

УДК 66.088

Т.Ю. Еранская

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД РАЗЛОЖЕНИЯ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ
НА ПРИМЕРЕ КАОЛИНОВ**

Разработан новый способ разложения каолинового концентрата в растворе едкого натра под действием электроискрового разряда и сопутствующего ему электрогидравлического воздействия, которые способствуют разрыву молекулярных связей в молекуле каолинита с образованием новых химических соединений. Создана экспериментальная установка. Отработана технология, определены оптимальные режимы технологического процесса получения гидроксида алюминия. Предложена принципиальная схема технологического процесса.

Ключевые слова: электроискровой разряд, электрогидравлический эффект, каолиновый концентрат, алюмосиликат натрия, гидроксид алюминия.

**PHYSICAL AND CHEMICAL METHOD OF DECOMPOSITION OF GLAYY MINERALS
ON THE EXAMPLE OF KAOLINS**

A new method of decomposition of kaolin concentrate in a solution of sodium hydroxide under the action of an electrosark discharge and accompanying electrohydraulic action, which contribute to the rupture of molecular bonds in the kaolinite molecule with the formation of new chemical compounds, has been developed. An experimental setup has been created. The technology has been worked out, the optimal modes of the technological process for the production of aluminum hydroxide have been determined. A schematic diagram of the technological process is proposed.

Key words: electric-spark discharge, electro-hydraulic effect, the kaolin concentrate, sodium aluminum silicate, aluminum hydroxide.

Действующие и разведанные месторождения бокситов обеспечивают только половину потребности России в алюминии. Поэтому необходимо включать другие породы в источник сырья для алюминиевой промышленности. Таким сырьем являются в первую очередь глинистые породы. Из них наиболее распространены каолины. В состав каолиновой породы входят собственно каолинит, оксиды кремния и железа, соединения типа полевых шпатов. Каолины с относительно большим содержанием глинозема могут использоваться в производстве алюминия. Для этого разработаны технологии, существуют химические производства. Однако большинство каолинов содержат менее 50% глинозема. Каолиновые концентраты, получаемые после первичного обогащения кварц-каолин-полевошпатовых песков Чалганского месторождения (пос. Чалганы, Амурская область), содержат соответственно 32,83 и 37% глинозема. Для таких каолинов необходимо создавать специальные технологии.

Одним из способов переработки каолиновых пород является способ, основанный на известной щелочной технологии переработки бокситового сырья в две стадии. На первой получают гидроксид алюминия, на второй – глинозем. Напрямую данную технологию для каолинов применить невозможно, так как в отличие от бокситов в каолинах оксид кремния является не только примесью, но входит в состав самой молекулы каолинита. Поэтому первая задача в каолиновой технологии – разложение молекулы каолинита на алюминатную и силикатную части. Это возможно, но при достаточно высоких температурах и давлении, с использованием особо вредных химических технологий. Процесс занимает до нескольких суток при больших затратах электроэнергии.

Кардинально задачу упрощения и удешевления этой фазы переработки каолинов удалось решить, применив инновационный метод, который позволяет сократить процесс разложения каолиновой молекулы до нескольких десятков минут. Это метод электрохимического или физико-химического разложения каолинового концентрата на основе электроискрового метода (ЭИМ) Л.А. Юткина [1]. Суть его заключается в том, что между двумя электродами, помещенными в электропроводящую жидкость, под действием высокого напряжения создаются импульсные электрические разряды, вызывающие ионизацию жидкости и вещества в ней, перегрев и повышенное давление в жидкости, а также кавитационные явления. Все это приводит к изменению физических и химических свойств жидкости и веществ в ней, к ускорению химического взаимодействия между ними. Метод Л.А. Юткина известен давно, но его применение для интенсификации химического разложения каолиновых концентратов применяется впервые.

Учитывая, что каолиниты трудно поддаются химическому разложению, предположили, что под действием электроискрового разряда (ЭИР) молекулы будут распадаться на ионизированные составные части и вступать в реакции с ионами раствора. Этот процесс будет проходить быстрее и более полно, с образованием новых химических соединений, которые нельзя получить в других условиях или образование их требует длительного взаимодействия при высоких давлениях и температурах во всем объеме.

