

На правах рукописи



ГОРБУНОВА Елена Сергеевна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ
И РАЗРАБОТКА АЗОТНОКИСЛОТНОГО СПОСОБА
КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РИСЧОРРИТОВ**

Специальность 05.17.01 – Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Апатиты
2013

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

Научный руководитель:

доктор технических наук
доктор технических наук

Захаров Виктор Иванович
Матвеев Виктор Алексеевич

Официальные оппоненты:

Поляков
Евгений Георгиевич

доктор химических наук,
профессор, профессор-консультант
ИХТЦ ООО «Русредмет»

Дубовиков
Олег Александрович

доктор технических наук, доцент
Национального минерально-
сырьевого университета «Горный»

Ведущая организация:

ОАО «ВНИИ Галургии»

Защита состоится «29» ноября 2013 г. в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 002.105.01 при Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН по адресу: 184209, г. Апатиты, Мурманской обл., Академгородок, д.26а.

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

Автореферат разослан «__»_____2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного

совета,

к.т.н.



П.Б.Громов

Актуальность работы. Увеличение количества и улучшение качества сельскохозяйственной продукции требуют непрерывного роста производства и применения минеральных удобрений, в том числе калийных. Россия располагает настолько значительными запасами калийного сырья (сильвинита), что может обеспечивать калийными удобрениями не только внутренние потребности страны, но и поставлять их в больших количествах на экспорт. Однако ассортимент и качество этих удобрений не в полной мере соответствуют необходимым требованиям, так как сельскому хозяйству они поставляются в основном в виде хлористого калия. В СССР производство бесхлорных видов калийных удобрений (сульфата калия и калимагнезии) не превышало 2% от общих объемов производства. Нитрат калия сельскому хозяйству практически не поставлялся.

Производство бесхлорных солей калия известными методами весьма сложно и связано с получением большого количества трудно реализуемых отходов. Поэтому эту проблему планировалось решать на основе комплексной переработки калийсодержащего глиноземного сырья, так как попутное получение глинозема и другой продукции позволяет значительно снизить себестоимость производства бесхлорных калийных удобрений.

Был выполнен большой объем исследований по их получению на основе комплексной переработки высококалийных псевдолейцитов Сыннырского массива (сынныритов), расположенного в районе трассы БАМа, которые являются весьма перспективным сырьем для получения солей калия, глинозема и других продуктов. Однако вовлечение сынныритов в переработку связано с очень высокими капитальными вложениями в создание необходимой инфраструктуры производства.

Вместе с тем Россия располагает практически неограниченным источником альтернативного сырья, каковым являются хибинские рисchorриты, месторождения которых находятся вблизи действующих рудников ОАО «Апатит» и Северо-Западной Фосфорной Компании и даже примыкают к ним. По оценкам геологов их общие запасы составляют миллиарды тонн, что позволяет рассматривать Хибинский щелочной массив как крупнейшую калиеносную провинцию.

Известные методы, которые могли бы быть использованы для переработки высококалийных алюмосиликатов, в частности рисchorритов, сложны, энергоёмки, их технологическое опробование не вышло за рамки лабораторных исследований, а физико-химические свойства получаемых продуктов недостаточно изучены. Кроме того, применительно к рисchorритам технологических исследований практически не проводилось. Поэтому разработка комплексной экономически эффективной технологии переработки рисchorритов является актуальной.

Цель работы. Исследование и разработка физико-химических основ азотнокислотной технологии переработки рисchorритов с получением нитрата калия, глинозема, аморфного кремнезема и других продуктов.

Методы исследований. При выполнении работы были использованы современные методы физического, химического и физико-химического анализа. Экспериментальные исследования проводились в лабораторном и укрупненно-лабораторном масштабах, в т.ч. с использованием пилотных установок. В ходе работ применялись математические методы планирования эксперимента, аналитической и графоаналитической обработки полученных данных. Определение химического состава выполнялось методами атомно-эмиссионного, атомно-абсорбционного, спектрофотометрического методов анализа. Определение фазового состава проводилось с использованием рентгенофазового, термогравиметрического и ИК-спектроскопического методов анализа. Некоторые поверхностно-структурные характеристики твердых материалов определялись с помощью методов ВЕТ и ВЖН.

Научная новизна:

- выполнено термодинамическое обоснование реакционной способности ряда калиевых алюмосиликатов по отношению к азотной кислоте;
- обоснована возможность перевода минеральных составляющих рисchorритов в кислоторастворимую форму;
- определены кинетические параметры (кажущаяся энергия активации, лимитирующие стадии) образования алюмината калия при взаимодействии нитрата калия с различными формами глинозема;
- проведено физико-химическое обоснование возможности кристаллизационного выделения нитрата калия из алюминийсодержащих растворов.

Практическая ценность. Разработана комплексная азотнокислотная технология рисchorритов с получением нитрата калия, металлургического глинозема и аморфного кремнезема.

Вовлечение рисchorритов в промышленную переработку позволит существенно расширить сырьевую базу для получения бесхлорных видов калийных удобрений и металлургического глинозема, а также повысить комплексность использования руд хибинских месторождений.

Выполненные ориентировочные технико-экономические расчеты показали достаточно высокую экономическую эффективность разработанной технологии: при условии организации производства по переработке 500 тыс. тонн рисchorрита в год капитальные затраты окупятся в течение 3,6 лет.

Личный вклад автора. Заключается в обосновании цели и задач исследований, планировании работ, выполнении экспериментов, в обработке и систематизации полученных результатов, а также в подготовке статей и материалов для участия в конференциях.

Апробация работы. Материалы, составляющие основное содержание работы, докладывались на Международной конференции «Комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометалльного и алюмосиликатного сырья: современное состояние и перспективы» (г.Апатиты, 2006 г.); Международных совещаниях «Современные методы комплексной переработки руд и нетрадиционного минерального сырья. Плаксинские чтения» (г.Апатиты, 2007 г.), «Научные основы и современные процессы комплексной переработки труднообогатимого минерального сырья. Плаксинские чтения» (г.Казань, 2010 г.); Межрегиональной научно-практической конференции «Развитие Севера и Арктики: проблемы и перспективы» (г.Апатиты, 2012 г.).

Положения, выносимые на защиту:

- физико-химическое обоснование процессов азотнокислотной переработки рисчорритов;
- разработка термического и термохимического методов активирования рисчорритов;
- кристаллизационное выделение нитрата калия из технологических растворов азотнокислотного разложения рисчорритов;
- технология переработки рисчорритов с получением нитрата калия, металлургического глинозема и аморфного кремнезема.

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 6 печатных работах, в том числе в 1 журнале, рекомендованном ВАК. По результатам работы получен 1 патент.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка использованных источников и приложений, изложена на 144 страницах машинописного текста, включая 29 рисунков, 31 таблицу и список литературы из 133 наименований.

