

В. А. КОВЗАЛЕНКО, Г. САРСЕНБАЙ, Н. М-К. САДЫКОВ, Р. А. АБДУЛВАЛИЕВ*

Институт металлургии и обогащения, КазНИТУ имени К.И.Сатпаева, Алматы, Казахстан,

**e-mail: kovza40@mail.ru*

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА КАОЛИНИТОВЫХ ГЛИН С ПОЛУЧЕНИЕМ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОДУКТОВ

Резюме. Представлены результаты разработки комплексной технологии переработки каолинистых глин с получением промышленных продуктов: обогащенного каолина, жидкого стекла, модифицированного жидкого стекла и кварцевых материалов. Изучена структура и определен химический состав каолинистых глин. Установлены оптимальные условия обогащения каолинистой глины путем ее разделения на глинистую и кварцевую фракции посредством контактирования с водной фазой в соотношении Ж:Т=5:1. В результате прокаливания глинистой фракции получен обогащенный каолин состава, %: Al_2O_3 – 38,2; SiO_2 – 48,0; Fe_2O_3 – 0,71; Na_2O – 0,15; K_2O – 1,9. Кварцевая фракция подвергается процессу автоклавного щелочного выщелачивания для получения жидкого стекла. Термический анализ показал, что процесс выщелачивания кварцевой фракции целесообразнее проводить с необожженным сырьем, так как при нагреве фракции происходит превращение полиморфной модификации β - SiO_2 -кварца в модификацию α - SiO_2 кварца, но, при последующем необходимом охлаждении кварцевой фракции, происходит быстрый обратный переход α -модификации в исходную β - SiO_2 модификацию. Установлены оптимальные технологические условия высокотемпературного выщелачивания кварцевой фракции раствором гидроксида натрия с получением жидкого стекла: температура 180 °С, давление 5 МПа, продолжительность 5 ч. Определены условия процесса получения модифицированного жидкого стекла: перемешивание жидкого стекла с модификатором при скорости 100 об/мин, температуре 80 °С, продолжительности 30 мин. Модификаторами служили: крахмал, бромистый калий, ПЭК-400, декстрин, бура, нитрат калия, бромистый натрий, сорбит, полифосфат натрия, нитрат натрия. На основе полученных модифицированных жидких стекол, используемых в качестве связующих и кварцевой фракции, изготовлены кремнеземистые материалы и определена их основная характеристика - прочность. Установлено, что введение в жидкое стекло модификаторов приводит к резкому повышению прочности кремнеземистых образцов, причем наиболее эффективным модификатором является нитрат натрия. Представлены аппаратное оформление комплексной технологии переработки каолинистых глин и технологическая схема.

Ключевые слова: каолинистая глина, обогащение, каолин, кварц, выщелачивание, жидкое стекло, модификатор, модифицированное жидкое стекло, кварцевые материалы, технология

Введение. Низкокачественное минеральное сырье является потенциальным объектом и важным сырьевым источником, используемым в химической, металлургической и строительной отрасли для получения различных промышленных продуктов. Одним из видов низкокачественного минерального сырья является некондиционное алюмосиликатное сырье, мировые запасы которых очень значительны.

В результате экспериментальных исследований нами установлено, что, для комплексной переработки, наиболее эффективным алюмосиликатным сырьем являются каолинистые глины, что обусловлено высоким содержанием в них оксидов кремния и алюминия. Переработка каолинистых глин является экономически выгодным направлением, так как осуществляется с меньшими энергозатратами [1].

Каолины находят широкое применение в промышленности благодаря своим свойствам: высокой дисперсности и растворимости в щелочных растворах, пластичности и низкой диэлектрической проницаемости. Главные потребители обогащенного каолина – бумажная и ке-

рамическая промышленность, а также химическая, глиноземная, резиновая и строительная.

Жидкое стекло используется практически во всех отраслях промышленности, так как одной из главных характеристик жидкого стекла являются его связующие способности.

Так, кремнеземистые материалы, выпускаемые из кварцевых пород (кварц, кварцит, кварцевый песок) и изготовленные с применением жидкого стекла, используются для футеровки коксовых, стекловаренных печей, воздухонагревателей и ряда других плавильных агрегатов, испытывающих действие высоких температур [2].

В тоже время, для получения более термостойких покрытий на металле, пластике и других материалах необходимы жидкие стекла с улучшенными характеристиками – модифицированные жидкие стекла, так как материалы, полученные на основе модифицированных жидких стекол, обладают длительными эксплуатационными свойствами, повышенной прочностью, химически устойчивы и выдерживают влияние более высоких температур [3].

Целью представленной работы является разработка комплексной технологии переработки каолиновых глин с получением промышленных продуктов: обогащенного каолина, жидкого стекла, модифицированного жидкого стекла и кварцевых материалов.

Методика исследования состава, структуры и использованные приборы. Идентификацию составляющих каолиновой глины, ее различных твердых и жидких фаз определяли рентгенофазовым, термическим, рентгенофлуоресцентным и химическим методами анализа. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре D8-Advance (Bruker) с α -Си излучением. Термический анализ проведен с использованием синхронного прибора STA 449 F3 Jupiter с обработкой результатов посредством программного обеспечения NETZSCH Proteus. Рентгенофлуоресцентный анализ выполнен на волнодисперсионном спектрометре Axios (Panalytical).

Содержание оксидов натрия в твердых и жидких фазах определяли пламенной фотометрией на фотометре PFP-7, оксидов алюминия – титрованием. Концентрацию оксидов кремния в твердых фазах определяли гравиметрическим методом, в жидких – фото-калориметрией (ФЭК-КФК-2). Концентрацию оксидов железа в растворах и твердых фазах определяли на атомно-адсорбционном спектрометре Varian (модель AA-240).

Экспериментальная часть, аппаратурное оформление и обсуждение полученных результатов. Наиболее доступным сырьем для получения промышленных продуктов являются каолиновые глины Алексеевского месторождения, которые характеризуются высоким содержанием оксидов кремния и алюминия, незначительным содержанием оксидов железа [4].