При ЭИР такие условия создаются в ходе самого процесса. В зоне прохождения электрического разряда температура и давление достигают значений, которые невозможно создать во всем объеме образца, так как обычное технологическое оборудование не рассчитано на подобные аномальные температуру и давление, а стремительное перемещение пульпы под действием сверхвысокого давления в зоне разряда в сочетании с многократным отражением от стенок технологического объема сопровождается еще и электрогидравлическим эффектом (ЭГЭ). Активное перемешивание приводит к вовлечению в процесс всего объема материала, что создает дополнительные условия для химического взаимодействия компонентов.

Учитывая теоретическую эффективность метода, было выдвинуто предположение, что в лабораторных условиях для разложения образца при ЭИР потребуется только несколько десятков минут для завершения взаимодей-

ствия компонентов, против десятков часов и нескольких суток в известных производственных технологиях.

Для экспериментов была создана лабораторная установка (рис. 1). Взаимодействие щелочного раствора с каолином происходит в стакане (рис. 2) из нержавеющей стали с плотно при-

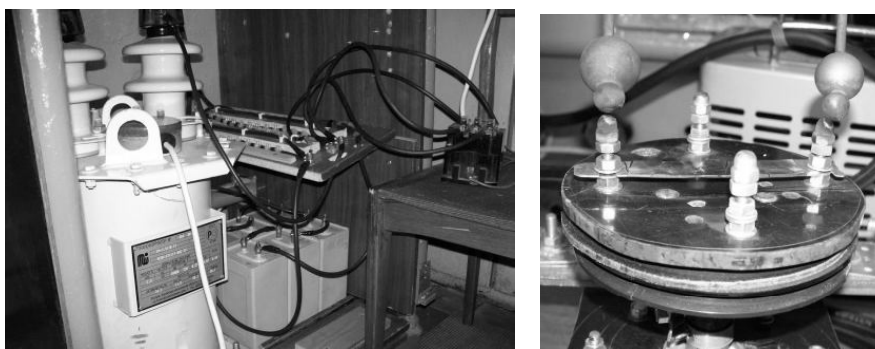


Рис. 1. Основные узлы лабораторной установки: силовая часть и вращающийся блок с разрядниками.

легающей крышкой, через которую пропущены электроды из нержавеющей стали в полимерной изоляции. Свободные концы электродов погружены в образец. Между электродами создается высокое напряжение, превышающее напряжение пробоя для данного раствора. Узел разрядника (рис. 1) выполнен в виде диска, скорость вращения которого обеспечивает полное разряжение конденсаторов через равные промежутки времени. Избыточное давление паров в стакане сбрасывается через специальный клапан (рис. 2).

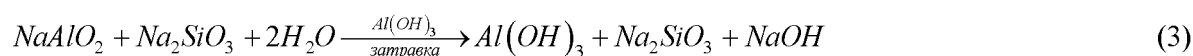
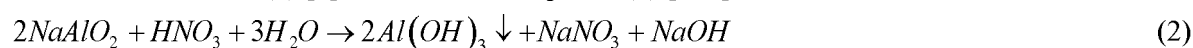
В экспериментах в качестве химического реагента использовался раствор гидроксида натрия. Под действием ЭИР молекула каолинита распадается на алюминатную и силикатную части, каждая из которых взаимодействует со щелочью по (1). Полученный раствор гидроалюмосиликата натрия (ГАСН) одновременно содержит алюминат и силикат натрия и избыток щелочи. После охлаждения и отстаивания раствор отфильтровывается от осадка, в состав которого, помимо непрореагировавшей части каолинита, входит оксид кремния, который практически не реагирует со щелочью, а также другие не растворившиеся соединения из каолинового концентрата. Осадок промывается. Полученный раствор совместно с промывной водой подвергается сгущению (выпариванию) примерно на 80% от исходного объема.



На этом первая часть эксперимента заканчивается. Конечный результат – процент разложившегося каолина от массы образца – зависит от параметров работы установки и времени обработки. Оценить результат воздействия ЭИР на каолиновую пульпу в щелочном растворе можно косвенным образом – после получения товарного продукта – гидроксида алюминия.

