

Научная статья
УДК 661.862:546
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.003

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СОЛЯНОКИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НЕФЕЛИНА НА ФИЛЬТРУЕМОСТЬ КРЕМНЕЗЕМНЫХ ОСТАТКОВ

Дмитрий Владимирович Майоров¹, Юрий Олегович Веляев²

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия, d.maiorov@ksc.ru, ORCID 0000-0002-7787-7455

²Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия, velyaevyo@yandex.ru, ORCID 0000-0003-0372-2458

Аннотация

Представлены результаты исследований по изучению влияния технологических параметров (температуры, концентрации HCl и др.) на скорость разделения жидкой и твердой фаз реакционной пульпы от солянокислотного разложения нефелина. На основании полученных данных выбраны оптимальные условия разложения, при которых достигается наиболее высокая скорость фильтрования: концентрация кислоты 25–30 %; температура процесса 85–95 °C; продолжительность загрузки нефелина в кислоту 3,0–3,5 ч с дополнительной выдержкой 0,5–1 ч и расходом «затравки» 10–15 % от массы нефелина.

Ключевые слова:

нефелин, соляная кислота, разложение, диоксид кремния, скорость фильтрации

Благодарности:

государственное задание по теме научно-исследовательской работы № FMEZ-2022-0015.

Для цитирования:

Майоров Д. В., Веляев Ю. О. Влияние технологических параметров солянокислотного разложения нефелина на фильтруемость кремнеземных остатков // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 21–25. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.003

Original article

INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF HYDROCHLORIC ACID DECOMPOSITION OF NEPHELINE ON FILTERABILITY OF SILICA RESIDUES

Dmitriy V. Mayorov¹, Yuriy O. Velyaev²

¹I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia, d.maiorov@ksc.ru, ORCID 0000-0002-7787-7455

²Sevastopol State University, Sevastopol, Russia, velyaevyo@yandex.ru, ORCID 0000-0003-0372-2458

Abstract

The results of studies on the influence of technological parameters (temperature, HCl concentration, etc.) on the separation rate of the liquid and solid phases of the reaction pulp from the hydrochloric acid decomposition of nepheline are presented. Based on the data obtained, optimal decomposition conditions were selected, under which the highest filtration rate was achieved: acid concentration 25–30 %; process temperature 85–95 °C; duration of loading nepheline into acid 3.0–3.5 hours with an additional exposure of 0.5–1 hour and the consumption of "seed" 10–15 % of the mass of nepheline.

Keywords:

nepheline, hydrochloric acid, decomposition, silicon dioxide, filtration rate

Acknowledgments:

state assignment research topic No. FMEZ-2022-0015.

For citation:

Mayorov D. V., Velyaev Yu. O. Influence of technological parameters of hydrochloric acid decomposition of nepheline on filterability of silica residues // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 21–25. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.003

Введение

Нефелин — алюмосиликат натрия и калия ортокремниевой кислоты $((\text{Na}_{0,78}, \text{K}_{0,22})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$, является побочным продуктом флотационного обогащения апатитонепелиновых руд. Самым крупным их месторождением в РФ является Хибинский массив (Мурманская область), где их добывают

и обогащают с целью выделения апатита на обогатительных фабриках ОАО «Апатит». При этом большая часть отходов обогащения, содержащих в основном нефелин, располагают на хранение в хвостохранилища, только ~ 10 % от их количества перерабатывается на полезные компоненты по методу спекания с известняком, а возрастающие потребности в апатитовом концентрате будут способствовать тому, что в хвостохранилище будет направлено еще много миллионов тонн полезных компонентов. Кроме того, миллионы рублей будут затрачены ОАО «Апатит» на организацию новых шламовых полей и их эксплуатацию [1, 2].

Учитывая то, что нефелин отличается высокой реакционной способностью по отношению к кислотам, весьма перспективными являются кислотные способы переработки этого минерала с получением глинозема, коагулянтов, аморфного диоксида кремния и других видов ценных продуктов.

Однако особенности кристаллохимического строения нефелина являются причиной того, что при его кислотном разложении в раствор, наряду с Al, Na и K, переходит и SiO₂, содержащийся в этом минерале. С течением времени растворенный кремнезем полимеризуется, что приводит к образованию слизистых гидрофильных осадков и существенно затрудняет разделение жидкой и твердой фаз, что, в свою очередь, препятствует реализации кислотных методов переработки нефелина.

