УДК 669.712.054

О.А.ДУБОВИКОВ *канд. техн. наук, доцент, (812)328-86-60*
Н.В.НИКОЛАЕВА, *канд. техн. наук, ассистент, (812)328-82-85*
Санкт-Петербургский государственный горный университет

O.A.DUBOVIKOV, *PhD in eng. sc., associate professor, ((812)328-86-60*
N.V.NIKOLAEVA, *PhD in eng. sc., assistant lecturer (812)328-82-85*
Saint Petersburg State Mining University

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ КАОЛИНИТА ЩЕЛОЧНЫМИ РАСТВОРАМИ

Представлены результаты выщелачивания кремнесодержащих минералов щелочесодержащими растворами. Показано, что разложение каолинита происходит в толще твердой фазы, покрытой коркой ГАСНа, не нарушая основной ее структуры и без избытка растворителя. Растворяющаяся поверхность остается постоянной, что является одним из условий применимости уравнения Дроздова – Ротиняна.

***Ключевые слова*:** выщелачивание, каолинит, бокситы, обескремнивание.

THE MATHEMATICAL FORMULATION OF PROCESS OF DECOMPOSITION ALKALINE SOLUTION KAOLIN

Results of desalination siliceous minerals alkali-containing are presented by solutions. Testify that that decomposition kaolin occurs in thickness of the firm phase covered with crust hydroalumosilicate of sodium, without breaking its basic structure and without surplus of solvent. The dissolved surface remains to a constant that is one of conditions of applicability of the equation of Drozdova – Rotinjana.

***Key words*:** extraction, kaolin, bauxites, desiliconization.

Как известно, бокситы представляют собой полиминеральную горную породу, содержащую в качестве полезных глиноземсодержащих минералов гиббсит, бемит и диаспор, которые в разных количественных соотношениях содержат алюмосиликаты, железосодержащие минералы, минералы титана и кальция. Кроме того, бокситы многих месторождений содержат карбонаты, сульфаты, сульфиды, соединения хрома, органические вещества и другие компоненты. Соотношение минералов весьма разнообразно и колеблется даже в пределах одного месторождения. В основном минералы представлены тонкодисперсными, часто аморфными или скрытокристаллическими частицами. Нередко наблюдается взаимное прорастание минералов.

Условно все бокситообразующие минералы можно разделить на три группы: алюминийсодержащие минералы, минералы, затрудняющие или нарушающие ведение технологического процесса, и балластные соединения. Однако алюмосиликаты являются одновременно алюминий- и кремнийсодержащими минералами (табл.1) [4]. Согласно данным [2, 3, 6] предварительный обжиг шамозитизированных бокситов при последующей гидрохимической переработке по способу Байера повышает извлечение глинозема и увеличивает потери щелочи при последующем автоклавном выщелачивании. Это объясняется тем, что разложение алюмосиликата сопровождается кристаллизацией гидроалюмосиликата натрия ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1{,}7SiO_2 \cdot 2H_2O$). Поло-

Таблица 1

Алюмосиликаты бокситов

Минерал	Формула	Содержание, % (по массе)		Отношение Al_2O_3/SiO_2
		Al_2O_3	SiO_2	
Андалузит (кианит, силлиманит)	$Al_2O_3 \cdot SiO_2$	63,0	37,0	1,70
Дистен	$Al_2O_3 \cdot SiO_2$	63,0	37,0	1,70
Каолинит (накрит, диккит, галлуазит)	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	39,5	46,4	0,85
Гидрослюда (мусковит)	$K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	38,5	45,2	0,85
Альбит	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	19,4	68,8	0,28
Ортоклаз	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	18,4	65,0	0,28
Лейцит	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$	23,5	55,1	0,43
Серицит	$K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$	38,4	45,2	0,85
Анальцим	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$	18,2	64,3	0,28
Берилл	$3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	19,0	66,9	0,28
Шамозиты	$(Fe^{2+}, Fe^{3+})_3 \cdot [AlSi_3O_{10}] \cdot (OH)_2 \cdot (Fe, Mg)_3 \cdot (O, OH)_6$	20,6-30,0	18,0-33,0	0,62-1,67
Хлориты	$(Mg, Al, Fe^{2+}, Fe^{3+})_6 \cdot (Si, Al)_4 \cdot (O, OH)_4$	21,1-27,7	16-30	0,70-1,73

Таблица 2

Условия разложения каолинита и значения коэффициентов *M* и β

Параметры щелочной обработки				$M \cdot 10^5$	β
Температура, °С	$Na_2O_к$, г/л	$\alpha_к$	Ж:Т		
105	150	–	10:1	92600	1,016
205	150	–	10:1	476600	1,184
240	150	–	10:1	123600	4,301
105	150	3,5	10:1	199400	0,471
205	150	3,5	10:1	1264700	1,451
240	150	3,5	10:1	772000	2,639
105	300	3,5	3:1	31300	1,732
205	300	3,5	3:1	729900	1,380
240	300	3,5	3:1	939700	3,585

жительный баланс по оксиду алюминия возможен, если в исходном алюмосиликате весовое отношение оксида алюминия к диоксиду кремния больше единицы. Процесс разложения каолинита будет сопровождаться потерей щелочи и глинозема.

