



ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ГАЛОГЕНАММОНИЙНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ КАОЛИНОВОГО СЫРЬЯ

Рашидов Жасурхон Хуршидович

Институт материаловедения при АН РУз, младший научный
сотрудник

<https://doi.org/10.5281/zenodo.6045259>

ИСТОРИЯ СТАТЬИ

Принято: 15-декабрь 2021

Утверждено: 15-январь 2022

Опубликовано: 5-февраль 2022

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

каолин, глинозем,
импульсное
инфракрасное излучение,

АННОТАЦИЯ

Галогенаммонийная технология позволяют расширить ассортимент и глубину извлечения ценных компонентов из бедных алюмосиликатных руд. Условием рентабельности технологии является использование технологичного фторида аммония. Возможность регенерации фторидов аммония предопределяет высокие экономические показатели технологии.

Химическая промышленность вносит существенный вклад в экономического развитие Республики Узбекистан. Президентом страны уделяется большое внимание развитию химической промышленности, о чем свидетельствуют Указ Президента Республики Узбекистан УП No4947 от 7 февраля 2017 «Стратегия действий по пяти приоритетным направлениям Республики Узбекистан в 2017-2021 годах», постановления ПП No3236 от 23 августа 2017 года «О программе развития химической промышленности на 2017-2021 годы» и ПП No3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан».

Узбекистан входит в десятку лидеров в мире по запасам и ресурсам некоторых важнейших видов полезных ископаемых, таких как золото (5 место), уран (12-е), медь (8 место), калийные соли (4-е), фосфориты и каолин.

По данным Государственного реестра запасов полезных ископаемых, в Узбекистане обнаружено более 2 тысяч месторождений, в том числе по направлениям: 814 — строительные материалы, 624 — пресные и минеральные подземные воды, 235 — углеводороды, 152 — металлы; 37 — неметаллы, 32 — химический, 30 — поделочный камень, 7 — уголь и сланец. Республика нуждается во многих продуктах химической промышленности, среди которых особое положение занимают обогащенный каолин, оксид алюминия и соли на его основе.

В Узбекистане отсутствуют сырьевые источники с высоким содержанием оксида алюминия для рентабельного получения субпродуктов алюминия. В настоящее время алюминийсодержащие материалы завозятся из-за пределов Узбекистана за валюту.

С другой стороны Узбекистан располагает богатейшими запасами алюминиевого сырья с низким



содержанием алюминия в виде каолиновых глин, алунитовых пород, золы тепловых электростанций. На территории Республики Узбекистан находится 77 месторождений и проявлений каолинов. Из них перспективными являются 23 месторождения и проявления. Выделяются Ангренское, Султан-Увайское, Карнабское, Захкудук, Урозали, Алтынтау и «Альянс», имеющие большие запасы и достаточно стабильные химические составы [4]. Самым большим и наиболее изученным является месторождение каолиновых глин, расположенное в ареале города Ангрен, занимающее второе место в СНГ, запасы которого по ГКЗ 1,4 млрд. тонн. Каолины разных месторождений, различающиеся между собой по химическому, минералогическому и гранулометрическому составу, как правило, классифицируются и в технологическом отношении.

Нужно отметить, что за последние 35 лет наука не стояла на месте, и проверены новые физико-химические методы гидрометаллургических переделов. В первую очередь эти технологии связаны с успехами в получении нового класса керамических материалов – импульсных преобразователей ИК диапазона. Было продемонстрировано, что использование импульсных ИК преобразователей в процессах прокали, сушки, дегидратации, пиролиза и других технологических операциях позволяет повысить эффективность существующих технологий в несколько раз. Применительно к вопросам получения глинозема из Ангренских вторичных каолинов азотнокислотным методом [5]; использование импульсных ИК преобразователей на самых

энергоёмких этапах – раскрытия минерала (дегидратация), разложение нитрата алюминия, кальцинация глинозема, позволяет оптимизировать энергопотребление в десятки раз.