В ИХТРЭМС КНЦ РАН был разработан способ и подобраны технологические параметры азотно- и сернокислотного разложения нефелина, позволяющие получать осадки SiO₂ в хорошо фильтруемой форме [3, 4]. Однако солянокислотное разложение нефелина практически не изучалось по причине высокой коррозионной способности этой кислоты и летучести, что затрудняет реализацию данного способа разложения. К преимуществам солянокислотной технологии можно отнести сокращение в 1,3–1,4 раза, по сравнению с серной, и в 1,7–1,8 раза, по сравнению с азотными кислотами, материальных потоков, а также возможность наиболее полной регенерации кислоты, так как при высокотемпературной обработке хлоридных солей она выделяется в виде HCl, а не распадается до оксидов (NO, NO₂, SO₂), как это происходит при термообработке азотнокислых и сернокислых солей.

В настоящей статье приводятся результаты исследований по солянокислотному разложению нефелина с целью изучения влияния технологических параметров (температуры, концентрации HCl и др.) на скорость разделения жидкой и твердой фаз реакционной пульпы для нахождения оптимальных условий разложения нефелинового концентрата HCl, что является одной из главных задач в создании солянокислотной технологии переработки этого сырья.

Экспериментальная часть и методы

Работы проводились с нефелиновым концентратом (НК) состава, мас. %: Al₂O₃ — 28,48 (Al₂O₃ кислоторастворимый — 25,72); Na₂O — 14,25; K₂O — 7,24; Fe₂O₃ — 3,74; SiO₂ — 43,3. Методика экспериментов заключалась в следующем: 100 г нефелинового концентрата равными порциями в течение определенного времени при перемешивании загружали в термостатированную трехгорлую колбу с расчетным количеством раствора соляной кислоты определенной концентрации, в который предварительно добавляли «затравку» аморфного кремнезема. В качестве «затравки» использовался высушенный кремнеземсодержащий остаток от предыдущих опытов. По завершении загрузки пульпу дополнительно для завершения процесса осаждения SiO₂ из раствора перемешивали в течение 1 ч, после чего фильтровали на вакуум-фильтре для отделения солянокислого раствора от кислотонерастворимого остатка. В процессе фильтрации измеряли продолжительность фильтрации и объем основного фильтрата. Полученный кислотонерастворимый остаток промывали 5 раз горячей водой по 200 мл. Промыводы соединяли вместе и измеряли общий объем. Основной раствор и объединенная промывода анализировались на содержание в них Al₂O₃, Na₂O, K₂O, Fe₂O₃, SiO₂; HCl_{общ.} и HCl_{своб.}. В процессе экспериментов варьировали продолжительность загрузки нефелинового концентрата в соляную кислоту от 2 до 4 ч, температуру разложения варьировали от ~ 72,5 до ~ 92,5 °С, концентрацию HCl — от 20 до 30 %, количество «затравки» изменяли от 0 до 10 г/100 г нефелинового концентрата.

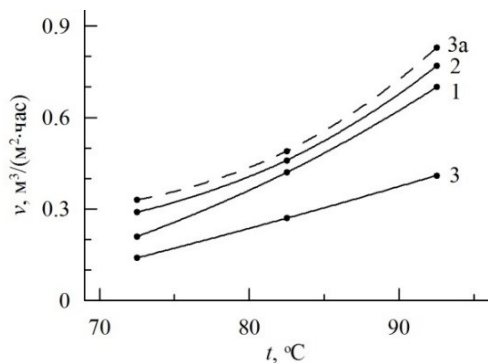
Скорость фильтрации рассчитывали по формуле:

$$v_{\phi} = V_{\phi} \cdot 3600 / (\tau_{\phi} \cdot F_{\phi}), \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч}),$$

где V_{ϕ} — объем фильтрата, м³; τ_{ϕ} — время фильтрации, ч; F_{ϕ} — площадь фильтра, м².

