в нем в пересчете на сухой продукт (по данным полуколичественного анализа) составляет, мас. %: Fe < 0,003; Al < 0,01; Ca < 0,003. Степень выделения SiO₂ из кремнеземсодержащего раствора составляет > 97 %.

Принципиальная технологическая схема процесса представлена на рис. 43. Процесс включает следующие технологические переделы:

 разложение нефелинового концентрата серной кислотой концентрацией 15–20 мас. % H₂SO₄;

• отделение кремнеземсодержащего раствора от нерастворимого остатка;

• охлаждение раствора и выделение из него алюмокалиевых квасцов;

• коагуляция SiO₂ путем дозированной подачи кремнеземсодержащего раствора в 30–40 %-ю серную кислоту;

• фильтрация и промывка SiO₂.

Выделение кремнезема осуществляется путем дозирования кремнеземсодержащего раствора в 30-40 %-ю серную кислоту при температуре кипения ~ 102–107 °C. После завершения процесса коагуляции ~ 1/2 часть пульпы SiO₂ поступает на фильтр, где происходит отделение раствора от кремнезема и его промывка. Фильтрат и промводы поступают на производство очищенного нефелинового коагулянта или раствора АККФ. Оставшаяся часть пульпы SiO₂ доукрепляется до требуемой концентрации по H₂SO₄ и служит затравкой для следующей порции кремнезема. Фильтрат может быть также полностью или частично возвращен на стадию коагуляции SiO₂ и/или разложения нефелинового концентрата. В этом случае будет увеличен выход алюмокалиевых квасцов и появляется дополнительная возможность кристаллизации из фильтрата алюмонатриевых квасцов, которые после нейтрализации их, например нефелином, сами являются сухим коагулянтом, пригодным для дальнейшей транспортировки к отдаленным потребителям.

Важно отметить, что в случае использования кислого фильтрата для производства АККФ соотношение Al_2O_3 :SiO₂ = 1:0,9–1,1, что ниже, чем в продукте, получаемом по стандартной технологии и имеющем повышенное соотношение Al_2O_3 :SiO₂ = 1:1,3–1,4, которое позволяет повысить содержание Al_2O_3 в растворе до 4,3–4,5 % (50–60 г/л) без опасности быстрой желатинизации, а также увеличить рентабельность перевозок данного реагента. Состав такого модифицированного раствора АККФ, мас. %: $Al_2O_3 - 4,3-4,5$; $Na_2O - 2,1-2,2$; $K_2O - 1,0-1,1$; SiO₂ - 4,4–4,5.


Рис. 43. Принципиальная технологическая схема процесса получения аморфного кремнезема повышенной чистоты и коагулянта

Для проверки разработанного процесса и наработки партии аморфного кремнезема с целью передачи его заинтересованным организациям были проведены укрупненные лабораторные работы на реакторе объемом 63 л. В ходе

работ полностью подтвердились условия, выбранные для процесса осаждения кремнезема из раствора. Некоторые физико-химические свойства аморфного кремнезема повышенной чистоты (образец 2) представлены в табл. 21. Для сравнения там же представлен аморфный кремнезем, получаемый в производстве очищенного нефелинового коагулянта (образец 1). Наработанная партия кремнезема (~ 150 кг) была передана в ряд научно-исследовательских организаций для определения областей его возможного использования. Подтверждена возможность использования его в производстве товаров народного потребления, керамики, стекловарении, пивоварении и других отраслях.

Таблица 21

Физико-химические свойства аморфного кремнезема повышенной чистоты

Погеоритони	Величина			
Показатель	образец 1	образец 2		
Удельная поверхность по адсорбции, м ² /г				
фенола	80±30	—		
азота	100±25	210±45		
Насыпная плотность, кг/м ³	300±100	400±100		
Плотность, кг/м ³	2100-2300	2100-2300		
Химический состав, мас. % (в пересчете на сухой)				
SiO ₂	93–96	Свыше 99,8		
Al ₂ O ₃	0,6–1,3	Менее 0,03		
Fe ₂ O ₃	0,5–0,9	Менее 0,01		
Na ₂ O	0,2–0,6	Менее 0,06		
K ₂ O	0,3–0,8	Менее 0,03		

3.3. Технология получения алюмокремниевого коагулянта-флокулянта, калиевых квасцов и аморфного кремнезема

В результате исследований, проведённых сотрудниками ИХТРЭМС (В. И. Захаров, В. И. Петрова и др.), Горного института КНЦ РАН (А. Ш. Гершенкоп и др.), ЦЛ ОАО «Апатит» (Н. Я. Васильева, А. И. Алексеев и др.), в начале 1990-х гг. была разработана технология и организовано на ОАО «Апатит» действующее в настоящее время производство на основе нефелина алюмокремниевого коагулянта-флокулянта (АККФ) мощностью до 90 тыс. т реагента в год. АККФ используется при сгущении минеральных суспензий, при очистке оборотной воды обогатительных фабрик. Часть его поставляется другим потребителям. Подтверждена его высокая эффективность при очистке стоков других предприятий.

Суть освоенной технологии заключается в обработке НК 11–12 %-й H₂SO₄ в течение 15–20 мин 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 %-й H₂SO₄ приводит к получению разбавленных (15–20 г/л Al₂O₃ и 25–30 г/л SiO₂) растворов, что резко увеличивает стоимость их транспортировки к отдалённым потребителям.

3.3.1. Изучение процесса сернокислотного разложения нефелина разбавленной серной кислотой

Скорость разложения нефелина, конечная температура продуктов реакции и их физико-химические свойства определяются концентрацией использованной кислоты и порядком смешения реагентов.

Для определения этих показателей проводили разложение навесок НК массой 100 г в термоизолированном реакторе, снабжённом пропеллерной мешалкой и ртутным термометром, по показаниям которого фиксировалось изменение температуры процесса во времени. Схема установки приведена на рис. 44.



Рис. 44. Установка по разложению нефелинового концентрата в термоизолированном реакторе:

I — термоизоляция (пенопласт); 2 — пропеллерная мешалка;
 3 — электродвигатель; 4 — термометр; 5 — воронка для загрузки НК;
 6 — воронка для загрузки H₂SO₄ и H₂O

Нефелин можно разлагать как заранее разбавленной до необходимой концентрации кислотой, так и путём одновременной подачи в реактор концентрированной товарной серной кислоты, воды, необходимой для её разбавления до нужной концентрации, и нефелинового концентрата. В последнем случае в процессе можно использовать тепло, выделяющееся при разбавлении кислоты, с повышением тем самым температуры реакционной массы.

В таблице 22 приведены расчетные данные по содержанию Al₂O₃ и SiO₂ в растворах при разложении нефелина серной кислотой различных концентраций¹.

¹ В расчётах принято, что в раствор полностью извлекаются кислоторастворимые Al₂O₃ и SiO₂. Для использованного нами концентрата эта величина составляла 87–88 %.

Как видно из данных табл. 22, при повышении концентрации кислоты с 10 до 35 % содержание Al_2O_3 и SiO_2 в растворах возрастает с 26,73 г/л Al_2O_3 и 32,45 г/л SiO_2 до 96,01 и 116,55 г/л соответственно.

Таблица 22

Содержания Al₂O₃ и SiO₂ в растворах от разложения нефелина серной кислотой различной концентрации

Kouvourpouver H SO 9/	Содержание в растворах, г/л			
Концентрация п ₂ SO ₄ , 76	Al ₂ O ₃	SiO ₂		
10	26,73	32,45		
15	40,30	48,92		
20	54,01	65,57		
25	67,87	82,39		
30	81,87	99,38		
35	96,01	116,55		

Повышение концентрации кислоты приводит и к увеличению температуры реакционной массы. На рис. 45 приведены данные по изменению температуры реакционной массы при вскрытии НК серной кислотой различной концентрации с исходной температурой 20 °C, а на рис. 46 — при вскрытии концентрата кислотой такой же концентрации, но при быстрой последовательной загрузке в реактор воды, концентрата и серной кислоты.



Рис. 45. Изменение температуры реакционной массы при обработке нефелинового концентрата серной кислотой, охлаждённой до 20 °C: Ж — желатинизация реакционной массы



Рис. 46. Изменение температуры реакционной массы при одновременном вводе в реактор воды, H₂SO₄ и нефелинового концентрата: Ж — желатинизация реакционной массы

Как следует из данных рис. 45, 46, при обработке концентрата серной кислотой комнатной температуры повышение концентрации кислоты с 10 до 30 % приводит к увеличению температуры реакционной массы с 35 до 72 °C, а при вскрытии нефелина путём одновременного смешения воды, концентрата и кислоты температура повышается с 46 до 103 °C за счёт дополнительного тепла, выделяющегося при разбавлении серной кислоты.

По данным рисунков можно судить и о скорости протекания процесса. Если с достаточной степенью достоверности предположить, что реакция разложения практически полностью заканчивается по достижении максимальной температуры реакционной массы, то из кривых рис. 45 следует, что при использовании заранее приготовленной 30 %-й кислоты с температурой 20 °С нефелин вскрывается в течение 3 мин; 25 %-й — 4 мин; 20 %-й — 6 мин; 15 %-й — 12 мин, а 10 %-й — более 18 мин.

Одновременное смешение компонентов приводит не только к повышению температуры реакционной массы, но и к значительному ускорению процесса разложения нефелина. В этих условиях нефелин 25 %-й кислотой практически полностью разлагается за 30–60 сек, а 30 % -й — за 20–30 сек.

В таблице 23 приведены данные по извлечению алюминия и щелочных элементов из НК серной кислотой различной концентрации в зависимости от продолжительности процесса обработки. Проводилось две серии опытов. В первой серии нефелин вскрывался в течение определённого времени и продукты реакции разбавляли водой во избежание желатинизации реакционной массы до объёма, равного объёму пульпы, получаемой при вскрытии нефелина 15 %-й H₂SO₄. После чего отбирали пробу на анализ. Во второй серии нефелин вскрывали в течение 30 сек, разбавляли до того же объёма и дополнительно перемешивали в течение времени, указанного в табл. 23. После чего также отбирали пробу на анализ. В обеих сериях нефелиновый концентрат вскрывали путём быстрого смешивания с концентрированной H₂SO₄.

Таблица 23

Концентрация	Продолжительность	И	Ізвлечение, %			
H_2SO_4 , %	обработки, мин	Al_2O_3	Na ₂ O	K ₂ O		
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		
20	0,5 и 2,5	85,2	88,9	59,9		
25	0,5 и 1,5	86,9	90,1	62,1		
30	0,5 и 0,5	85,3	87,5	58,2		

Зависимость извлечения кислоторастворимых компонентов НК от концентрации H₂SO₄ и продолжительности обработки

Как видно из данных табл. 23, несмотря на резкое снижение длительности обработки нефелина 20–30 %-й H_2SO_4 извлечение Al_2O_3 снижается 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 значительного снижения извлечения алюминия при кратковременном вскрытии нефелина 20–30 %-й кислотой не будет наблюдаться.

3.3.2. Исследование свойств алюмокремниевых растворов

Для выполнения инженерных расчетов 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. Целью исследований явилось определение этих физико-химических величин и вывод эмпирических уравнений, позволяющих рассчитывать их значения во всём заданном интервале составов и температур.

Объектом исследований явились технологические растворы от сернокислотного разложения нефелинового концентрата в интервале концентраций использованной кислоты 12.5–17 %, температур — 20–80 °C. Изменение вязкости в процессе хранения растворов АККФ проводили во временном интервале 0–420 мин.

3.3.2.1. Плотность растворов

Плотность растворов измеряли пикнометрическим методом. Расчёты вели с учетом поправки на вытеснение воздуха по формуле:

$$\rho_t = m \cdot 0.99986 / V_{\text{HCT.}} + 1.2, \tag{64}$$

где ρ_t — плотность раствора (кг/м³) при температуре t (°C); m — масса раствора, кг; $V_{\text{ист.}}$ — объем раствора при температуре t, м³; 1,2 — плотность воздуха, кг/м³.

Перед началом измерений пикнометры калибровали по дистиллированной воде, определяя для каждого пикнометра по формуле (64) экспериментальные значения $V_{\rm ист.}$ при различных температурах. Плотность воды при этих температурах, подставляемая в формулу (64), была взята из справочника [112]. Далее из графика температурной зависимости экспериментально определенных величин $V_{\rm ист.}$ методом наименьших квадратов находили коэффициенты линейного уравнения:

$$V_{\rm ucr.} = V_{\rm ucr.}^{*} + \kappa t, \tag{65}$$

где $V_{\text{ист.}}^*$ — объем пикнометра при 0 °C, м³; к — температурный коэффициент изменения объема, м³/град.; *t* — температура, °C.

В дальнейшем при измерениях плотности растворов использовали значения *V*_{ист.}, рассчитанные по уравнению (65).

Результаты измерений плотности растворов различной концентрации в зависимости от температуры приведены на рис. 47.



Рис. 47. Зависимость изменения плотности алюмокремниевых растворов от температуры. Концентрация серной кислоты, %: *I* — 12,5; *2* — 15; *3* — 17. Расход серной кислоты — 90 % (от стехиометрии на сумму [Al₂O₃, Na₂O, K₂O])

Как видно из рис. 47, политермы имеют линейный характер, поэтому их ход может быть описан уравнением вида:

$$\rho_t = a + b \cdot t. \tag{66}$$

Уравнения политерм 1-3 (рис. 47) имеют вид:

$$\rho_1 = 1189,92 - 0,6177 \cdot t; \tag{67}$$

$$\rho_2 = 1218,37 - 0,5864 \cdot t; \tag{68}$$

$$\rho_3 = 1234,00 - 0,5350 \cdot t; \tag{69}$$

В свою очередь, коэффициенты *а* и *b* в уравнениях (67)–(69) зависят от концентрации раствора:

$$a = 899 + 33, 2 \cdot C - 0, 79 \cdot C^2; \tag{70}$$

$$b = -(0,23 + 0,07 \cdot C - 0,003 \cdot C^2), \tag{71}$$

где *С* — концентрация H₂SO₄, используемой при разложении НК (мас. %).

Таким образом, уравнение, описывающее зависимость плотности алюмокремниевых растворов в интервале температур 20–80 °С и концентрации серной кислоты, используемой для разложения нефелина 12,5–17 мас. % (при ее расходе 90 % от стехиометрии на сумму [Al₂O₃, Na₂O, K₂O]) или растворов, полученных разложением более концентрированной кислотой, но разбавленных водой до такой же концентрации, принимает вид:

 $\rho = 899 + 33.2 \cdot C - 0.79 \cdot C^2 - (0.23 + 0.07 \cdot C - 0.003 \cdot C^2) \cdot t.$ (72)

Рассчитанные по уравнению (72) значения плотности приведены в табл. 24.

Таблица 24

Расчетная плотность алюмокремниевых растворов при различных температурах и концентрациях используемой H₂SO₄

	Плотность алюмокремниевых растворов (расчетные значения), кг/м3					
Температура, °С	концентрация H ₂ SO ₄ , %					
	12,5	15	17			
20	1177,8	1207,2	1224,0			
40	1165,1	1195,1	1213,0			
60	1152,4	1183,0	1201,9			
80	1140,6 1171,7		Желатинизация			

Средняя квадратичная ошибка значений экспериментальных и расчетных величин плотности составила ~ 0,1 %. Таким образом, полученное эмпирическое уравнение дает возможность рассчитывать значения плотности алюмокремниевых растворов от сернокислотного разложения нефелинового концентрата с точностью, не превышающей погрешности эксперимента.

3.3.2.2. Вязкость растворов

Методика экспериментов заключалась в следующем. Готовился раствор серной кислоты заданной концентрации, после чего в него при перемешивании засыпалась расчетная навеска НК. Разложение нефелинового концентрата вели в течение 15 МИН, отделяли кислотонерастворимый остаток от раствора фильтрованием, после чего определяли вязкость растворов (и ее изменение во времени) и их плотность при различных температурах. Опыты проводились при расходах серной кислоты на разложение HK 90 и 100 % от стехиометрии на сумму Al_2O_3 , Na_2O_3 , C_2O_3 , $C_$ Концентрация раствора H_2SO_4 , использованной в концентрате. в процессе, — 12,5, 15 и 17 мас. %.

Вязкость алюмокремниевых растворов измеряли с помощью вискозиметра ВН 2, работающего по методу Гэпплера [113] и предназначенного для измерения вязкости ньютоновских жидкостей. Принцип работы заключается в измерении времени падения шарика в цилиндрической трубе, наклоненной на 10 ° по отношению к вертикали и заполненной исследуемой жидкостью. Измерения прекращали при начале желатинизации растворов, определявшейся визуально по резкому снижению скорости падения шарика, а также в отдельных случаях (при температурах 40 и 50 °C) из-за длительности процесса, не представляющего практического интереса.

Результаты проведённых исследований приведены на рис. 48–53. Как свидетельствуют эти данные, повышение концентрации кислоты всего на 2 % приводит к значительному повышению вязкости растворов. Понижение расхода кислоты также приводит к небольшому увеличению вязкости получаемых растворов, что можно объяснить более высокой концентрацией SiO₂ в растворах, полученных при вскрытии кислотой, взятой при 90 %-м её расходе. Большее время, которое потребовалось растворам от разложения НК кислотой при 100 %-м её расходе для достижения максимальной вязкости, объясняется меньшей скоростью полимеризации кремнекислоты при значениях pH ≈ 2 [114, 115]. Оптимальным следует считать расход 90 %, так как в этом случае исключается дополнительное закисление получаемых растворов. Понижать расход кислоты менее 90 % нерационально вследствие снижения извлечения Al₂O₃ и SiO₂.



Рис. 48. Изменение вязкости алюмокремниевых растворов при выдерживании их при различных температурах. Концентрация серной кислоты на разложение НК — 12,5 %; расход кислоты — 90 %



Рис. 49. Изменение вязкости алюмокремниевых растворов при выдерживании их при различных температурах. Концентрация серной кислоты на разложение НК — 12,5 %; расход кислоты — 100 %



Рис. 50. Изменение вязкости алюмокремниевых растворов при выдерживании их при различных температурах. Концентрация серной кислоты на разложение НК — 15 %; расход кислоты — 90 %



Рис. 51. Изменение вязкости алюмокремниевых растворов при выдерживании их при различных температурах. Концентрация серной кислоты на разложение НК — 15 %; расход кислоты — 100 %



Рис. 52. Изменение вязкости алюмокремниевых растворов при выдерживании их при различных температурах. Концентрация серной кислоты на разложение НК — 17 %; расход кислоты — 90 %





3.3.3. Исследование эффективности алюмокремниевого коагулянта-флокулянта в процессах сгущения минеральных взвесей и очистки воды от растворимых примесей

Разнообразие свойств (рН, жёсткость, наличие органических и неорганических примесей, взвесей и др.) как природных, так и различных сточных вод обусловливает необходимость проведения предварительных исследований для выбора оптимальных способов их очистки. При применении коагуляции такие исследования проводят, как правило, методом пробного коагулирования, который позволяет установить оптимальные расходы коагулянта и определить состав и свойства очищенной воды.

Исследования по эффективности использования растворов АККФ в процессах водоочистки и сгущения минеральных взвесей проводили методом пробного коагулирования на установке, изображённой на рис. 54.

При бурении скважин в земной поверхности в больших объемах используют глинистые растворы на основе бентонитовых и пылогорскитовых глин. Сброс воды, содержащей значительное количество тонкодисперсных, трудно отстаиваемых взвесей, наносит значительный ущерб окружающей среде, поэтому нами проведены исследования по осаждению этих взвесей с использованием растворов АККФ.

Для исследований использовалась стандартная глина, применявшаяся при проведении гидрогеологической разведки в районе р. Белая (Хибины). Навеска предварительно замоченной буровой глины (1 кг) распульповывалась при перемешивании в 10 л воды. Пульпа отстаивалась в течение 1 ч. Жидкая часть, содержавшая 530 мг/л взвеси, отбиралась декантацией и использовалась для исследований.



Рис. 54. Лабораторная установка для пробного коагулирования

Осаждение тонких взвесей буровых глин

Для коагуляционного осаждения взвесей использовались растворы АКФФ, полученные путём разложения нефелина в течение 30 сек 20, 25 и 30 %-й H₂SO₄ с последующим разбавлением их до объёма получаемого при вскрытии нефелинового раствора. концентрата 15 %-й H₂SO₄. Расход кислоты составлял 90 % от стехиометрически необходимого количества. Параллельно проводились опыты с использованием АККФ, полученного обработкой нефелина 12 %-й H₂SO₄, с различной продолжительностью вызревания.

На рисунке 55 приведены данные по скорости осаждения коагуляционных осадков при использовании АККФ, приготовленного на 12 %-й H₂SO₄, а на рис. 56 — на 20–30 %-й H₂SO₄.

Данные, приведённые на рис. 55, показывают, что по мере увеличения длительности вызревания АККФ, приготовленного на 12 %-й H₂SO₄, до 5 ч коагуляционно-флокуляционные свойства его повышаются, однако увеличение длительности вызревания до 6 ч приводит к снижению коагуляционно-флокуляционных свойств реагента. Что позволяет сделать вывод о том, что глубоко полимеризированная кремнекислота теряет свои флокуляционные свойства. Более того, она остаётся в очищенной воде, увеличивая её вязкость, что приводит к снижению скорости осаждения коагуляционных хлопьев.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что флокуляционными свойствами обладают олигомеры β- и γ-формы кремнекислоты, а мономеры и сильно полимеризованные формы таких свойств практически не имеют.