Автор считает своим долгом выразить благодарность д.т.н. Матвееву В.А. и к.т.н. Майорову Д.В. (ИХТРЭМС КНЦ РАН) за содействие и ценные советы при подготовке диссертации к защите, а также ряду сотрудников Центральной химической лаборатории ОАО «Акрон», с участием которых были проведены укрупненные испытания разработанной технологии.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

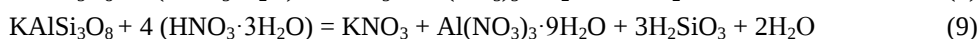
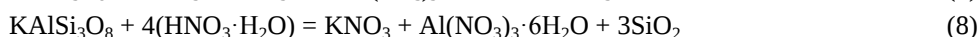
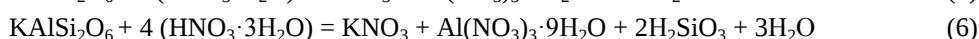
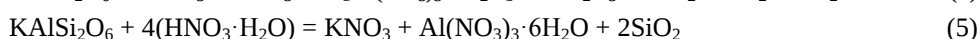
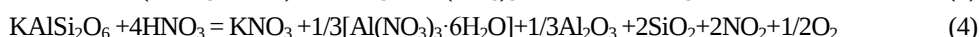
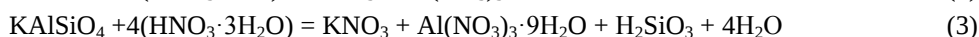
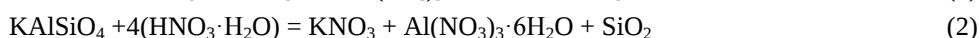
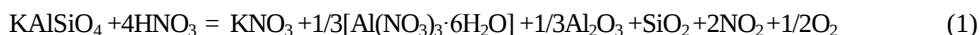
Во введении рассмотрено современное состояние вопроса производства калийных удобрений, обоснована актуальность настоящей работы, сформулированы задачи исследований, показана ее научная новизна и практическая значимость.

В главе 1 дан критический анализ известных методов получения калийных солей, в том числе на основе переработки калиевого алюмосиликатного сырья. Показана перспективность для нашей страны использования в качестве такого сырья хибинских рисчорритов. Обоснована перспективность реализации азотнокислотного способа их переработки. Сделан вывод о необходимости предварительного активирования рисчорритов с целью перевода всех минеральных составляющих сырья в кислоторастворимое состояние.

Во второй главе кратко охарактеризована сырьевая база щелочных алюмосиликатных руд, преимущественно калиевых, а также приведен минералогический и химический состав хибинских рисчорритов.

В третьей главе приведены результаты физико-химических исследований процессов азотнокислотной переработки рисчорритов.

Выполнено термодинамическое исследование взаимодействия 53.8-100%-й азотной кислоты с кальситом KAlSiO_4 , лейцитом KAlSi_2O_6 и калишпатом KAlSi_3O_8 по реакциям:



Вычисление изобарно-изотермического потенциала проводилось приближенным методом без учета изменения теплоемкости веществ по уравнению Гельмгольца – Гиббса:

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_T - T \cdot \Delta S^\circ_T.$$

Результаты расчета, представленные в графическом виде на рис. 1, показывают, что протекание всех приведенных реакций термодинамически вероятно. При этом в случае использования 100%-й HNO_3 термодинамические характеристики процесса увеличиваются с ростом температуры, а при использовании моногидрата и более разбавленных кислот имеет место обратная функциональная зависимость энергии Гиббса, а следовательно, и константы равновесия от температуры.

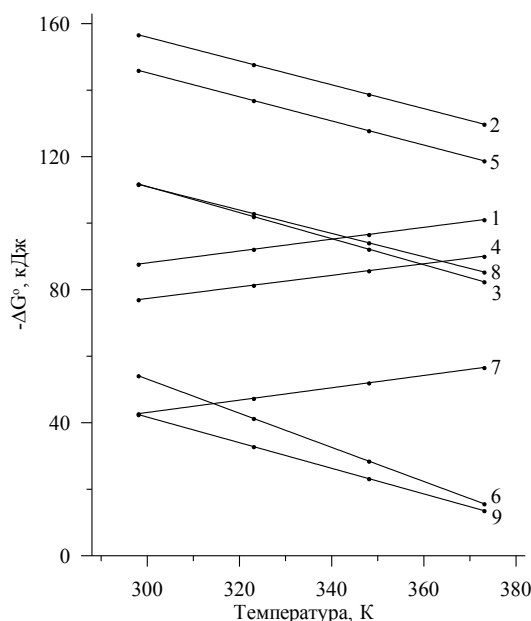


Рис. 1. Зависимость изобарно-изотермического потенциала от температуры реакций по уравнениям 1-9

Из полученных данных также следует, что реакционная способность калиевых алюмосиликатов по отношению к азотной кислоте возрастает в ряду полевой шпат – лейцит – кальсилит.

Наличие в рисчорритах кислоторастворимых железосодержащих минералов может привести к неоправданному повышению расхода кислоты на разложение и усложнить дальнейшую переработку растворов с получением целевых продуктов. Поэтому возможность реализации азотнокислотной переработки рисчорритов во многом будет определяться поведением сопутствующих железосодержащих минералов – титаномагнетита и эгирина. Данные по их обработке избытком 35%-й HNO_3 , приведенные в табл. 1, показали, что при обработке в самых жестких условиях степень извлечения Fe_2O_3 в раствор не превышает 13.5% для титаномагнетита и 2% для эгирина. На рис. 2 приведены ИК-спектры исходных и обработанных азотной кислотой образцов.

Таблица 1

Вскрытие минералов 35%-ной азотной кислотой

Температура, °C	Продолжительность, мин	Минералы	
		титаномагнетит	эгирин
		извлечение Fe_2O_3 , %	
75	10	2.45	-
	20	3.20	-
	30	3.68	-
	60	4.75	Следы
	90	5.80	Следы
90	10	2.64	0.72
	20	3.52	0.76
	30	3.77	0.80
	60	5.68	0.89
	90	7.74	1.12
кипение	10	4.86	0.75
	20	5.65	1.56
	30	6.73	1.78
	60	9.85	1.93
	90	13.50	1.98

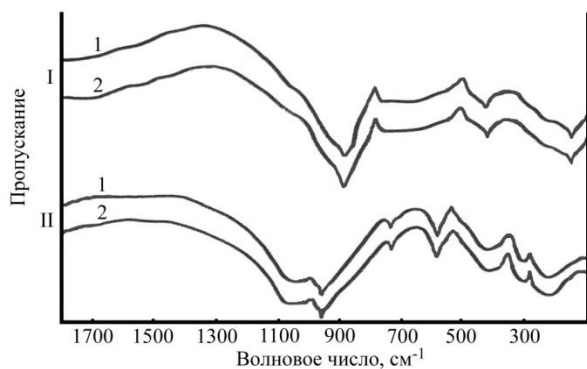


Рис. 2. ИК-спектры исходных (1) и обработанных азотной кислотой (2), титаномагнетита (I) и эгирина (II)

Практически полная их идентичность свидетельствует о том, что кристаллическая структура минералов не претерпела существенных изменений.

Выполненные исследования показали, что титаномагнетит и эгирин весьма устойчивы к воздействию азотной кислоты, а потому не могут оказать

существенного влияния на технологические показатели азотнокислотной переработки рисчорритов в целом.

Одним из основных вопросов разрабатываемой технологии является установление возможности кристаллизационного выделения нитрата калия из растворов, которые после азотнокислотного выщелачивания спеков, полученных при спекании рисчоррита с поташом, представляют собой весьма сложную многокомпонентную систему: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 - \text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Для упрощения расчета было принято допущение, что раствор содержит в основном нитраты алюминия и калия в воде. Изотерма растворимости этой тройной системы представлена на рис. 3.