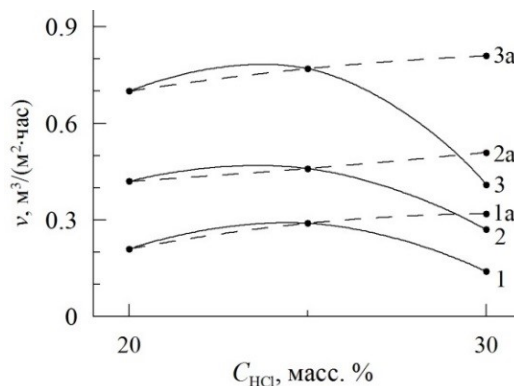
Обсуждение

На рисунках 1 и 2 представлены кривые зависимостей скорости фильтрации солянокислых пульп от концентрации HCl (C), используемой при разложении нефелинового концентрата, и температуры (t) процесса разложения, при продолжительности дозирования нефелинового концентрата в кислоту 2 ч.



Концентрация HCl , мас. %:
1 — 20; 2 — 25; 3 — 30; 3a — 30; продолжительность разложения 2 ч, доосаждения SiO_2 — 1 ч; количество «затравки», г/100 г НК — 0

Рис. 1. Зависимость скорости фильтрации от температуры разложения и концентрации HCl



Средняя температура разложения, °C:
1 — 72,5; 2 — 82,5; 3 — 92,5; продолжительность разложения 2 ч, доосаждения SiO_2 — 1 ч; количество «затравки», г/100 г НК — 0

Рис. 2. Зависимость скорости фильтрации от концентрации HCl и температуры разложения

Как видно, эти параметры являются одним из главных факторов, определяющих фильтрационные свойства получаемых осадков. При использовании кислоты концентрацией 20 % с температурой 72,5 °C получаются плохо фильтрующиеся осадки (скорость фильтрации составляет менее 0,2 м³/м²·ч). При увеличении концентрации кислоты до 25 % и температуры разложения до 92,5 °C скорость фильтрации возрастает, достигая 0,8 м³/м²·ч. Вместе с этим отчетливо видно преобладающее влияние температуры солянокислотного разложения на скорость фильтрации получаемых пульп. Так, повышение ее с 72,5 до 92,5 °C приводит практически к 3-кратному увеличению скорости фильтрации, тогда как повышение концентрации кислоты с 20 до 25 % оказывает не столь заметное действие, приводя к 10–15 %-му увеличению скорости фильтрации.

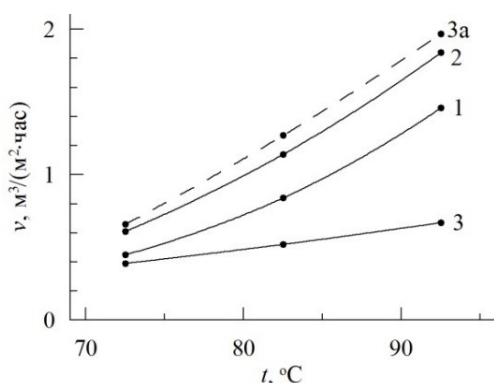
Обращает на себя внимание тот факт, что увеличение концентрации HCl свыше 25 % приводит к резкому снижению скорости фильтрации, обусловленному, видимо, получением насыщенных солевых растворов, что приводит к кристаллизации из них при фильтрации солей, которые забивают поры фильтроткани и твердого остатка. Это подтверждается тем, что разбавление получаемых пульп перед фильтрацией до 25 %-й концентрации по HCl (в пересчете на начальную концентрацию) приводит к повышению скорости фильтрации (здесь и далее на рисунках индекс «а» у номера линии означает данные с разбавлением пульпы перед фильтрацией до 25 %).

На рисунках 3 и 4 представлены кривые зависимостей скорости фильтрации солянокислых пульп от концентрации HCl и температуры процесса разложения при продолжительности дозирования нефелинового концентрата в кислоту 4 ч.

Как видно, и в этом случае преобладает влияние температуры солянокислотного разложения на скорость фильтрации получаемых пульп. Так, увеличение ее с 72,5 до 92,5 °C приводит, как и в предыдущем случае, к 3-кратному увеличению скорости фильтрации, тогда как повышение концентрации кислоты с 20 до 25 % увеличивает скорость фильтрации на 15–20 %.