На рисунке 57 приведены результаты опытов по осаждению глинистых взвесей с использованием свежеприготовленных на 20, 25 и 30 %-й H₂SO₄ растворов АККФ, которые свидетельствуют о том, что они по своим коагуляционно-флокуляционным свойствам не уступают реагенту, приготовленному на 12 %-й H₂SO₄ с последующей выдержкой (дозреванием) в течение 5 ч.



Рис. 55. Зависимость скорости осаждения коагуляционных осадков от расхода АККФ, полученного разложением нефелинового



Рис. 56. Зависимость скорости осаждения коагуляционных осадков от расхода АККФ, полученного разложением нефелинового концентрата H₂SO₄: *1* — 20 %-й; *2* — 25 %-й; *3* — 30 %-й



Рис. 57. Зависимость количества остаточной взвеси в растворе от расхода АККФ, полученного разложением нефелинового концентрата H₂SO₄: *1* — 12 %-й (выдержка 6 ч); *2* — 12 %-й (выдержка 5 ч); *3* — 20%-й; *4* — 25 %-й; *5* — 30 %-й

Осаждение тонких взвесей из сливов флотомашин апатитовой флотации и оборотной воды апатитового производства

Подавляющее количество производимого на АНОФ-2 ОАО «Апатит» АККФ используется в процессах сгущения апатитового и нефелинового концентратов. Часть — в процессах подготовки оборотной воды, поэтому нами были проведены лабораторные испытания по использованию в тех же целях реагента, полученного с использованием 20–30 %-й H₂SO₄. Реагент получали по методике, описанной в предыдущем разделе. Параллельно проводились опыты с использованием реагента, полученного обработкой НК 12 %-й H₂SO₄ с дозреванием в течение 2 ч, и железного купороса.

Исследования проводили на пульпе сливов флотомашин апатитовой флотации, отобранной на обогатительной фабрике АНОФ-2 (г. Апатиты), которую выдержали для осаждения крупных частиц и в которой декантировали жидкую часть. Среднее содержание тонких взвесей в ней составило 594 мг/л, pH = 7,73. Перед пробным коагулированием сливы тщательно перемешивали.

Результаты этих исследований приведены на рис. 58 и 59.

Эффективность АККФ, приготовленного в различных режимах условий, проверили также при очистке оборотной воды, отобранной на обогатительной фабрике АНОФ-3 (г. Апатиты), pH которой равнялся 9,03, а содержание взвесей составляло 273 мг/л. Результаты этих исследований приведены на рис. 60 и 61.

Анализ данных этих рисунков показывает, что по скорости осаждения коагуляционных осадков и остаточному содержанию взвеси в очищенной воде растворы АККФ, полученные на основе кратковременной обработки нефелина 20–30 %-й H₂SO₄, являются наиболее эффективными. Оптимальными с точки зрения приготовления и эффективности можно считать растворы, полученные с использованием 24–26 %-й H₂SO₄.



Рис. 58. Зависимость скорости осаждения коагуляционных осадков от расхода АККФ



Рис. 59. Зависимость количества остаточной взвеси в воде после очистки от расхода АККФ



Рис. 60. Зависимость скорости осаждения коагуляционных осадков после очистки оборотной воды от расхода коагулянта, полученного разложением нефелинового концентрата H₂SO₄ с концентрацией, %: 2 — 30; 3 — 25; 4 — 20; 5 — 12; 1 — в качестве коагулянта использовали железный купорос



Рис. 61. Зависимость количества остаточной взвеси после очистки оборотной воды от расхода АККФ, полученного разложением нефелинового концентрата H₂SO₄ с концентрацией, %:

2 - 30; 3 - 25; 4 - 20; 5 - 12; 1 - в качестве коагулянта использовали железный купорос

Присутствие в растворах АККФ большого количества активной кремнекислоты при увеличении скорости осаждения коагуляционных осадков при осаждении взвесей должно влиять и на их сорбционную способность к растворённым примесям, содержащимся в очищаемой воде. В связи с этим нами были проведены исследования по изучению эффективности АККФ при очистке воды от растворимых примесей тяжёлых металлов (Cu, Ni, Co), фтора, фосфора и нефтепродуктов.

Очистка воды от примесей меди, никеля и кобальта

Для исследований использовали пробы, приготовленные путём растворения в воде сернокислотных солей никеля, хлоридов меди и кобальта, содержащие соответственно 5,90, 6,39 и 10,30 мг/л Ni, Cu, Co. Концентрацию этих элементов определяли методом атомно-абсорбционной и атомно-эмисионной спектроскопии на приборах AAS-30 и ICPE-9000. Полученные результаты приведены в табл. 25.

Таблица 25

Koopyraa	Расход	лU	Содержание примеси, мг/л			
Коагулянт	по Al ₂ O ₃ , мг/л	рп	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co^{2^+}	
Исходный раствор	-	7,85	6,39	5,90	10,3	
АККФ на основе	10	6,82	< 0,1	3,21	7,27	
кратковременного разложения	30	4,65	0,135	5,05	9,40	
НК 25 %-й H ₂ SO ₄	50	4,06	0,275	5,69	9,60	
АККФ на основе разложения	10	6,89	0,153	5,35	8,89	
НК 12,5 %-й H ₂ SO ₄ (дозревание 2 ч)	30	4,65	0,184	6,06	10,28	
	50	4,09	0,375	5,98	10,65	
Сульфат алюминия	10	7,21	< 0,5	4,29	8,32	
	30	6,52	1,69	5,07	8,94	
	50	5,50	2,93	5,11	8,35	

Результаты пробного коагулирования с использованием АККФ при очистке воды от ионов тяжёлых металлов

Анализ данных табл. 25 показывает, что коагуляционные осадки, полученные при использовании АККФ, хорошо сорбируют ион меди при pH очищенной воды, близкому к нейтральному. Увеличение расхода реагента приводит к закислению воды и снижению сорбции меди. Эффективность АККФ по отношению к сорбции никеля и кобальта невелика.

Очистка воды от фтора

В апатитонефелиновых рудах, добываемых на рудниках ОАО «Апатит», в небольших количествах в качестве включений содержится фторид натрия, довольно хорошо растворимый в воде, содержится фтор и в самом апатите, поэтому, как правило, в стоках апатитонефелиновых рудников наблюдается присутствие фтора, содержание которого довольно строго ограничивается в рыбоохранных водоёмах. Остро стоит и проблема очистки питьевой воды, добываемой из подземных источников в некоторых регионах России. В связи с этим проведены исследования по изучению эффективности АККФ в процессах очистки воды от фтора. Исследования проводили на воде, в которую фтор (24 мг/л) вводили путём добавки фторида натрия. Содержание фтора определялось методом ионометрии. Результаты приведены в табл. 26.

Как следует из данных табл. 26, АККФ является довольно эффективным реагентом, очищающим воду от фтора. Однако эффективность его может снижаться при недостаточной степени полимеризации кремнезёма.

Таблица 26

0	1				
Содержание	mTON2	P	nactronay	поспе	OUMCTER
Содержание	φισρα	ъ	растворал	noone	0 Inci kn

Коагулянт	Расход по Al ₂ O ₃ , мг/л	Содержание F ⁻ , мг/л
Исходный раствор	-	24
АККФ на основе	10	2
кратковременного разложения	20	<1
НК 25 %-й H ₂ SO ₄	30	<1
	40	<1
АККФ на основе	10	3
разложения НК 12,5 %-й H ₂ SO ₄ ,	20	<1
выдержанный в течение 5 ч	30	<1
	40	<1
АККФ на основе разложения	10	18
НК 12,5 %-й H ₂ SO ₄ (свежеприготовленный)	20	16
	30	15
	40	14

Очистка воды от фосфора

Использование населением большого количества стиральных порошков и чистящих средств, одним из основных ингредиентов которых является триполифосфат натрия, приводит к загрязнению коммунальных сточных вод фосфором, содержание которого строго ограничивается рыбоохранными требованиями. В этой связи нами проведены исследования по очистке воды от фосфора.

Исследования с использованием АККФ, полученного разложением НК 25 %-й серной кислотой, проводили на сточной воде, отобранной на очистных сооружениях «Водоканала» г. Апатиты. Количество фосфора в ней составляло 3,86 мг/л, pH = 7,81. Содержание фосфора определяли фотометрически на приборе КФК-3. Полученные результаты приведены на рис. 62 и 63.



Рис. 62. Зависимость остаточной концентрации фосфора от расхода коагулянта



Рис. 63. Зависимость рН воды от расхода коагулянта

Как следует из данных этих рисунков, использование АККФ позволяет выводить из коммунальных стоков 90 % фосфора при малом расходе реагента.

Очистка воды от нефтепродуктов

В качестве объекта исследований использовали воду, насыщенную керосином. Получали её путём длительного перемешивания с избытком керосина. После окончания перемешивания воду отстаивали и сливали верхнюю её часть, содержащую нерастворённый керосин.

Содержание нефтепродуктов (керосина) в исходной и очищенной воде определяли путём экстракции их хлороформом с последующей записью хроматограмм с помощью хромато-масс-спектрометра GCMS-QP2010 фирмы "SHIMADZU" с программным обеспечением для обработки данных. Хроматограмму смеси регистрировали по полному ионному току в диапазоне масс от 40 до 450 углеродных единиц. Идентификацию органических соединений проводили путем сравнения полученных масс-спектров с масс-спектрами, содержавшимися в компьютерной библиотеке NIST 27.

На рисунках 64 и 65 приведены хроматограммы исходной и очищенной проб воды (при расходе 30 мг Al₂O₃ на 1 л очищенной воды).

Остаточное содержание нефтепродуктов в обработанной воде в зависимости от расхода АКФФ и метода его получения представлено в табл. 27.

Данные хроматограмм и табл. 27 показывают, что АККФ является весьма эффективным реагентом при очистке воды от нефтепродуктов. Степень их удаления достигает 98–99 %. Анализ этих данных показывает также, что наиболее эффективным является АККФ, полученный при разложении нефелина 30 %-й H₂SO₄ и содержащий наибольшее количество полимеризованных олигомеров кремнекислоты. Это позволяет сделать вывод о том, что с ростом молекулярной массы олигомеров кремнекислоты их сорбционная способность по отношению к нефтепродуктам повышается.



Рис. 65. Хроматограмма экстракта образца очищенной воды. Кружками отмечены остаточные пики органических примесей

Таблица 27

Содержание нефтепродуктов в воде после её очистки

L'oor way	Расход	Концентрация
Коагулянт	по Al ₂ O ₃ , мг/л	нефтепродуктов, мг/л
Исходный раствор	—	40
АККФ на основе	10	0,61
кратковременного разложения	30	0,39
НК 30-й H ₂ SO ₄	50	0,34
АККФ на основе	10	0,80
разложения НК 25 %-й H ₂ SO ₄	30	0,61
	50	0,50
АККФ на основе разложения	10	1,38
НК 12,5 %-й H ₂ SO ₄ (вызревание 2 ч)	30	1,12
	50	0,91

4. ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА СЕРНОКИСЛОТНО-СУЛЬФИТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФЕЛИНА

4.1. Выделение соединений алюминия из сернокислых растворов

При сернокислотной переработке нефелинсодержащего сырья в раствор переходят сульфаты алюминия, натрия, калия и железа, т. е. раствор представляет собой смесь алюмонатриевых (АНК) — Na₂SO₄·Al₂(SO₄)₃·24H₂O — и алюмокалиевых (АКК) — K₂SO₄·Al₂(SO₄)₃·24H₂O — квасцов, а также сульфата железа. Для выделения соединений алюминия из растворов такого состава могут быть использованы следующие методы:

• сушка растворов с дегидратацией квасцов;

• обработка растворов аммиаком с выделением в осадок гидроксида алюминия;

• кристаллизация из растворов АКК и АНК (рассмотрено нами ранее);

• термогидролиз растворов квасцов с образованием нерастворимой основной сернокислой соли (ОСС) алюминия типа алунита.

Большинством исследователей наиболее перспективными признаны гидролитические методы с выделением ОСС, так как они легко отделяются от маточного раствора фильтрованием и содержат в 3–3,5 раза больше Al₂O₃, чем алюминиевые квасцы. Тем более что ОСС может быть переработана на глинозем и другие продукты по любой известной упрощенной технологии переработки природных алунитов [64].

4.1.1. Теория и практика гидролиза солей алюминия

Алюминий проявляет амфотерные свойства, поэтому соли алюминия и сильных кислот, например, такие как сульфат алюминия (СА) и алюмокалиевые квасцы, в результате гидролиза дают кислые растворы. Ион алюминия в водном растворе гидратирован и имеет формулу $Al(H_2O)_6^{3+}$, причем шесть молекул воды октаэдрически расположены вокруг иона алюминия [116].

Гидролиз сульфата алюминия и квасцов протекает в основном по реакции:

$$Al(H_2O)_6^{3^+} + H_2O \rightleftharpoons Al(H_2O)_5OH^{2^+} + H_3O^+.$$
 (73)

Гидроксокомплекс $Al(H_2O)_5OH^{2+}$ диссоциирует лишь частично, поэтому при равновесии в растворе находятся все ионы, участвующие в этой реакции — $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5OH^{2+}$ и H_3O^+ . При этом концентрация ионов гидроксония такова, что раствор любой соли алюминия и сильной кислоты имеет кислый характер. Вторая стадия гидролиза:

$$Al(H_2O)_5OH^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Al(H_2O)_4(OH)_2^+ + H_3O^+$$
 (74)

и третья:

$$Al(H_2O)_4(OH)_2^+ + H_2O \rightleftharpoons Al(H_2O)_3(OH)_3 + H_3O^+ \rightleftharpoons Al(OH)_3 \downarrow + 3H_2O + H_3O^+$$
 (75)

протекают в незначительной степени. Гидратированные ионы алюминия $Al(H_2O)_5OH^{2+}$ и $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ остаются в растворе, а малорастворимый гидроксид $Al(OH)_3$ выпадает в осадок, но только при условии, если концентрация ионов гидроксония в растворе поддерживается невысокой ($\leq 10^{-3}$ моль/л), например, добавлением щелочных соединений. В действительности гидролиз не носит простого ступенчатого характера, так как почти всегда сопровождается полимеризацией акваионов алюминия. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен ниже в разделе 4.1.3.

В большинстве случаев гидролизу подвергается не все количество находящейся в растворе соли алюминия, т. е. в растворе устанавливается равновесие между солью и образующими ее основанием и кислотой. Полноту протекания гидролиза оценивают по степени гидролиза — по доле вещества, подвергающейся гидролизу. Она зависит от концентрации соли, температуры, а также от константы равновесия (константы гидролиза) K_r . Значение величины K_r характеризует способность соли подвергаться гидролизу: чем больше K_r , тем полнее (при одинаковых температуре и концентрации) протекает гидролиз.

Степень гидролиза определяется природой соли, ее концентрацией и температурой. Природа соли проявляется в величине константы гидролиза. Зависимость от концентрации соли и температуры выражается в том, что с уменьшением концентрации раствора и повышением температуры степень гидролиза увеличивается. Кроме того, для сдвига равновесия в сторону гидролиза соли алюминия в растворы можно добавить какое-либо щелочное соединение для связывания иона H₃O⁺. Подробно исследовано влияние добавок различных солей. Показано, что при введении в раствор сульфата алюминия, сульфатов щелочных металлов или аммония степень гидролиза увеличивается во всем интервале исследованных температур. По степени влияния на усиление гидролиза CA эти соли могут быть расположены в ряд: $(NH_4)_2SO_4 < Na_2SO_4 < K_2SO_4$. Следовательно, катионы в порядке увеличения их влияния на степень гидролиза можно расположить следующим образом: $H^+ < NH_4^+ < Na^+ < K^+$ [49]. Авторами отмечено, что в такой же последовательности возрастает и величина ионных радиусов. Отсюда сделан вывод, что с увеличением ионного радиуса катиона растворимость основных солей алюминия уменьшается (при одной и той же температуре). Н. И. Еремин на основании экспериментальных данных вывел эмпирические уравнения, связывающие степень гидролиза (X) различных сернокислых солей алюминия с температурой (T, K) и концентрацией Al₂O₃ (С, моль/л) [53]. Уравнения имеют вид для сернокислого алюминия:

$$\lg X = -2,23 + 0,05C + 0,0036T + \lg (1/C)^{1/2},$$
(76)

для алюмоаммониевых квасцов:

$$\lg X = -1,19 + 0,29C + 0,0016T + \lg (1/C)^{1/2},$$
(77)

для алюмонатриевых квасцов:

$$\lg X = -1,18 + 0,29C + 0,0016T + \lg (1/C)^{1/2},$$
(78)

для алюмокалиевых квасцов:

$$\lg X = -1,17 + 0,29C + 0,0016T + \lg (1/C)^{1/2}.$$
(79)

94

Анализ приведенных уравнений показывает, что степень гидролиза квасцов различается незначительно и существенно превосходит степень гидролиза СА. Максимальная степень гидролиза при концентрации растворов 90 г/л Al₂O₃ и температуре 240 °C составила: для СА — 57 %; алюмоаммониевых квасцов — 80 %; АКК — 84 %. Степень гидролиза АНК занимает промежуточное положение.

Анализ основных сернокислых солей алюминия показал, что их состав зависит от температуры гидролиза. При температуре гидролиза квасцов ниже 150 °C состав образующейся основной соли близок к формуле (NH₃, R_2 O)·3Al₂O₃·5SO₃·9H₂O, где R_2 O — Na, K, а при гидролизе CA и квасцов при 150–300 °C — к формуле (H₂O, NH₃, R_2 O)·3Al₂O₃·4SO₃·6H₂O. Хотя в каждом конкретном случае состав основной соли может отличаться от приведенных формул [50].

Таким образом, исследования по гидролизу сернокислых солей алюминия показали, что для его осуществления с приемлемыми показателями выхода алюминия в осадок ОСС гидролиз необходимо проводить при температуре не ниже 200 °С (предпочтительно 230–250 °С).

Влияние добавок гидроксидов щелочных металлов и алюминия

Одной из основных причин, по которой гидролиз сернокислых солей алюминия не проходит до конца (даже из разбавленных растворов при высоких температурах), является накопление в гидролизате ионов H_3O^+ , в результате чего кислотность среды повышается и гидролиз прекращается. Сдвинуть реакцию в сторону гидролиза можно введением в раствор каких-либо щелочных реагентов или соединений, которые будут взаимодействовать с образующейся серной кислотой, например гидроксида алюминия. Теоретически, непрерывно вводя щелочь в количестве, строго соответствующем стехиометрическому, для связывания образующейся в каждый момент серной кислоты, можно провести гидролиз СА по второй ступени с образованием основной соли алюминия. Однако в реальных условиях, когда процесс гидролиза проводится в автоклавах, осуществить такую операцию не представляется возможным. Если же расчетное количество щелочного реагента (например гидроксида калия, натрия или аммония) ввести в раствор единовременно, то происходит взаимодействие его с сульфатом алюминия с образованием соответствующей сернокислой соли и осадка гидроксида алюминия. Последний взаимодействует с кислотой с получением основной соли алюминия. По сути, происходит та же самая реакция, что и при введении в раствор гидроксида алюминия:

$$5Al_2(SO_4)_3 + 2Al(OH)_3 = 3Al_4(SO_4)_5(OH)_2.$$
 (80)

Исследование влияния указанных добавок показало [49], что даже при увеличении температуры гидролиза до 230 °C выход алюминия в осадок ОСС не превышает 76 %.

Достижение таких температур сопряжено с высокими энергетическими затратами и требует применения сложного оборудования (автоклавов, работающих под давлением 30-40 атм. в сильно агрессивной среде). Именно поэтому процесс гидролитического выделения ОСС из сернокислых растворов, несмотря на свою перспективность, пока не нашел промышленной реализации.

С научной и практической точки зрения представляет интерес изучение возможности проведения процесса гидролиза сернокислых солей с полным выходом алюминия в осадок ОСС при существенно более низких температурах, что позволит значительно уменьшить энергозатраты и вести процесс в стандартных химических аппаратах.