Выделение $Al(OH)_3$ из раствора происходит во второй части эксперимента. Процесс разложения ГАСН может происходить самопроизвольно при длительном перемешивании (выкручивании), с разбавлением большим количеством воды. Концентрированный раствор практически не поддается разложению, а при разбавлении водой концентрация щелочи снижается и процесс смещается в сторону разложения раствора. Чтобы получать максимальное количество осадка, разложение необходимо проводить в автоклавах.

В лабораторных условиях разложение раствора ГАСН выполняли двумя способами: химическим осаждением кислотой (2) [4] и введением затравки (3) [2, 3].



Второй из способов используется и в байеровской технологии для бокситов. Затравка кристаллического гидроксида алюминия (рис. 3а) вводится в раствор ГАСН. Смесь длительное время перемешивается. Основная масса кристаллов из раствора вырастает на поверхности частиц затравки (рис. 3б). Параллельно идет образование центров кристаллизации во всем объеме раствора и рост мельчайших кристаллов (рис. 3б).

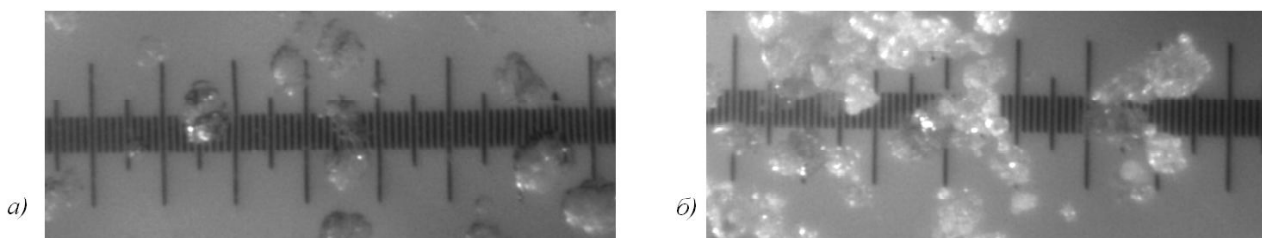


Рис. 3. Частицы $Al(OH)_3$: а) затравка; б) образование новых кристаллов на затравке.

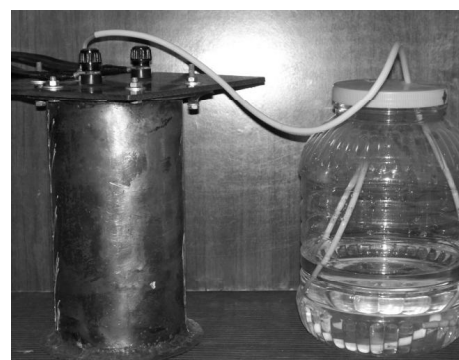


Рис. 2. Технологический объем с емкостью для сброса избыточного давления.

Далее полученный осадок фильтруется, промывается водой и высушивается.

В первом варианте в сгущенный раствор вводится кислота, – например, азотная. Реакция идет в соответствии с (2). На дне сосуда образуется гелеобразная аморфная бесцветная или желтоватая масса. Она фильтруется и промывается водой, а при последующей сушке переходит в кристаллическое состояние. Количество кислоты зависит от концентрации раствора ГАСН, но не зависит от концентрации самой кислоты, так как ее необходимо добавлять до почти полной нейтрализации щелочи.

Если при введении в раствор ГАСН затравки сразу получают гидроксид алюминия, то при введении кислоты полученный осадок проходит несколько стадий преобразований. Так, по данным [4], гель представляет собой рентгеноаморфное вещество с хаотичным расположением первичных частиц. «Старение» приводит к вытеснению воды из межкристаллитного пространства и упорядочению структуры, с образованием сначала псевдокристаллов, а в последующем – настоящей кристаллической структуры.

В обоих случаях из раствора ГАСН в осадок выпадает только алюминатная составляющая. Силикат натрия остается в растворе и может быть использован для получения товарных продуктов в иных технологиях.

При использовании затравки выход гидроксида алюминия из ГАСН составлял в среднем около 35% от расчетного для навески каолина 60 г в 20-процентном растворе щелочи. При кислотном осаждении – около 32 % при тех же условиях электроискровой обработки (ЭИО). Результаты экспериментов подтверждены рентгенофазовым, рентгенофлуорисцентным и микронзондовым анализами.