Изучены структура и химический состав указанной каолиновой глины. Химический анализ отразил следующее содержание компонентов, %: SiO₂ – 69,6; Al₂O₃ – 19,3; Fe₂O₃ – 0,97; Na₂O – 0,15; S₂O₃ – 0,01; K₂O – 0,6; п.п.п. – 6,3. Кремневый модуль (μ si) – 0,28.

По данным рентгенофазового анализа каолиновые глины имеют следующий фазовый состав, %: кварц – 67,5; каолинит – Al₂(Si₂O₅)(OH)₄ – 31,4; мусковит – KAl₂(AlSi₃)O₁₀(OH,F)₂ – 1,1.

После отбора исходная проба каолиновой глины подвергается следующим видам обработки: прежде всего сушке, затем измельчению до крупности частиц не более 2,0 мм. Измельченное сырье поступает на мокрое размачи-

вание и роспуск, затем подвергается процессу обогащения (отмучивание) путем промывки водой. Для более полного разделения каолиновой глины на легкие и тяжелые фракции осуществляется перемешивание полученной водной суспензии в соотношении Ж : Т = 5 : 1 в течение двух часов [4].

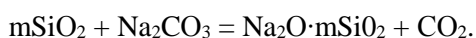
В результате происходит распределение взвешенных и тяжелых частиц пульпы по всей поверхности, причем, содержащаяся в сырье тяжелая кварцевая фракция концентрируется в осадке, а глинистая, в виде взвеси, – в водной фазе. Полученная пульпа подается в гидроциклон для разделения образовавшихся фракций. Принцип действия гидроциклона основан на сепарации частиц пульпы во вращающемся потоке жидкости, подаваемой в аппарат тангенциально. В результате вращательного движения пульпы по спирали внутри корпуса за счет закручивания потока возникает поле центробежных сил и происходит разделение суспензии на легкие и тяжелые фракции, выводимые из гидроциклона раздельно – легкая глинистая фракция выносится через верхний слив, тяжелая кварцевая – через нижний. Из гидроциклона пульпы поступают в баки сбора глинистой и кварцевой фракций.

После отстоя осуществляется фильтрация суспензий с использованием пресс-фильтров, характеризующихся большой поверхностью фильтрования и работающих под давлением. Фильтраты возвращаются на стадию мокрого размачивания, а глинистая и кварцевая фракции направляются на дальнейшую переработку.

Глинистая фракция, содержащая, %: Al₂O₃ – 35,4; SiO₂ – 44,4; Fe₂O₃ – 0,6; Na₂O – 0,083; K₂O – 1,0, подвергается прокалке в трубчатой вращающейся печи. Температура прокалки – 800 °С. В результате получается товарный продукт – обогащенный каолин – состава, %: Al₂O₃ – 38,2; SiO₂ – 48,0; Fe₂O₃ – 0,71; Na₂O – 0,15; K₂O – 1,9, используемый в различных отраслях промышленности: парфюмерно-косметической, кабельной, при изготовлении пластмасс, огнеупорных материалов, минеральных красок, фарфоровых изделий [5].

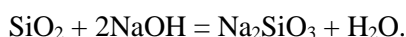
Кварцевая фракция (песок), содержащая 96,5 % кварца, используется в качестве сырья для получения силикатных продуктов – жидкого стекла и различных кварцевых материалов [6–7]. Водорастворимые силикаты или жидкое стекло – это водный коллоидный раствор силикатов щелочных металлов, представляющий собой вязкую прозрачную жидкость. Жидкое стекло применяется в производстве композиционных тер-

мостойких и огнеупорных строительных материалов, укрепления фундаментов различных сооружений от грунтовых вод, в машиностроении для покрытий металлов и формовочных смесей, в горно-обогатительной и целлюлозно-бумажной промышленности, в буровых составах при нефтедобыче, в качестве химической связки для склеивания различных изделий, в составе моющих средств [8]. В настоящее время основным способом производства жидкого стекла является сухой способ его получения из силикат-глыбы [8–9]. Для получения силикат-глыбы кварцевый песок плавят с содой в печах ванного типа при температуре 1400–1700 °С:



К основным недостаткам данного способа относится его энергоёмкость. Также для сухого способа существуют ограничения по гранулометрическому составу кварцевого песка; крупные зерна медленно растворяются с образованием нерастворимого осадка.

Мокрый способ получения жидкого стекла заключается в прямом растворении кремнеземсодержащих материалов в растворе едкой щелочи при нагревании при 180–250 °С и давлении 1,6–2,5 МПа с получением раствора силиката натрия:



В наших исследованиях использовался мокрый способ получения жидкого стекла, который находит все более широкое применение.

Достоинством способа являются относительно не высокие энергозатраты по сравнению с сухим способом. Для осуществления этого способа после фильтрации и сушки кварцевая фракция подвергалась доизмельчению до частиц с размером от 0,1 до 0,3 мм, затем направлялась на автоклавное щелочное выщелачивание для получения раствора силиката натрия.

Известно, что при нормальных атмосферных условиях диоксид кремния, содержащийся в кварце, кристаллизуется в тригональной сингонии и находится в полиморфной модификации β-SiO₂-кварца, устойчивой при комнатной температуре. Во время нагревания кварцевой фракции полиморфная модификация β-SiO₂ при температуре 573 °С переходит в модификацию α-кварца [10]. Для подтверждения вывода о переходе исходной модификации – β-SiO₂-кварца в модификацию α-кварца термическим анализом изучено поведение кремнеземсодержащего материала (песочная фракция) путем его нагрева.

Термический анализ с использованием синхронного прибора STA 449 F3 Jupiter, был проведен следующим образом: нагрев навески кварцевой фракции осуществлялся в атмосфере высокоочищенного аргона до температуры 660 °С со скоростью 10 °С/мин. Обработка результатов, полученных с помощью STA 449 F3 Jupiter, проведенная посредством программного обеспечения NETZSCH Proteus, показала, что при нагреве кварцевой фракции до температуры 660 °С на кривой ДТА проявляется один эндотермический эффект с максимальным развитием при 570 °С, который отражает превращение модификации кварца β-SiO₂ в модификацию α-SiO₂ (рисунок 1).

