

С.Н. ЕНГИБАРЯН, Г.А. СУХУДЯН

## ХИМИЧЕСКОЕ ОБЕСКРЕМНИВАНИЕ ПЕМЗОВОГО И ФЕЛЬЗИТОВОГО ТУФОВ

Показано, что в идентичных условиях химическое обескремнивание (ХО) пемзового туфа раствором каустической щелочи при атмосферном давлении по сравнению с фельзитовым туфом протекает более глубоко. Установлено, что при ХО исходного пемзового туфа в поле ультразвуковых (УЗ) колебаний и термообработанного пемзового туфа в сосуде с мешалкой и в поле УЗ колебаний получают качественные концентраты гидроалюмосиликата натрия. Концентраты, полученные из термообработанного пемзового туфа в поле УЗ колебаний, более высокого качества. Они могут найти широкое применение в производстве глинозема разными способами, а также коагулянтов, адсорбентов и других материалов.

**Ключевые слова:** пемза, фельзит, туф, обескремнивание, ультразвук, коагулянт, адсорбент.

Известно, что низкокачественные нефелиновые и псевдолейцитовые сиениты, в том числе и армянские, экономически невыгодно перерабатывать на глинозем способом спекания из-за высокого содержания диоксида кремния и сравнительно низкого содержания глинозема [1]. Для повышения эффективности их переработки предложены в основном два варианта: а) совместная переработка с глиноземсодержащими породами и отходами с высоким содержанием глинозема способом прямого спекания с известняком и содой, например, с бедными бокситами [2], металлургическими шлаками [3] и др.; б) предварительное ХО породы и спекание полученного концентрата с известняком. Варианты совместной переработки из-за простоты более желательны для промышленной реализации. Однако таких пород и отходов в Армении нет; с другой стороны, их не удастся реализовать в промышленных условиях из-за залипания цепей и нарушения проходимости шихты в печи спекания [4]. Предложенные способы ХО - обжига с содой [5], бикарбонатами натрия и калия [6] с последующим выщелачиванием силикатов натрия и калия водой в промышленных условиях тоже не удастся реализовать по тем же причинам. Обескремнивание породы в автоклавах раствором каустической щелочи протекает в технически сложных условиях при высоких температуре и давлении, вдобавок сваренная пульпа плохо фильтруется [7]. На наш взгляд, практический интерес могут представлять варианты совместной переработки низкокачественных нефелиновых сиенитов (НС) с природными качественными щелочными алюмосиликатами и искусственными гидроалюмосиликатами натрия (ГАСН) и калия (ГАСК) с высоким содержанием глинозема  $Al_2O_3 \geq 28...29\%$  и низким содержанием диоксида кремния  $SiO_2 \leq 40,0\%$  способом спекания. Однако первые мало распространены, а с другой стороны, даже у нефелинового концентрата Кольского полуострова содержание диоксида кремния высокое:  $SiO_2 = 43...45\%$ . Поэтому получение качественных ГАСН и ГАСК в мягких условиях при атмосферном давлении особенно в случаях, позволяющих

эффективное и комплексное использование сырья, представляет большой практический интерес. Для решения данной задачи определенный интерес могут представлять выветренные глиноземсодержащие породы, фазовый состав которых позволяет непосредственно или после термической обработки подвергать их глубокому обескремниванию при атмосферном давлении. По рекомендации геологов, для исследования выбраны пемзовые (П) и фельзитовые (Ф) разновидности туфов, соответственно, Ноемберянского и Анийского месторождений.

Работ по изучению ХО туфов Армении в доступной нам литературе не обнаружено.

Целью настоящей работы является получение высококачественных ГАСН и ГАСК из туфов при атмосферном давлении.