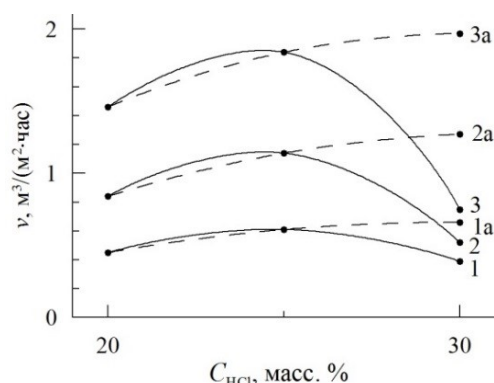
Вместе с тем, представленные данные свидетельствуют также о том, что с повышением концентрации кислоты роль температуры снижается.

На рисунках 5 и 6 представлены кривые зависимостей скорости фильтрации от продолжительности процесса разложения (τ), концентрации раствора HCl , а также количества используемой «затравки» при разложении НК (m).



Концентрация HCl, мас. %:
1 — 20; 2 — 25; 3 — 30; 3a — 30;
продолжительность разложения 4 ч, доосаждения SiO_2 — 1 ч; количество «затравки», г/100 г НК — 0

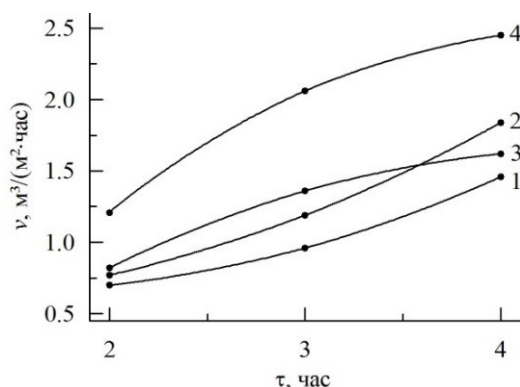
Рис. 3. Зависимость скорости фильтрации от температуры разложения и концентрации HCl



Средняя температура разложения, $^{\circ}\text{C}$:
1 — 72,5; 2 — 82,5; 3 — 92,5; продолжительность разложения 4 ч, доосаждения SiO_2 — 1 ч, количество «затравки», г/100 г НК — 0

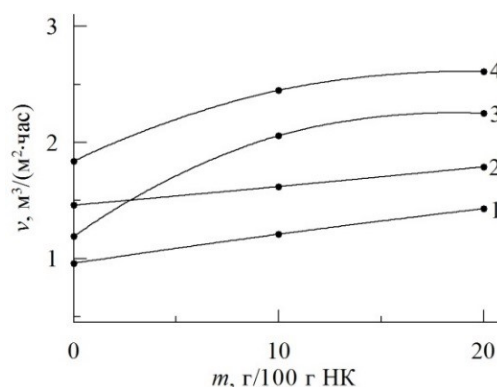
Рис. 4. Зависимость скорости фильтрации от концентрации HCl и температуры разложения

Как видно из представленных данных, присутствие «затравки» оказывает более сильное влияние при продолжительности загрузки НК в менее 3 ч при HCl 25 %. Вместе с этим, увеличение её количества свыше 10 % не оказывает существенного влияния на процесс разделения жидкой и твердой фаз при фильтрации реакционной пульпы.



Температура разложения 92.5°C ; концентрация HCl, мас. %: 1, 3 — 20; 2, 4 — 25; продолжительность доосаждения SiO_2 1 ч; количество «затравки», г/100 г НК: 1, 2 — 0; 3, 4 — 10

Рис. 5. Зависимость скорости фильтрации от продолжительности разложения, концентрации HCl и количества «затравки»



Температура разложения 92.5°C ; концентрация HCl, мас. %: 1, 2 — 20; 3, 4 — 25; продолжительность разложения, ч: 1, 3 — 3; 2, 4 — 4; продолжительность доосаждения SiO_2 1 ч

Рис. 6. Зависимость скорости фильтрации от наличия затравки, продолжительности разложения и концентрации HCl

Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований, изучено влияние параметров солянокислотного разложения нефелинового концентрата (концентрации HCl, температуры и времени разложения, присутствия «затравки» аморфного кремнезема) на фильтруемость получаемых пульп. Установлено, что при использовании для разложения нефелинового концентрата раствора соляной кислоты с концентрацией HCl более 25 % происходит заметное снижение скорости фильтрования вследствие кристаллизации солей на фильтре. С целью предотвращения этого явления полученную пульпу следует перед фильтрацией разбавлять до 25–26 %-й концентрации по HCl (в пересчете на начальную концентрацию).