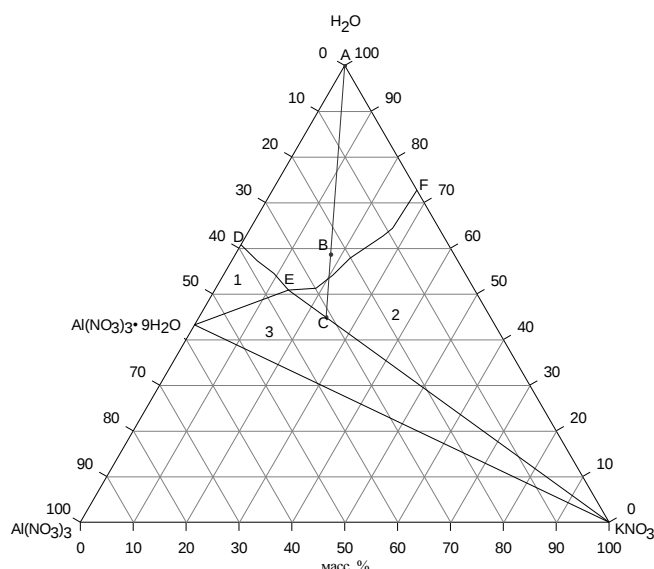


Рис. 3. Диаграмма растворимости тройной системы $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

На диаграмме имеются области следующих фазовых равновесий: 1 – растворов, насыщенных $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, и твердого $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 2 – растворов, насыщенных KNO_3 , и твердого KNO_3 ; 3 – эвтонического раствора с твердым KNO_3 и кристаллогидратом $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Эвтоническая точка **Е** соответствует равновесию эвтонического раствора **Е** с твердыми фазами солей $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и KNO_3 . Точка **В** на диаграмме растворимости отвечает составу раствора, полученного после азотнокислотного выщелачивания рихсморрита. Процесс изотермического испарения раствора проходит по лучу **АС**, который пересекает область кристаллизации KNO_3 . Точка **С** отвечает его максимальному выделению в твердую фазу. При дальнейшем упаривании ниже точки **С** наряду с нитратом калия начинает кристаллизироваться и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Рассчитанные по правилу рычага массы равновесных фаз и их составы приведены в табл. 2.

Таблица 2

Теоретический расчет извлечения нитрата калия в системе
 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Точка	Масса, г	Концентрация, мас. % / масса, г			Извлечение KNO_3 , мас. %
		$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	KNO_3	H_2O	
В	100	<u>23.33</u>	<u>18.00</u>	<u>58.67</u>	—
		23.33	18.00	58.67	
С	76.54	<u>30.48</u>	<u>23.52</u>	<u>46.00</u>	—
		23.33	18.00	35.21	
Жидкая фаза (Е)	67.16	<u>34.74</u>	<u>12.84</u>	<u>52.42</u>	—
		23.33	8.62	35.21	
Твердая фаза (KNO_3)	9.38	<u>0</u>	<u>100</u>	<u>0</u>	52.11
		0	9.38	0	

Расчетные данные показывают, что из раствора с содержанием мас. %: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 - 23.33$, $\text{KNO}_3 - 18.00$, $\text{H}_2\text{O} - 58.67$ при упаривании и последующем установлении равновесия при температуре 25°C в твердую фазу выделяется 52% KNO_3 . Экспериментальные данные по упариванию технологических растворов до температуры кипения 110°C с последующим охлаждением до 20°C , приведенные в табл. 3, показали, что извлечение нитрата калия в твердую фазу составляет около 48%.

Присутствие в незначительных количествах примесей объясняется захватом маточника кристаллами нитрата калия, а также возможной частичной их сокристаллизацией. При необходимости повышения извлечения KNO_3 в твердую фазу кристаллизацию следует проводить при более низкой температуре. Так, расчеты, проведенные на основе литературных данных для системы $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 0°C , показали, что извлечение нитрата калия в твердую фазу достигает ~80%. Таким образом, выделение нитрата калия кристаллизацией позволяет получать товарный продукт в виде калийного удобрения.

Таблица 3

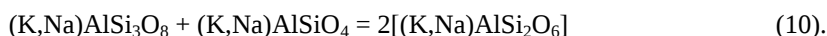
Извлечение нитрата калия из технологических растворов

Наим. прод.	Масса, г	Концентрация, мас. % / масса, г					Извлеч. KNO ₃ , мас. %
		Al(NO ₃) ₃	KNO ₃	NaNO ₃	Fe(NO ₃) ₃	HNO ₃ _{своб} + H ₂ O	
Исход. раствор	100	21.2	16.4	2.4	2.2	57.8	–
		21.2	16.4	2.4	2.2	57.8	
Упарен. раствор	78.2	27.1	21	3.1	2.8	46	–
		21.2	16.4	2.4	2.2	36	
Маточн. раствор	69.1	29.88	12.33	3.37	3.10	51.32	–
		20.65	8.52	2.33	2.14	35.46	
Осадок	9.1	6	86.6	0.8	0.7	5.9	48.1
		0.55	7.88	0.07	0.06	0.54	

Исследована кинетика образования алюмината калия при спекании (700-850°C) нитрата калия с активным оксидом алюминия γ -Al₂O₃, девятиводным нитратом алюминия Al(NO₃)₃·9H₂O и гидроксидом алюминия в виде гиббсита Al(OH)₃. Установлено, что во всех случаях процесс протекает в одну стадию и лимитируется скоростью химической реакции. Определенные значения среднетемпературной кажущейся энергии активации составили соответственно 56.83, 80.51 и 97.10 кДж/моль. Снижение реакционной способности в ряду γ -Al₂O₃ – нитрат алюминия – гиббсит обусловлено химической активностью образующихся оксидов алюминия. Активность оксида алюминия в форме γ -Al₂O₃ обусловлена его высокой удельной поверхностью, а активность оксида алюминия, получаемого при разложении нитрата алюминия, его высокой дисперсностью. При разложении гиббсита активность образующегося оксида алюминия ниже, чем в двух предыдущих случаях.

В четвертой главе приведены результаты химико-технологических исследований процессов азотнокислотной переработки рисчорритов.

Как уже отмечалось выше, при кислотной обработке исходного рисчоррита в раствор извлекается только около половины Al₂O₃ и трети K₂O, поэтому его необходимо предварительно активировать с целью перевода всех минеральных составляющих сырья в кислоторастворимое состояние. Исследовано три метода активирования. Термическое активирование заключается в высокотемпературной обработке рисчорритов. Установлено, что при температуре +1200...+1400°C происходит взаимодействие калишпатовой и кальсилитовой составляющей рисчорритов с образованием кислоторастворимого лейцита по реакции:



Анализ полученных результатов показал, что для достижения приемлемого извлечения алюминия и калия исходный рисчоррит необходимо предварительно измельчать до крупности -0.07 мм и прокалывать при температуре не ниже 1300°C. Недостатком метода термического активирования является плавление и спекание частиц исходного образца рисчоррита, поэтому перед последующим азотнокислотным выщелачиванием образующийся спек необходимо дробить и измельчать.