4.1.2. Гидролиз сернокислых солей алюминия в присутствии солей аммония сульфитного ряда. Кинетика и механизм процесса

Теоретической предпосылкой к проведению исследований в данном направлении послужили результаты гидролиза смешанных растворов, полученных при последовательной обработке нефелина серной кислотой и диоксидом серы [117, 118]. Разложение нефелина осуществляли следующим образом. Навеску нефелинового концентрата массой 100 г делили на две части: 35-40 и 60-65 г. Первую часть навески нефелина равномерно дозировали в течение 2–3 ч в 25–30 %-ю серную кислоту, нагретую до 90 °C, в присутствии 10-15 г затравки кремнезема. После дополнительного перемешивания в течение 0,5 ч суспензию разбавляли в 1,5–1,6 раза по объему водой, снижая температуру до 65-70 °С, и при непрерывном барботировании через суспензию SO₂ в нее равномерно дозировали в течение 4-5 ч вторую часть навески нефелина. По окончании дозирования суспензию перемешивали в течение 1 ч и фильтровали. Полученные смешанные растворы, содержащие 45-50 г/л Al₂O₃, подвергали термической обработке при различных температурах. Установлено, что просто при кипячении растворов (103-108 °C) в осадок ОСС удается выделить до 70 % Al₂O₃. При повышении температуры до 150-170 °C степень гидролиза достигала практически 100 %. Образование ОСС алюминия может быть представлено уравнением:

$$(Na,K)_{2}SO_{4} \cdot Al_{2}(SO_{4})_{3} + 2Al_{2}(SO_{3})_{3} + 6H_{2}O = (Na,K)_{2}SO_{4} \cdot Al_{2}(SO_{4})_{3} \cdot 4Al(OH)_{3} + 6SO_{2}\uparrow. (81)$$

С учетом того что диоксид серы подавали с большим избытком, частично происходило образование и гидросульфитов алюминия, натрия и калия, например по уравнению:

$$Al_2(SO_3)_3 + 3 SO_2 + 3H_2O = 2Al(HSO_3)_3$$
 (82)

Полнота протекания реакции гидролиза обусловлена следующими факторами:

• гидролиз идет не только по катиону алюминия, но и по сульфит-иону;

• количество сульфат-иона близко к стехиометрически необходимому для образования ОСС в соответствии с уравнением (82);

• кислотность среды в процессе гидролиза не повышается, так как образующийся диоксид серы в виде газа удаляется из зоны реакции.

Единственным качественным отличием растворов сернокислотного разложения нефелина от смешанных растворов является отсутствие в их составе сульфит-иона. В связи с этим было выдвинуто предположение, что гидролиз сернокислых растворов может быть существенно интенсифицирован, если в него ввести в соответствующем количестве сульфит-ион в виде какой-либо соли. Очевидно, что катион этой соли будет при этом связываться в сульфат. С учетом того что вводимая соль должна быть хорошо растворимой и во избежание образования осадка гидроксида алюминия, не давать в растворе сильнощелочную реакцию, в качестве вводимого реагента была выбрана аммонийная соль сульфитного ряда — сульфит или бисульфит аммония. Выбор в пользу этих соединений обусловлен также существованием реальной предпосылки использования образующегося сульфата аммония для регенерации сульфита аммония и возвращения его в цикл.

Твердый сульфит аммония быстро окисляется кислородом воздуха [119], т. е. не подлежит длительному хранению. Поэтому в промышленном масштабе выпускается только концентрированный раствор (75–80 %) бисульфита аммония, гарантийный срок хранения которого ограничен 30 сут. В связи с этим необходимый для проведения исследований твердый сульфит аммония получали в лабораторных условиях не более чем за 24 ч до проведения экспериментов по гидролизу. Суть метода получения сульфита аммония заключалась в том, что диоксид серы, получаемый по реакции:

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + SO_2\uparrow,$$
 (83)

пропускали через концентрированный раствор аммиака (~ 27 %), в результате чего из раствора осаждался моногидрат сульфита аммония (NH₄)₂SO₃·H₂O₂, что подтверждено результатами химического, ИК-спектрометрического (рис. 66) и рентгенофазового (рис. 67) методов анализа. По данным [120], сульфит аммония, получаемый различными методами, содержит до 9,4 % примеси сульфата аммония. Поэтому принималось, что содержание основного вещества в получаемой соли составляет 95 мас. %. В качестве объектов исследования использовались сульфат алюминия и алюмокалиевые квасцы как наименее и наиболее склонные к гидролизу алюминиевые соли сульфатного ряда [121]. Температуру гидролиза изменяли в зависимости от температуры кипения растворов (~ 103-106 °C) до 200 °C. Расход сульфита аммония составлял от 0,5 до 2 моль на 1 моль Al₂O₃. Максимальный в указанном интервале расход сульфита аммония соответствует стехиометрическому количеству, необходимому для замещения двух из трех групп SO²⁻, т. е. для образования основной соли алюминия со структурой алунита. Указанные соли квалификации «ч. д. а.» и дистиллированную воду брали в таком соотношении, чтобы после растворения соли концентрация раствора по Al₂O₃ составляла 80 г/л. Такая концентрация растворов выбрана исходя из того, что при сернокислотном разложении глиноземсодержащего сырья, В том числе нефелина. технологические растворы обычно содержат 70-90 г/л Al₂O₃. Гидролиз при температуре кипения растворов осуществляли в термостате, вводя в раствор исходной соли при перемешивании заданное количество сульфита аммония. Продолжительность процесса при атмосферном давлении составляла 2-4 ч. Гидролиз при 125-200 °С проводили в автоклавах емкостью 70 см³, в которые предварительно загружали необходимое количество СА или АКК, дистиллированной воды и сульфита аммония. Перемешивание реакционной массы обеспечивалось вращением автоклавов «через голову». Продолжительность выдержки при заданной температуре составляла 0,5-1 ч. По окончании процесса гидролиза осадок отфильтровывали, тщательно промывали и сушили до постоянной массы при 105 °C. Сухие осадки, маточные растворы и промывные воды анализировали на содержание Al₂O₃ и рассчитывали степень гидролиза как отношение массы Al₂O₃, содержащегося в осадке ОСС, к массе Al₂O₃ в исходной соли. Каждый опыт был повторен не менее трех раз. Экспериментальные данные, приведенные в табл. 28, со всей очевидностью показывают, что сульфит аммония оказывает существенное влияние на ход процесса гидролиза сернокислых солей алюминия. При нагревании раствора сульфата алюминия вплоть до 200 °С гидролиз с образованием осадка не идет вообще. Введение сульфита аммония приводит к резкому сдвигу равновесия в сторону гидролиза.



Рис. 66. ИК-спектр моногидрата сульфита аммония



Рис. 67. Рентгенограмма моногидрата сульфита аммония

Таблица 28

NºNº	Температура,	Расход сульфита аммония,	Степень гид	цролиза, %
П. П.	°C	моль/моль Al ₂ O ₃	CA	АКК
1	Кипения		_	_
2	_	0,5	15,5	46,7
3	_	1,0	42,7	74,9
4	_	1,5	54,9	84,5
5	—	2,0	61,9	88,3
6	125	—	_	39,5
7	-	0,5	17,2	78,4
8	-	1,0	44,9	86,3
9	-	1,5	58,0	90,7
10	—	2,0	67,9	94,1
11	150	_	_	58,3
12	—	0,5	22,9	87,5
13	—	1,0	57,1	97,4
14	—	1,5	79,8	98,1
15	—	2,0	85,9	98,8
16	175	_	—	70,7
17	—	0,5	37,7	92,4
18	—	1,0	61,2	98,2
19	—	1,5	83,6	99,0
20	—	2,0	90,8	99,2
21	200	_	_	76,9
22	_	0,5	43,7	93,9
23	—	1,0	72,8	99,1
24	—	1,5	87,7	99,3
25	_	2,0	93,0	100,0

Показатели гидролиза сульфата алюминия и алюмокалиевых квасцов

При минимальном расходе сульфита (0,5 моль/моль Al₂O₃) и температуре кипения раствора (~ 103 °C) выход алюминия в осадок основной соли составляет 15,5 %, а при повышении температуры до 200 °C — уже 43,7 %. Увеличение расхода сульфита аммония до 1 моль/моль Al₂O₃ приводит к достижению степени гидролиза при температуре кипения 42,7 %, что выше аналогичного показателя, получаемого при высокотемпературной (230 °C) обработке раствора CA. В одних и тех же температурных условиях увеличение расхода сульфита аммония от 0,5 до 2 моль/моль Al₂O₃ приводит к повышению степени гидролиза в 2,1–4 раза. Наиболее полный переход алюминия в осадок ОСС (90,8–93,0 %) при гидролизе CA достигается при стехиометрическом расходе сульфита аммония и температуре 175–200 °C.

Поскольку АКК гораздо более склонны к гидролизу, чем СА, влияние сульфита аммония в случае гидролиза АКК проявляется более отчетливо (табл. 28). При температуре кипения (106 °C) и расходе сульфита аммония 1–2 моль/моль Al_2O_3 выход алюминия в осадок основной соли достигает 75–88 %, при 125 °C степень гидролиза повышается до 86–94 %, а при температуре 150 °C и выше достигается практически полный переход алюминия в осадок ОСС. Как показывают полученные результаты, близкая к максимальной степень гидролиза АКК может быть достигнута уже при расходе сульфита 1 моль/моль

Al₂O₃. Однако в этом случае происходит накопление свободной серной кислоты в маточном растворе, что существенно осложняет его дальнейшую переработку, так как потребуется расходование какого-либо нейтрализующего реагента, например аммиака. Поэтому более целесообразно вести процесс гидролиза при стехиометрическом расходе сульфита аммония, составляющем 2 моль/моль Al₂O₃.

Роль сульфитных солей аммония в процессе гидролиза сернокислых солей алюминия сводится к следующему. Растворы СА и АКК в результате гидролиза по катиону алюминия имеют кислую реакцию, т. е. в растворах присутствует свободная серная кислота. Сразу после их смешения с сульфитными солями отмечается выделение диоксида серы, определяемое по появлению специфического запаха. Образование SO₂ в начальный момент обусловлено разными причинами. При использовании среднего сульфита аммония, имеющего в растворе слабощелочную реакцию в результате гидролиза по аниону SO_3^{2-} (pH = 7,3–7,8), происходит нейтрализация свободной серной кислоты гидратом аммиака с образованием нестойкого гидрата диоксида серы, который разлагается с образованием газообразного SO₂. В отличие от средней соли гидросульфит аммония в растворе создает кислую среду за счет обратимого протолиза аниона HSO3. В этом случае серная кислота взаимодействует с вводимым в раствор гидросульфитом аммония, вытесняя более слабую сернистую кислоту. Реакция может идти по двум направлениям:

$$H_2SO_4 + 2NH_4HSO_3 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O + 2SO_2\uparrow$$
(84)

или:

$$H_2SO_4 + 2NH_4HSO_3 \rightarrow 2NH_4HSO_4 + H_2O + SO_2\uparrow.$$
(85)

Для того чтобы установить, по какому именно из приведенных уравнений протекает реакция, была выполнена серия опытов по гидролизу АКК в присутствии гидросульфита аммония, который использовали в виде его 75 %-го раствора. Условия выполнения эксперимента были теми же, что и при использовании средней соли, но расход гидросульфита аммония изменялся в более широком интервале — от 0,5 до 4 моль/моль Al₂O₃. Результаты эксперимента показывают (табл. 29), что аналогичные показатели (расхождения находились в пределах допустимой ошибки химического анализа) получены при молярном расходе гидросульфита вдвое большем, чем средней соли. Это означает, что взаимодействие гидросульфита аммония с серной кислотой идет по уравнению (84).

Таким образом, в обоих случаях свободная серная кислота в растворе практически отсутствует, что способствует сдвигу реакции в сторону гидролиза.

NoNo	Температура,	Расход гидросульфита аммония,	Степень гидролиза,
П. П.	°C	моль/моль Al_2O_3	%
1	Кипения	0,5	23,6
2	_	1,0	38,6
3	_	2,0	75,2
4	_	4,0	87,9
5	125	0,5	38,9
6	_	1,0	43,4
7	_	2,0	86,7
8	_	4,0	93,9
9	150	0,5	43,6
10	_	1,0	48,3
11	_	2,0	97,8
12	_	4,0	99,0
13	175	0,5	46,4
14	_	1,0	49,2
15	_	2,0	99,2
16	_	2,0	99,7
17	200	0,5	47,1
18		1,0	49,8
19		2,0	99,4
20	_	4,0	100,0

Показатели гидролиза алюмокалиевых квасцов

Кислотность среды устанавливается на уровне pH = 1,5-2,5, определяемом растворимостью SO₂ при данной температуре. В таких условиях ничто не препятствует вступлению сульфитных солей аммония в реакцию обмена непосредственно с CA или AKK по уравнению (на примере средней соли и CA):

$$\operatorname{Al}_{2}(\operatorname{SO}_{4})_{3} + n(\operatorname{NH}_{4})_{2}\operatorname{SO}_{3} \longrightarrow \operatorname{Al}_{2}(\operatorname{SO}_{4})_{3-n}(\operatorname{SO}_{3})_{n} + n(\operatorname{NH}_{4})_{2}\operatorname{SO}_{4}$$

$$(86)$$

(0 < *n* ≤ 2) с образованием сульфат-сульфита алюминия, который гидролизуется по реакции:

$$\operatorname{Al}_{2}(\operatorname{SO}_{4})_{3-n}(\operatorname{SO}_{3})_{n} + n\operatorname{H}_{2}\operatorname{O} \to \operatorname{Al}_{2}(\operatorname{SO}_{4})_{3-n}(\operatorname{OH})_{2n} + n\operatorname{SO}_{2}\uparrow.$$

$$(87)$$

Суммарное уравнение процесса гидролиза имеет вид:

$$Al_2(SO_4)_3 + n(NH_4)_2SO_3 + nH_2O \rightarrow Al_2(SO_4)_{3-n}(OH)_{2n} + n(NH_4)_2SO_4 + nSO_2\uparrow.$$
 (88)

В соответствии с таким механизмом процесс идет через стадию образования промежуточного соединения, более склонного к гидролизу, чем исходные сульфат алюминия или алюмокалиевые квасцы.

С целью подтверждения справедливости предложенного механизма гидролиза сернокислых солей алюминия в присутствии сульфитов аммония были выполнены экспериментальные исследования по кинетике гидролиза АКК в присутствии среднего сульфита аммония. В качестве исходных компонентов использовались АКК квалификации «ч. д. а.» с содержанием 10,6 % Al₂O₃, моногидрат сульфита аммония и дистиллированная

вода. Исследования проводились в интервале температур 100-200 °С. Исходные компоненты смешивались исходя из расчета отношения 2 моль сульфита на 1 моль Al₂O₃ и содержания в полученной смеси 7 мас. %. Al₂O₃ и помещались в автоклавы, изготовленные из стали ЭИ-943. При изучении гидролиза сернокислых солей алюминия обычно использовались стальные автоклавы, футерованные фторопластом-4 [50, 53]. Такая необходимость была обусловлена высокой температурой гидролиза (более 200 °C) и агрессивностью среды, так как в ходе процесса образуется серная кислота, концентрация которой может достигать более 20 % [50]. Вследствие низкой теплопроводности фторопласта разогрев содержимого автоклава является весьма длительным, при этом очень трудно точно установить момент достижения необходимой температуры опыта. Это существенно затрудняет изучение процесса в неравновесных условиях. Вероятно, это явилось одной из основных причин, по которой данные по кинетике гидролиза сернокислых солей алюминия в известной литературе не обнаружены. Как показано выше, гидролиз сернокислых солей алюминия в присутствии сульфита аммония осуществляется температурах гораздо более низких кислотности при И среды. Эти обстоятельства позволили использовать при постановке эксперимента автоклавы без их футеровки фторопластом. После герметизации автоклавы в количестве 7-11 штук (в зависимости от температуры эксперимента) быстро помещались в предварительно нагретый до нужной температуры воздушный термостат. Из многолетнего опыта эксплуатации автоклавной установки, на которой проводились данные исследования, установлено, что разогрев содержимого автоклава, не футерованного фторопластом, до необходимой температуры происходит в течение 3-5 мин. Поэтому отсчет продолжительности гидролиза начинали по истечении 4 мин от момента помещения автоклава в термостат. Через определенные промежутки времени автоклавы извлекались из термостата и быстро охлаждались до 30-40 °C. Разделение суспензии, анализ полученных продуктов и расчет степени гидролиза проводились по вышеприведенным методикам. Каждая серия опытов была выполнена результатов по лва раза. Расхождение химического анализа не превышало 5 %. За величину степени гидролиза, которая использовалась для дальнейших расчетов, бралось среднее арифметическое значение.

На рисунке 68 приведена зависимость степени гидролиза АКК от продолжительности процесса при различных температурах. Ход кинетических кривых показывает, что при всех температурах процесс гидролиза наиболее интенсивно протекает в начальный период времени. В дальнейшем происходит все более монотонное снижение скорости превращения. Повышение температуры приводит к увеличению как скорости, так и полноты завершения реакции.

Обработка экспериментальных данных осуществлялась по методике и уравнениям, приведенным в разделе 2.4 настоящей работы. Построение графика в системе координат $\ln[-\ln(1-\alpha)]-\ln\tau$ (рис. 69) позволило получить семейство ломаных линий, состоящих из двух прямолинейных участков. Это свидетельствует о протекании процесса как минимум в две стадии. Уравнения всех прямолинейных участков приведены в табл. 30.



Рис. 68. Зависимость степени гидролиза алюмокалиевых квасцов от продолжительности и температуры процесса



Рис. 69. Результаты обработки экспериментальных кинетических данных

Таблица 30

Уравнения участков ломаных линий при различных температурах

<i>Т</i> , °С	I стадия	II стадия
100	Y = 0.9317 * X - 5.9024	Y = 0,2237 * X - 1,0445
125	Y = 0,9261 * X - 5,3263	Y = 0,2528 * X - 0,9706
150	Y = 0,8711 * X - 4,6061	Y = 0,2715 * X - 0,8660
175	Y = 0,7724 * X - 3,6551	Y = 0,2689 * X - 0,6838
200	Y = 0,7203 * X - 3,0391	Y = 0,2872 * X - 0,5661

Дальнейшая обработка данных проводилась отдельно для каждой стадии процесса. На рис. 70. приведена зависимость константы скорости реакции от температуры, уравнение которой для каждой стадии процесса имеет вид:

$$\ln K_1 = -3217, 9 \cdot T^1 + 2,2189 \tag{89}$$

И



Рис. 70. Температурная зависимость константы скорости реакции

Исходя из этих уравнений, значение энергии активации определено E_1 = 3,218.8,314 26,75 кДж/моль первой как для стадии и E₂ = 5,08·8,314 = 42,23 кДж/моль — для второй. Полученные результаты находятся в полном соответствии с предложенным механизмом реакции гидролиза АКК (а также СА) в присутствии сульфита аммония [122, 123]. Очевидно, что реакция нейтрализации свободной серной кислоты гидратом аммиака протекает с очень большой (неизмеримой [124]) скоростью, а энергия активации ее ничтожно мала. Следовательно, первой стадией исследуемого процесса является обменная реакция с образованием сульфат-сульфита алюминия (уравнение (87)), а второй — собственно гидролиз промежуточного соединения с образованием ОСС (реакция (88)). Обе стадии лимитируются условиями химической кинетики. Нет никаких оснований полагать, что гидролиз сернокислых солей алюминия в присутствии гидросульфита аммония будет протекать по какому-либо иному механизму.

4.1.3. Изучение свойств основных сернокислых солей алюминия

Осалки основных солей алюминия изучались методами химического. дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового кристаллооптического, ИК-спектроскопического (PΦA), (ИКС) И электронно-микроскопического (СЭМ) анализа. Химический состав исследуемых образцов приведен в табл. 31.

Таблица 31

N₂	T 000	Содержание, мас. %					
П. П.	Типосс		K ₂ O	Na ₂ O	$(NH_4)_2O$	Fe ₂ O ₃	SO_4^{2-}
1	Калиево-натриевая	31,2	7,47	1,85	_	2,6	45,70
2	Калиево-натриево-аммониевая	28,5	5,5	1,4	0,77	0,34	46,3
3	Калиево-аммониевая	32,5	8,8	_	0,65	_	43,5

Химический состав основных сернокислых солей алюминия

При получении образцов ОСС гидролизу подвергались:

• сернокислый раствор от разложения нефелина при температуре 225 °С в течение 2 ч;

• сернокислый раствор от разложения нефелина в присутствии сульфита аммония (расход 2 моль/моль Al₂O₃) при температуре 150 °C в течение 1 ч;

• раствор алюмокалиевых квасцов в присутствии сульфита аммония (расход 2 моль/моль Al₂O₃) при температуре 150 °C в течение 1 ч.

Основные соли являются более обводненными и содержат несколько больше сульфатных групп, связанных с алюминием, чем природный алунит. Осадки, выделенные из сернокислых растворов, почти на порядок более загрязнены примесью железа, чем выделенные из растворов в присутствии сульфита аммония (2,6 и 0,34 % соответственно).

Кривые ДСК, ТГ И ДТГ исследуемых образцов приведены на рис. 71–73. Для всех образцов кривые ДСК и ТГ близки по своему виду и имеют такой же ход, что и для природных и синтетических алунитов [49, 65, 125]. На кривой ДСК образца 1 наблюдается пять эндотермических эффектов. Первые два пика с максимумами при 274 и 291 °С обусловлены удалением воды из внешней координационной сферы, что приводит к суммарной потере 6,75 % массы образца. При 503–531 °С происходит удаление гидроксильной воды, входящей во внутреннюю координационную сферу. Это приводит к потере еще 11,3 % массы. Обширный эндоэффект с максимумом при 777 °С и слабый при 834 °С связаны с разрушением сульфата алюминия и удалением 3 моль SO₃. На этом этапе теряется еще 30,8 % массы. Остаточная масса образца 1 составляет 51 % (999 °С).

На кривой ДСК образца 2 также отмечается пять эндотермических эндоэффектов. Первые три эффекта связаны с последовательным удалением адсорбированной (пик при 119 °C), внешнекоординационной (максимум при 256 °C) и гидроксильной (пик при 482 °C) воды. Потеря массы на этих этапах составляет соответственно 4,6, 7,3 и 15,1 %. Незначительный эндоэффект при 600 °C обусловлен, вероятно, частичным разложением сульфата аммония и сопровождается уменьшением массы на 1,6 %. Эндоэффект с максимумом при 798 °C, сопровождающийся уменьшением массы на 25 %, обусловлен разрушением сульфатов аммония и алюминия. Остаточная масса образца 2 составила 46,3 %.