На основании полученных данных выбраны оптимальные условия разложения, при которых достигается наиболее высокая скорость фильтрования:

Концентрация кислоты на стадии разложения	25÷30 %
Концентрация пульпы перед фильтрацией (по HCl (в пересчете на начальную концентрацию))	25÷26 %
Температура	85÷95 °C
Продолжительность загрузки	3,0÷3,5 ч
Дополнительное перемешивание	0,5–1 ч
Расход «затравки»	10–15 % (от массы нефелина)

Скорость фильтрации в этих условиях составляет $1,5 \pm 2,0 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$. Извлечение компонентов из нефелинового концентрата в раствор, %: Al_2O_3 — $89 \div 93$; Na_2O — $97 \div 98,5$; K_2O — $77 \div 82$; Fe_2O_3 — $47 \div 70$. Состав продукционных растворов, г/л: Al_2O_3 — $80 \div 85$; Na_2O — $42 \div 45$; K_2O — $19 \div 21$; Fe_2O_3 — $3,7 \div 4,2$. Влажность кремнеземсодержащих остатков $49 \div 53$ %.

Список источников

1. Алексеев А. И. Комплексная переработка апатит-нефелиновых руд на основе создания замкнутых технологических схем // Записки Горного института. 2015. Т. 215. С. 76–82.
2. Абрамов В. Я. Алексеев А. И., Батальон Х. А. Комплексная переработка нефелино-apatитового сырья. М.: Металлургия. 1990. С. 392.
3. Захаров В. И., Калинин В. Т., Матвеев В. А. Майоров Д. В. Химико-технологические основы и разработка новых направлений комплексной переработки и использования щелочных алюмосиликатов. Апатиты. Изд. КНЦ РАН. 1995. Ч. I. С. 181.
4. Матвеев В. А., Майоров Д. В., Веляев Ю. О., Захаров В. И. Сернокислотные способы комплексной переработки нефелиносодержащего сырья. Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2017. С. 155.

References

1. Alekseev A. I. Kompleksnaja pererabotka apatit-nefelinovyh rud na osnove sozdaniya zamknutyh tehnologicheskikh shem [Complex processing of apatite-nepheline ores based on the creation of closed technological schemes]. *Zapiski Gornogo Instituta* [Notes of the Mining Institute], 2015, vol. 215, pp. 76–82. (In Russ.).
2. Abramov V. Ja. Alekseev A. I., Batal'on H. A. *Kompleksnaja pererabotka nefelino-apatitovogo syr'ja* [Complex processing of nepheline-apatite raw materials]. Moscow, Metallurgy, 1990, pp. 392. (In Russ.).
3. Zaharov V. I., Kalinnikov V. T., Matveev V. A. Majorov D. V. *Himiko-tehnologicheskie osnovy i razrabotka novyh napravlenij kompleksnoj pererabotki i ispol'zovaniya shchelochnyh aljumosilikatov*. [Chemical and technological bases and development of new directions of complex processing and use of alkaline aluminosilicates]. Apatity, KSC RAS Publishing House, 1995, Chast' I, p. 181. (In Russ.).
4. Matveev V. A., Majorov D. V., Veljaev Ju. O., Zaharov V. I. *Sernokislotnye sposoby kompleksnoj pererabotki nefelinsoderzhashhego syr'ja* [Sulfuric acid methods of complex processing of nepheline-containing raw materials]. Apatity, KSC RAS Publishing House, 2017, p. 155. (In Russ.).

Информация об авторах

Д. В. Майоров — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник;

Ю. О. Веляев — кандидат технических наук, доцент.

Information about the authors

D. V. Mayorov — Candidate of technical sciences, leading researcher;

Yu. O. Velyaev — Candidate of Sciences in Technology, Associate Professor.

Статья поступила в редакцию 14.11.2022; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 14.11.2022; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.