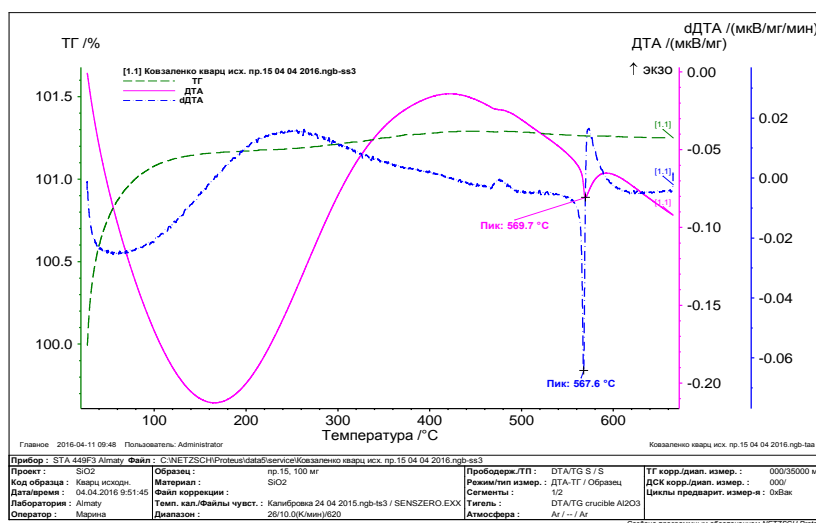


Рисунок 1 – Дериватограмма, полученная в процессе нагрева кварцевой фракции до температуры 660 °С

Благодаря малым изменениям в решетке этот тип превращения относится к, быстрым превращениям, так как каркасная решетка модификации β - SiO_2 кварца состоит из спиралей в виде незамкнутых шестерных колец – тетраэдров SiO_4 [10].

Предполагалось, что предварительный обжиг исходной кварцевой фракции сохранит и обеспечит длительную фиксацию модификации α - SiO_2 кварца. Однако, при последующем необходимом охлаждении исследуемой пробы уже через 6 мин. зафиксирован экзотермический эффект с пиком при 563°C , который отражает обратный переход α -модификации в исходную полиморфную β - SiO_2 модификацию, т. е. процесс превращения модификации β - SiO_2 в модификацию α - SiO_2 носит сравнительно быстрый и обратимый характер. Вероятно, скорость охлаждения кварца не сопоставима со скоростью изменения полиморфного превращения фаз, что наглядно показала кривая термического анализа – ДТА, полученная в ходе охлаждения пробы (рисунок 2). В связи с этим, лабораторные исследования автоклавного щелочного выщелачивания кварцевой фракции осуществляли с необожженным материалом.

Кварцевый песок (0,7 кг) был загружен в автоклав и перемешивался с щелочным раствором ($\text{C}_{\text{Na}_2\text{O}} = 250 \text{ г/дм}^3$), причем исходная концентрация щелочного раствора была рассчитана для получения значения силикатного модуля, равного 2,3 при соотношении щелочного раствора к кварцевой фракции Ж : Т = 1,86 : 1. Рассчитанный объем

щелочи составил 1300 мл. Автоклавное выщелачивание осуществлялось при температуре 180°C , давлении 5 МПа, продолжительности 5 ч. Пульпа механически перемешивалась со скоростью 50 об/мин^{-1} . После достижения раствором необходимого значения силикатного модуля процесс выщелачивания заканчивался и жидкое стекло из автоклава поступало в расширительную емкость – отстойник, где в течение 20 ч происходило его отстаивание от нерастворимых примесей, затем осуществлялась контрольная фильтрация [11]. В результате получен раствор силиката натрия состава, г/дм^3 : $\text{SiO}_2 - 162,5$; $\text{Na}_2\text{O} - 72,0$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,98$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,136$. Силикатный модуль раствора – 2,33; плотность – $1,28 \text{ г/см}^3$.

По мере накопления нерастворимых примесей производится очистка отстойника. Для этого в отстойник подается горячая вода, которая перемешивается со шламом. Полученная суспензия фильтруется, фильтрат направляется в сборник, а шлам вывозится в отвал.

Так как натриевые жидкие стекла выпускают с показателями в пределах – силикатного модуля от 2,0 до 3,50, плотности растворов от 1,3 до $1,6 \text{ г/см}^3$, то для увеличения плотности силикатный раствор подвергается упариванию. После упаривания получен раствор жидкого стекла, отвечающий техническим требованиям (ГОСТ 13078-81) следующего состава, г/дм^3 : $\text{SiO}_2 - 350$; $\text{Na}_2\text{O} - 155$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2,1$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,3$. Силикатный модуль жидкого стекла остается без изменения (2,33), плотность увеличивается до $1,49 \text{ г/см}^3$ [4]. Полученный раствор жидкого стекла (товарный продукт) может быть использован по назначению.