Рис. 71. Кривые ДСК, ТГ и ДТГ образца 1



Рис. 72. Кривые ДСК, ТГ и ДТГ образца 2



Рис. 73. Кривые ДСК, ТГ и ДТГ образца 3

Для образца 3 характерны четыре эндотермических эффекта. Первые три, как и в случае образца 2, обусловлены последовательной дегидратацией, а четвертый — разложением сульфатов аммония и алюминия. Потери массы на этапах дегидратации составили 8,0, 7,1 и 12,1 %, при разложении солей — 22,7 %. Остаточная масса образца 2 составила 50,2 %.

Таким образом, исследованные образцы являются аналогами природных и синтетических основных солей алюминия типа алунитов. Единственное отличие, заключающееся в наличии эндоэффектов на кривых ДСК образцов 2 и 3, связанных с удалением адсорбированной воды, объясняется тем, что эти ОСС получены при существенно более низкой температуре (150 °C против ≥ 225 °C) и характеризуются повышенной обводненностью.

Рентгенофазовый анализ исследуемых образцов (рис. 74) показал, что все они имеют рентгенографические характеристики, близкие к природному алуниту [125]. Некоторое различие между образцами заключается в лучшей откристаллизованности образца 1, что обусловлено получением его при более высокой температуре. Кроме того, на рентгенограммах образцов 2 и 3 имеется несколько пиков, относящихся к фазе, которую не удалось идентифицировать.

По данным кристаллооптического анализа, образец 1 состоит из двух фаз. Основная фаза (~ 85 % по объему) представляет собой поликристаллические образования с двупреломлением, вторая фаза сокристаллизована с основной. Средние показатели преломления этих фаз N = 1,582 и N = 1,575 соответственно. Образец 2 также состоит из двух фаз, при этом основная фаза (~ 90% по объему) представляет собой округлые зерна, на поверхности которых отчетливо фиксируется оболочка из вещества другой и сокристаллизованной фазы. Показатель преломления N основной составляет соответственно 1,505 И 1,530. Подавляющая фаз масса образца 3 (более 95 % по объему) представлена зернами изометричной (округлой) формы с показателем преломления N = 1,510.

На рисунке 75 приведена морфология исследуемых образцов. Внешний облик частиц существенно различается. Основная соль, выделенная сернокислого раствора (образец 1), представляет собой ИЗ мелкокристаллическое вещество в виде квадратных и прямоугольных пластинок с примесью зерен псевдокубической, ромбической и неправильной формы. Как правило, частицы образуют агрегатообразные скопления. Соли, выделенные в присутствии сульфита аммония (образцы 2 и 3), в основной своей массе представлены сферическими агрегатами, в свою очередь состоящими из округлых первичных частиц.

исследования Выполненные показали, что по основным физико-химическим свойствам полученные основные сернокислые соли алюминия являются аналогами природного алунита и поэтому могут быть переработаны по любой из известных технологических схем переработки этого минерала.


Рис. 74. Рентгенограммы основных сернокислых солей



о- гип <u>Риото No. = 6382</u> Образец 1





Рыото No.=6297 Образец 3



4.2. Регенерация сульфита аммония

В процессе гидролиза сернокислых солей алюминия в присутствии сульфита аммония образуется эквивалентное количество сульфата аммония (реакция (86)). При расходе сульфита 2 моль/1 моль Al₂O₃ выход сульфата аммония составит ~ 2.6 т на 1 т товарного глинозема. Производство глинозема является крупнотоннажным, поэтому образование сульфата аммония в большом количестве приведет к трудностям, связанным с его сбытом, и может стать основной причиной, ограничивающей возможные масштабы получения глинозема. Кроме того, как уже отмечалось выше, сульфит аммония в твердом виде промышленностью не выпускается, в связи с чем возникает проблема обеспечения технологии сульфитом аммония, необходимым для осуществления процесса гидролиза. Эти две задачи могут быть объединены в одну и решены, если изыскать метод,который позволит осуществить «конверсию» сульфата аммония в сульфит.

Известно, что сульфат аммония при нагревании разлагается с образованием NH₃, SO₃ и паров воды [126]. На дифференциальной кривой термограммы сульфата аммония (рис. 76) наблюдается два характерных эндотермических эффекта. Первый из них при 350–370 °C обусловлен отщеплением одной молекулы NH₃ с образованием гидросульфата [119] или пиросульфата [127] аммония по реакциям:

$$(NH_4)_2 SO_4 = NH_3 \uparrow + NH_4 HSO_4 \tag{91}$$

или:

$$2(NH_4)_2SO_4 = 2NH_3\uparrow + (NH_4)_2S_2O_7 + H_2O.$$
 (92)

Эффект при 492–513 °С связан с плавлением гидро- или пиросульфата аммония и их разложением в соответствии с уравнениями:

$$NH_4HSO_4 = NH_3\uparrow + SO_3\uparrow + H_2O \tag{93}$$

или:

$$(NH_4)_2S_2O_7 = 2 NH_3 + 2SO_3 \uparrow + H_2O_1$$
 (94)

Поскольку продукты разложения гидро- и пиросульфата аммония одни и те же при одинаковом молярном отношении NH₃ и SO₃, задача определения состава промежуточного соединения не ставилась.

Известно, что сульфит аммония может быть получен при охлаждении газовой фазы, содержащей аммиак, диоксид серы и пары воды в стехиометрическом соотношении [120, 126]. Следовательно, для того чтобы продукты термического разложения сульфата аммония стали основой для получения сульфита, необходимо, чтобы в газовой фазе вместо SO₃ присутствовал диоксид серы. С этой целью было предложено термическое разложение (NH₄)₂SO₄ проводить в присутствии восстановителя, например углерода [122, 128]. В зависимости от его расхода разложение сульфата аммония может пойти по реакциям в соответствии с суммарными уравнениями:

$$2(NH_4)_2SO_4 + C = 4NH_3 + 2SO_2 + CO_2 + 2H_2O$$
(95)

или:

$$(NH_4)_2SO_4 + C + 1/2O_2 = 2NH_3 + SO_2 + CO_2 + H_2O.$$
 (96)

110

Термограммы смесей при молярном отношении (м. о.) С и (NH₄)₂SO₄ 0,5:1 и 1:1 приведены на рис. 77 и 78. В качестве углерода использовался медицинский активированный уголь. Как и следовало ожидать, в обоих случаях первый эндоэффект наблюдается практически в том же температурном интервале (351–367 °C), что и при разложении сульфата аммония (рис. 76). Что касается второго эндоэффекта, то отмечается его смещение в сторону более низких температур: 481–494 °C и 464–486 °C при м. о., равном 0,5:1 и 1:1 соответственно, что, вероятно, объясняется участием в реакции восстановителя.



Рис. 76. Термограмма сульфата аммония Рис. 77. Термограмма смеси при м. о. 0,5:1



Рис. 78. Термограмма смеси при м. о. 1:1

Получение сульфита аммония проводили на лабораторной установке, схема которой приведена на рис. 79.

Смесь сульфата аммония (квалификации «х. ч.») и активированного угля в молярном отношении 0,6-0,75:1 тщательно усредняли путем растирания в ступке. Навеску смеси массой 2,5-3 г загружали в трубку из молибденового стекла (поз. 1 на рис. 79), которую помещали в трубчатую электропечь (поз. 2). необходимой Нагрев И поддержание температуры осуществлялись прибором Ш4501, трансформатором регулирующим соединенным с

и термопарой ТПП-0555. Газообразные продукты реакции поступали в холодильник (поз. 6), где происходило образование сульфита аммония в виде высокодисперсного порошка. Основная его часть осаждалась на стенках охлаждаемой трубки, но некоторое количество выносилось из холодильника, на выходе из которого создавалось небольшое разрежение для придания газовому потоку направленного движения. Поэтому выходящие из холодильника газы вместе с частичками твердого продукта барботировали через водный раствор, который затем анализировали на содержание азота и серы.



Рис. 79. Схема установки термического разложения сульфата аммония: *I* — реакционная трубка; *2* — электропечь; *3* — трансформатор; *4* — амперметр; *5* — вольтметр; *6* — водяной холодильник; *7* — термометр

На рисунке 80 приведена ИК-спектрограмма, а на рис. 81 — рентгенограмма получаемого продукта, во всех опытах идентифицируемого как безводный сульфит аммония (NH₄)₂SO₃. Выход сульфита аммония, определенный как по азоту, так и по сере, составил 98,5–100 % от теоретически возможного. Изменение молярного отношения C:(NH₄)₂SO₄ в исследованном интервале не оказало влияния на контролируемые показатели процесса.



Рис. 80. ИК-спектр безводного сульфита аммония

Таким образом, выполненные исследования показали возможность получения сульфита аммония из газовой фазы, образующейся при термическом разложении сульфата аммония в присутствии восстановителя (углерода). При надлежащем аппаратурном оформлении процесса может быть достигнут выход продукта, близкий к теоретическому.



Рис. 81. Рентгенограмма безводного сульфита аммония

4.3. Выделение гидратированного оксида алюминия гидролизом его сернокислых солей под действием аммиака

4.3.1. Особенности образования и формирования структуры гидроксида алюминия при осаждении из растворов

При добавлении к раствору кислой соли алюминия раствора основания, например аммиака, получают осадки, которые иногда называют аморфным гидроксидом алюминия. В действительности структура образующихся осадков не может быть отнесена ни к одной из известных структур кристаллических гидроксидов алюминия. Близость химического состава аморфных осадков к Al(OH)₃ или AlOOH еще не дает оснований рассматривать их в качестве гидроксидов со строгой стехиометрией, но неупорядоченной структурой. Поэтому такие осадки правильнее называть гидратированными оксидами алюминия (ГОА). К настоящему времени на природу аморфных ГОА сформировалась такая точка зрения, что они представляют собой неорганические полимерные соединения, формирование которых происходит в результате непрерывного роста первичных полимерных образований вплоть до достижения ими размеров и молекулярной массы коллоидных частиц [129]. В связи с тем, что состав ГОА не является постоянным и зависит от способа его получения, в общем виде формулу ГОА можно представить как $Al_2O_3 \cdot nH_2O_2$.

Образование малорастворимых ГОА происходит в результате гидролиза, являющегося протолитическим процессом [130]. Аквакомплекс металла обладает всеми свойствами многоосновной кислоты. Протогенными группами служат координированные молекулы воды, число которых равно координационному числу катиона металла. Центральный катион оказывает на них сильное поляризующее действие, в результате чего существенно ослабляется связь *кислород* — *водород* в молекулах воды, и, как следствие, облегчается отрыв протона в реакции гидролиза, например по реакции (73).

Казалось бы, что протолитические реакции по следующим ступеням должны привести к гидроксокомплексу с числом ОН-групп, равным координационному числу катиона металла. Однако по крайней мере по двум причинам гидролиз не проходит до конца. Одна из них связана с ослаблением кислотных свойств координированных молекул воды вследствие ослабления в гидроксокомплексе поляризующего действия катиона металла на каждой новой ступени гидролиза. Вторая причина обусловлена полимеризационными процессами, приводящими к формированию полиядерных гидроксокомплексов [131, 132].

Гидроксокомплексы отличаются многообразием полиядерных форм, первой ступенью образования которых являются обычно димеры [133]. Они формируются за счет образования водородной связи между ОН-группой одного мономера и координированной молекулой воды другого [134]:

$$2[\mathbf{H}_{2}\mathbf{O})_{5} \operatorname{AlOH}]^{2+} \rightleftharpoons [(\mathbf{H}_{2}\mathbf{O})_{4}\mathbf{Al}] \xrightarrow{\mathbf{H}} \mathbf{H} \overset{\mathbf{H}}{\overset{\mathbf{O}}{\longrightarrow}} \mathbf{H} \overset{\mathbf{H}}{\overset{\mathbf{O}}{\longrightarrow}} \mathbf{H} \overset{\mathbf{O}}{\overset{\mathbf{O}}{\longrightarrow}} \mathbf{H} \overset{\mathbf{O}}{\overset{\mathbf{O}}{\overset{\mathbf{O}}{\longrightarrow}} \mathbf{O}{\overset{\mathbf{O}}{\longrightarrow}}$$

Формирование димера предшествует образованию оловых соединений, которые являются результатом его дегидратации:

$$[Al_{2}(OH)_{2}(H_{2}O)_{10}]^{4+} \rightleftharpoons [(H_{2}O)_{4}Al \qquad Al(OH_{2})_{4}]^{4+} + 2H_{2}O \qquad (98)$$

Гидроксильный ион образует оловые мостики, которые соответствуют теоретической предпосылке о тетраэдрической геометрии валентных орбиталей кислорода гидроксила (sp³-гибридизация) [135]. Две оловых связи между катионами алюминия приводят к образованию наиболее устойчивого четырехчленного цикла, который более всего характерен для полиядерных гидроксосоединений.

Формирование более сложных полимерных комплексов происходит также через протолитическую диссоциацию координированной воды,

присоединение нового элемента и дегидратацию. Полимеризационные процессы приводят к появлению растворимых полиядерных гидроксокомплексов (ПГК), достигающих размеров коллоидных частиц, или нерастворимых соединений. Таким образом, образование аморфных осадков малорастворимых ГОА включает следующие общие стадии:

мономер \rightarrow димер \rightarrow ПГК \rightarrow первичная частица (ПЧ) \rightarrow агрегаты ПЧ.

Состав образующихся комплексов зависит, в первую очередь, от катиона металла. Для алюминия допускается существование в водных растворах следующих полимерных форм изовалентных рядов [136]:

$$\operatorname{Al}(\operatorname{OH})_{2}^{+} \to \operatorname{Al}_{2}(\operatorname{OH})_{5}^{+} \to \operatorname{Al}_{3}(\operatorname{OH})_{8}^{+}, \tag{99}$$

$$AlOH^{2+} \rightarrow Al_2(OH)_4^{2+} \rightarrow \dots \rightarrow Al_4(OH)_{10}^{2+},$$
(100)

$$\operatorname{Al}_{2}(\operatorname{OH})_{2}^{4+} \to \dots \to \operatorname{Al}_{4}(\operatorname{OH})_{8}^{4+} \to \dots \to \operatorname{Al}_{7}(\operatorname{OH})_{17}^{4+},$$
(101)

$$Al_7(OH)_{16}^{5+} \to \dots \to Al_{13}(OH)_{34}^{5+}.$$
 (102)

Большой объем исследований в развитие теории формирования малорастворимых гидроксидов металлов и их кристаллизации выполнен в Институте катализа Сибирского отделения РАН под руководством Р. А. Буянова, О. П. Криворучко, М. А. Федотова. Ими, а также другими авторами, установлено, что при поликонденсации образуется определенный набор комплексов [137–141]. В ряду взаимных превращений существуют некие граничные «тупиковые» формы ПГК, из которых и формируются ПЧ [142]. Например, при добавлении основания к раствору соли алюминия поликонденсацию можно вести в двух направлениях:

$$Al(H_2O)_6^{3+} \to Al_2(OH)_2(H_2O)_8^{4+} \to Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+} \to \Pi H_1$$
(103)

И

$$Al(H_2O)_6^{3+} \to Al_2(OH)_2(H_2O)_8^{4+} \to Al_7O_2(OH)_{14}(H_2O)_{10}^{3+} \to \Pi \Psi_2.$$
(104)

Первая схема реализуется в разбавленных растворах хлоридов и нитратов алюминия, вторая — в концентрированных. Установлено, что аморфные ГОА наследуют структуру «тупиковых» форм ПГК, и осадок содержит столько разновидностей аморфных ГОА, сколько «тупиковых» форм ПГК образуется в растворах на стадиях, предшествующих образованию ПЧ.

Следовательно, свойства получаемых аморфных ГОА можно целенаправленно регулировать еще на стадиях полимеризации в растворах. В большинстве случаев аморфный ГОА состоит из двух фаз, соотношение между которыми определяется строением и содержанием полиядерных гидроксокомплексов на стадии полимеризации акваионов алюминия. При этом фаза, наследующая структуру ПГК с числом атомов алюминия 13, при старении кристаллизуется в виде Al(OH)₃, а фаза со структурой ПГК с числом атомов алюминия 7 — в виде псевдобемита.

Механизм кристаллизации ПЧ аморфного ГОА не может быть объяснен классической молекулярно-кинетической теорией идеального совершенного роста Косселя — Странского [143] и теорией идеального несовершенного роста кристаллов (теории дислокаций) Бартона, Кабрера и Франка [144, 145]. Обе теории исходят из представления о зарождении и росте кристаллов за счет присутствующих в растворе атомов, молекул или ионов в соответствии с теорией послойного роста Фольмера — Гиббса [146]. Гиббс установил термодинамические условия метастабильности пересыщенных растворов, а Фольмер развил эти представления для создания теории зарождения центров кристаллизации из растворов. Очевидно, что классический механизм через растворение ПЧ при кристаллизации малорастворимых гидроксидов металлов, в том числе алюминия, не может проявляться в определяющем масштабе. Предложен механизм зарождения первичных и роста вторичных кристаллов гидроксидов металлов, суть которого заключается в том, что зарождение кристаллической структуры происходит внутри объема каждой ПЧ [146, 147]. После образования полимерной структуры первичных частиц начинается ее «старение», заключающееся в перестройке и формировании упорядоченных областей вплоть образования кристалла. В каждый момент времени имеет место до распределение ПЧ по степени их окристаллизованности. Отмечается три основных состояния ПЧ:

• свежеосажденные ПЧ, находящиеся в полимерном состоянии, изотропные по своим свойствам и поэтому не способные к направленным взаимодействиям между собой;

• центры кристаллизации — ПЧ, кристаллизация в объеме которых практически завершена; по своим свойствам они приближаются к монокристаллам и являются инертными в отношении друг к другу;

• «зародыши» — ПЧ, в которых сформированы лишь отдельные грани, но в своей эволюции еще далекие от состояния центров кристаллизации. Зародыши обладают двойственностью свойств. С одной стороны, имея почти сформировавшиеся грани, они способны к специфическим взаимодействиям с центрами кристаллизации, с другой стороны, лабильность остатков полимерной структуры позволяет им присоединяться к соответствующим граням центров кристаллизации. Таким образом, зародыши играют роль строительного материала в процессе формирования крупных кристаллов.

Представление 0 состояниях И свойствах первичных частиц позволило сформулировать механизм формирования крупных кристаллов — «вторичных кристаллов». Механизм такой кристаллизации назван «механизмом ориентированного наращивания» и заключается в следующем. появлением в смеси центров кристаллизации создаются условия C для возникновения и роста вторичных кристаллов за счет первичных частиц — зародышей. Это подтверждается прекращением роста вторичных кристаллов в тот момент, когда исчезают первичные частицы. Размеры остающихся ПЧ остаются постоянными вплоть до их исчезновения, так как рост вторичных кристаллов идет за счет «прирастания» первичных частиц-зародышей к соответствующим граням сначала центра кристаллизации, а затем и вторичного кристалла. Эволюция структуры первичных частиц может быть представлена следующей схемой:

свежие первичные частицы — зародыши — центры кристаллизации — кристаллы.

Само прирастание за счет взаимной близости нахождения частиц в осадке происходит быстро. Лимитирующими стадиями процесса в целом являются созревания частиц до состояния зародышей и центров кристаллизации. Центры кристаллизации обладают способностью к ориентированному приращиванию зародышей. Первичные полимерные частицы не участвуют в образовании вторичных кристаллов, а являются лишь поставщиками зародышей.

Таким образом, свойства получаемого гидроксида алюминия (дисперсность, фазовый состав, кислотно-основные свойства и др.) существенно зависят от условий как формирования первичных частиц, так и от старения осадка аморфного ГОА. Разработка методов, позволяющих получать осадки гидроксида алюминия со стабильными заданными свойствами, является важной научной и практической задачей.

4.3.2. Исследование гидролиза кристаллических водосодержащих солей алюминия под действием газообразного аммиака

Принципиальной причиной невоспроизводимости свойств получаемых неравновесное осадков ГОА является распределение полиядерных (ПГК) гидроксокомплексов на поликонденсации стадии акваионов алюминия [142]. Изменяя условия эксперимента, можно направлять процесс гидролиза по пути образования определенных форм ПГК, обладающих различными специфическими свойствами. Однако практически сделать это очень трудно, так как процесс полимеризации зависит от совокупности условий — концентрации растворов, температуры, рН, порядка смешения растворов, интенсивности перемешивания и др. Например, известно, первичных что псевдобемит формируется из частиц. образованных из гидроксокомплексов, содержащих небольшое число катионов алюминия. Поэтому осаждение ведут из разбавленных растворов при невысоких температурах путем быстрого смешения раствора алюминиевой соли и раствора основания [148-150]. Однако полностью предотвратить полимеризацию акваионов алюминия практически невозможно, так как она протекает даже в очень разбавленных растворах [151].