Таким образом, из проведенных экспериментов получено представление о том, как должен быть построен технологический процесс переработки каолинового концентрата при ЭИО.

Предположение, что электроискровое воздействие на каолиновый концентрат в щелочном растворе будет способствовать большему, чем в известных технологиях, выходу готового продукта, полностью оправдалось. При том, что особая трудность, большие затраты времени и значительные потери относятся ко второй части эксперимента – разложению раствора по (2) и (3), не связанной непосредственно с ЭИО минерала.

Новое в разрабатываемой технологии касается только самого процесса разложения молекулы каолинита. Последующие этапы являются относительно традиционными. Эффективность метода оценивалась косвенным образом – по количеству гидроксида алюминия. Полученные результаты – от 32 до 35% от теоретически возможного, что вполне приемлемо на начальном этапе разработки метода, поскольку по данным литературных источников [5] при щелочной обработке каолинов выход $Al(OH)_3$ составляет около 20%. А это свидетельствует о целесообразности и перспективности дальнейших работ в этом направлении.

К недостаткам ЭИМ в проведенных экспериментах можно отнести значительный перерасход щелочи. Так как опыты проводились в специальном стакане из нержавеющей стали с внутренним объемом, равным примерно двум литрам, необходимо было, чтобы объем обрабатываемой пульпы составлял не менее одного литра. В противном случае при ЭИР и ЭГЭ в результате разброса жидкости по объему могут образовываться воздушные карманы, а пробой по воздуху способен привести к поломке оборудования. Все эксперименты выполнялись в 1 литре 10- или 20-процентного раствора. Во всех экспериментах количество щелочи в растворе значительно превышает стехиометрическую норму. При концентрации ниже 10% получали неприемлемые результаты.

Второй недостаток в данных экспериментах можно связать с самой установкой. Ее силовой блок имеет ограничения по напряжению. Установка стабильно работает до 14 кВ. При большем напряжении происходил нагрев проводов и даже плавление изоляции (при 17 кВ) и, как следствие, – пробой диодных цепей.

Есть ограничение по весу самой пробы. Так, при весе пробы каолина выше 60 г мощности установки недостаточно для перемешивания образца – значительная часть каолина остается на дне

стакана и не участвует в химическом взаимодействии. Хотя именно при весе пробы 60 г были получены самые большие результаты. При навесках меньше 20 г потери на последующих этапах обработки практически соизмеримы с полученными результатами.

Технологический процесс по воде, щелочи, кислоте и теплу в производственных условиях должен быть закольцован, а все жидкие и твердые отходы могут быть использованы для производства сопутствующих товаров (например, для производства азотного удобрения).

Отмеченные выше недостатки и ограничения связаны в основном с возможностями установки, но не относятся к теоретическому подходу в использовании эффекта Л.А. Юткина для каолинов. При усовершенствовании оборудования и методики эксперимента должны быть получены более существенные результаты.

Применение ЭИМ для переработки каолиновых концентратов позволит решить задачу освоения данного вида сырья как нового, неограниченного источника для производства алюминия.

1. Юткин, Л.А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности. – Л.: Машиностроение, 1986. – 253 с.

2. Еранская, Т.Ю. Электрохимический метод в обогащении каолиновых концентратов // Инновации в науке. Сб. ст. по материалам XLV Междунар. науч.-практ. конф. № 5 (42). – Новосибирск: Изд. «СибАК», 2015. – С. 186-192.

3. Еранская, Т.Ю. Влияние электроискрового разряда на разложение каолина в щелочной среде // «Austria-science». Innsbruck. Austria. – 2017. – № 2. – С. 4-9.

4. Чукин, Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. – М.: Типография «Паладин», ООО «Принта», 2010. – 288 с.

5. Солодкий, Н.Ф. Минерально-сырьевая база Урала для керамической, огнеупорной и стекольной промышленности: справочное пособие / Н.Ф. Солодкий, А.С. Шамриков, В.М. Погребенков; под ред. проф. Г.Н. Масленниковой. – Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – 332 с.