Исходным материалом служил измельченный до крупности –0,053 мм каолинит следующего состава, % (по массе): 13,88 ППП; 38,02 Al_2O_3; 47,40 SiO_2; 0,50 Fe_2O_3; 0,10 TiO_2; 0,22 (MgO + + CaO); 0,30 Na_2O. Для определения влияния температуры и состава раствора на степень разложения каолинита были сняты кинетические характеристики при температуре 105, 205 и 240 °С. При этом навеска помещалась в стаканчик, укрепленный на крышке автоклава, что исключало ее контакт с раствором до достижения заданной температуры. Степень разложения рассчитывалась на основании анализа раствора и остатка от выщелачивания. Рассчитанная энергия активации указывает на то, что в начальный период скорость процесса лимитируется скоростью протекания химического процесса. Переход в раствор оксида алюминия и диоксида кремния сопровождается вторичным процессом – образованием гидроалюмосиликата натрия, который осаждается на частицах твердой фазы. Происходит снижение контакта каолинита с раствором. С увеличением глубины взаимодействия растет толщина этого слоя, обволакивающего частицы, и как след-

ствие растет влияние диффузионной составляющей скорости процесса.

Подобные процессы относятся к самотормозящимся и описываются уравнением Дроздова – Ротиняна [1, 6]

$$\frac{1}{\tau}\ln\frac{1}{1-\alpha_1}-\beta\frac{\alpha_1}{\tau}=M,$$

где τ – продолжительность взаимодействия; α_1 – степень разложения; β, $\dot{I}$ – коэффициенты соответственно торможения и суммарной скорости,

$$\beta=\frac{mKV}{DSB\mu+KV};\ M=\frac{KDSB\mu}{DSB\mu+KV},$$

где D – средний коэффициент диффузии реагента сквозь корку; S – поверхность раздела фаз; K – константа скорости реакции первого порядка; V – объем реагента; B – количество реагента на единицу объема твердой фазы; μ – коэффициент, учитывающий переход от поверхностной концентрации к объемной; m – количество молей реагирующего твердого вещества, приходящегося на 1 моль реагента.

Для идентификации математического описания модели были проведены технологические опыты. В каждом отдельном случае изучали распределение во времени диоксида кремния и определяли входящие в уравнения коэффициенты (табл.2).

Расположение расчетных и экспериментальных точек на одной прямой линии на графике в координатах $\left(\frac{\alpha_1}{\tau}-\frac{1}{\tau}\ln\frac{1}{1-\alpha_1}\right)$ подтверждает возможность аппроксимации процесса разложения каолинита уравнением Дроздова – Ротиняна (рис.1).

Только в начальный период скорость процесса лимитируется скоростью химического процесса. Если принять, что $D\to\infty$, то $DSB\mu\gg KV$; $\beta\to 0$ и $\dot{I}\to K$. Уравнение Дроздова – Ротиняна превращается в уравнение скорости реакции первого порядка. Затем разложение каолинита происходит в толще твердой фазы, покрытой коркой ГАСНа, не нарушая основной ее структуры и без избытка растворителя. Растворяющая-

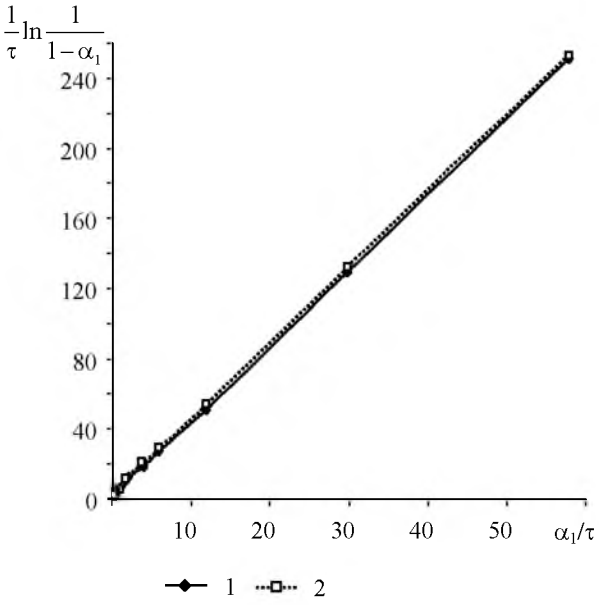


Рис.1. Описание процесса разложения каолинита щелочным раствором 150 г/л $Na_2O_к$ и Ж:Т = 10:1 уравнением Дроздова – Ротиняна