Полимеризация происходит в результате столкновения и взаимодействия акваионов. Очевидно, что для предотвращения полимеризации необходимо существенно ограничить подвижность ионов. В связи с этим представлялось актуальным проведение исследований по установлению возможности протекания гидролиза сернокислой соли алюминия, находящейся в твердом состоянии, когда ионы имеют минимальную подвижность, под действием газообразного аммиака. В качестве объекта на первом этапе исследований были использованы алюмокалиевые квасцы (АКК). Этот выбор был обусловлен следующими соображениями:

• АКК являются кристаллогидратом, т. е. содержат в своей структуре воду, которая необходима для протекания процесса гидролиза;

• АКК весьма легко могут быть выделены в чистом виде из сернокислых растворов от разложения нефелина [152, 153].

Алюмокалиевые квасцы относятся к комплексным соединениям с очень небольшой степенью устойчивости комплексных ионов. Результаты рентгеновского анализа говорят в пользу структуры [K(H₂O)₆](SO₄)₂ [Al(H₂O)₆]

[154]. Таким образом, как и в растворе, каждый катион алюминия в структуре кристаллогидрата координирует по шесть молекул воды. Это позволило предположить, что в данном случае процесс гидролиза по всем ступеням может быть осуществлен по механизму депротонирования аквакомплекса алюминия под действием газообразного аммиака:

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + NH_3 \rightarrow [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+} + NH_4^+.$$
(105)

Осуществление процесса без участия водной фазы также позволяло ожидать, что аморфный ГОА будет формироваться в виде не полимерного, а высокодисперсного мало гидратированного соединения.

Исследования проводились на лабораторной установке (рис. 82). В ходе эксперимента использовались перекристаллизованные АКК, полученные при охлаждении сернокислых растворов от разложения нефелинового концентрата, следующего химического состава, мас. %: Al₂O₃ — 10,4; K₂O — 9,9; Fe₂O₃ — 0,005. Газообразный аммиак получали медленным нагреванием концентрированного (25–27 % NH₃) раствора гидрата аммиака [155].



Рис. 82. Схема лабораторной установки по аммонизации солей: *I* — воронка Бюхнера; *2* — слой солей; *3* — колба; *4* — газовый колокол

Обработку АКК вели посредством пропускания газообразного аммиака через слой частиц квасцов. С этой целью в воронке Бюхнера (поз. 1 на рис. 82) диаметром 110 мм с фильтровальной перегородкой из лавсановой ткани размещали квасцы слоем высотой 30–50 мм (поз. 2). Газообразный аммиак подавали под газовый колокол (поз. 4), а в колбе (поз. 3) создавали с помощью вакуумного насоса разрежение. За счет подсоса воздуха происходило

постоянное охлаждение реакционной массы и ее температура в ходе опытов не превышала 70 °C, что позволяло избежать плавления АКК, которое происходит при температуре более 90 °С. Для осуществления контроля за полнотой протекания реакции усредненную пробу продукта аммиачной обработки суспендировали в воде и замеряли величину рН. По достижении ее величины не менее 7 считали процесс завершенным. Поскольку реакция идет в гетерогенной системе с участием твердого вещества, полнота ее протекания может зависеть от площади поверхности, определяемой крупностью частиц АКК. Существовала вероятность того, что продукты гидролиза, образующиеся на поверхности, будут препятствовать проникновению газообразного аммиака внутрь частицы к непрореагировавшему веществу. В связи с этим была выполнена серия экспериментов, в которой обработке газообразным аммиаком подвергали фракции частиц АКК с крупностью 0,5-1,0, 1,0-2,0 и 2,0-3,0 мм. Выполненные исследования показали, что крупность частиц в выбранном диапазоне практически не оказывает влияния на степень завершенности процесса. Это объясняется тем, что реакция идет с увеличением объема исходных частиц в 1,2-1,4 раза, т. е. первичные кристаллы растрескиваются, в результате чего не возникает препятствий для контакта NH₃ с непрореагировавшим веществом. Заметной агломерации материала не наблюдалось. Продукт аммонизации обрабатывали водой при температуре 40-60 °C в течение 10-15 мин., полученную суспензию фильтровали, отделяли осадок аморфного ГОА от раствора, содержащего сульфаты калия и аммония, тщательно промывали и сушили при 105 °C до постоянной массы. Удельная производительность по раствору в ходе основной фильтрации составляла 1,2-1,5, а при промывках увеличилась до 1,7-2,0 м³/(м²·ч). Влажность осадков ГОА находилась на уровне 73-76 %. Осадок на фильтре представлял собой сухую с виду, нерастрескивающуюся рассыпчатую массу, что свидетельствует в пользу формирования по крайней мере негелеобразной структуры.

Для проведения сравнительной оценки некоторых свойств продукта твердофазного гидролиза был использован осадок ГОА, полученный при быстром смешении растворов АКК (50 г/л Al₂O₃) и гидрата аммиака (20 % NH₃). При этом скорость фильтрования основного раствора при отделении осадков ГОА составила $0,22 \text{ м}^3/\text{м}^2$ ·ч. В ходе промывки скорость фильтрования снизилась до $0,15-0,18 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, что свидетельствует о дополнительном обводнении осадков. В процессе фильтрования наблюдалось образование трещин, что является признаком формирования гелеобразной структуры. Влажность его составила 87,5 %.

Рентгенофазовый анализ исследуемых образцов показал, что на дифрактограммах того и другого имеется широко развитое гало, характерное для аморфной фазы. Однако на рентгенограмме образца, полученного твердофазным гидролизом, отмечается едва заметная тенденция к появлению рефлексов кристаллизующейся фазы.

По данным кристаллооптического анализа содержимое образца, полученного в ходе твердофазного гидролиза, оптически изотропно и на ~ 95 % (по объему) представлено веществом с показателем преломления $N = 1,550\pm0,003$. Зерна округлые, без граней. Материал примесной фазы (N = 1,441), как правило, сокристаллизован с основной фазой. В отличие

от него вещество образца, полученного осаждением из растворов, представляет собой две сокристаллизованные фазы (при весьма глубоком взаимопроникновении) с показателями преломления N > 1,520 и N < 1,441. Кроме того, в этом образце отмечено большое количество зерен, размеры которых иногда в разы превосходят размеры зерен в продукте твердофазного гидролиза.

На рисунке 83 приведены спектры поглощения исследуемых образцов. Их сравнение указывает на различие спектров, заключающееся в появлении на спектре образца, полученного твердофазным гидролизом, довольно острой полосы поглощения в области 600 см⁻¹.



Рис. 83. ИК-спектры образцов ГОА, полученных: *I*— твердофазным гидролизом; *2*— осаждением из растворов

Морфология исследуемых образцов представлена на рис. 84. На микрофотографиях видно, что оба образца представляют собой агломераты более мелких частиц. При этом размер и частиц, и агломератов в образце, являющемся продуктом твердофазного гидролиза, существенно меньше, чем в образце, полученном осаждением из растворов, а сами частицы и агломераты первого образца имеют преимущественно округлую форму и более однородны по крупности, что подтверждено также анализом гранулометрического состава, выполненном на приборе SALD-201V (рис. 85). Внешний вид частиц ГОА, осажденного из раствора, характерен для структур, получаемых при сушке гидрогелей.



<complex-block><complex-block><complex-block><complex-block><complex-block><image>

Рис. 84. Морфология осадков аморфного ГОА, полученных: *I* — твердофазным гидролизом; *2* — осаждением из растворов



Рис. 85. Распределение по крупности частиц ГОА, полученных: *1* — твердофазным гидролизом; *2* — осаждением из растворов

Необходимо отметить, что условия проведения данного анализа не позволили с достаточной достоверностью оценить абсолютный размер частиц ГОА.

Характер осадков ГОА определяется их структурой и формой содержащейся в нем воды. Предполагалось, что осадки ГОА, полученные при твердофазном гидролизе, по числу структурных оксо- и гидроксогрупп, приходящихся на 1 атом алюминия, соответствуют кристаллической форме гидроксида. Напротив, гелеобразные осадки ГОА, полученные при гидролизе в водной среде, должны содержать значительно большее количество структурной воды.

С целью проверки этого предположения была оценена динамика дегидратации двух образцов аморфного ГОА. Первый был получен при твердофазном гидролизе АКК под действием газообразного аммиака и имел влажность 74,6 %. Второй осадок получали смешиванием растворов АКК и аммиака. Его влажность составляла 87,5 %. Для создания равных стартовых условий второй осадок выдерживали при температуре 110 °С в течение времени, пока его влажность не снижалась до ~ 74,6 %. Затем оба образца сушили при 150 °С, определяя остаточную влажность через каждый час, и рассчитывали степень дегидратации. Усредненные данные по результатам трех серий опытов приведены в табл. 32.

Таблица 32

Продолжительность	Степень дегидратации, %					
сушки, ч	образец 1	образец 2				
1	54,2	35,3				
2	86,8	78,7				
3	100	89,6				
4	—	97,1				
5	—	100				

Зависимость степени дегидратации от продолжительности сушки

Экспериментальные результаты показывают, что при одинаковом исходном содержании воды первый осадок гораздо легче отдает влагу, чем второй. Это означает, что основная часть воды в первом осадке не входит в его структуру, а находится в слабосвязанном состоянии. Во втором осадке, напротив, значительная часть воды является структурно связанной, что требует более длительного времени для ее удаления.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют в пользу того, что при гидролизе кристаллических АКК под действием газообразного аммиака образующийся аморфный ГОА состоит преимущественно из одной фазы и формируется в виде высокодисперсного соединения, содержащего слабосвязанную воду. Из-за отсутствия полимеризации акваионов алюминия размер первичных частиц существенно меньше, чем в аналогичных осадках, полученных при гидролизе в растворе. Кроме того, аморфный ГОА, полученный твердофазным гидролизом, характеризуется более равномерным дисперсным составом.

4.3.3. Особенности фазовых превращений гидратированного оксида алюминия в процессе старения и термической обработки

Под старением осадков аморфных гидратированных оксидов металлов, в том числе алюминия, понимают внутреннюю структурную перестройку первичных частиц и формирование упорядоченных областей вплоть до образования монокристалла [144]. Старение осадков ведут, как правило, в маточных растворах [137]. В зависимости от условий старения (рН, температуры, продолжительности), а также от состава аморфной фазы формируется та или иная кристаллическая структура гидроксида. Как уже отмечалось, из первичных частиц, образованных гидроксокомплексами с числом атомов алюминия 13, при старении формируется байерит Al(OH)₃. Если аморфная фаза образована менее полимеризованными частицами, то в процессе старения формируется псевдобемит (ПБ). Под ПБ понимают плохо откристаллизованную метастабильную форму гидроксида алюминия состава $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ (1 < n < 2). При этом избыточная против стехиометрии на бемит Al₂O₃·H₂O вода присутствует не в свободном виде, а весьма прочно связана водородными связями в межслоевом пространстве решетки [156]. В отличие от бемита ПБ дает на рентгенограмме более размытые дифракционные линии, максимум интенсивности которых почти совпадает с положением наиболее интенсивных линий бемита. Исключением является смещение и уширение пиков в направлении [020]. Межплоскостное расстояние увеличивается до 6,4–6,8 Å по сравнению с 6,1–6,2 Å для бемита [156, 157]. Вопрос о причине этого смещения является дискуссионным. Установлено, что увеличение значений d_{020} обусловлено не только внедрением воды в межслойное пространство, но и локальными изменениями структуры в самом слое, в частности малым размером частиц в направлении [010] [158–160].

В связи с изложенным, представляло большой научный и практический интерес установить, по какому пути пойдет процесс кристаллизации аморфного ГОА, полученного твердофазным гидролизом АКК под действием газообразного аммиака.

С этой целью осадки аморфного ГОА подвергали старению в растворе аммиака при различных условиях. Обработку осадков вели в герметизированных сосудах, что предотвращало потери NH₃ и обеспечивало постоянство величины pH. По окончании процесса осадок отфильтровывали и промывали водой до полного исчезновения в промывных водах иона SO²⁻, что определяли по отсутствию помутнения при добавлении капли раствора BaCl₂. Осадок сушили при 105 °C до постоянной массы и исследовали с использованием различных методов физико-химического анализа. В табл. 33 приведена зависимость фазового состава продуктов (по данным РФА) и их удельной поверхности, определенной методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота, от pH, температуры и продолжительности старения.

Таблица 33

N⁰		Условия старен	ИЯ	Показатели			
П. П.	pН	Т, Ч	T, ⁰C	<i>S</i> , м²/г	фазовый состав		
1	7,0	0,5	75	2,1	А		
2	-	2,0	_	3,0	А		
3	-	4,0		9,4	А		
4	_	6,0		10,9	А		
5	9,0	0,5	75	76,4	А+ПБ		
6	_	2,0		94,8	А+ПБ		
7	_	4,0		165,0	А+ПБ		
8	_	6,0	_	202,4	А+ПБ		
9	10,0	0,5	75	215,6	А+ПБ		
10	_	2,0	_	276,0	ПБ		
11	_	4,0	_	293,7	ПБ		
12	_	6,0	_	321,3	ПБ		
13	11,0	0,5	75	246,6	ПБ		
14	_	2,0	_	285,9	ПБ		
15	_	4,0	_	303,9	ПБ		
16	_	6,0	_	336,1	ПБ		
17	10,0	0,5	60	203,1	А+ПБ		
18	_	2,0	_	218,5	А+ПБ		
19	_	4,0	_	238,8	ПБ		
20	_	6,0		267,9	ПБ		
21	9,0	0,5	105	82,9	А+ПБ		
22	_	2,0	_	119,6	А+ПБ		
23	_	4,0	_	181,8	А+ПБ		
24	_	6,0	_	244,3	ПБ		

Влияние условий старения осадка ГОА на фазовый состав и удельную поверхность получаемого продукта

Примечание. А — аморфный гидроксид алюминия; ПБ — псевдобемит.

Из приведенных данных следует, что, независимо от условий старения осадка аморфного ГОА, формируется только одна кристаллическая фаза — псевдобемит. При этом определяющее влияние на процесс кристаллизации оказывает рН среды: с его ростом при прочих равных условиях происходит непрерывное увеличение содержания фазы ПБ, а также удельной поверхности частиц. Влияние температуры старения проявляется в гораздо меньшей степени и выражается в том, что ее повышение приводит к некоторому увеличению удельной поверхности частиц. Продолжительность старения определяется, главным образом, величиной водородного показателя: если при рН = 11 процесс кристаллизации практически завершается уже через 30 мин, то при pH = 10 продолжительность процесса необходимо увеличить до двух часов. Тот факт, что наиболее быстро и полно формирование ПБ происходит в условиях, которые считаются типично «байеритными» (pH > 10,5) [137], подтверждает сделанный ранее вывод о специфичности состава и структуры первичных частиц. При этом, вероятно, аморфный ГОА формируется в виде высокодисперсного соединения, в котором число структурных оксо- и гидроксогрупп, приходящихся на 1 атом алюминия, соответствует кристаллической форме ПБ.

Для более детального изучения эволюции процесса кристаллизации были использованы образцы, полученные при pH старения 7, 9, 10 и 11 (образцы 1, 2, 3 и 4 соответственно). Исследования проводились с применением методов РФА, ДТА, ИКС, электронномикроскопического и кристаллооптического анализа.

Рентгенограммы исследуемых образцов (рис. 86) получены на приборе ДРОН-3 с использованием излучения CuK_a. На рентгенограмме образца І имеются отдельные слабые пики, не позволяющие определенно идентифицировать какую-либо кристаллическую структуру. Основная масса образца является рентгеноаморфной. По мере повышения рН старения на рентгенограммах образцов 2 и 3 наблюдается появление все более рефлексов, относящихся кристаллической интенсивных к фазе. идентифицируемой как ПБ, а вещество образца 4 практически полностью представлено фазой псевдобемита.

Инфракрасные спектры образцов приведены на рис. 87. Максимумы поглощения 3060 и 1080 см⁻¹, соответствующие ПБ, наиболее отчетливо зафиксированы на спектре образца 4. Для спектров образцов, полученных при более низких значениях pH, характерно непрерывное уменьшение интенсивности соответствующих полос поглощения вплоть до их исчезновения, что свидетельствует о полном отсутствии ПБ в образце 1.

Полученные данные РФА и ИКС хорошо согласуются с результатами дифференциально-термического анализа, выполненного при скорости нагрева 9 град/мин в атмосфере воздуха. Масса образцов составляла 0,12 г. Их термограммы приведены на рис. 88.

Общим для всех исследованных образцов является наличие дифференциальных кривых ИХ термограмм низкотемпературного на эндоэффекта в области температур 155-169 °C, который соответствует удалению несвязанной воды. С повышением температуры на кривых ДТА образцов 1-3 появляется интенсивный экзотермический эффект, обусловленный кристаллизацией фазы ПБ. При этом по мере увеличения рН, при котором готовились образцы, отчетливо прослеживается смещение экзоэффекта в область более низких температур: от 316-336 °С для образца 1, до 238-260 °С — для образца 3. Это свидетельствует о повышении «степени готовности» к переходу в кристаллическое

состояние по мере повышения рН старения осадков ГОА. Отсутствие экзотермического эффекта на кривой образца 4 объясняется тем, что образец изначально представляет собой гидроксид алюминия со структурой псевдобемита. На дифференциальных кривых ДТА образцов 2-4 имеется также еще по два эндоэффекта: незначительный в области температур 330-364 °C и более общирный — при 424-456 °С. Первый из них, вероятно, обусловлен дегидратацией ПБ. Для выяснения характера происходящих превращений образец 4 был выдержан при температуре 365 °C в течение 1 ч и исследован методом РФА. Полученная рентгенограмма (не приводится) аналогична рентгенограмме образца 4, но отличается появлением трех дополнительных низкоинтенсивных пиков с d/l 7,70, 3,64 и 1,70 Å, что свидетельствует о формировании несколько иной структуры ПБ. Полученные результаты согласуются с имеющимися данными о существовании двух морфологических структур ПБ, отличающихся различным содержанием межслойной воды [148–150, 160, 161]. Второй эндотермический эффект связан с дегидратацией ПБ с образованием у-Al₂O₃. На кривой ДТА образца 1 первый эндоэффект отсутствует. Это объясняется тем, что в результате кристаллизации, которая происходит при более высоких температурах, чем в случае образцов 2 и 3, сразу формируется фаза ПБ с более низким содержанием структурной воды.



Рис. 86. Рентгенограммы продуктов старения ГОА: I - pH = 7, T = 75 °C, $\tau = 4$ ч; 2 - pH = 9, T = 75 °C, $\tau = 4$ ч; 3 - pH = 10, T = 75 °C, $\tau = 2$ ч; 4 - pH = 11, T = 75 °C, $\tau = 1$ ч



Рис. 87. ИК-спектры продуктов старения ГОА: 1–4 — то же, что на рис. 86



Рис. 88. Термограммы продуктов старения ГОА: 1–4 — то же, что на рис. 86

Морфологию продуктов старения исследовали с помощью цифрового сканирующего электронного микроскопа SEM LEO-420. Облик частиц при увеличении в 5 тыс. раз представлен на рис. 89. Внешний вид частиц образца 1 практически не отличается от внешнего вида частиц аморфного ГОА (не приводится). По мере увеличения pH старения от 7 до 11 во все большем количестве появляются кристаллические образования, и образец 4 полностью состоит из конгломератов кристаллитов, имеющих преимущественно округлую форму.





3

Рис. 89. Морфология продуктов старения ГОА: 1-4 — то же, что на рис. 86

4

По данным кристаллооптического анализа, основная масса образца 1 оптически изотропна, двупреломление отмечается лишь у незначительного количества вещества. Две фазы либо сокристаллизованы, либо индивидуальны.

Показатель преломления одной фазы $N \sim 1,508\pm0,005$, другой — находится в пределах 1,46±0,01. Образец 2 также состоит из двух фаз. Часть вещества обладает слабым двупреломлением («отдельными участками»). Характерна совместная кристаллизация фаз как в виде простых, так и в виде более сложных конфигураций. Показатель преломления одной из фаз находится в пределах 1,442–1,480, другой — \sim 1,510. Основная масса образца 3 оптически изотропна и представляет собой сложную сокристаллизацию двух фаз. Одна из них имеет $N \sim 1,460$,

другая — ~ 1,555±0,005. Подавляющее количество вещества в образце 4 оптически изотропно и имеет показатель преломления в пределах 1,556–1,564.

Выполненные исследования подтвердили справедливость вывода о специфичности структуры первичных частиц аморфного ГОА, формирующихся в процессе твердофазного гидролиза, и показали, что, независимо от условий старения осадка аморфного ГОА в аммиачном растворе, процесс кристаллизации идет исключительно по пути формирования структуры ПБ, причем наиболее быстро и полно в условиях, считающихся «байеритными» [162, 163].

4.4. Гидролиз сернокислых растворов

Физико-химические исследования и первоначальную отработку процесса гидролиза проводили в лабораторных автоклавах (бомбочках) емкостью 70 мл, футерованных фторопластом. Общий вид установки приведен на рис. 90. Перемешивание содержимого достигалось за счет вращения автоклавов «через голову» (85 об/мин) в воздушном термостате. Температура регулировалась с помощью потенциометра типа КСП-4, связанного с пирометрическим пультом.



Рис. 90. Автоклавная установка: 1 — воздушный термостат; 2 — автоклавная бомбочка; 3 — токосъемное устройство; 4 — опорные подшипники; 5 — вал с крепежной вилкой; 6 — приводной механизм; 7 — станина

Для получения более значительных количеств основных солей был изготовлен автоклав объемом 0,5 л (рис. 91), конструкция и размеры которого позволяли осуществлять процесс на этой же установке. Исследования, проводившиеся в автоклавах объемом 0,5 л, показали, что при температуре 150–160 °C в течение 1 ч достигается практически полный выход алюминия в осадок ОСС.