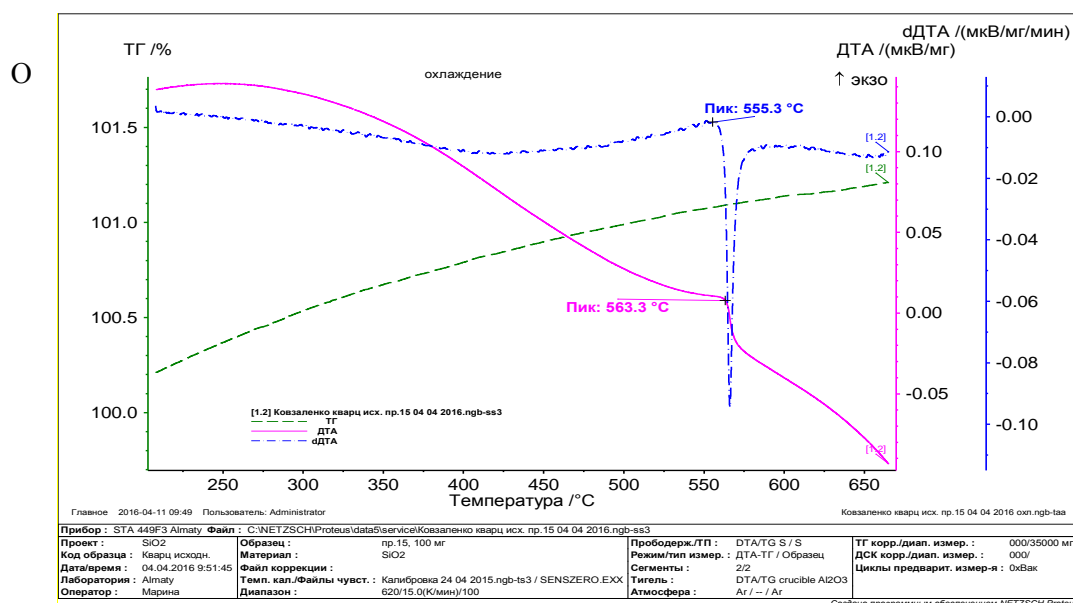


Рисунок 2 – Дериватограмма кварцевой фракции, полученная в процессе охлаждения до температуры 563°C

Характеризуя качество жидкого стекла, можно отметить следующее. В ходе длительного хранения в составе жидкого стекла, самопроизвольно происходят стадийные переходные реакции полимеризации: моноортосиликатная кислота → дисиликатная кислота → три силикатная кислота → тетра силикатная → кубическая восьми кремниевая кислота → частицы геля [12]. В итоге, образование частиц геля в растворе приводит к "старению" жидкого стекла, уменьшению его прочности и термостойкости, снижению вязкости и ограничению срока эксплуатации. Также покрытия, получаемые на основе обычных жидких стекол, отличаются хрупкостью, низкой адгезией (до 5 баллов), недолговечны и склонны к отшелушиванию, не обладают термоустойчивостью (жидкие стекла могут выдерживать температуру в пределах 600–900 °С) [11]. Поэтому выпускаемые на основе традиционного жидкого стекла материалы не всегда соответствуют техническим требованиям, предъявляемым к современным изделиям.

Для получения термостойких покрытий на металле, пластике и других материалах необходимы жидкие стекла с улучшенными характеристиками, так называемые модифицированные жидкие стекла, так как материалы, полученные на их основе, обладают повышенной прочностью, химически устойчивы, выдерживают влияние высоких температур, обладают улучшенными эксплуатационными характеристиками длительного действия [13]. В связи с этим получение модифицированного жидкого стекла для изготовления высокопрочных и высокотемпературных покрытий имеет важное практическое значение, так как при эксплуатации металлы, покрытые модифицированным жидким стеклом, могут выдерживать температуры выше 1000 °С [14]. В известных способах для получения модифицированного жидкого стекла обычное жидкое стекло (силикаты натрия, калия и лития) подвергается процессу модифицирования физическим или химическим способом.

Физическая модификация осуществляется обработкой жидкого стекла магнитным полем, ультразвуковой вибрацией, перепадом температур – нагревом и резким охлаждением. Известно, что физическая модификация увеличивает в системе жидкого стекла только внутреннюю энергию, повышает прочность адгезии жидкого стекла на 20–30 %, но действует кратковременно – около 24 ч. Процесс физической модификации занимает продолжительное время и требует повторной обработки [15].

Замедление процесса старения жидкого стекла и повышение его физико-химических свойств осуществляется также способом химической модификации, которая обеспечивает значительно большее увеличение удельной прочности жидкого стекла ~ на 50 %, повышает стойкость жидкого стекла к температуре, снижает вязкость, увеличивает адгезию и сроки эксплуатации [14]. Химическая модификация осуществляется добавлением в жидкое стекло органических и неорганических соединений. Реагенты органических соединений содержат функциональные группы с полярными радикалами: карбоксилы (-COOH), карбонилы (>C=O), гидроксилы (-OH), амиды (-CONH₂), амины (-NH₂) и эфиры (-O-); неорганические реагенты – силикаты, фосфаты, алюминаты, оксиды, бораты и сульфаты [16]. При вводе модификаторов в обычное жидкое стекло полярные группы органических и неорганических соединений, за счет электростатического притяжения и водородной связи, адсорбируются на поверхности молекул силикатного раствора, при этом взаимодействие между молекулами в растворе снижается, образуется полимерный защитный слой, который препятствует росту частиц и длительно сохраняет их метастабильное состояние. Химическая модификация изменяет потенциальную энергию поверхности частиц молекул силикатного раствора и их сольватацию, повышает стабильность и эффективность адгезии полисиликата [13].

В то же время, качество получаемого модифицированного жидкого стекла существенно зависит от количества вводимого модификатора. В случае уменьшения количества модификатора сохраняется хрупкость и низкая адгезия, а в случае превышения его количества выше допустимого значения происходит нежелательное гелеобразование композиции. Необходимая оптимальная дозировка модификатора составляет 0,1–10 мас. % по отношению к массе веществ в жидком стекле [14].

Для получения модифицированных жидких стекол в исследовании использованы следующие модификаторы: крахмал (C₆H₁₀O₅)_n, гексаметафосфат натрия (NaPO₃)₆, ПЭГ – полиэтиленгликоль (C₂H₄O)_nH₂O), KBr (калий бромистый), KCl (калий хлористый), KNO₃ (нитрат калия), NaNO₃ (нитрат натрия), Na₂B₄O₇·10H₂O (бура) и сорбит (C₆H₁₄O₆). Отобранные модификаторы в количестве 6 г были отдельно введены в каждые 100 мл жидкого стекла, полученного в результате автоклавного щелочного выщелачивания кварцевой фракции. Процесс модификации проводился в следующих технологических условиях: перемешивание смеси жидкого стекла

и модификатора осуществлялось в реакторе со скоростью 100 об/мин, температуре 80 °С, продолжительности 30 мин. Для полной стабилизации полученных разновидностей модифицированных жидких стекол в течение двух суток при комнатной температуре осуществлялся процесс гомогенизации. В результате получены растворы модифицированных жидких стекол, являющиеся товарным продуктом.