Термохимическое активирование заключается в переводе полевошпатовой составляющей рисчорритов в кислоторастворимое состояние при их спекании с соединениями калия, в частности с поташом K₂CO₃·0.5H₂O. С этой целью готовились шихты, состоящие из рисчоррита крупностью -0.07мм и поташа. Молярное отношение K₂O в рисчоррите к K₂O в поташе изменяли от 1:0.9 до 1:1.3. Смеси тщательно усредняли и спекали при температуре 950°C в течение 2 часов. При выщелачивании полученных спеков 35%-й азотной кислотой при расходе 110-120% от стехиометрии и температуре 95°C в режиме постепенного дозирования извлечение Al₂O₃ и K₂O достигало 86.0 и 91.0% соответственно. Рентгенофазовый анализ термохимически активированного рисчоррита показал (рис. 4), что основными фазами спека являются кальсилит и нефелин при полном отсутствии калишпата.

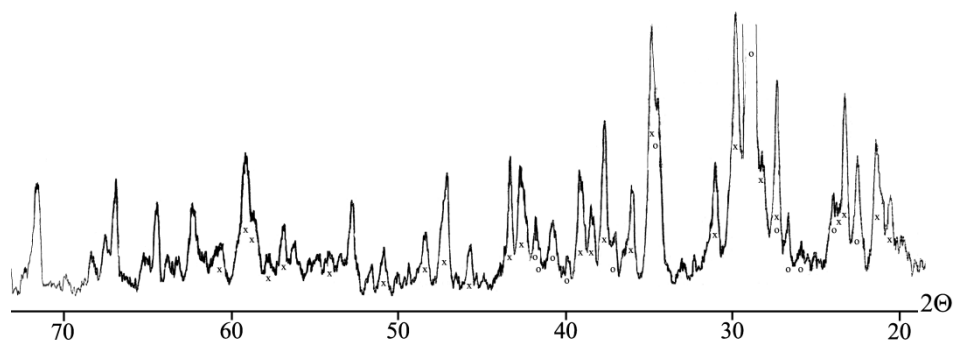


Рис. 4. Рентгенограмма термохимически активированного рисчоррита: x – нефелин, o – кальсилит

Одним из методов активирования высококремнистых щелочных алюмосиликатов (например нефелиновых сиенитов) является их обработка едкими щелочами концентрацией 200-300 г/л NaOH при температуре +260...+280°C в соответствии с реакцией:



При этом образуется новый щелочной алюмосиликат, близкий по составу к нефелину или кальсилиту, а часть кремнезема в виде метасиликатов Na и K переходит в раствор.

Автоклавной обработке 30%-м раствором КОН подвергали не исходный рисчоррит, а немагнитную фракцию его обогащения, которая практически полностью состояла из полевых шпатов. Обработку вели при температуре 250 и 275°C в течение 4 и 2 часов соответственно. Анализ полученных при этом данных показал, что осадок после автоклавной обработки представляет собой смесь кальсилита и нефелина, а раствор близок по составу к раствору метасиликата калия. Одним из недостатков данного способа является высокий расход едкой калиевой щелочи и неясность путей дальнейшего использования растворов силиката калия.

Поскольку дальнейшую переработку азотнокислых растворов предполагалось вести через алюминатный спек с получением в качестве продуктов глинозема, поташа и соды, предпочтение было отдано термохимическому методу активирования.

С использованием статистического метода планирования и обработки эксперимента получена система уравнений, показывающих совокупное влияние параметров азотнокислотного разложения термохимически активированного рисчоррита на удельное сопротивление (Y_1) и влажность (Y_2) осадков:

$$Y_1 = 168.49 - 0.95 \cdot t - 10.45 \cdot \tau - 2.42 \cdot C - 0.214 \cdot N + 0.017 \cdot t \cdot C + 0.184 \cdot \tau \cdot C, \text{ м}^2 \cdot 10^{-12} \quad (12),$$

$$Y_2 = 102.28 - 0.276 \cdot t - 3.5 \cdot \tau - 0.173 \cdot C - 0.05 \cdot N, \% \quad (13),$$

где t – температура разложения, °C; τ – продолжительность дозирования нефелинового концентрата в кислоту, час; C – концентрация HNO_3 , мас.%; N – расход HNO_3 , % от стехиометрически необходимого на $\Sigma(Al_2O_3, K_2O, Na_2O)$.

Исходя из влияния этих параметров на извлечение алюминия и калия в раствор, были выбраны оптимальные условия проведения азотнокислотного разложения активированного рисчоррита: температура процесса – 85°C; концентрация HNO_3 – 35%; расход HNO_3 – 110% от стехиометрически необходимого на $\Sigma(Al_2O_3, K_2O, Na_2O)$; продолжительность процесса – 4 часа.

В выбранных условиях извлечение компонентов в жидкую фазу составляет, %: Al_2O_3 – 86.2-87.5; K_2O – 91.4-92.7; Na_2O – 95.1-97.0; Fe_2O_3 – 90.5-91.8.

Изучена зависимость плотности ρ , кг/м³ (рис. 5) и динамической вязкости μ , мПа·с (рис. 6) азотнокислых растворов разложения рисчорритов от температуры и концентрации по Al_2O_3 .

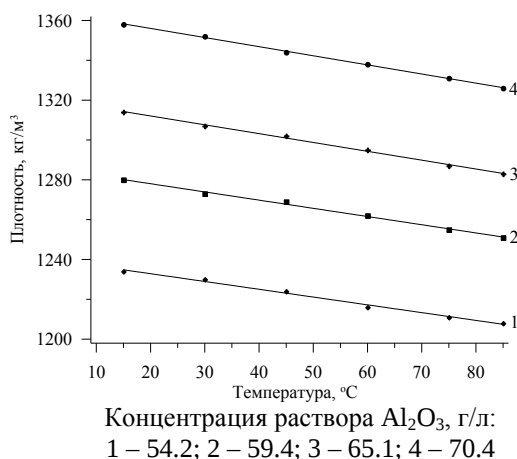
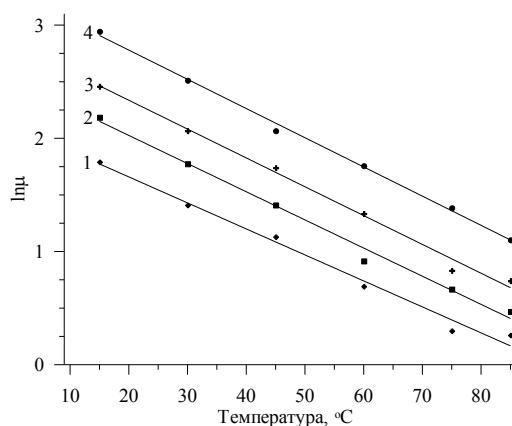


Рис. 5. Зависимость плотности технологических растворов от температуры и концентрации Al_2O_3



1-4 – то же, что на рис. 5

Рис. 6. Зависимость вязкости технологических растворов от температуры и концентрации Al_2O_3

Выведены эмпирические интерполяционные уравнения зависимости плотности и вязкости от температуры (t) и концентрации (C):

$$\rho_t = 836.1 + 7.501 \cdot C - (0.1582 + 0.0043 \cdot C) \cdot t, \text{ кг/м}^3 \quad (14),$$

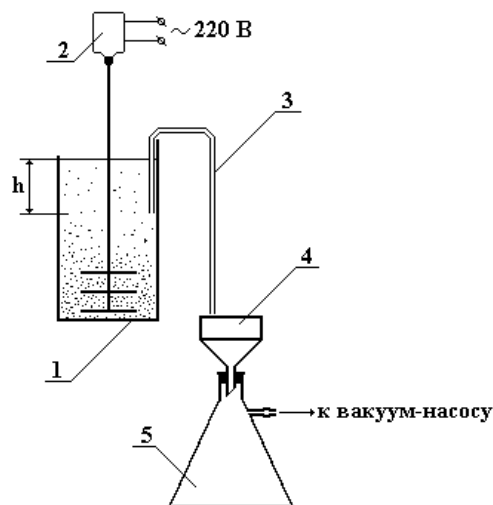
$$\ln \mu_t = -1.718 + 0.0709 \cdot C - (0.0146 + 1.632 \cdot 10^{-4} \cdot C) \cdot t \quad (15).$$

Плавный ход политерм дает возможность использования этих уравнений для экстраполяционной оценки значений плотности и вязкости в условиях, когда выполнение эксперимента затруднено, например в области повышенных температур.