Рис. 91. Автоклав объемом 0,5 л: *I* — стакан-вкладыш; *2* — муфта крепежная; *3*–4 — винт; *5* — крышка-уплотнитель; *6* — гайка накидная; *7* — корпус

Балансовые опыты выполнялись в автоклаве объемом 2 л с механическим перемешиванием (рис. 92). В него заливалось 1500 мл раствора состава, г/л: 77,2 Al₂O₃; 41,2 Na₂O; 16,1 K₂O; 5,5 Fe₂O₃; 0,15 SiO₂ и далее засыпалось 304,5 г моногидрата сульфита аммония. Гидролиз вели при 150–160 °C в течение 1 ч. После разделения суспензии осадок ОСС промывали на фильтре горячей водой и сушили при 105 °C до постоянной массы. Влажность осадков ОСС составляла 36–41 %. Состав продуктов гидролиза по результатам 3 параллельных опытов приведен в табл. 34.

Из полученных данных следует, что в осадок переходит 99,9–99,1 % алюминия, находившегося в растворе. Выход ОСС на 1 кг нефелинового концентрата составляет 0,86–0,89 кг при содержании в ней 27,9–28,8 % Al₂O₃. Таким образом, впервые достигнут практически полный выход алюминия в осадок ОСС при относительно невысоких температурах гидролиза [164, 165].

Основными компонентами гидролизного раствора являются сульфаты аммония и натрия: на их долю приходится 94,5–95,1 % от общего солесодержания при массовом соотношении (NH₄)₂SO₄:Na₂SO₄ = 2,3:1. Кроме того, присутствуют сульфаты железа калия и алюминия. В соответствии с разрабатываемой технологической схемой предусматривается «регенерация» сульфита аммония на основе продуктов термического разложения сульфата аммония в восстановительной атмосфере.



Рис. 92. Двухлитровая автоклавная установка: 1 — корпус автоклава; 2 — кварцевый стакан-вкладыш; 3 — электропечь; 4 — крышка автоклава с сальниковым устройством и карманом для термопары; 5 — приводной карданный вал; 6 — соединительный капилляр; 7 — электропривод; 8 — стопорная рукоятка; 9 — поворотная консоль

Анализ диаграммы растворимости в системе (NH₄)₂SO₄–Na₂SO₄–H₂O показал [166], что политермическим упариванием и кристаллизацией достаточно сложно разделить и получить в чистом виде сульфаты аммония и натрия вследствие образования двойных солей. Тем более что состав реальной системы намного более сложный. Поэтому было предложено упаривать гидролизат досуха, а полученный твердый продукт смешивать с восстановителем и подвергать термической обработке, получая из газовой фазы сульфит аммония. При упаривании в газовую фазу удаляется содержащийся в растворе диоксид серы, поэтому необходимо предусмотреть систему улавливания SO₂.

Вид термограммы полученной сухой смеси солей, приведенной на рис. 93, существенно отличается от вида термограммы чистого сульфата аммония (рис. 76). Незначительный эндотермический эффект с максимумом при 64 °C относится к удалению свободной воды. Ряд эндоэффектов в области температур 94–227 °C, вероятно, связан с дегидратацией железоаммониевых квасцов (NH₄)₂SO₄·FeSO₄·6H₂O, наличие которых установлено по результатам РФА. Эндоэффекты при 401–450 и 496–562 °C обусловлены разложением сульфата аммония с образованием газообразных NH₃ и SO₃. Более высокие температуры разложения сульфата аммония связаны, вероятно, с его вхождением в состав двойных солей.

Таблица 34

Состав	продуктов	гидролиза
--------	-----------	-----------

	Продукт									
Vourour		гидролизат		осадон	с основной соли	алюминия				
KOMHOHEHI	объем,	содержание,	количество,	масса,	содержание,	количество,				
	МЛ	г/л	Г	Г	%	Г				
			Опыт 1							
Al ₂ O ₃		0,75 1,2			28,4	114,7				
Fe ₂ O ₃		4,26	6,82		0,35	1,41				
Na ₂ O	1600	34,8	53,7	403,8	1,5	6,05				
K ₂ O		1,0	1,55		5,6	22,6				
SO4 ²⁻		197,0	315,1		46,3	187,0				
NH4 ⁺		50,1	80,25		0,36	1,45				
SiO ₂		-	_		0,13	0,52				
		•	Опыт 2							
Al ₂ O ₃		0,83	1,35		28,8	114,4				
Fe ₂ O ₃		4,15	6,75		0,37	1,47				
Na ₂ O	1625	34,2	55,6	397,2	1,54	6,1				
K ₂ O		1,0	1,61		5,67	22,52				
SO ₄ ²⁻		198,0	321,8		45,9	182,3				
NH4 ⁺		49,45	80,35		0,32	1,27				
SiO ₂		-	-		0,13	0,51				
			Опыт 3							
Al ₂ O ₃		0,44	0,7		27,9	115,0				
Fe ₂ O ₃		4,32	6,85		0,34	1,4				
Na ₂ O	1585	35,1	55,6	412,3	1,45	6,0				
K ₂ O		0,72	1,14		5,58	23,0				
SO_4^{2}		204,1	323,5		46,6	192,1				
NH4 ⁺		50,47	80,0		0,34	1,4				
SiO ₂		-	_		0,12	0,51				

Навески массой по 3 г смеси солей состава, мас. %: 1,1 Al₂O₃; 1,32 Fe₂O₃; 10,7 Na₂O; 0,27 K₂O; 22,46 (NH₄)₂O; 61,32 SO₄²⁻; 3,6 H₂O смешивали с активированным углем из расчета получения молярного отношения (NH₄)₂SO₄:С, равного 0,7:1. Полученную смесь подвергали термической обработке при 600 °C на установке, изображенной на рис. 79, и анализировали по методике, приведенной в разделе 4.2. Выход сульфита аммония по результатам пяти опытов составил в среднем 94,8 %. Более низкий показатель по сравнению с достигнутым при термическом разложении чистого сульфата аммония обусловлен тем, что часть аммиака (3,5-4,5 % от содержания гидролизате) связывается В железоаммониевые квасцы, которые В не разлагаются при температуре выполнения экспериментов. Остаток от термического разложения представлен в основном (> 80 % по массе) сульфатом натрия. Основной примесью (> 15 % по массе) является железо-аммоний-сульфат. С учетом малой растворимости последнего сульфат натрия может быть селективно переведен в раствор и выделен в достаточно чистом виде.



Рис. 93. Термограмма сухой смеси солей

4.5. Переработка основных солей алюминия аммиачным методом

Одним из возможных направлений переработки алунитов является аммиачный метод (метод Наумчика — Лабутина) [59, 64]. Он основан на способности обожженного алунита взаимодействовать с водным раствором аммиака. При этом происходит разложение сульфата алюминия с образованием гидроксида алюминия и сульфата аммония, переходящего в раствор вместе с сульфатами щелочных металлов:

$$(K, Na)_{2}SO_{4} \cdot Al_{2}(SO_{4})_{3} \cdot 2Al_{2}O_{3} + 6NH_{4}OH = = (K, Na)_{2}SO_{4} + 3(NH_{4})_{2}SO_{4} + Al_{2}O_{3} \cdot 3H_{2}O + 2Al_{2}O_{3}.$$
 (106)

Было установлено, что взаимодействие обожженного алунита с аммиаком — процесс экзотермический. При низких температурах (до ~ 40 °C) реакция практически не идет, но при дальнейшем повышении температуры до 45–50 °C начинается бурная реакция, в результате которой температура самопроизвольно быстро поднимается до ~ 75 °C. Рекомендовано использовать раствор аммиака с начальной концентрацией 3–4 %. В этом случае в связи с быстрым уменьшением концентрации резко падает упругость паров аммиака над раствором, что позволяет вести выщелачивание без применения автоклавов.

В процессе исследований аммиачному выщелачиванию подвергали ОСС, обожженную при 525 °С в течение 2 ч, следующего состава, мас. %: $Al_2O_3 - 34,5$;

$$K_2O = 6,7$$
; $Na_2O = 1,7$; $(NH_4)_2O = 0,9$; $Fe_2O_3 = 0,4$; $SO^4 = -56,1$; $SiO_2 = 0,13$

Выщелачивание навесок ОСС массой 100 г вели 4 %-м раствором аммиака в течение 2 ч при постепенном подъеме температуры от ~ 40 до 95 °С. Расход аммиака составлял 125 % на взаимодействие с сульфат-ионом, не связанным с калием, натрием и аммонием. Увеличение расхода аммиака обусловлено тем, что при повышенных температурах часть его в неконтролируемом количестве может удалиться в газовую фазу. Результаты по аммиачному выщелачиванию ОСС приведены в табл. 35.

Таблица 35

C	Состав	И	выход	продуктов	аммиачного	выщелачивания	С)(C	C
_						1	_		-	

	Продукт											
Компо-		фильтрат		промывная вода			осадок					
нент	объем,	содержание,	% от	объем,	содержание,	% от	масса,	содержание,	% от			
	Л	г/л	ИСХ.	Л	г/л	исх.	Г	%	исх.			
				Oi	тыт 1							
Al ₂ O ₃	0,34	_	-	0,72	_	_	52,0	66,2	99,9			
K ₂ O	0,34	17,64	89,5	0,72	0,94	10,1	52,0	0,05	0,39			
Na ₂ O	0,34	4,52	90,4	0,72	0,21	9,0	52,0	0,02	0,61			
$(NH_4)_2O$	0,34	2,44	92,0	0,72	0,10	7,4	52,0	0,01	0,58			
Fe ₂ O ₃	0,34	—	-	0,72	-	_	52,0	0,77	100,0			
SO ₄ ²⁻	0,34	145,86	88,4	0,72	7,71	9,9	52,0	1,6	1,48			
SiO ₂	0,34	-	-	0,72	-	_	52,0	0,28	99,9			
				Oi	тыт 2							
Al ₂ O ₃	0,36	-	-	0,75	-	_	52,4 65,8		100,0			
K ₂ O	0,36	16,60	89,2	0,75	0,94	10,5	52,4	0,06	0,47			
Na ₂ O	0,36	4,32	91,5	0,75	0,18	8,1	52,4	0,016	0,49			
$(NH_4)_2O$	0,36	2,26	90,3	0,75	0,11	9,2	52,4	—	-			
Fe ₂ O ₃	0,36	-	-	0,75	-	_	52,4	0,76	100,0			
SO_4^{2-}	0,36	136,82	87,8	0,75	7,70	10,3	52,4	1,81	1,69			
SiO ₂	0,36	—	_	0,75	-	_	52,4	0,29	100,0			
				Oi	тыт 3							
Al ₂ O ₃	0,36	-	-	0,73	-	_	52,3	65,9	100,0			
K ₂ O	0,36	16,79	90,2	0,73	0,84	9,2	52,3	0,06	0,48			
Na ₂ O	0,36	4,25	90,0	0,73	0,21	9,1	52,3	0,022	0,68			
$(NH_4)_2O$	0,36	2,24	89,4	0,73	0,13	10,5	52,3	—	_			
Fe ₂ O ₃	0,36	_	_	0,73	_	_	52,3	0,76	100,0			
SO ₄ ²⁻	0,36	139,0	89,2	0,73	7,0	9,12	52,3	1,75	1,63			
SiO ₂	0,36	_	_	0,73	_	_	52,3	0,3	100,0			

Выход остатка от выщелачивания, представляющего собой так называемый «черновой» глинозем, составляет (в пересчете на сухую массу) 52,0-52,4 г на 100 г обожженной ОСС при среднем содержании 66 % Al₂O₃. Рафинирование чернового глинозема осуществляется по упрощенной (безавтоклавной) схеме Байера. Для этого его обрабатывают оборотным щелочным раствором, содержащим 100–120 г/л Na₂O, при 95–100 °C в течение 30 мин. Полученную суспензию отстаивают или фильтруют. Промытый красный шлам является отходом, а алюминатный раствор подвергают безавтоклавному обескремниванию с добавкой в качестве затравки белого шлама (этого же продукта от предыдущей операции) при 103-105 °C в течение нескольких часов. После отделения от белого шлама и контрольного фильтрования раствор подвергают декомпозиции с затравкой гидрата оксида алюминия от предыдущих операций. Гидратный осадок отфильтровывают, промывают и кальцинируют с получением товарного металлургического глинозема. Маточный щелочной раствор упаривают, смешивают с промывной водой красного шлама и используют в качестве оборотного раствора. Выпавшие при упаривании сульфатные соли каустифицируют для компенсации потерь оборотной щелочи.

Использование для выщелачивания алунита растворов аммиака 4 %-й концентрации приводит к получению растворов сульфатов аммония, калия и натрия, содержащих суммарно 160–170 г/л солей (табл. 35). Дальнейшая переработка таких весьма разбавленных растворов потребует высоких энергозатрат на удаление воды. Поэтому с целью повышения концентрации растворов сульфатов целесообразно

использовать противоточную схему выщелачивания и промывки «чернового» глинозема. По данным [64], это позволяет повысить суммарную концентрацию солей до 300–400 г/л. После дегидратации таких растворов получают смесь солей, которая непосредственно может быть использована в качестве минерального удобрения. Кроме того, в НИУИФе разработан способ разделения подобной смеси сульфатов путем выпарки раствора и кристаллизации с получением двойной соли калий-аммоний сульфата, сульфата аммония и смеси сульфатов калия и натрия [64].

Технологическая схема переработки нефелинового концентрата сернокислотно-сульфитным методом приведена на рис. 94.



Рис. 94. Технологическая схема переработки нефелинового концентрата сернокислотно-сульфитным методом

5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНО-ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА КРЕМНЕЗЕМНЫХ ПРОДУКТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ КИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФЕЛИНА

В промышленности выпускается два основных вида осажденных кремнеземов: высокодисперсный диоксид кремния (белая сажа) и силикагель различных марок и сортов. В связи с этим представляло интерес выявить принадлежность диоксида кремния, выделяемого из осадков от кислотного разложения нефелина, к тому или иному виду коммерческих кремнеземов. В качестве объектов исследований были выбраны следующие образцы кремнеземсодержащих осадков.

1. Аморфный кремнезем, полученный путем кратковременного (5–10 мин) разложения нефелинового концентрата 16 %-й H₂SO₄ с последующим отделением нерастворимого минерального остатка фильтрацией. Полученные алюмокремниевые растворы нагревали и выдерживали до образования гелей. Последние измельчали до кусочков размером менее 3–5 мм, которые:

- отмывали водой от солей и сушили при 105 °C (образец 1);

- сушили при 105 °С и отмывали водой [111] (образец 2);

 подвергали гидротермальной обработке при температуре 105–115 °С в растворе 2 %-й H₂SO₄ с последующей сушкой при 105 °С и отмывкой от солей (образец 3).

2. Аморфный кремнезем, полученный путем постепенного дозирования жидкого незажелатинизированного алюмокремниевого раствора в нагретую до 110–120 °C 40 %-ю серную кислоту в присутствии затравки аморфного кремнезема [167] (образец 4).

3. Образец 5 получен седиментационным выделением SiO₂ из нерастворимого остатка от разложения нефелина путем равномерного его дозирования в течение 3 ч в раствор нагретой до 95 °C 40%-й H₂SO₄.

4. Образец 6 выделен таким же образом из остатка, полученного путем разового разложения нефелина 72 %-й H₂SO₄.

Для сравнения использовались силикагель марки КСКГ по ГОСТУ 3956-76 (образец 7) и белая сажа марки БС-120 (образец 8).

Все образцы перед анализом сушились при 105 °С до постоянной массы.

Содержание основных примесей в исследованных образцах представлено в табл. 36. Ранее проведенными исследованиями установлено, что все они рентгеноаморфны и имеют близкие термографические и ИКС-характеристики [168].

Таблица 36

Howen officiate		Содержан	ие, мас. %	
помер образца	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
1	0,77	0,14	0,30	0,02
2	0,28	0,19	0,03	0,04
3	0,28	0,13	0,02	0,06
4	0,04	0,01	0,10	0,03
5	1,69	0,63	0,32	0,27
6	2,06	0,84	0,35	1,46

Содержание примесей в образцах диоксида кремния

Морфология частиц и их структурно-поверхностные свойства исследовались с помощью цифрового сканирующего электронного микроскопа SEM LEO-420¹ и анализатора удельной поверхности и пористости TriStar 3020².

Внешний вид образцов кремнезема представлен на рис. 95. Как видно, образцы диоксида кремния, полученные осаждением из раствора, представляют собой порошок (на рисунке представлен мелкодисперсный только образец 5, образцы 4, 6 имеют аналогичный вид). Такой же вид имеет и образец 2. Вероятно, это вызвано тем, что при сушке геля SiO₂, содержащего сернокислые соли, происходит разрушение структуры кремнегеля мелкодисперсных с образованием частиц. Образцы, полученные температурной обработке зажелатинизированного кремнегеля при (образцы 1 и 3), представляют собой стекловидные гранулы размером до 2 мм.

Образец 3

Образец 5

Рис. 95. Внешний вид образцов кремнезема

Морфология частиц представлена на рис. 96. Образцы 2, 4, 5 и 7 практически не отличается друг от друга и представляют собой агломераты частиц округлой формы размером 100–400 нм, в то время как образцы 1 и 3 состоят из кристаллических частиц неправильной формы размером в несколько десятков микрон.

¹ Микрофотографии сделаны А. Т. Беляевским.

² Выполнено А. И. Князевой.

Рис. 96. Морфология образцов кремнезема

В таблице 37 И на рисунке 97 представлены некоторые структурно-поверхностные свойства образцов. Как видно из полученных данных, образцы кремнезема условно можно разбить на 2 группы: полученные осаждением из раствора (образцы 4-6) и полученные переработкой зажелатинизированного кремнеземсодержащего раствора от сернокислотного разложения нефелина (образцы 1-3). Для первой группы характерны относительно малая удельная поверхность (190–270 м²/г), большая ширина (5-30 нм) и диаметр (8-13 нм) пор. Средний диаметр частиц таких кремнеземов, рассчитанный по уравнению: $d = 6/(S_{yd. Bhem.} \cdot \rho)$, где $\rho = 2200 \text{ кг/м}^3$ — плотность аморфного кремнезема, составляет 11-30 нм.

Таблица 37

Показатель		Образец									
		2	3	4	5	6	7	8			
Удельная поверхность по методу БЭТ, (812,29	756,84	196,24	272,49	242,47	428,21	111,35			
M^2/Γ											
Удельная поверхность микропор	271,10	71,63	55,63	14,49	25,76	50,45	9,46	18,73			
(d < 1,7 нм), м ² /г											
Удельная внешняя поверхность, м ² /г	400,99	740,66	701,22	181,75	246,73	192,02	418,95	95,39			
Удельный объем микропор ($d < 1.7$ нм),		0,0317	0,0239	0,0062	0,0178	0,0222	0,0041	0,0087			
см ³ /г											
Удельный объем пор (1,7 нм $\leq d \leq 300$ нм),		0,5215	0,3500	0,4421	0,3971	0,6066	0,5834	0,5875			
определенный по методу ВЈН (адсорбция)											
см ³ /г											
Ширина пор по методу БЭТ, нм	1,889	3,296	2,672	8,778	5,229	9,409	1,908	10,367			
Средний диаметр пор по методу ВЈН		3,55	2,81	8,41	9,06	12,50	2,32	24,62			
(адсорбция — десорбция), нм											
Средний диаметр частиц, нм	6,80	3,68	3,89	15,01	11,05	14,20	6,37	28,59			

Структурно-поверхностные свойства образцов SiO2

Для второй группы кремнеземов характерно резкое возрастание удельной поверхности до 800 м²/г и более, уменьшение средней ширины пор (1,9–3,3 нм) и их диаметра (2,2–3,6 нм). Распределение объема пор по их диаметру показывает, что для первой группы основная доля их объема сосредоточена в порах с диаметром более 10 нм, в то время как для образцов 1–3, 6 и 8 он сосредоточен в порах диаметром менее 10 нм. Кроме того, для образцов 5 и 8 характерно более равномерное распределение объема пор по их диаметру. Несколько обособлено от остальных стоит образец 1, для которого основной объем пор (до 60 %) сосредоточен в микропорах с диаметром пор менее 1,7 нм, что, вероятно, обусловлено тем, что при сушке отмытого геля SiO₂ происходит сжатие пор. Наличие же в них сернокислых солей алюминия, натрия, калия и железа (образцы 2 и 3) при сушке кремнеземного геля противодействует этому процессу, в результате чего доля микропор в них остается относительно постоянной.

На рисунке 98 представлены изотермы сорбции — десорбции образцов SiO₂. Как и следовало ожидать, вид изотерм сорбции образцов 2-4 практически идентичен и может быть отнесен по классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера (БДДТ) к изотермам IV типа. характерным для мезопористых веществ, отличительной особенностью которых являются петли гистерезиса на кривых сорбции — десорбции, основной причиной которых является капиллярная конденсация азота (абсорбата) в мезопорах. Анализ этих кривых показывает, что петли гистерезиса, имеющие выпуклую форму в интервале значений *P*/*P_s* = 0,8–1 и вогнутую в интервале значений $P/P_s = 0.45-0.8$, соответствуют по классификации Де Бэра петлям А- и С-типов соответственно, которые он относит к порам цилиндрической формы (тип А) и клиновидным порам с открытыми концами (тип С). Характерное смыкание петель гистерезиса на обеих изотермах в процессе десорбции ранее, чем относительное давление достигнет величины 0,3, свидетельствует об отсутствии в образцах микропор с диаметром пор менее 2 нм, что подтверждает ранее полученные результаты по распределению объема пор по их диаметру.