1 и 2 – экспериментальные и теоретические данные соответственно

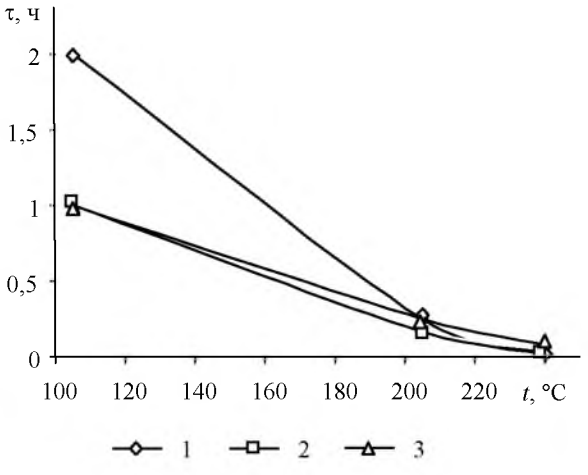


Рис.2. Зависимость времени полного разложения от условий выщелачивания

1 – щелочной раствор; 2 – алюминатный раствор Ж:Т = 10:1; 3 – алюминатный раствор Ж:Т = 3:1

ся поверхность остается постоянной, что является одним из условий применимости уравнения. Если принять, что $D\to 0$, то $DSB\mu\ll KV$; $\dot{I}\to\frac{DSB\mu}{V}$ и в пределе $\beta\to m$.

По уравнению рассчитывалось время, необходимое для полного разложения каолинита ($\alpha_1 \geq 0{,}99$).

Если при 105 °С для чистого щелочного раствора время составляет 2 ч (рис.2), а для алюминатных 1 ч, то с возрастанием температуры эта разница уменьшается. При 240 °С разница нивелируется и составляет всего 1-5 мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Дроздов Б.В.* Кинетика процесса цементации // Труды 2-й Всесоюзной конференции по теоретической и прикладной химии. Киев, 1949. С.106-107.

2. *Дубовиков О.А.* Поведение бокситов Среднего Тимана в процессе обжига / О.А.Дубовиков, Н.И.Еремин, А.Н.Наумчик // Цветная металлургия. 1980. № 4. С.50-52.

3. Исследование термических превращений шамозита при обжиге / Н.И.Еремин, А.Н.Белова, О.А.Дубовиков, А.Н.Наумчик // ЖПХ. 1984. № 4. С.932-934.

4. *Наумчик А.Н.* Производство глинозема: Учеб. пособие / А.Н.Наумчик, О.А.Дубовиков; ЛГИ. Л., 1987. 99 с.

5. Обжиг бокситов Курской магнитной аномалии / А.И.Иванов, Ю.К.Талько-Побыванец, В.Н.Клекль, Н.И.Голивкин // Цветная металлургия. 1977. № 2. С.27-30.

6. *Ротинян А.Л.* Кинетика процесса обжига, выщелачивания, промывки и цементации / А.Л.Ротинян, Б.В.Дроздов // ЖОХ. 1949. Т.19. Вып.10. С.1843-1852.

REFERENCES

1. *Drozdov B.V.* Kinetics of process cementations // Works 2 All-Union conferences on theoretical and applied chemistry. Kiev, 1949. P.106-107.

2. *Dubovikov O.A., Naumchik A.N., Eryomin N.I.* Behavior of bauxites of Srednego Timan in the course of roasting // Nonferrous metallurgy. 1980. N 4. P.50-52

3. *Eryomin N.I., Belova A.N., Dubovikov O.A, Naumchik A.N.* The research of thermal transformations chamoisite at roasting // MAC. 1984. N 4. P.932-934.

4. *Naumchik A.N., Dubovikov O.A.* Alumina manufacture: The tutorial. Leningrad, 1987. 99 p.

5. *Ivanov A.I., Talko-Pobyvanez J.K., Klekl V.N, Golivkin N.I.* The burning roasting of bauxites of Kursk magnetic anomaly // Nonferrous metallurgy. 1977. N 2. P.27-30.

6. *Rotinjan A.L., Drozdov B.V.* Kinetics of process of burning, extraction, washings and cementations // MGC. 1949. Vol.19. Issue 10. P.1843-1852.