Проведено исследование некоторых физико-химических свойств аморфного кремнезема (АК), выделенного из кислотонерастворимого остатка от разложения рисчоррита. Разделение осадка основано на существенной разнице в плотности и крупности частиц АК и примесных минералов. Разделение осадка проводилось на установке, приведенной на рис. 7.

Рис. 7. Лабораторная установка для выделения аморфного кремнезема из кислотонерастворимого остатка:

1 – стеклянный стакан; 2 – мешалка; 3 – сифон; 4 – фильтровальная воронка; 5 – колба Бунзена



Методика выделения легкой фракции диоксида кремния заключалась в следующем. В стакан засыпалась навеска кремнезем-содержащего остатка и заливалось расчетное количество воды для создания соотношения Т:Ж = 1:10. После интенсивного перемешивания в течение 5 минут выключали мешалку и производили отстаивание в течение 2 минут. Далее с помощью сифона верхнюю (отстоявшуюся) часть пульпы сливали на фильтр. Полученный мелкодисперсный SiO_2 (образец 1) сушили до постоянной массы при 105°C . Для сравнения аналогичным образом были получены образцы диоксида кремния из неактивированного рисчоррита (образец 2) и нефелинового концентрата (образец 3). Их структурно-поверхностные свойства приведены в табл. 4.

Таблица 4

Структурно-поверхностные свойства образцов SiO_2

Показатель	Номер образца SiO_2		
	1	2	3
Удельн. пов-сть по методу БЭТ, $\text{м}^2/\text{г}$	344.67	201.81	234.92
Удельн. пов-сть микропор ($d < 1.7 \text{ нм}$), $\text{м}^2/\text{г}$	57.72	43.55	76.82
Удельн. внешняя пов-сть, $\text{м}^2/\text{г}$	286.95	158.27	158.10
Удельн. объем микропор ($d < 1.7 \text{ нм}$), $\text{см}^3/\text{г}$	0.0287	0.0201	0.0345
Удельн. объем пор ($1.7 \text{ нм} \leq d \leq 300 \text{ нм}$), ВЖН (адсорбция), $\text{см}^3/\text{г}$	0.8998	0.6531	0.3906
Ширина пор по методу БЭТ, нм	8.07	7.75	5.27
Диаметр пор по методу ВЖН (адсорбция), нм	12.89	16.67	9.86
(десорбция), нм	12.36	16.66	9.43
Средний диаметр пор по методу ВЖН (адсорбция-десорбция), нм	12.63	12.66	9.65
Средний диаметр частиц ($d = 6/(S_{\text{уд}} \cdot \rho)$ ($\rho = 2200 \text{ кг/м}^3$), нм,	9.50	17.23	17.25

Из полученных данных следует, что наибольшими удельной поверхностью и удельным объемом микропор обладает диоксид кремния, полученный из активированного рисчоррита. Образец 3 хотя и имеет несколько большую по сравнению с образцом 2 удельную поверхность, однако с учетом поверхности микропор (которые не участвуют в сорбционных процессах) их удельная внешняя поверхность практически одинакова. Это можно объяснить тем, что в образце 2, как и в образце 3, диоксид кремния получен разложением кальсилита и нефелина, в то время как SiO_2 , полученный из термохимически активированного рисчоррита, имеет свое происхождение как из кальсилита и нефелина, так и из силиката калия.

Для определения влагосодержания исследуемых образцов их предварительно высушенные при 105°C навески массой $\sim 0.5 \text{ г}$ помещали в эксикаторы с водой или растворами серной кислоты определенной концентрации и выдерживали при температуре 20°C до полного их насыщения.

Как и следовало ожидать, образец 1, имеющий значительно более высокую удельную внешнюю поверхность, обладает и большей влагоемкостью. Вид кривых изотерм сорбции (рис. 8) при различных значениях P/P_s показывает, что все они относятся к кривым II типа по классификации, предложенной С. Брунауэром, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером (БДДТ). Такая изотерма присуща непористым или макropористым адсорбентам и представляет собой свободную моно-полислойную адсорбцию.

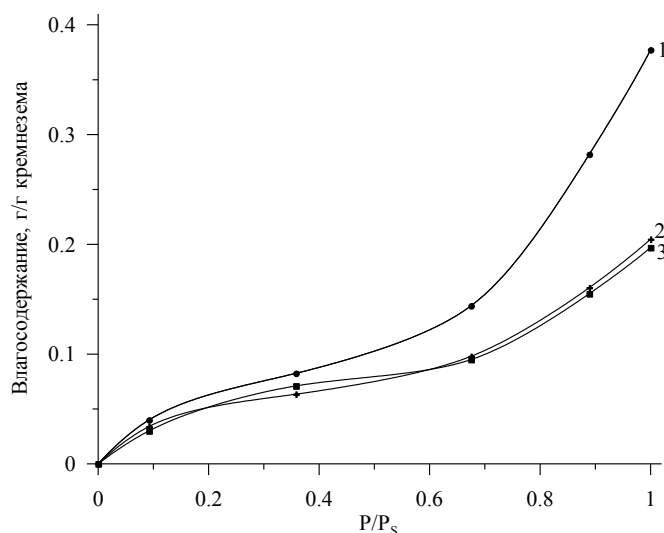


Рис. 8. Изотермы сорбции паров воды образцами SiO_2 при различных значениях P/P_s : P – давление паров воды над образцами, мм рт.ст.; P_s – давление насыщенных паров воды, мм рт.ст.

В пятой главе приводятся результаты укрупненных испытаний разрабатываемой технологии, которые проводились в Лаборатории пилотных установок Центральной химической лаборатории (ЦХЛ) ОАО «Акрон» (г.Великий Новгород).

Азотнокислотное разложение термохимически активированного рисчоррита (АР) проводили в 5-литровом эмалированном реакторе, снабженном рубашкой для обогрева, мешалкой и обратным холодильником. В реактор заливались расчетные количества исходной концентрированной 60-65%-й HNO_3 , промывды от предыдущего опыта и в ряде случаев свежей воды для получения 35%-й HNO_3 , после чего при перемешивании в него загружался в качестве затравки кислотонерастворимый остаток от предыдущего опыта. Полученную суспензию нагревали до $+80...+85^\circ\text{C}$ и далее в нее равномерно в течение 4 часов загружали АР в количестве 1 кг. За счет протекания экзотермических реакций температура реакционной массы оставалась постоянной и составляла $+84...+87^\circ\text{C}$. По окончании загрузки АР реакционную пульпу дополнительно перемешивали в течение 0.5 часа. Разделение жидкой и твердой фаз осуществлялось на нутч-филт্রে с площадью фильтрования $\sim 4.5 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2$ под разрежением 60-80 кПа. При толщине слоя осадка 20-25 мм скорость фильтрования основного раствора составляла $1.1-1.2 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. Для получения более концентрированных промывных вод четырехкратная промывка нерастворимого остатка осуществлялась на фильтре противотоком водой, взятой в количестве, необходимом для получения промывды, достаточной для разбавления исходной концентрированной HNO_3 до рабочей концентрации.