Рис. 97. Распределение объема пор образцов по их диаметру (по методу ВЈН, адсорбция): *1–8* — номер образца

Рис. 98. Изотермы сорбции — десорбции азота образцами диоксида кремния: → — сорбция; ← — десорбция; *1–6* — номер образца

Кривые изотерм сорбции образцов SiO₂ под номерами 1, 5 и 6 также характерны для микро- и макропористых веществ, которые не обладают петлями гистерезиса. Микропористый характер образца 1 подтверждается, помимо данных рис. 97, резким увеличением количества адсорбированного азота при повышении его относительного давления в системе при малых значениях P/P_s . Это объясняется тем, что в микропорах благодаря близости стенок пор потенциал взаимодействия с адсорбированными молекулами значительно

больше, чем в более широких порах, и величина адсорбции при данном относительном давлении (особенно в области малых значений P/P_s), соответственно, также больше.

Наличие на изотерме сорбции — десорбции образцов 5 и 6 пусть и небольшой, но видимой петли гистерезиса *С*-типа можно объяснить тем, что хоть в целом образцы можно отнести к макропористым веществам (объем макропор составляет ~ 50 %) (рис. 97), но в нем присутствуют также, хоть и в значительно меньшем количестве (~ 25 %), и мезопоры клиновидной формы с открытыми концами.

В ИК-спектрах всех образцов диоксида кремния (рис. 99) наблюдаются валентные и деформационные колебания (3444 и 1632 см⁻¹ соответственно), характерные для колебаний связей О-Н и молекул сорбированной воды. Все они также содержат полосы поглощения, отвечающие валентным и деформационным колебаниям гидратированного полисиликатного каркаса с частотами: v_{as} SiOSi (1089 см⁻¹), vSiOH (960 см⁻¹), v_s SiOSi (800 см⁻¹) и δ SiO (467 см⁻¹), однако интенсивность полос поглощения при 960 см⁻¹ свидетельствует о возрастании количества силанольных связей Si-OH в ряду образцов 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4, что подтверждается возрастанием интенсивности полос связей О-Н при 3444 и 1632 см⁻¹.

Рис. 99. ИК-спектры образцов диоксида кремния: *I* — образец 1; *2* — образец 2; *3* — образец 4; *4* — образец 5

В связи с тем, что в промышленности кремнеземсодержащие материалы (силикагели, цеолиты) находят широкое применение в качестве осушающих реагентов для газовых сред, нами были проведены исследования по определению влагоемкости полученных образцов аморфного кремнезема. С этой целью образцы массой ~ 0,5 г, высушенные при 150 °C, помещались в эксикатор с водой при температуре 18 °C до полного их насыщения влагой. Ввиду того что белая сажа в качестве сорбента влаги обычно не используется, образец 8 для определения его влагоемкости не исследовался. Результаты

опытов представлены на рис. 100. Для 2-й группы (образцы 1–3) характерно быстрое нарастание влагосодержания во времени, которое достигает максимума $(0,3-0,6 \text{ г/r SiO}_2)$ уже через 1–2,5 сут. Вероятно, это можно объяснить тем, что основной объем их пор приходится на поры диаметром менее 10 нм, скорость заполнения которых наибольшая. Несколько обособлено стоит образец 1, у которого, несмотря на наименьшее время насыщения (~ 1 сут) влагоёмкость относительно низка и составляет всего 0,3 г/г SiO₂. Вероятно, это связано с тем, что он обладает самой большой долей микропор, которые в процессе сорбции паров воды не участвуют.

Рис. 100. Изотермы сорбции паров воды образцами SiO₂: I-7 — номер образца; $P/P_s = 1$, температура 18 °C

Проведенные исследования показали, что по своим физико-химическим свойствам и структуре аморфный кремнезем, полученный при осаждении диоксида кремния из растворов от сернокислотного разложения нефелина занимает промежуточное положение между белой сажей и силикагелем, в то время как кремнезем, полученный из зажелатинизировавшегося кремнеземсодержащего раствора, близок по своим свойствам к силикагелю. Диоксид кремния, полученный при осаждении его из растворов, обладает относительно малой поверхностью $(90-270 \text{ м}^2/\Gamma)$, при этом основной объем пор сосредоточен в порах диаметром более 10 нм, что обусловливает его низкую влагоемкость (0,25-0,45 г/г SiO₂). Кремнезем, полученный из зажелатинизировавшегося кремнеземсодержащего раствора, обладает значительно большей удельной поверхностью (600-800 м²/г) и повышенной влагоемкостью (0,5-0,65 г/г SiO₂). Объем его пор имеет более равномерное распределение по диаметру и основная его часть приходится на поры с диаметром от 1,7 до 10 нм. Таким образом, в зависимости от условий кислотной переработки нефелина получаемые образцы диоксида кремния могут быть использованы вместо промышленно выпускаемых силикагелей и тонкодисперсных порошков SiO₂ в качестве сорбентов для осушки газов и жидкостей, наполнителей резины и полимерных материалов, в производстве катализаторов, при получении жидкого стекла, в литейном производстве, производстве специальных видов бетона и других направлениях.
ЛИТЕРАТУРА

- 1. Каценеленбоген П. Д., Крочевский В. А., Смирнов М. И. Комплексное использование Кольского нефелинового концентрата // Легкие металлы. 1957. № 4. С. 37–43.
- 2. Китлер И. Н., Лайнер Ю. А. Нефелины комплексное сырье алюминиевой промышленности. М.: Металлургиздат, 1962. 237 с.
- 3. Производство глинозема / А. И. Лайнер, Н. И. Еремин, Ю. А. Лайнер, И. 3. Певзнер. М.: Металлургия, 1978. 394 с.
- 4. Абрамов В. Я., Алексеев А. И., Бадальянц Х. А. Комплексная переработка нефелиноапатитового сырья. М.: Металлургия, 1990. 392 с.
- А. с. 126614 СССР, МПК⁶ С 01 F 7/38, С 01 В 33/24, С 01 D 13/00. Способ получения из щелочных алюмосиликатных пород окиси алюминия и щелочных продуктов / М. Н. Смирнов, З. Г. Галкина. № 629099/22; заявл. 23.05.1959; опубл. 01.03.1960, Бюл. № 5.
- 6. Исаков Е. А. Пикалевское объединение «Глинозем» в новых условиях // Цветные металлы. 1997. № 4. С. 8.
- 7. Кузнецов А. А., Сизяков В. М. Опыт работы ОАО «Пикалевское объединение "Глинозем"» по модернизации и реконструкции производства // Цветные металлы. 1999. № 9. С. 74–78.
- Некоторые направления развития и производства глинозема в России / В. М. Сизяков и др. // Цветные металлы. 1995. № 2. С. 37–40.
- 9. Сизяков В. М., Насыров Г. З. Эффективные способы комплексной переработки небокситового алюминиевого сырья на глинозем и попутные продукты // Цветные металлы. 2001. № 12. С. 63–69.
- Об улучшении физико-химических свойств металлургического глинозема / Г. В. Телятников и др. // Труды ВАМИ: сб. науч. тр. СПб.: ВАМИ, 2001. С. 42–49.
- 11. Сизяков В. М., Смирнов М. Н. О различной устойчивости гидрогранатов и трехкальциевого гидроалюмината в растворах едкого натра // Цветные металлы. 1969. № 10. С. 47–50.
- 12. Способы комплексной переработки алюмосиликатных пород для производства глинозема и других продуктов / В. М. Сизяков и др. // Нефелиновое сырье: сб. науч. тр. М.: Наука, 1978. С. 168–172.
- Манвелян М. Г. Комбинированный метод комплексной переработки пород типа нефелиновых сиенитов // IV Всесоюзное совещание по химии и технологии глинозема: сб. науч. тр. Новосибирск: СО АН СССР, 1965. С. 37–41.
- Манвелян М. Г., Наджарян А. К. О взаимодействии нефелинового сиенита с растворами едких щелочей при повышенных температурах // Химия и технология глинозема: сб. науч. тр. Новосибирск: Наука, 1971. С. 232–238.
- А. с. 1761671 СССР, МКИ⁵ С 01 F 7/26. Способ получения сульфата калия и глинозема из сыннырита / Ю. С. Сафрыгин и др. № 4827152/26; заявл. 21.05.1990; опубл. 15.09.1992, Бюл. № 34.
- 16. Исследования по азотно-сернокислотной технологии кальсилитового концентрата / В. И. Захаров и др. // Химическая технология редких элементов и минерального сырья: сб. науч. тр. Апатиты: КФ АН СССР, 1986. С. 19–22.

- 17. Пономарев В. Д., Сажин В. С. Гидрохимический щелочной способ переработки нефелиновых пород // Цветные металлы. 1957. № 12. С. 45–51.
- 18. Пономарев В. Д., Сажин В. С. Выщелачивание глинозема из нефелинов щелочными растворами в присутствии извести // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1958. № 2. С. 93–100.
- 19. Пономарев В. Д., Сажин В. С., Ни Л. П. Гидрохимический щелочной способ переработки алюмосиликатов. М.: Металлургия, 1984. 105 с.
- К переработке нефелиновых сиенитов Сандыкского месторождения гидрохимическим способом / В. А. Шестакова и др. // Химия и технология глинозема: сб. науч. тр. Новосибирск: Наука, 1971. С. 414–415.
- 21. Сажин В. С. Новые гидрохимические способы получения глинозема. Киев: Наукова думка, 1979. 180 с.
- 22. Исследование состава устойчивых продуктов взаимодействия β-C₂S и CSH1 с растворами едкого натра / В. М. Сизяков и др. // Цветные металлы. 1969. № 3. С. 57–60.
- Каган Б. И. К проблеме производства силикагеля, пермутита и квасцов из нефелина // Хибинские апатиты и нефелины. Сборник IV: сб. науч. тр. Л.: ГОСХИМТЕХИЗДАТ, Лен. отд., 1932. С. 228–238.
- 24. Волков П. А. Новые идеи применения нефелина в промышленности // Там же. С. 224–228.
- 25. А. с. 35180 СССР, МКИ⁴ С 01 F 7/34. Способ получения окиси алюминия из нефелина / И. И. Искольдский. № 91763; заявл. 19.07.1931; опубл. 31.03.1934.
- 26. Искольдский И. И., Громов Б. В. К проблеме окиси алюминия. М.; Л.: ОНТИ, 1934. 127 с.
- 27. Тарасов Т. Я., Хмелевская Н. А. Получение окиси алюминия из уртита сернистокислотным методом // Журн. прикл. химии. 1937. Т. 7, № 4. С. 528–534.
- 28. А. с. 60783 СССР, МПК⁶ С 01 F 7/28. Способ получения глинозема / Ф. Н. Строков. № 308045; заявл. 02.02.1940; опубл. 1942.
- 29. А. с. 72295 СССР, МПК⁶ С 01 F 7/28. Способ переработки нефелина на окись алюминия и другие продукты / Ф. Н. Строков. № 355816; заявл. 17.05.1947; опубл. 1948, Бюл. № 8.
- А. с. 65934 СССР, МПК⁶ С 01 F 7/28, С 01 D 5/14. Способ получения окиси алюминия и солей калия и натрия / З. П. Розенкноп. № 306999; заявл. 28.05.1941; опубл. 1946.
- 31. Розенкноп З.П., Василенко Н. А., Чернобаева М. М. Комплексная переработка нефелина сернистым газом на глинозем, соли и концентрированный сернистый ангидрид. М.: НИУИФ, 1960. 60 с.
- 32. А. с. 182706 СССР, МПК⁶ С 01 F 7/20. Способ кислотной переработки высококремнистого глиноземного сырья / Н. Г. Мантулин, В. Т. Мусиенко. № 914251/23-26; заявл. 27.07.1964; опубл. 09.06.1966, Бюл. № 12.
- 33. Нуркеев С.С., Тастанов Е. А., Мозговых Г. Я. Сернокислотное выщелачивание глинозема из анортитовой золы экибастузского угля // Металлургия и обогащение: сб. науч. тр. Казань: Каз. ПТИ, 1976. № 12. С. 26–30.
- Нуркеев С. С., Тастанов Е. А., Мозговых Г. Я. Исследование сернокислотного выщелачивания энергошлаков экибастузских углей // Там же. С. 54–60.
- Лайнер А. И., Чижиков Д. М., Лайнер Ю. А. Комплексный сернокислотный способ переработки нефелинового концентрата на глинозем, соду и поташ // Цветные металлы. 1973. № 4. С. 25–30.

- 36. Лайнер Ю. А. Комплексная переработка некоторых видов алюминийсодержащего сырья кислотными способами // Цветная металлургия. Научные поиски, перспективы: сб. науч. тр. М.: Наука, 1976. С. 259.
- Лайнер Ю. А. Кислотная переработка алюминийсодержащего сырья с получением глинозема, солей алюминия, соды, поташа и других продуктов. М.: 1976. 21 с. Деп. в ВИНИТИ.
- 38. Лайнер А. И., Сандлер Е. М., Лайнер Ю. А. Очистка сернокислых растворов алюминия от кремнезема // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1971. № 6. С. 54–56.
- 39. Лайнер Ю. А. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами. М.: Наука, 1982. 208 с.
- 40. Сажин В. С., Запольский А. К. О перспективах применения кислотных методов переработки высококремнистого алюминиевого сырья // Цветные металлы. 1969. № 2. С. 47–55.
- 41. Fleiser A. The kalunite process // Trans. Amer. Inst. Mining and Met. Eng. 1944. Vol. 159. P. 267–279.
- 42. Scott T. R. The acid method of alumina production // Journal of Metals. 1962. Vol. 14, no. 2. P. 9–13.
- Scott T. R. The recovery of alumina from its ores by a sulfuric acid process // Metallurgy of Aluminium. 1963. Vol. 1 Alumina. P. 305–332.
- 44. Kawecki W. Hydroliza alunu glinowo-amonowego w roztworach wodnych. Cz. 1 // Przem. Chem. 1965. Vol. 44, no. 11.
- 45. Bretsznajder St. Nova metoda otrzymywania hutniczego tlenku glinovego i innych zwiazkow glinu z glin // Przem. Chem. 1963. Vol. 42, no. 12. S. 677–683.
- 46. Bretsznajder St., Kawecki W. Otrzymywanie estow kwasu ortokrzemowego w fazie gazovey // Rocz. Chem. 1955. No. 29. S. 287–299.
- 47. Бретшнайдер С. Алюминий из глины // Проспект химической выставки в Москве. Варшава, 1965. 12 с.
- Запольский А. К., Сажин В. С., Захарова Н. Н. О выделении глинозема в твердую фазу из сернокислых растворов // Укр. хим. ж. 1971. Т. 37, вып. 4. С. 378–383.
- 49. Запольский А. К. Сернокислотная переработка высококремнистого алюминиевого сырья. Киев: Наукова думка, 1981. 208 с.
- Запольский А. К., Сажин В. С., Захарова Н. Н. Кристаллизация основных сернокислых солей алюминия // Химия и технология глинозема: сб. науч. тр. Новосибирск: Наука, 1971. С. 430–438.
- 51. Крыжановский М. М., Еремин Н. И. Влияние сульфатов калия, натрия и аммония на процесс осаждения некоторых солей алюминия // Журн. прикл. химии. 1975. Т. 18, вып. 12. С. 2593–2595.
- А. с. 941291 СССР, МКИ³ С 01 F 7/26. Способ получения чистой окиси алюминии / З. Цигенбальг, Г. Хааке, Г. Гейлер. № 7770389/22-02; заявл. 13.12.1978; опубл. 07.07.1982, Бюл. № 25; приор. 13.01.1978, № 203210 (ГДР).
- 53. Еремин Н. И. Уравнение степени гидролиза растворов сернокислого алюминия и квасцов // Цветные металлы. 1968. № 12. С. 52–56.
- 54. Сажин В. С., Запольский А. К., Захарова Н. Н. Влияние сульфатов натрия, калия и аммония на гидролиз раствора сернокислого алюминия и изучение некоторых физико-химических свойств основных солей // Журн. прикл. химии. 1968. Т. XLI, вып. 7. С. 1420–1423.

- 55. Сажин В. С., Запольский А. К. Кислотный способ переработки алунитов // Цветные металлы. 1968. № 3. С. 46–49.
- 56. А. с. 228011 СССР, МПК⁶ С 01 F 7/26. Способ переработки алюмосодержащего сырья / А. К. Запольский и др. № 1134956/23-26; заявл. 18.02.1967; опубл. 25.07.1974, Бюл. № 27.
- 57. А. с. 213005 СССР, МПК⁶ С 01 F 7/26. Способ переработки каолина на глинозем / В. С. Сажин, А. К. Запольский, Л. В. Гладушко. № 1087548/23-26; заявл. 29.06.1966; опубл. 25.07.1974, Бюл. № 27.
- 58. Смирнов-Верин С. С. Алуниты и их использование. М.: ОНТИ, 1938. 176 с.
- 59. Лабутин Г. В., Калтыгин С. Г. Последние работы в области использования алунитов по аммиачному способу // Легкие металлы. 1936. № 10. С. 41–47.
- 60. Камецкий С. П., Мамуровский А. А. Щелочной способ получения окиси алюминия из загликской квасцовой породы // Минеральное сырье. 1931. № 2. С. 16–23.
- 61. А. с. 76253 СССР, МПК⁶ С 01 F 7/06, 7/30. Способ переработки алунитов по Байеру со спеканием / Г. С. Морозов, Г. В. Лабутин, С. Т. Пучков. № 334650; заявл. 10.11.1942; опубл. 31.08.1949.
- 62. А. с. 484185 СССР, МКИ⁵ С 01 F 7/38. Способ комплексной переработки алунита / В. Н. Костин и др. № 1831999/23-26; заявл. 28.09.1972; опубл. 15.09.1975, Бюл. № 34.
- 63. Сизяков В. М., Насыров Г. З. Эффективные способы комплексной переработки небокситового алюминиевого сырья на глинозем и попутные продукты // Цветные металлы. 2001. № 12. С. 63–69.
- 64. Аграновский А. А., Ключанов Л. А., Насыров Г. З. Алуниты комплексное сырье алюминиевой промышленности. М.: Металлургия, 1989. 145 с.
- 65. Лабутин Г. В. Алуниты. М.: Цветная металлургия, 1965. С. 27.
- 66. Химико-технологические основы и разработка новых направлений комплексной переработки и использования щелочных алюмосиликатов / В. И. Захаров и др. Апатиты: КНЦ РАН, 1995. Ч. 1. 181 с.
- 67. Пенкаля Т. Очерки кристаллохимии. Л.: Химия, 1974. 496 с.
- 68. Минералогия Хибинского массива (минералы) / Е. Е.Костылева-Лабунцова и др. М.: Наука, 1978. 53 с.
- 69. Белов Н. В. Структура нефелина // Труды Ин-та кристаллографии: сб. науч. тр. 1954. Вып. 10. С. 15–27.
- Гамильтон Д. Л., Мак-Кензи В. С. Твердый раствор нефелина в системе NaAlSiO₄ — KalSiO₄ — SiO₂ // Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии: сб. науч. тр. М.: ИЛ, 1963. С. 27–46.
- Брэгг У. Л., Кларингбул Г. Ф. Кристаллическая структура минералов. М.: Мир, 1967. 390 с.
- 72. Турова Н. Я. Таблицы-схемы по неорганической химии. М.: МЦНМО, 2009. 48 с.
- 73. Фролов Ю. Г. Получение и применение гидрозолей кремнезема // Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева: сб. науч. тр. М.: МХТИ, 1979. С. 107.
- 74. Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 240 с.
- 75. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. Ч. 1. 416 с.
- 76. Айлер Р. Коллоидная химия кремнезёма и силикатов. М.: Госстройиздат, 1959. С. 49–52.