Созданная в Институте Материаловедения фундаментальная теория позволяет создавать импульсные ИК преобразователи, воздействующие непосредственно на деформационные, симметричные и асимметричные, а также другие колебательные моды молекул минералов и растворов. При оптимальном преобразовании энергии первичного источника излучения, реальный КПД импульсных ИК преобразователей приближается к теоретическому пределу: определенные химические реакции разрушения макромолекул, простых химических соединений происходят во всем объеме одновременно. Необходимо отметить, что импульсные преобразователи должны быть оптимизированы под состав конкретных руд, растворов, реагентов – поскольку зависящие от состава побочные химические процессы могут улучшать, так и ухудшать перспективы применения [2].

Процесс обогащения каолинов предусматривает выделение из них основного глинистого минерала – каолинита, очищенного от крупнозернистых примесей и красящих оксидов. Каолин в природе встречается в виде полиминеральной смеси, состоящей из каолинита, кварца, полевых шпатов, слюды, железо и титаносодержащих соединений, причем размер частиц кварца, полевого шпата и слюды в 10-100 раз превышает размер частиц каолинита. На этой разнице в размерах частиц и, следовательно, массы частиц основан способ обогащения



глинистых материалов (каолина). Обогащенный каолин содержит в основном каолинит, в то время как в неотмученном (сыром) каолине его не более 45%. Для достижения высоких показателей по обогащению предложен способ обработки каолина в автоклавных условиях с радиационной

обработкой ИИК. Это позволило дезинтегрировать агломераты каолинита до 2 мкм, с последующим гравитационным разделением [1]. Химические составы и результаты обогащения исследованных проб каолинов приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Химические составы и результаты обогащения исходных проб каолинов ряда месторождений Узбекистана.

Химические составы	Наименование проявления или месторождения					
	Ангрен вторичный каолин		Альянс первичный каолин		Алтынтау первичный каолин	
	до	после	до	после	до	после
SiO ₂	71,17	56,69	62,76-80,91	51,96	68,55	53,55
Al ₂ O ₃	24,3	36,4	24,9-27,94	37,2	20,1	36,60
TiO ₂	0,69	0,49	0,11-0,54	0,43	<0,30	0,77
Fe ₂ O ₃	2,2	1,2	0,45	1,36	1,94	0,56
CaO	0,39	0,27	0,3-6,03	0,46	3,20	0,21
MnO	-	-	-	-	-	-
MgO	0,39	0,19	0,3-1,1	0,3-1,1	1,71	0,71
Na ₂ O	0,48	0,35	0,11-0,28	0,11-0,28	2,44	0,81
K ₂ O	4,3	2,05	1,17-6	2,35	2,69	1,69
FeO	-	-	-	-	-	-
SO ₃	-	-	-	-	1,04	-
P ₂ O ₅	-	-	-	-	<0,5	-
п.п.п.	7,16	10,0	2,98-9.	11,4	7,95	11,5

В состав используемого каолинового концентрата входит, минерал каолин Al₄[Si₄O₁₀](OH)₈. Содержание глинозема после обогащения в каолиновом концентрате достигает 37 мас.%, что сопоставимо с его содержанием в бокситовых рудах среднего качества [6]. Последующие этапы – это перевод обогащенного каолина в метастабильное аморфное состояние, что позволит кислотными методами выделить оксид алюминия в кислые растворы. Применением ИИК

достигнуто ускорение и увеличение полноты и качества обжига, а также сокращения энергозатрат в стадиях ответственного обжига для получения метакаолина из каолиновых глин с помощью радиационного облучения исходного материала излучателем на основе функциональной керамики. Последующее кислотное выщелачивание исходного и облученного каолина с целью максимального извлечения глинозема в раствор показало, возможно, достижение указанной цели путем



применения ИК излучения: извлечение глинозема в раствор составило 95,26%,

по сравнению с 3,3% для необлученного сырья (Таблица 2).

Таблица 2.