Всего было переработано 15 кг АР. Извлечение компонентов в раствор составило, %: Al_2O_3 – 86-87; K_2O – 91-92.5; Na_2O – 95-96.5; Fe_2O_3 – 90.5-91.5. При этом в каждом последующем опыте содержание Al_2O_3 , K_2O , Na_2O и Fe_2O_3 в основном фильтрате и промывде за счет ее возврата в голову процесса, возрастало и, после установления постоянных значений составило:

– в основном фильтрате, г/л: Al_2O_3 – 69-72; K_2O – 95-96.5; Na_2O – 11.5-13; Fe_2O_3 – 10-11;

– в промывде, г/л: Al_2O_3 – 42-43; K_2O – 57-59; Na_2O – 7-7.5; Fe_2O_3 – 6.0-6.5.

Выход фильтрата составил 2.5-2.6 л/л кг рисчоррита ($d = 1.32-1.34 \text{ г/см}^3$), промывды – 1.0-1.1 л/л кг рисчоррита ($d = 1.21-1.23 \text{ г/см}^3$)

Выход нерастворимого остатка в пересчете на сухую массу составил 636-648 г на 1000 г рисчоррита при содержании в нем, %: Al_2O_3 – 4.2-4.3; K_2O – 3.3-3.45; Na_2O – 0.2-0.3; Fe_2O_3 – 0.36-0.44; SiO_2 – 78-80. Степень отмывки осадка от солей Al, K, Na и Fe составила 90-93%. Влажность осадков, высушенных при 105°C до постоянной массы, составила 52.0-54%.

Испытания технологии в непрерывном режиме проводились на установке, схема которой приведена на рис. 9, и полностью подтвердили полученные показатели. Вместе с тем отмечено понижение скорости фильтрации получаемых азотнокислых пульп, что, вероятно, можно объяснить тем, что рисчоррит вводился в реакционную пульпу в два первых реактора, причем неравномерно (в первый реактор – $\sim 2/3$, во второй – оставшееся количество), поэтому при промышленной реализации технологии для уменьшения влияния этого фактора, возможно, количество реакторов разложения следует увеличить до 3-4 с равномерным вводом в них АР.

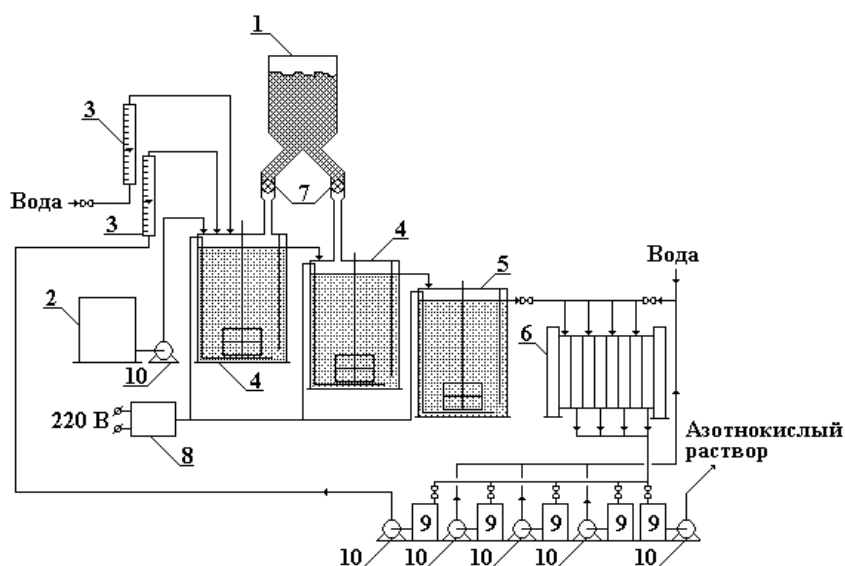


Рис. 9. Схема непрерывной лабораторной установки:

- 1 – бункер активированного рисчоррита; 2 – расходная емкость HNO_3 ;
- 3 – расходомеры; 4 – реакторы разложения; 5 – реактор доосаждения SiO_2 ; 6 – фильтр-пресс;
- 7 – дозаторы АР; 8 – блок управления электрообогревателями; 9 – емкости азотнокислого раствора и промывных вод; 10 – насосы-дозаторы

Исследования по упариванию азотнокислых растворов выполнялись на установке (рис. 10), состоящей из стеклянной трехгорлой колбы емкостью 1 л, помещенной в колбонагреватель. Температура упариваемого раствора (плава) измерялась ртутным термометром. 500 мл исследуемого раствора заливали в колбу и включали нагрев. Выделяющиеся пары азотной кислоты, воды и оксиды азота направлялись в конденсатор, орошаемый для наиболее полной конденсации и абсорбции паров и газов охлажденным обратным раствором, подаваемым из приемной колбы циркуляционным насосом через холодильник, где они конденсировались и поглощались стекающим вниз обратным раствором.

Упаривание проводили до температуры кипения растворов (плавов) $+120...+150^{\circ}\text{C}$, при которой не наблюдалось отложение осадка на стенках колбы, а плава сохранял жидкотекучее состояние. Для упаривания использовался азотнокислый раствор ($d = 1.354 \text{ г/см}^3$) следующего состава, г/л: $99.83 - \text{Al}_2\text{O}_3$; $76.24 - \text{K}_2\text{O}$; $16.92 - \text{Na}_2\text{O}$; $14.31 - \text{Fe}_2\text{O}_3$; $4.12 - \text{HNO}_{3\text{своб.}}$. Средние по трем параллельным опытам результаты упаривания технологических растворов приведены в табл. 5.

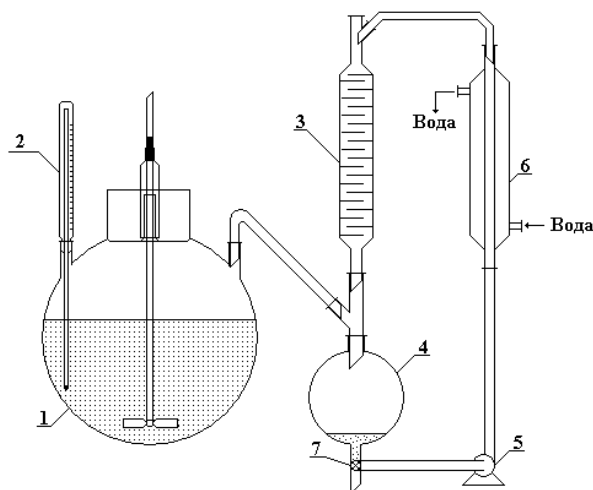


Рис. 10. Схема выпарной установки:

- 1 – выпарная колба; 2 – ртутный термометр; 3 – конденсатор;
4 – приемная колба; 5 – циркуляционный насос; 6 – холодильник;
7 – 3-ходовой кран

Таблица 5

Упаривание азотнокислых растворов от выщелачивания АР

№ оп.	Темп. интервал отбора проб, $^{\circ}\text{C}$	Кол-во конденсата, мл	Конц. HNO_3 в конденсате, г/л	Извлечение HNO_3 в конденсат	
				% от общего содержания	% от связанной с нитратами Al и Fe *
1	110-120	154	35.0	1.96	1.64
2	110-130	181	51.3	3.41	3.58
3	110-140	202	114.4	8.48	10.43
4	110-150	242	283.4	25.19	32.95

* Без учета $\text{HNO}_{3\text{своб.}}$

Таким образом, при глубоком упаривании азотнокислых растворов от выщелачивания активированных рисчорритов в парогазовую фазу удаляется вся свободная кислота и вода, а также до 33% HNO_3 и до 45% H_2O , связанных в нитраты алюминия и железа.