Для изучения связывающей способности полученных модифицированных жидких стекол на основе кварцевой фракции изготовлены кремнеземистые материалы и определена их основная характеристика – прочность. Известно, что кремнеземистые материалы, выпускаемые из кварцевых пород (кварц, кварцит, кварцевый песок) и изготовленные с применением обычного жидкого стекла, имеют прочность в пределах (15–35 МПа) [3].

Для изготовления кремнеземистых материалов в кварцевые фракции, взятые в количестве 45 г, вводили пластификаторы (1,5 мл), в качестве которых использовали полученные модифицированные жидкие стекла. С целью сравнения в подобную кварцевую фракцию вводили полученное обычное жидкое стекло. Затем на гидравлическом прессе (Metallkraft WPP50M – усилие на сжатие – 50 МПа) проводили прессование заготовок в виде формованных цилиндров диаметром 36 мм и высотой 20 мм.

В результате получены запрессованные кварцевые образцы, которые подвергали последующей сушке при температуре 100 °С в течение 5 ч, затем прокаливали при температуре 200 °С в течение 3 ч. Далее осуществляли медленное охлаждение образцов (в течение 15 ч), без их выгрузки из печи. Процесс охлаждения не должен допускать резкой смены температур и доступа холодного воздуха, влекущих за собой образование трещин.

Затем, образцы подвергали сжатию на гидравлическом прессе с целью определения предельных значений нагрузок, которые приводят к их разрушению.

Предел прочности образцов рассчитывали по формуле: $\sigma_{сж} = P_{max} / S$, где:

P_{max} – максимальная нагрузка образца в момент разрушения, кг;

S – среднее значение площади образца, м².

Площадь для всех образцов аналогична и вычислена по формуле:

$$S = \pi d^2 / 4 = 3,14 \cdot 0,036^2 / 4 = 0,001017 \text{ м}^2.$$

В таблице представлены значения пределов прочности образцов в зависимости от при-

менения в качестве пластификаторов обычного жидкого стекла и различных видов модифицированного жидкого стекла.

Таблица – Значение предела прочности образцов, полученных при применении в качестве пластификатора жидкого стекла без модификатора и с различными видами модификаторов

Вид модификатора		Максимальная нагрузка в момент разрыва образца при сжатии, кг	Предел прочности, МПа
Название	Формула		
Жидкое стекло без модификатора	–	2160,0	20,8
Крахмал	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	3500,0	33,73
Бромистый калий	(KBr)	3500,0	33,73
ПЭК-400	C ₂ H ₄ O) _n H ₂ O	3520,0	33,9
Декстрин	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	3700,0	35,65
Бура	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	3740,0	36,03
Нитрат калия	KNO ₃	3740,0	36,03
Бромистый натрий	NaBr	4160,0	40,08
Сорбит	C ₆ H ₁₄ O ₆	4400,0	42,4
Полифосфат натрия	(NaPO ₃) ₆	4400,0	42,4
Нитрат натрия	NaNO ₃	6740,0	64,95

Установлено, что введение в жидкое стекло модификаторов приводит к резкому повышению прочности образцов, причем наиболее эффективным модификатором является нитрат натрия. Так, прочность опытного образца с введением жидкого стекла без модификатора составила 20,8 МПа, тогда как введение в жидкое стекло с модификатора – нитратом натрия – увеличивает предел прочности образца в 3,12 раза и составляет 64,9 МПа [4].

На основе проведенных исследований разработана технологическая схема комплексной переработки каолиновых глин, включающая следующие технологические переделы: подготовку исходного каолинового сырья (сушка, измельчение); мокрое размачивание и роспуск каолиновой глины; разделение сырья на глинистую и кварцевую фракции путем водной промывки; фильтрация отмытых фракций; проковка глинистой фракции с получением обогащенного каолина (товарный продукт); сушка и доизмельчение кварцевой фракции; автоклавное щелочное выщелачивание кварцевой фракции; фильтрация жидкого стекла (товарный продукт); получение модифицированного жидкого стекла с применением модификаторов (товарный продукт); изготовление кварцевых материалов на основе использования модифицированного жидкого стекла и кварцевой фракции (товарный продукт). На рисунке 3 представлена технологическая схема разработанной комплексной переработки каолиновых глин.