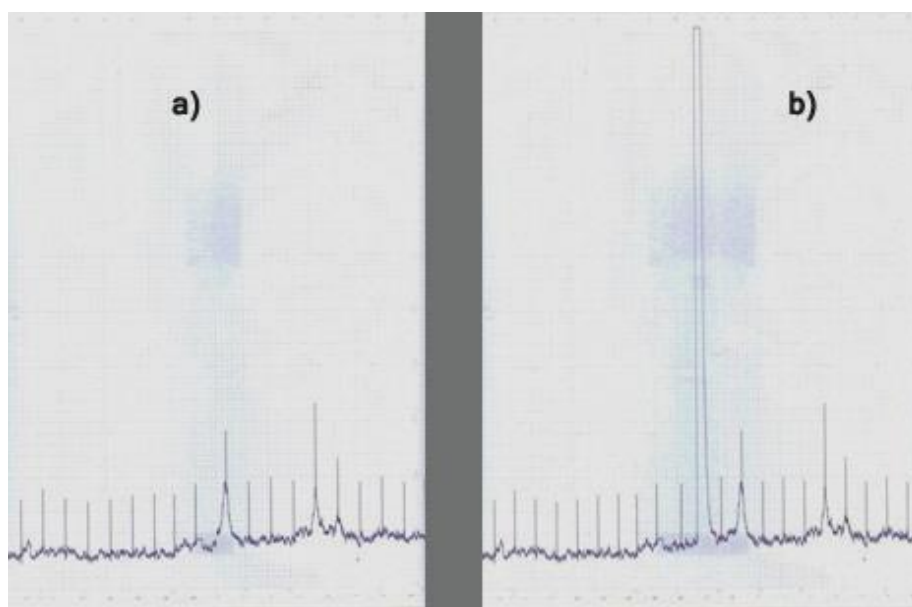
Извлечение глинозема из вторичных серых каолинов в кислый раствор в зависимости от продолжительности ИК облучения и условий выщелачивания

Продолжительность ИК облучения, час	Кислота/концентрация кислоты, %	Температура выщелачивания, °C	Отношение Т:Ж	Время выщелачивания, час	Извлечение Al_2O_3 в раствор, %	Выход твердого остатка (сиштофа), %
0	$H_2SO_4/56,04$	33	1:2	1	2,0	94,58
	$H_2SO_4/56,04$	60-84	1:2	2	3,3	91,82
	$HNO_3/35,16$	33	1:3	1	2,0	93,8
	$HNO_3/35,16$	60-84	1:3	2	5,3	96,07
1	$H_2SO_4/56,04$	33	1:3	1	42,74	81,29
1,5	$H_2SO_4/56,04$	33	1:4	2	67,24	84,88
	$H_2SO_4/56,04$	60-84	1:4	2	95,26	66,92
2	$H_2SO_4/56,04$	33	1:4	2	85,6	64,97
2	$H_2SO_4/55,45$	60-84	1:4	6	99,57	65,03

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) до (b) и после (a) импульсной инфракрасной обработки образца каолина (Рис. 1).

Рисунок 1.

керамикой данный пик исчез (a), что означает о дегидратации каолина и переход в фазу метакaoлина. Результаты исследований [3] показали возможность получения кислото-



Пик на изображении (b) указывает на наличие в образце каолина молекул воды, после обработки образца ИК излучением функциональной

растворимой метаформы каолина из необогащенных вторичных серых каолинов с применением ИК излучения и высокую эффективность



гидрохимических приемов для максимального извлечения глинозема в раствор, что подтверждает экспериментальные данные по максимально возможному извлечению

глинозема также в щелочные растворы (связывание глинозема гидроокисью кальция – экспресс метод Чапеля) (Таблица 3).

Таблица 3.