Для полной регенерации азотной кислоты упаренный раствор спекали при $+750...+850^{\circ}\text{C}$ с целью разложения не только нитратов алюминия и железа, но и калия с натрием. В этом случае спек состоит в основном из алюминатов (и ферритов) калия и натрия KAlO_2 ; NaAlO_2 ; NaFeO_2 ; KFeO_2 .

Выход алюминатных спеков составляет 360-370 г на 1 кг исходных рисчорритов при содержании в нем, мас. %: 47-49 – Al_2O_3 ; 37-38 – K_2O ; 7.5-8.5 – Na_2O ; 6-7 – Fe_2O_3 .

Из парогазовой фазы с передела спекания солей регенерируют 40-45%-ю азотную кислоту, которую после разбавления конденсатом со стадии упаривания растворов используют для выщелачивания активированных рисчорритов.

Переработку алюминатных спеков осуществляли стандартным методом путем выщелачивания поташно-щелочными обратными растворами с содержанием $\approx 40 \text{ г/л}$ K_2O кауст. и $\approx 20 \text{ г/л}$ K_2O карб. из расчета получения конечного каустического модуля (молярное отношение $(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$ кауст.: Al_2O_3) алюминатного раствора, равного 1.4-1.5. Выщелачивание осуществляли при $+85...+90^{\circ}\text{C}$ в течение 30-40 минут.

Нерастворившийся осадок – красный шлам – отделяли фильтрованием от раствора и промывали горячей водой. Суммарное извлечение в раствор в среднем составило, %: 96-98 – Al_2O_3 и K_2O и свыше 99 – Na_2O от содержания в алуминатном спеке. Практически все железо и другие примеси концентрируются в красном шламе. Выделение гидроксида алюминия из растворов осуществляли методом карбонизации с довыкручиванием. Сущность карбонизации заключается в снижении каустического модуля растворов (за счет нейтрализации щелочи углекислым газом) до величины меньше 1.3-1.35, когда начинается гидролиз алюминатов с образованием гидроксида алюминия. Затем подачу CO_2 прекращали и полученную гидратную пульпу перемешивали (выкручивали) при $\approx 70^\circ\text{C}$ до остаточного содержания Al_2O_3 в маточном растворе 3-5 г/л. Выпавший осадок гидроксида алюминия отфильтровывали от содопоташного раствора, промывали и прокачивали при $\approx 1300^\circ\text{C}$ с получением металлургического глинозема.

Маточные растворы известными приемами могут быть переработаны на поташ и соду. При этом практически весь получаемый поташ возвращается на стадию термохимического активирования рисчорритов.

На основании результатов проведенных физико-химических и технологических исследований разработана и предложена принципиальная технологическая схема (рис. 11) азотнокислотной переработки рисчорритов с получением нитрата калия, глинозема, соды и аморфного кремнезема.

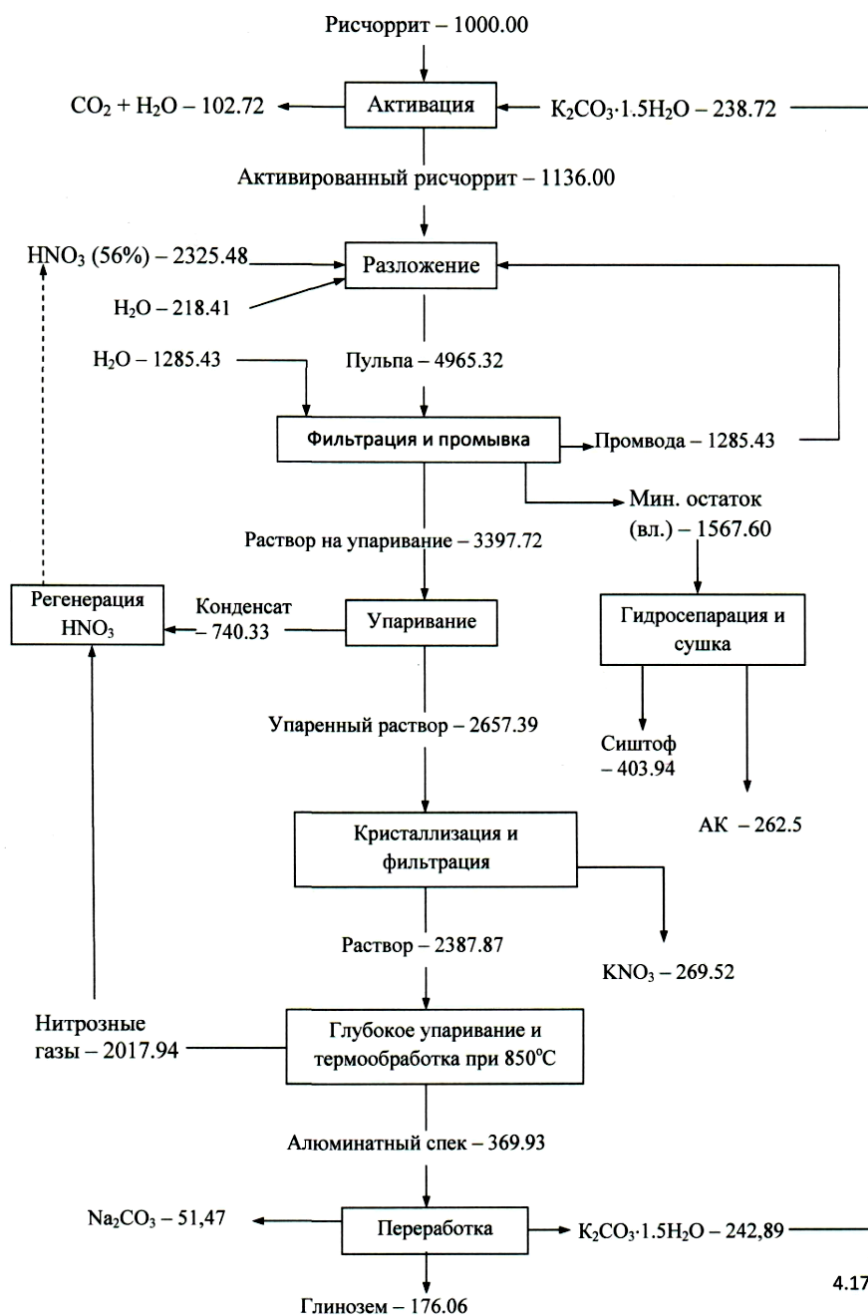


Рис. 11. Принципиальная технологическая схема (с материальными потоками, кг) переработки рисчорритов

Выполненные ориентировочные технико-экономические расчеты показали, что при организации производства по переработке 500 тыс.т рисчоррита в год срок окупаемости капитальных затрат составит около 3.5 лет.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны физико-химические и технологические основы азотнокислотного метода переработки высококальцевых алюмосиликатов – рисчорритов – с получением нитрата калия, глинозема и аморфного кремнезема.