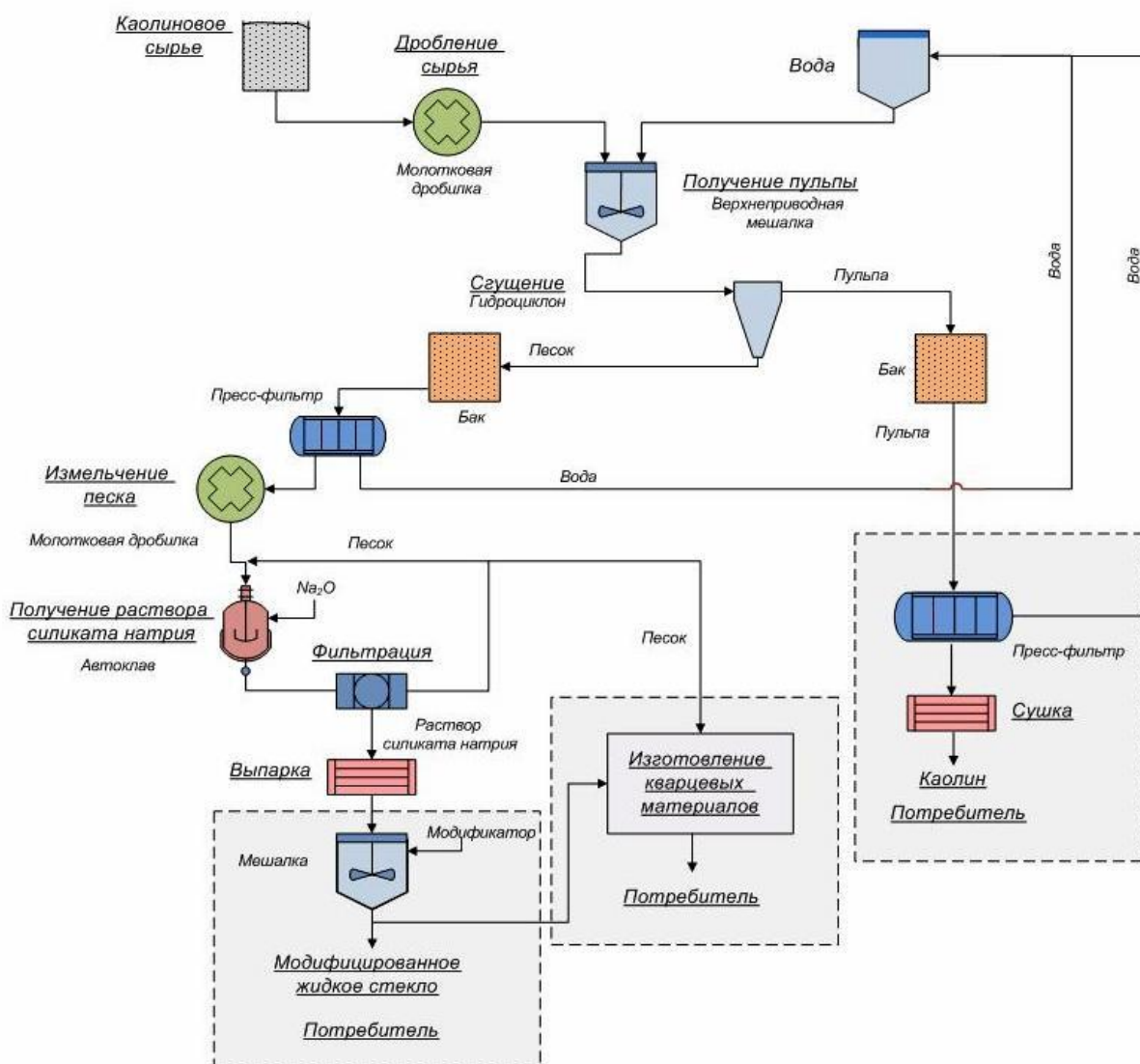


Рисунок 3 – Технологическая схема переработки каолиновых глин

В лабораторных условиях для переработки каолиновых глин с целью получения промышленных продуктов: обогащенного каолина, жидкого стекла, модифицированного жидкого стекла и кварцевых материалов было использовано следующее оборудование.

Шаровая мельница BML-6 – для измельчения твердых фаз.

Размачивание и роспуск каолиновой глины осуществлялись в водной среде в емкости с вращающейся мешалкой.

Разделение фракций – жидкой глинистой от твердой кварцевой – осуществляли в гидроциклонах. Гидроциклон ГЦП-25 для грубого отделения кварцевой фракции от глинистой и гидроциклон ГЦП-15 для более тонкой очистки.

Для фильтрации пульп использовался фильтр-пресс – XNS 200-10.

Прокалка глинистой фракции осуществлялась в трубчатой вращающейся печи ST-1200RGXI.

Кварцевая фракция поступала на автоклавное щелочное выщелачивание. Рабочий объем автоклава 1,8 дм³, материал – нержавеющая сталь – 12X18H10T.

Получение модифицированного жидкого стекла осуществлялось в мешалке – Stirreres с регулируемой температурой и скоростью перемешивания.

Для прессования кварцевых материалов и проверки их на прочность использовался гидравлический пресс – Metallkraft WPP50M.

Выводы. В результате проведенных исследований разработана комплексная технология пере-

работки каолиновых глин, определены условия: разделения каолиновой глины на глинистую и кварцевую фракции, получения обогащенного каолина, автоклавного выщелачивания кварцевой фракции с получением жидкого стекла. Установлены технологические условия получения модифицированного жидкого стекла и кварцевых материалов.