- 77. Шабанова Н. А., Саркисов П. Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 208 с.
- 78. Оккерсе К. Пористый кремнезем // Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / под. ред. Б. Г. Линсена. М.: Мир, 1973. С. 233–283.
- 79. Потапов В. В., Сердан А. А. Физико-химические характеристики коллоидного кремнезема в гидротермальном растворе // Вестн. Краунц. Сер. науки о Земле. 2003. № 2. С. 108–117.
- Stricland J. D. H. The preparation and properties of silica-molybdic acid. I. The properties of alpha silicomolybdic acid // J. Amer. Chem. Soc. 1952. Vol. 74, no. 4. P. 862–867.
- Тимченко В. П., Новожилов А. Л. Кинетика сульфидирования соединений цинка в расплавах на основе тиомочевины в изотермических условиях // Науч. тр. СевКав ГТУ. Сер. физ.-хим.: сб. науч. тр. Ставрополь: СевКав ГТУ, 1999. № 3. С. 38–42.
- 82. Розовский А. Я. Кинетика топохимических реакций. М.: Химия, 1974. 224 с.
- 83. Сакович Г. В. Замечания о некоторых уравнениях кинетики реакций с участием твердых веществ, применяемых в настоящее время // Уч. зап. Томского государственного университета: сб. науч. тр. Томск: ТГУ, 1956. № 26. С. 103.
- 84. Кузьменко Н. Е., Еремин В. В., Попков В. А. Начала химии. М.: Экзамен, 2003. С. 149–152.
- 85. Определение текущей концентрации растворенного кремнезема при кислотном разложении нефелина / Д. В. Майоров и др. // Физико-химические и технологические проблемы переработки сырья Кольского полуострова: сб. науч. тр. СПб.: Наука, 1993. С. 65–69.
- Фролов Ю. Г., Шабанова Н. А., Попов В. В. Поликонденсация кремниевой кислоты в водной среде. Влияние концентрации кремниевой кислоты // Коллоидный журнал. 1983. Т. XLV, вып. 2. С. 382–386.
- 87. Фролов Ю. Г., Шабанова Н. А., Попов В. В. Механизм поликонденсации кремниевой кислоты в разбавленных растворах. М., 1982. 14 с. Деп. в ВИНИТИ 04.10.1982, № 5043-82.
- 88. Шабанова Н. А., Саркисов П. Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезёма. М.: Наука, 2001. 203 с.
- Егорова Е. Н. Методы выделения кремневой кислоты и аналитического определения кремнезёма. М.: Наука, 1959. 148 с.
- 90. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство / В. Б. Алесковский и др. Л.: Химия, 1971. 424 с.
- 91. Пат. 1184812 РФ, МКИ⁴С 01 F 7/74. Способ получения очищенного нефелинового коагулянта / В. И. Захаров и др.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 3584126/22-02; заявл. 20.04.1983; опубл. 15.10.1985, Бюл. № 38. С. 80.
- 92. А. с. 1020375 СССР, МКИ³ С01F 7/24. Способ переработки нефелина / В. И. Захаров и др. № 3392340/22-02; заявл. 23.12.1981; опубл. 30.05.1983, Бюл. № 20.
- 93. Разработка и усовершенствование технологии получения очищенного нефелинового коагулянта / В. И. Захаров и др. // Научно-технический прогресс в производственном объединении "Апатит": сб. науч. тр. М.: ГИГХС, 1989. Ч. 2. С. 81–87.

- 94. Новые направления переработки и использования нефелинсодержащего сырья / В. И. Захаров и др. // Тез. докл. международного симпозиума "Проблемы комплексного использования руд". СПб.: ЛГИ, 1994. С. 233.
- 95. Новые направления переработки и использования нефелинсодержащего сырья / В. И. Захаров и др. // Цветные металлы. 1995. № 7. С. 36–39.
- 96. Новые направления комплексной переработки и использования нефелина / В. И. Захаров и др. // XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Рефераты докладов и сообщений № 2: сб. науч. тр. М.: МПИО ИОХ РАН, 1998. С. 73.
- Химико-технологические основы комплексной переработки и использования щелочных алюмосиликатов / В. И. Захаров и др. // Материалы юбилейной научной сессии 22–24.09.98 г.: сб. науч. тр. Апатиты: КНЦ РАН, 1998. С. 12–16.
- 98. Разработка и освоение новых технологий переработки нефелина с получением реагентов для очистки воды / В. И. Захаров и др. // Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности. Доклады III всерос. науч.-практич. конф. (16–18.06.98 г.): сб. науч. тр. СПб., 1998. Т. 2. С. 134–140.
- 99. Разработка и освоение новых технологий переработки нефелина с получением реагентов для очистки воды / В. И. Захаров и др. // Комплексная переработка хибинских апатитонефелиновых руд: сб. науч. тр. Апатиты: КНЦ РАН, 1999. С. 39–45.
- 100. Направления комплексной переработки нефелинсодержащего сырья / В. И. Захаров и др. // Цветные металлы. 2000. № 10. С. 31–35.
- 101. Лайнер Ю. А. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами. М.: Наука, 1982. 208 с.
- 102. Малиновская Т. А. Разделение суспензий в промышленности органического синтеза. М.: Химия, 1971. 320 с.
- 103. Разделение суспензий в химической промышленности / Т. А. Малиновская и др. М.: Химия, 1983. 264 с.
- 104. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Статистические методы планирования и обработки экспериментов. М.: МХТИ, 1978. 151 с.
- 105. Захаров В. И., Матвеев В. А., Майоров Д. В. Изучение влияния технологических параметров кислотного разложения нефелина на фильтруемость выделяющихся кремнеземных осадков // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69, вып. 3. С. 365–369.
- 106. Кислых В. В., Майоров Д. В. Оптимизация сернокислотного вскрытия нефелинового концентрата // Физико-химические исследования систем и материалов на основе редких элементов: сб. науч. тр. Апатиты: КНЦ АН СССР, 1990. С. 57–60.
- 107. Разработать сернокислотный способ получения очищенного нефелинового коагулянта из нефелинового концентрата // Отчет УНИХИМ. Шифр В-899104. 1990. 191 с.
- 108. Пат. 2039711 РФ, МПК⁶ С 02 F 1/52, С 01 F 7/26, 7/28. Способ получения коагулянта / В. И. Захаров, В. И. Петрова; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 5029052/26; заявл. 25.02.1992; опубл. 20.07.1995, Бюл. № 20.
- 109. А. с. 1097562 СССР, МКИ⁴ С 01 F 7/74. Способ получения алюминийсодержащего коагулянта (его варианты) / В. И. Захаров и др. № 3584127/22-02; заявл. 25.04.1983; опубл. 15.06.1984, Бюл. № 22.

- 110. А. с. 1399268 СССР, МКИ⁴С01F 7/74. Способ получения алюминийсодержащего коагулянта / В. И. Захаров и др. № 4162092/31-02; заявл. 15.12.1986; опубл. 30.05.1988, Бюл. № 20.
- 111. Пат. 2179153 РФ, МПК⁷ С 01 В 33/193. Способ получения диоксида кремния / Д. В. Захаров и др.; ЗАО "ХОРС". № 2000114577/12; заявл. 07.06.2000; опубл. 10.02.2002, Бюл. № 4.
- 112. Гороновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка, 1987. 830 с.
- 113. Инструкция о пользовании «Вискозиметр по методу Гепплера», тип BH 2, GDR, 1980.
- 114. Шабанова Н. А., Фролов Ю. Г., Попов В. В. Поликонденсация и фазообразование в водных растворах кремниевой кислоты // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1985. Т. 28, № 6. С. 58–62.
- 115. Кульский Л. А., Накорчевская В. Ф. Активированная кремнекислота и проблема качества воды. Киев: Наукова думка, 1969. 238 с.
- 116. Захаров В. И., Меньшикова Н. А., Кислых В. В. О кинетике сернокислотного выщелачивания глинозема из алюмосиликатного остатка при переработке нефелина // Химия и хим. технол. мин. сырья: сб. науч. тр. Апатиты: КФ АН СССР, 1975. С. 3–7.
- 117. Разработка и усовершенствование технологических схем комплексной переработки нефелинсодержащего сырья Кольского полуострова: отчет о НИР / ИХТРЭМС; В. И. Захаров и др. Апатиты, 1985. Ч. 2. 73 с.
- 118. Разработка научных основ новых направлений переработки эвдиалита и нефелина: отчет о НИР / ИХТРЭМС; В. И. Захаров и др. Апатиты, 2006. 301 с.
- 119. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Химические свойства неорганических веществ: учеб. пособие для вузов. 3-е изд., испр. М.: Химия, 2000. С. 142–143.
- 120. Технология сульфитов / Т. Д. Авербух и др. М.: Химия, 1984. 176 с.
- 121. Матвеев В. А. Гидролиз сульфатов алюминия в присутствии сульфита аммония // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80, № 2. С. 183–186.
- 122. Матвеев В. А. О перспективах применения сернокислотно-сульфитного метода для комплексной переработки нефелина // Цветные металлы. 2008. № 9. С. 47–50.
- 123. Матвеев В. А., Майоров Д. В., Захаров К. В. Научные и технологические аспекты сернокислотных методов комплексной переработки нефелина // Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов. Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием (Апатиты, 08–11 апреля 2008 г.): сб. науч. тр. Апатиты: КНЦ РАН, 2008. Ч. 1. С. 143–146.
- 124. Глинка Н. Л. Общая химия. Л.: Химия, 1986. С. 169.
- 125. Физико-химические основы использования алунитов / К. С. Ахмедов и др. Ташкент: ФАН, 1981. 192 с.
- 126. Краткая химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1965. Т. 4. С. 829.
- 127. Маргулис Е. В., Копылев Н. И., Бейсекиева Л. И. О термическом разложении сульфата аммония в системе (NH₄)₂SO₄-H₂SO₄ // Журн. неорг. химии. 1966. Т. 11, № 7. С. 1673–1678.

- 128. Матвеев В. А., Веляев Ю. О. Исследование процесса получения сульфита аммония на основе продуктов термического разложения (NH₄)₂SO₄ // Научно-практические проблемы химии и технологии комплексного использования минерального сырья Кольского полуострова. Материалы научной конференции (8–10 апреля 2007 г.): сб. науч. тр. Апатиты: КНЦ РАН, 2008. С. 15–16.
- 129. Криворучко О. П., Буянов Р. А. Закономерности поликонденсации акваионов металлов и формирование малорастворимых гидроксидов // Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах: сб. науч. тр. Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1983. С. 68–75.
- 130. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. М.; Л.: Химия, 1966. 632 с.
- Sillen L. G., Martell A. E. Stability constants of metal ion complexes // Special Publ. No. 17, Chemical Society. London, 1964. P. 186.
- 132. Sillen L. G., Martell A. E. Stability constants of metal ion complexes // Special Publ. No. 25, Chemical Society. London, 1971. P. 110.
- 133. Бурков К. А. Гидролитическая полимеризация ионов металлов в растворах электролитов // Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах: тезисы докладов. III Всесоюз. совещание (Душанбе, 28–30 окт. 1980 г.). Л.: Наука, 1980. С. 8–12.
- 134. Никольский Б. П., Пальчевский В. В., Якубов Х. М. Протолитические процессы и комплексообразование // Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах: сб. науч. тр. Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1983. С. 95–102.
- 135. Бурков К. А. Гидролитическая полимеризация ионов металлов в растворах // Там же. С. 18–35.
- 136. Пачаджанов Д. Н., Адамчук И. П. Гидроксокомплексообразование в геохимии гипергенных процессов // Там же. С. 191–195.
- 137. О механизме формирования байерита и псевдобемита / О. П.Криворучко и др. // Журн. неорг. химии. 1978. Т. 23, № 7. С. 1798–1803.
- 138. Бурков К. А. Формы и структура полиядерных гидрокомплексов в растворе и твердой фазе // Координационная химия. 1996. Т. 22, № 5. С. 350.
- 139. Аква- и гидроксокомплексы ионов металлов в растворах / Г. В. Кожевникова и др. // Проблемы современной химии координационных соединений: сб. науч. тр. Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1983. Вып. 7. С. 118–135.
- 140. Исследование поликонденсации акваионов в смешанных растворах Al³⁺ Cu²⁺ методами радиоспектроскопии / М. А. Федотов и др. // Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах: тез. докл. III всесоюз. совещания (Душанбе, 28–30 окт. 1980 г.). Л.: Наука, 1980. С. 89–91.
- 141. Waters D. N., Henty M. S. Raman spectra of aqueous solutions of aluminium(III) salts // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977. No. 3. P. 243–245.
- 142. Криворучко О. П., Буянов Р. А. Закономерности поликонденсации акваионов металлов и формирования малорастворимых гидроксидов // Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах: сб. науч. тр. Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1983. С. 68–75.
- 143. Хонигман Б. Рост и форма кристаллов. М.: Изд-во иностран. лит-ры, 1961. 212 с.

- 144. Буянов Р.А., Криворучко О. П. Разработка теории кристаллизации малорастворимых гидроокисей металлов и научных основ приготовления катализаторов из веществ этого класса // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17, вып. 3. С. 765–775.
- 145. Frank F. C. Crystal growth and dislocations // Advances in Physics. 1952. Vol. 1, no. 1. P. 91.
- 146. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986. 208 с.
- 147. Буянов Р. А., Рыжак И. А. Механизм зарождения и роста кристаллов гидроокиси алюминия в маточных растворах // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14, вып. 5. С. 1265–1268.
- 148. Особенности формирования фазового состава гидроксидов алюминия периодического осаждения в условиях промышленного синтеза / А. Г. Аптикашева и др. // Химическая технология. 2007. Т. 8, № 9. С. 396–401.
- 149. Формирование морфологии гидроксидов алюминия непрерывного осаждения в процессе промышленного синтеза / А. А. Ламберов и др. // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78, вып. 2. С. 177–184.
- 150. Влияние условий получения на физико-химические свойства гидроксидов алюминия и магния / А. С. Иванова и др. // Известия АН СССР. Сер. хим. 1989. № 10. С. 2169–2176.
- 151. Чернобережский Ю. М., Быкова Н. И., Янклович А. И. Изучение процесса гидролиза и полимеризации ионов алюминия методом коагуляции // Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах: тез. докл. III всесоюз. совещания (Душанбе, 28–30 окт. 1980 г.). Л.: Наука, 1980. С. 59.
- 152. Шварцман Б. Х. Кислотные методы переработки глиноземсодержащего сырья. М.: Цветметинформация, 1964. 84 с.
- 153. Позин М. Е. Технология минеральных солей. Л.: Химия, 1970. Ч. 1. С. 653–658.
- 154. Краткая химическая энциклопедия. М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1965. Т. 2. С. 533–534.
- 155. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.
- 156. Липпенс Б. К. Активная окись алюминия // Строение и свойства адсорбентов и катализаторов: сб. науч. тр. / под. ред. Б. Г. Линсена. М.: Мир, 1973. С. 191–230.
- 157. Липин В. А. Научные основы повышения комплексности использования щелочного алюминийсодержащего сырья: дис. ... д-ра техн. наук. СПб., 2003. 397 с.
- 158. Рентгенографическое исследование нанокристаллических гидроксидов алюминия / К. И. Шефер и др. // Вторая всерос. конф. по наноматериалам «Нано 2007»: тез. докл. Новосибирск: СО РАН, 2007. С. 318.
- Moroz E. M., Zyuzin D. A., Shefer K. I. Method for constructing the radial distribution curves // J. Struct. Chem. 2007. Vol. 48, no. 2. P. 262–266.
- Radial distribution model curves of electron density for aluminum oxides and hydroxides / E. M. Moroz, D. A. Zyuzin, K. I. Shefer, L. A. Isupova // J. Struct. Chem. 2007. Vol. 48, no. 4. P. 704–707.
- 161. Кетчик С. В., Плясова Л. М. Исследование структуры псевдобемита методом радиального распределения электронной плотности // Неорганические материалы. 1978. Т. 14, № 6. С. 1124–1128.

- 162. Новые направления комплексной переработки нефелина сернокислотными методами / В. И. Захаров, В. А. Матвеев, Д. В. Майоров, К. В. Захаров // Тез. докл. междунар. науч.-практич. конф. «Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы» (16–18 февраля 2009 г.). М.: МИСиС, 2009. С. 144–145.
- 163. Матвеев В. А. Особенности фазовых превращений аморфного гидроксида алюминия, полученного аммонизацией алюмокалиевых квасцов // Журн. неорг. химии. 2008. Т. 81, № 8. С. 1253–1257.
- 164. Пат. 2337877 РФ, МПК С 01 F 7/00 (2006.01). Способ переработки глиноземсодержащего сырья / Ю. Е. Брыляков и др.; Открытое акционерное общество "Апатит" (ОАО "Апатит"). № 2006132563/15; заявл. 11.09.2006; опубл. 10.11.2008, Бюл. № 31.
- 165. Серно-сернистокислотные методы комплексной переработки нефелина / В. И. Захаров и др. // Тез. докл. II междунар. науч.-практич. конф. «Металлургия легких металлов. Проблемы и перспективы» (20–22 ноября 2006 г.). М.: МИСиС, 2006. С. 133–134.
- 166. Справочник по растворимости / сост.: В. Б. Коган, С. К. Огородников, В. В. Кафаров. Л.: Наука, 1969. Т. 3, кн. 2. 1170 с.
- 167. Пат. 2179527 РФ, МПК⁷ С 01 В 33/187. Способ переработки силикатного сырья / Д. В. Захаров и др.; ЗАО «ХОРС». № 2001101307/12; заявл. 15.01.2001; опубл. 20.02.2002, Бюл. № 5.
- 168. Физико-химические свойства аморфного диоксида кремния, выделенного из нефелина / В. А. Матвеев и др. // Журн. неорг. химии. 2011. Т. 56, № 3. С. 380–382.

оглавление

1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИРЫ КОМПЛЕКСНОЙ
ПЕРЕРАБОТКИ НЕФЕЛИНСОДЕРЖАЩЕГО И ДРУГИХ ВИДОВ
АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ
2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ
КИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НЕФЕЛИНА МИНЕРАЛЬНЫМИ
КИСЛОТАМИ
2.1. Особенности строения нефелина
2.2. Термодинамическая оценка вероятности формирования различных
форм кремнекислоты при сернокислотном разложении нефелина
2.3. Состояние кремнекислоты в водных растворах
2.4. Кинетика взаимодействия нефелина с серной кислотой
2.5. Определение растворимости кремнезема в растворах серной кислоты
2.6. Кинетика полимеризации кремниевой кислоты в кислой среде
2.7. Влияние скорости загрузки нефелина в кислоту на текущую
концентрацию растворенного кремнезема
3. ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА
СЕРНОКИСЛОТНЫХ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФЕЛИНА
С ПОЛУЧЕНИЕМ КОАГУЛЯНТОВ, КАЛИЕВЫХ КВАСЦОВ
И КРЕМНЕЗЕМНЫХ ПРОДУКТОВ
3.1. Технология получения очищенного нефелинового коагулянта,
калиевых квасцов и аморфного кремнезема
3.1.1. Исследование процесса сернокислотного разложения
нефелинового концентрата
3.1.2. Промывка нерастворимого кремнеземсодержащего остатка
3.1.3. Разделение жидкой и твердой фаз пульпы от разложения
нефелинового концентрата путем отстаивания
3.1.4. Влияние вида фильтровальной перегородки на процесс
фильтрации сернокислых пульп
3.1.5. Оценка фильтрационных свойств кремнеземных осадков
3.1.6. Определение удельного сопротивления осадков
3.1.7. Оптимизация сернокислотного вскрытия нефелинового концентрат
3.1.8. Исследования по выделению и промывке алюмокалиевых квасцов
3.1.9. Опытно-промышленные испытания технологии и свойств
очищенного нефелинового коагулянта
3.2. Технология переработки нефелина с получением коагулянтов
и аморфного кремнезема повышенной чистоты
3.3. Технология получения алюмокремниевого коагулянта-флокулянта,
калиевых квасцов и аморфного кремнезема
3.3.1. Изучение процесса сернокислотного разложения нефелина
разбавленной серной кислотой
3.3.2. Исследование свойств алюмокремниевых растворов
3.3.2.1. Плотность растворов
3.3.2.2. Вязкость растворов
3.3.3. Исследование эффективности алюмокремниевого

4. ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА	
СЕРНОКИСЛОТНО-СУЛЬФИТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ	
НЕФЕЛИНА	93
4.1. Выделение соединений алюминия из сернокислых растворов	93
4.1.1. Теория и практика гидролиза солей алюминия	93
4.1.2. Гидролиз сернокислых солей алюминия в присутствии солей	
аммония сульфитного ряда. Кинетика и механизм процесса	96
4.1.3. Изучение свойств основных сернокислых солей алюминия	105
4.2. Регенерация сульфита аммония	110
4.3. Выделение гидратированного оксида алюминия гидролизом	
его сернокислых солей под действием аммиака	113
4.3.1. Особенности образования и формирования структуры	
гидроксида алюминия при осаждении из растворов	113
4.3.2. Исследование гидролиза кристаллических водосодержащих	
солей алюминия под действием газообразного аммиака	117
4.3.3. Особенности фазовых превращений гидратированного оксида	
алюминия в процессе старения и термической обработки	123
4.4. Гидролиз сернокислых растворов	129
4.5. Переработка основных солей алюминия аммиачным методом	133
5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНО-ПОВЕРХНОСТНЫЕ	
СВОЙСТВА КРЕМНЕЗЕМНЫХ ПРОДУКТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ	
НА ОСНОВЕ КИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФЕЛИНА	136
ЛИТЕРАТУРА	144

Работа является частью исследований по кислотной переработке щелочных алюмосиликатов. Рассмотрены состояние вопроса и перспективы комплексной переработки нефелинсодержащего сырья сернокислотными методами.

Изложены физико-химические основы отдельных операций различных вариантов технологии: сернокислотного разложения сырья, разделения суспензий, выделения диоксида кремния, соединений алюминия — квасцов, основных сернокислых солей, гидроксидов алюминия различного назначения, регенерации реагентов и др. Охарактеризованы физико-химические и потребительские свойства получаемых продуктов. Приведены результаты лабораторных, укрупнено-лабораторных и опытнопромышленных испытаний.

Книга предназначена для научных и инженерно-технических работников, аспирантов и студентов, специализирующихся в области химической переработки минерального сырья.



Российская Академия Наук

КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева РОССИЯ, 184209, Мурманская область, г.Апатиты, ул.Ферсмана, 26а