2. Выполненными термодинамическими расчетами установлено, что активность калиевых алюмосиликатов по отношению к азотной кислоте возрастает в ряду полевые шпаты – лейцит – кальсилит.

3. Исследовано поведение основных сопутствующих примесных железосодержащих минералов – титаномагнетита и эгирина. Установлено, что они весьма устойчивы к воздействию азотной кислоты, а потому не окажут отрицательного влияния на показатели переработки рисчорритов в целом.

4. На основании изучения системы $Al(NO_3)_3 - KNO_3 - H_2O$ при 25°C доказана возможность кристаллизационного выделения нитрата калия из растворов азотнокислотного разложения рисчорритов. При упаривании растворов до 110°C и последующем охлаждении до 20°C извлечение нитрата калия в осадок достигает 48%.

5. Исследована кинетика образования алюмината калия при спекании нитрата калия с различными формами глинозема – $\gamma-Al_2O_3$ – нитрат алюминия – гиббсит при +700..+850°C. Установлено, что во всех случаях процесс лимитируется скоростью химической реакции ($E_{акт.}$ составляет соответственно 56.8, 80.5 и 97.1 кДж/моль). Снижение реакционной способности в указанном ряду обусловлено уменьшением химической активности образующихся оксидов алюминия.

6. Проведены исследования по термической, термохимической и щелочной автоклавной активации рисчорритов. Установлено, что прокаливание рисчорритовых пород при +1200...+1400°C сопровождается образованием лейцита, растворимого в кислотах. При спекании рисчоррита с поташом при температуре +900...+950°C и расходе последнего в пределах отношения K_2O в породе к K_2O в поташе, равного 1:1, образуется спек, состоящий преимущественно из кальсилита и рентгеноаморфного метасиликата калия. При автоклавной обработке рисчорритов растворами калиевой щелочи при +250...+275°C образуется твердая фаза, состоящая в основном из кальсилита, и раствор метасиликата калия.

7. С использованием статистического метода планирования и обработки эксперимента определены оптимальные параметры азотнокислотного разложения термохимически активированного рисчоррита:

- температура процесса – 85°C;
- концентрация HNO_3 – 35%;
- расход HNO_3 – 110% от стехиометрически необходимого на $\Sigma(Al_2O_3, K_2O, Na_2O)$;
- продолжительность процесса – 4 часа.

В выбранных условиях извлечение компонентов в жидкую фазу составляет, %: Al_2O_3 – 86.2-87.5; K_2O – 91.4-92.7; Na_2O – 95.1-97.0.

8. Исследованы свойства растворов от азотнокислотного разложения активированного рисчоррита. Выведены эмпирические уравнения, описывающие зависимость их плотности (ρ) и вязкости (μ) от концентрации по Al_2O_3 (C) и температуры (t):

$$\rho = 1036.93 + 4.7794 \cdot C - (0.2658 + 0.0041 \cdot C) \cdot t,$$

$$\ln \mu = -0.5239 + 0.0436 \cdot C - (0.00819 + 0.000179 \cdot C) \cdot t.$$

9. Изучены некоторые физико-химические свойства аморфного кремнезема, выделенного при переработке термохимически активированного рисчоррита. Установлено, что он обладает существенно большей удельной поверхностью (344.7 м²/г) и удельным объемом микропор (0.90 см³/г), чем диоксид кремния, полученный из нефелина и неактивированного рисчоррита (201.8 и 234.9 м²/г и 0.653 и 0.391 см³/г соответственно). Вероятно, это объясняется наличием в термохимически активированном рисчоррите метасиликата калия.

10. В Лаборатории пилотных установок Центральной химической лаборатории ОАО «Акрон» проведены испытания разработанной технологии. В результате полностью подтверждены данные, полученные в лабораторных условиях, и показана возможность осуществления основных технологических операций в укрупненном масштабе.

11. Выполнена ориентировочная технико-экономическая оценка комплексной азотнокислотной переработки рисчоррита, которая показала ее достаточно высокую эффективность: срок окупаемости капитальных затрат оценен в $\approx$ 3.6 года.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

1. Горбунова Е.С., Захаров В.И., Алишкин А.Р. Химико-обогащительная технология комплексной переработки рисчорритов // Обогащение руд. - 2011. - № 4. - С. 12-16.

2. Пат. 2372290 Российская Федерация, МПК C01F 7/24 (2006.01). Способ переработки нефелин-полевошпатного сырья / Горбунова Е.С., Захаров В.И., Федоров С.Г., Алишкин А.Р., Матвеев В.А., Майоров

Д.В.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН, ЗАО «Северо-Западная Фосфорная Компания» (СЗФК). – №2008105853/15; заявл. 15.02.08; опубл. 10.11.2009, Бюл. № 31.

3. Захаров В.И., Федоров С.Г., Горбунова Е.С., Матвеев В.А., Майоров Д.В. Термическая и термохимическая активация рисчорритов //Комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометалльного и алюмосиликатного сырья: современное состояние и перспективы: Материалы междунар. конф., г.Апатиты, 4-8 апреля 2006. – Апатиты: Изд. Кольского НЦ РАН, 2006. – С. 66-70.

4. Захаров В.И., Федоров С.Г., Горбунова Е.С., Матвеев В.А., Майоров Д.В. Рисчорриты – перспективный источник бесхлорных калийных удобрений, глинозема и других продуктов //Комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометалльного и алюмосиликатного сырья: современное состояние и перспективы: Материалы междунар. конф., г.Апатиты, 4-8 апреля 2006. – Апатиты: Изд. Кольского НЦ РАН, 2006. – С. 78-81.

5. Е.С.Горбунова, В.И.Захаров, С.Г.Федоров, А.Р.Алишкин, В.А.Матвеев, Д.В.Майоров. Исследования по разработке азотнокислотной технологии комплексной переработки рисчорритовых пород Хибинских месторождений /// Современные методы комплексной переработки руд и нетрадиционного минерального сырья (Плаксинские чтения): Материалы междунар. совещания, Апатиты, 01-07 октября 2007 г. – Апатиты: Изд-во Кольского НЦ РАН. 2007. – Ч. 2. - С. 433-436.

6. Горбунова Е.С., Федоров С.Г., Захаров В.И., Матвеев В.А., Алишкин А.Р., Майоров Д.В. Рисчорриты хибинских месторождений – перспективный источник бесхлорных калийных удобрений и других продуктов // Научные основы и современные процессы комплексной переработки труднообогатимого минерального сырья (Плаксинские чтения): Материалы междунар. совещания, Казань - 13-18 сентября 2010 г. – Казань, 2010. - С.546 -548.

7. Матвеев В.А., Майоров Д.В., Шуляк Д.В., Горбунова Е.С. Исследования по переработке рисчорритовых пород хибинских месторождений // Развитие Севера и Арктики: проблемы и перспективы: Материалы межрегиональной науч.-практич. конф., г. Апатиты. 14-16 ноября 2012 г. - Апатиты: : Изд. Кольского НЦ РАН, 2012. - С. 121-123.