Результаты эксперимента

Наименование	Место отбора	Метод Чапеля (90 суток), г/г	Корреляция (30 суток), г/г
Золошлаковая смесь	ИОНХ при АН РУз	1,30	0,40
Микрокремнезем	АО «Узметкомбинат»	1,34	0,69
Опока	ИОНХ при АН РУз	1,30	0,65
Микрокремнезем	ООО «Uz-Shindong Silicon»	1,32	0,67
Туф вулканический	ООО «Истикбол файз»	0,86	0,26
Метакаолин	ООО «Ангрен Каолин»	1,50	0,72

Существующие методы переработки силикатов и алюмосиликатов, в том числе и каолиновых концентратов, основаны на использовании щелочей и минеральных кислот, применяются для выделения отдельных полезных компонентов и характеризуются существенными недостатками в области экологической безопасности. Другим, не менее перспективным и экономически привлекательным является способ получения субпродуктов алюминия галлогенаммонийной технологией. В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований выявлены оптимальные физико-химические условия комплексной переработки каолиновых концентратов с фторидом аммония. Разработан эффективный гидрохимический метод извлечения гидроксида алюминия, глинозема, нанодисперсного аморфного кремнезема и других полезных компонентов[1].

В последнее время важное значение принимает переработка минерального сырья фторидными методами. Еще недавно фториды использовали, в основном, в атомной промышленности для производства гексафторида урана, а сейчас крупнейшей областью их использования является производство фторполимеров. Условием рентабельности фторидных методов является регенерация - многократное использование фторида аммония. Нами было проведено и исследовано фторидное обогащение силикатов и алюмосиликатов путем твердофазных реакций под действием фторида (NH_4F) аммония, которые в нормальных условиях представляют собой экологически и технологически безопасные вещества для приготовления реакционных смесей. Предварительно измельченный концентрат каолина смешивали с фторидом аммония и нагревали до $t=200^\circ\text{C}$ в течении 3 часов, затем спек

нагревали до температуры 350-400°C, при которой происходит сублимационное отделение летучих фторидных соединений кремния. При обработке смеси фторидов кремния водяным паром гексафторсиликат аммония пирогидролizu не подвергается и в виде газа поступает на стадию аммиачного гидролиза и осаждается в виде оксида кремния (аморфный кремнезем). Далее оставшийся раствор упаривается для получения фторида аммония (рециклинг). После отделения летучих фторидов в твердом остатке остаются фториды железа, алюминия и другие.

Твердый остаток обрабатывается раствором соляной кислоты (6%) при $t=50-60^{\circ}\text{C}$, при этом оксид железа переходит в раствор, в остатке остается гексафторалюминат аммония. Последующая обработка парами воды при температуре $T=400^{\circ}\text{C}$, в остатке остается гидроксид алюминия, а фторид водорода и аммоний улавливаются и регенерируются. Полученный гидроксид алюминия обжигается при температуре $t=1050^{\circ}\text{C}$ с получением глинозема марки Г-0, которую можно использовать для электролизного получения металлического алюминия.

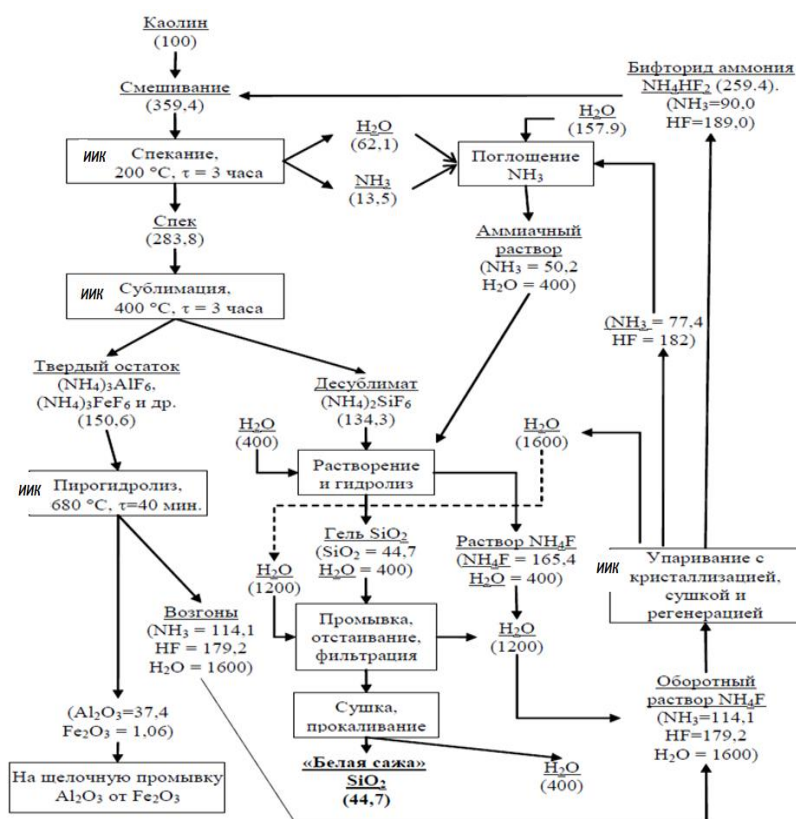
Таблица 4.