Результаты исследований могут представить практический интерес для предприятий химической, металлургической и строительной отраслей промышленности. Кварцевая фракция может быть использована для получения жидкого стекла, выпуска специальных сортов модифицированного жидкого стекла, применена в производстве силикатных и керамических изделий, для получения различных материалов с повышенной прочностью. Обогащенный каолин будет использоваться в целлюлозно-бумажной, керамической, глиноземной и других отраслях промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ковзаленко В.А., Сарсенбай Г., Садыков Н.М.-К., Имангалиева Л.М. Каолины – некондиционное алюмосиликатное сырье // Комплексное использование минерального сырья. – 2015. – №. 3. – С. 32–37.
- 2 Колокольчиков И.Ю., Саркисов П.Д., Орлова Л.А. Высоко кремнеземистый композит строительного назначения // Успехи в химии и химической технологии. – 2011. – Т. 122. №. 1. – С. 35–39.
- 3 Zhou Jian, Cui Xiaoli. Strengthen of liquid glass and improvement of collapsibility for liquid glass sand // Casting. – 2001. – V. 50. №. 4. – P. 231–232.
- 4 Sarsenbay G., Kovzalenko V.A., Sadykov N.M.-K., Kaldybaeva A.O. Production of the modified liquid glass in the processing of kaolinite clay // The 6-th World Congress on Engineering and Technology: material of congress – World journal of Engineering and technology. – Shang Hai, China, 2016. – P. 151–157. DOI:10.4236/wjet.2016.43D018
- 5 Баграмян В.В., Саркисян А.А., Понзони К., Роса Р., Леонели К. Получение раствора силиката натрия из перлита микроволновым методом // Технология неорганических веществ и материалов. – 2014. – Т.15. № 10. – С. 585–590.
- 6 Кочегаров Г.Г. Влияние поверхностно-активных веществ на деструкцию кварца при диспергировании. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2013. – Т. 15. № 3. – С. 282–287.
- 7 Шамриков А.С. Возможности обогащения каолинов месторождения «Журавлиный Лог» // Стекло и керамика. – 2001. – № 7. – С. 24–27.
- 8 Корнев В.И., Данилов В.В. Производство и применение растворимого стекла. – Л: Стройиздат, – 1991. – С. 252.
- 9 Пат. 2495823 РФ. Способ получения жидкого стекла из силиката натрия / Ефименко С.С., Соколов Б.А.; опубл. 20.10.2013. Бюл. 29
- 10 Куколев Г.В. Химия кремния и физическая химия силикатов. – М: «Высшая школа», 1966. – С. 118.
- 11 Михайленко Н.Ю., Клименко Н.Н. Оптимизация технологических параметров синтеза высококремнеземистых жидкостекляных композитов строительного назначения. // Стекло и керамика. – 2013. – № 5. – С. 11–17.
- 12 Fan Zitian, Wang Jina, Wang Huafang, Dong Xipu, Huang Naiyu. Situation and development trend of modification technology for liquid glass binder // The 9th casting conf.: proceedings of congress. – Hohhot, China, 2007. – P. 120–124.
- 13 Wang Jina, Zhang Li, Dong Xuanpu. Modified effect and mechanism of typical methods and materials for liquid glass // Casting technology. – 2006. – V. 27. №. 12. – P. 1303–1306.
- 14 Wang Gui-qin, Chen Feng, Cheng Ji. Study on a new modifier (LiOH) of liquid glass // Casting. – 1996. – №. 9. – P. 17–20.
- 15 Yin Haiying, Shu Mingyong. Study on Modulus of Sodium Silicate by preparation from diatomate // Guangzhou chemical industry. – 2014. – №. 21. – P. 85–87.
- 16 Кустов М.Е., Курчагов И.С., Муравьев Э.Н., Ревенко В. И., Солинов В.Ф., Солинов Е.Ф. Влияние различных методов обработки силикатных стекол на их прочностные характеристики // Стекло и керамика. – 2013. – №.5. – С. 22–24.

REFERENCES

- 1 Kovzalenko V.A., Sarsenbay G., Sadykov N.M.-K., Imangalieva L.M. *Kaoliny – nekonditsionnoe alyumosilikatnoe syr'e* (Kaolins - substandard aluminosilicate raw materials) *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral resources*. **2015**. 3, 32–37. (in Russ.).
- 2 Kolokolchikov I.Yu., Sarkisov P.D., Orlova L.A. *Vysoko kremnezemistyj kompozit stroitel'nogo naznacheniya* (High-silica composite for construction purposes). *Uspekhi v khimii i himicheskoy tekhnologii = Successes in chemistry and chemical technology*. **2011**. 122. 1, 35–39. (in Russ.).
- 3 Zhou Jian, Cui Xiaoli. Strengthen of liquid glass and improvement of collapsibility for liquid glass sand. *Casting*. **2001**. 50. 4, 231–232. (in Chin.).
- 4 Sarsenbay G., Kovzalenko V.A., Sadykov N.M.-K., Kaldybaeva A.O. Production of the modified liquid glass in the processing of kaolinite clay. The 6th World Congress on Engineering and Technology: proceedings of congress. *World journal of Engineering and technology*. Shang Hai, China, **2016**. 151–157. DOI:10.4236/wjet.2016.43D018 (in Eng.).
- 5 Bagramyan V.V., Sarkisyan A.A., Ponzoni K., Rosa R., Leoneli K. *Poluchenie rastvora silikata natriya iz perlita mikrovolnovym metodom* (Preparation of sodium silicate solution from perlite by microwave method). *Tekhnologiya neorganicheskikh veshchestv i materialov = Technology of inorganic substances and materials*. **2014**. 15. 10, 585–590. (in Russ.).
- 6 Kochegarov G.G. *Vliyaniye poverkhnostno – aktivnykh veshchestv na destruktivnyy kvartsa pri dispergirirovani* (Effect of surface-active substances on the destruction of quartz during dispersion). *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed environments and interphase boundaries*. **2013**. 15. 3, 282–287. (in Russ.).
- 7 Shamrikov A.S. *Vozmozhnosti obogashcheniya kaolinov mestorozhdeniya «Zhuravliny Log»* (Possibilities of enriching kaolins of the "Zhuravliny Log" deposit). *Steklo i keramika = Glass and ceramics*. **2001**. 7, 24–27. (in Russ.).
- 8 Korneev V.I., Danilov V.V. *Proizvodstvo i primeneniye rastvorimogo stekla* (Production and application of the soluble glass) Leningrad: Strojizdat, **1991**, 252. (in Russ.).
- 9 Pat. 2495823 RU. *Sposob poluchenija zhidkogo stekla iz silikata natrija* (A method for producing a liquid glass from sodium silicate). / Efimenko S.S., Sokolov B.A. Opubl. 20.10. **2013**. (in Russ.).
- 10 Kukolev G.V. *Khimiya kremniya i fizicheskaya khimiya silikatov* (Chemistry of silicon and physical chemistry of silicates). Moscow: High school, **1966**, 118. (in Russ.).

11 Mikhajlenko N.YU., Klimentko N.N. *Optimizatsiya tekhnologicheskikh parametrov sinteza vysokokremnezemistykh zhidkostekol'nykh kompozitov stroitel'nogo naznacheniya* (Optimization of technological parameters for the synthesis composites with high-silica and liquid glass for construction purposes). *Steklo i keramika = Glass and ceramic*. **2013**. 5, 11–17. (in Russ.).