**Экспериментальная часть.** Исследования по ХО пемзовых и фельзитовых туфов проведены при атмосферном давлении и температуре кипения раствора в круглодонной колбе с мешалкой и обратным холодильником и в поле УЗ (20 кГц) колебаний аппарата УЗ обработки суспензий [8] в следующих условиях: размеры частиц туфов  $d_p=1,25(10^{-4} \text{ м})$ ; химический состав раствора  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кт}} = 285,0 \text{ г/л}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кб}} = 12,4 \text{ г/л}$ ; температура и продолжительность процесса ХО:  $t = 109...112 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 1 \text{ час}$ ; массовое отношение жидкости к твердому Ж:Т=4. Нагрев колбы и УЗ аппарата осуществляли на масляной бане, масло которого постоянно циркулировало через термостат. Термообработку измельченных туфов проводили в муфельной печи при заранее определенной оптимальной температуре  $750^\circ\text{C}$  и продолжительности  $\tau = 1 \text{ час}$ . Конструкция аппарата УЗ обработки суспензий и его работа приведены в [8,9]. В аппарате данной конструкции путем равномерного распределения частиц твердой фазы и кавитационных полостей в зоне обработки суспензий обеспечивается наиболее полное и эффективное использование энергии кавитационных полостей и наблюдаются явления, образуемые при их захлопывании. Рентгенофазовый анализ полученных концентратов ГАСН проведен на приборе УРС - 50 ИМ с Си-К излучениями. Химический состав использованных образцов туфов и полученных концентратов ГАСН приведен в таблице.

**Обсуждение результатов.** Результаты ХО пемзового и фельзитового туфов в сосуде с мешалкой в приведенных выше условиях показывают, что в обоих случаях извлекаются значительные количества диоксида кремния, но из пемзовых туфов – в большей степени. Различие выходов кремнезема, на наш взгляд, обусловлено различием фазового состава, а также микро- и макроструктуры. По данным [10], содержание вулканических стекол, являющихся основным источником аморфного кремнезема в пемзовых туфах значительно больше и колеблется в пределах 50...70 %. По данным [11], аморфный кремнезем в стекле находится в виде аморфных, деформированных кремнекислородных цепей (каркасов), образующих с алюмокремниевыми цепями (каркасами) различные композиции пористого, спутанно-волокнистого или струйчато-волокнистого строения. Наоборот, у фельзитового туфа превалирует содержание мельчайших кристаллических образований, погруженных в тонкораспределенную стекловатую фазу.

Влияние внутренней макроструктуры обоих видов туфов (каналы и внутренние порищаемые поры) на интенсивность и глубину извлечения диоксида кремния в сосуде

с мешалкой не может быть существенным из-за пассивной обновляемости жидкой фазы в каналах и порах, вследствие чего массоперенос в них происходит путем молекулярной диффузии. Некоторое повышение глубины извлечения диоксида кремния пемзового туфа может иметь место за счет большей наружной удельной поверхности частиц (вследствие большей пористости) с относительно большими размерами открытых пор и входов в каналы, на поверхности которых массоперенос протекает путем турбулентной диффузии.

*Таблица*  
Влияние термообработки и УЗ на глубину ХО фельзитового (Ф) и пемзового (П) туфов

И п/п	Наименование проб	Химический состав, масс. %							
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	ппп+вл.
1	Ф туф	70,2	15,95	2,7	0,35	2,38	1,16	4,54	2,72
2	Конц. Ф туфа	54,8	20,5	3,6	0,25	2,40	10,2	3,0	6,55
3	Конц. Ф туфа в поле УЗ	50,7	21,8	3,6	0,22	2,24	9,7	2,8	8,74
4	Конц. предварит. обработ. в поле УЗ в водной среде Ф туфа	47,4	23,2	3,6	0,28	3,75	13,8	0,81	7,60
5	П туф	70,3	15,89	1,7	0,36	2,17	4,38	2,89	3,15
6	Конц. П туфа	46,1	23,2	3,6	0,28	3,75	13,8	0,81	7,60
7	Конц. предварит. обработ. в поле УЗ в водной среде П туфа	42,2	25,4	3,8	0,33	3,65	14,2	0,50	9,30
8	Конц. П туфа в поле УЗ	38,7	28,7	4,0	0,44	3,84	15,6	0,25	9,6
9	Конц. термообр. (750°С, 1 час) П туфа	41,2	27,8	3,8	0,29	3,72	15,32	0,22	7,25
10	Конц. термообр. (750°С, 1 час) П туфа в поле УЗ	36,2	30,2	4,2	0,48	3,95	16,65	0,34	7,85