Химический состав полученного глинозема (при ЦАЛ АО «АГМК»)

	AlF3	Al2O3	SiO2	Fe2O3
%	5,7	90,63	2,95	0,8

Схема 1.

Технологическая схема галогенаммонийной технологии





Данная технология (галогенаммонийная), рассматривается как основная при выработке глинозема для опытно-исследовательских работ по электролитическому получению алюминия в Институте неорганической химии АН Республики Узбекистана.

Преимущества галогенаммонийной технологии:

1. Низкая температура процессов (спекание–200°C, возгонка–400°C);
2. Регенерация гидрофторида аммония (NH₄HF₂) до 96%;

3. Комплексная переработка сырья: аморфный кремнезем («белая сажа»–99,6%), пигменты железа, титана, коллективный концентрат РЗЭ;

4. Универсальность технологии, применима ко всем видам минерального сырья;

5. Стандартное технологическое оборудование – значительное уменьшение капиталоемкости и металлоемкости оборудования;

6. Энерго и ресурсо эффективность – согласно таблице 5, уменьшение от 3 до 9 раз.

Таблица 5.

Сравнение технологий

Параметр	Байер-спекание	Улучшенное спекание	Кислотные способы	Галогенаммонийная технология с ИИК
Статус технологии	Промышленная	Промышленная	Стадия разработки	Стадия разработки
Сырье	бокситы	нефелины, бокситы	низкосортные бокситы	каолин
Расход тепла, ГДж/т	20 - 23	35 - 45	31	10-15
Расход эл.эн., кВтч/т	500	1 100	1 000	250-300
Общий расход энергии, ГДж/т	22 - 25	40 - 50	36	15
Себестоимость, \$/т	140 - 160	120	100	50-70

Использованная литература:

1. Патента РФ на изобретение № 2748082 «Способ обогащения каолинового сырья и устройство для ее реализации»;
2. Рахимов Р.Х., Функциональная керамика и области ее применения, <http://tntrgy/econews/uz/index/php/2009-02-15-39-22/4-2009-02-15-12-30-01/47-unesco#>;
3. Рашидов Ж.Х. «Ресурсосберегающая, энергоэффективная технология получения глинозема из вторичных каолинов Ангренского месторождения» 4th International youth conference "Perspectives of science and education" 10th December 2018, New York, 2018, с. 114-119
4. Жуманов Ю.К. Физико-химическое исследование каолинов Зарафшанского региона // Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. 2018. No10(55). URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/6489>.
5. Mirjalol, Kenjayev; Kholtura, Mirzakulov; and Zokir, Mamadjanov (2019) "Study of the process of ammonization of nitrogen-acid solutions of the leaving of the kaolin clays of the Angren deposit,"CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING: Vol.2019: No.1, Article 2. Available at: <https://uzjournals.edu.uz/cce/vol2019/iss1/2>
6. В.С. Римкевич, А.А. Пушкин, И.В. Гиренко, М.А. Леонтьев Перспективы комплексной переработки каолиновых концентратов гидрохимическим методом. Институт геологии и природопользования дво ран