12 Fan Zitian, Wang Jina, Wang Huafang, Dong Xipu, Huang Naiyu. Situation and development trend of modification technology for liquid glass binder. *The 9th casting conf.: proceedings of congress*. Hohhot, China, **2007**. 120–124. (in Chin.).

13 Wang Jina, Zhang Li, Dong Xuanpu. Modified effect and mechanism of typical methods and materials for liquid glass. *Casting technology*. **2006**. 27. 12, 1303–1306. (in Chin.).

14 Wang Gui-qin, Chen Feng, Cheng Ji. Study on a new modifier (LiOH) of liquid glass. *Casting*. **1996**. 9, 17–20. (in Chin.).

15 Yin Haiying, Shu Mingyong. Study on Modulus of Sodium Silicate by preparation from diatomate. *Guangzhou chemical industry*. **2014**. 21, 85–87. (in Chin.).

16 Kustov M.E., Kurchatov I.S., Murav'ev E.N., Revenko V. I., Solinov V.F., Solinov E.F. *Vliyaniye razlichnykh metodov obrabotki silikatnykh stekol na ikh prochnostnyye kharakteristiki* (Influence of various methods of processing silicate glasses on their strength characteristics). *Steklo i keramika = Glass and ceramics*. **2013**. 5, 22–24. (in Russ.).

ТҮЙІНДЕМЕ

Каолинитті саз балшықты кешенді өңдеу арқылы байытылған каолин, сұйық шыны, модификацияланған сұйық шыны және кварц материалдарын алудың кешенді технологиясы әзірленді. Каолинитті саз балшықтың химиялық құрамдары анықталып, құрылымдары зерттелді. Қ:С қатынас шамасы 5:1 болған жағдайда каолинитті саз балшықты су қосу арқылы байытып, одан саз балшық және кварц фракциясын алудың оңтайлы шарттары бекітілді. Саз балшық фракциясын күйдіру нәтижесінде химиялық құрамы, %: Al₂O₃ - 38,2; SiO₂ - 48,0; Fe₂O₃ - 0,71; Na₂O - 0,15; K₂O - 1,9 болатын байытылған каолин алынды. Каолиндер өнеркәсіптің түрлі салаларында қолданылады. Сұйық шыны алу үшін автоклапта кварц фракциясына сілтілік ерітінділеу жүргізілді. Термиялық анализ нәтижелері ерітінділеу үрдісі үшін күйдірілмеген кварц шикізатын қолданудың тиімді екендігін көрсетеді, себебі күйдіру кезеңінде пайда болатын полиморфты өзгерістер әсерінен β-SiO₂ кварц α-SiO₂ кварцқа өзгергенімен, күйдіруден кейінгі су барысында α-модификациядағы кварц қайтадан бастапқы β-SiO₂ модификациясына өзгерген. Кварц фракциясын сілтілік ерітінділеудің оңтайлы технологиялық шарттары анықталды: температура - 180°C, қысым - 5 МПа және ұзақтық - 5 сағат. Модификацияланған сұйық шыны алудың шарттары анықталды: температура 80°C болған жағдайда, сұйық шыныны модификатор қоса отырып, 100 айн/мин жылдамдықпен 30 минут ұзақтықта араластыру. Кварц фракциясы негізінде, алынған сұйық шыныны байланыстырғыш ретінде қолдану ақылы кремний тотықты материалдар әзірленіп, олардың негізгі қасиеті - беріктілігі анықталды. Сұйық шыныға модификатор қосудың кремний тотықты материалдардың беріктігін бірден жоғарлататындығы әрі ең өнімді модификатордың натрий нитраты екендігі анықталды. Каолинитті саз балшықты кешенді өңдеу технологиясының жабдыктануы және технологиялық схемасы көрсетілді.

Түйін сөздер: каолинитті саз балшық, байыту, каолин, кварц, ерітінділеу, сұйық шыны, модификатор, модификацияланған сұйық шыны, кварц материалдары, технология.

ABSTRACT

The paper covers the results of the development of a complex technology for the kaolinite clays retreatment with production of industrial products: an enriched kaolin, a soluble glass, a modified soluble glass and the quartz materials. The structure of kaolinite clays was studied and the chemical composition was determined. The effective conditions for the kaolinite clay enrichment were determined by dividing it into clay and quartz fractions by interaction with the aqueous phase in the L : S = 5: 1 ratio. As a result of clay fraction calcination, the enriched kaolin was obtained, %: Al₂O₃ – 38.2; SiO₂ – 48.0; Fe₂O₃ – 0.71; Na₂O – 0.15; K₂O – 1.9. The quartz fraction exposed to an autoclave alkaline leaching process to produce a soluble glass. The result of thermal analysis shows, that the process of quartz fraction leaching is more appropriate to conduct with the unburned raw materials. It is because of the transformation of β-SiO₂-quartz polymorph modification into the α-SiO₂ quartz modification occurs when the fraction is heated; but after the following required cooling of the quartz fraction, a rapid reverse transformation of α modification to the initial β-SiO₂ modification takes place. The effective technological conditions for high-temperature leaching of the quartz fraction by a sodium hydroxide solution resulting in soluble glass have been obtained: 180 °C temperature, the pressure 5 MPa, 5 hours duration. The conditions for the production of a modified soluble glass were determined: mixing of the soluble glass with a modifier at a 100 r/m speed, 80 °C temperature, 30 minutes duration. A starch, potassium bromide, PEK-400, dextrin, borax, potassium nitrate, sodium bromide, sorbite, sodium polyphosphate, sodium nitrate served as the modifiers. Based on the obtained modified soluble glasses used as the binders and quartz fractions, the siliceous materials are produced and their major characteristic – durability was determined. It was established that the adding of modifiers into the soluble glass leads to an abrupt increase of durability of siliceous samples, at this the most effective modifier is sodium nitrate. A hardware design of the complex retreatment technology of kaolinite clays and the technological scheme are presented.

Key words: kaolinite clay, enrichment, kaolin, quartz, leaching, soluble glass, modifier, modified soluble glass, quartz materials, technology

Поступила 20.02.2018.