При проведении процесса Х0 в поле УЗ колебаний наблюдается резкое повышение глубины извлечения диоксида кремния обоих видов туфов, однако, как и в случае Х0 в сосуде с мешалкой у пемзового туфа, повышение значительно больше. На наш взгляд, значительный рост глубины извлечения диоксида кремния обусловлен несколькими причинами: а) активацией (эрозией) поверхности частиц под воздействием кавитации. Установлено, что под воздействием кавитации процессы растворения кристаллических веществ, протекающих в кинетической области, ускоряются в несколько раз [12]; б) активацией процессов массопереноса в капиллярах и порах частиц. Образующиеся при захлопывании кавитационных полостей микропотоки жидкости и электромагнитные волны, проникая с большой скоростью в объем капилляров и пор, завихряют и обновляют в них жидкость. В результате молекулярно-диффузионный характер массопереноса переходит в турбулентный; в) дополнительным измельчением материала и созданием микро- и макродефектов как в ячейках кристаллов, так и в структуре твердых многофазных частиц.

Изучена также возможность предварительной активации туфов в водной среде с температурой 80,0 °С обработкой в поле УЗ колебаний. Результаты исследования показывают, что степень извлечения диоксида кремния фельзитового туфа повышается на 10,5 %, а пемзового туфа - 5,5 %, т.е. почти в два раза меньше. Столь значительное различие повышения степени извлечения диоксида кремния фельзитового туфа, на наш взгляд, обусловлено большей степенью измельчения твердого и хрупкого фельзитового туфа. Возможно также, что этому сопутствует другой механизм активации. Полученный при УЗ обработке пемзового туфа концентрат с содержанием основных компонентов  $\text{SiO}_2 = 38,7 \%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 28,7 \%$ ,  $\text{R}_2\text{O} = 16,0 \%$  является качественным сырьем для производства глинозема разными способами, а также коагулянтов, адсорбентов и других материалов.

Результаты исследования показывают, что термическая обработка пемзового туфа при 750°С в течение 1 часа резко повышает выход диоксида кремния в сосуде с мешалкой. Причинами такого резкого повышения выхода диоксида кремния, на наш взгляд, могут быть: дополнительная аморфизация зародышевых кристаллов; образование дефектов микро- и макроструктуры ячеек кристаллов и макродефектов в многофазных кристаллических частицах как следствие разности термических коэффициентов линейного расширения фаз, способных образовать сдвиговые напряжения и микротрещины между фазами; явления концентрирования и обособления кремнекислородных и алюмокремниевых деформированных цепей неравновесного вулканического стекла и др. Полученный концентрат по содержанию основных компонентов не уступает нефелиновому концентрату Кольского полуострова, а по активности (подобно белого шлама) [13] - превышает. Более резкое повышение выхода диоксида кремния наблюдается при Х0 термообработанного пемзового туфа в поле УЗ колебаний. О причинах повышения глубины извлечения диоксида кремния в поле УЗ колебаний отмечалось выше. Полученный концентрат ГАСН высокого качества.

Результаты процессов Х0 исходного пемзового туфа при атмосферном давлении в поле УЗ колебаний и термообработанного пемзового туфа в сосуде с мешалкой дают основание полагать, что их переработку можно вести комплексно. Полученные

концентраты пемзового туфа могут найти широкое применение для производства глинозема разными способами, а также коагулянтов, адсорбентов и других материалов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Китлер И.Н., Лайнер Ю.А.** Нефелины-комплексное сырьё, алюминиевой промышленности. - М.: Металлургиздат, 1962.- 40 с.
2. **Хазанов Е.И., Шишкенникова Э.М.** // Цветные металлы. - 1965.- №7.- С. 58.
3. **Исаков У.И., Рахимов А.Р., Нурмагамбетов Х.Н.** // Цветные металлы. - 1966.- №12.- С. 52.
4. **Мошкина М.К., Сажин В.С., Дементьева С.Д.** // Укр. хим ж.- 1965.- № 8. - С. 851.
5. А.с. 467580 (СССР) / **Л.К. Яковлев, Т.И. Авдеева, А.А. Новолодская.** – 1977.
6. А.с. 939387 (СССР) / **Л.К. Яковлев, Т.А. Шершнева, Л.С. Теботин.** – 1982.
7. **Манвелян М.Г.** Химия и технология глинозема // Тр. Всес. совещ. – Ереван: Изд. НТИ СНХ АрмССР.- С. 31, 121.
8. А.с. 882645 (СССР) / **С.Н. Енгибарян, И.П. Мухленов, П.И. Костанян** – 1987.
9. **Енгибарян С.Н., Геворкян С.В.** // Хим. ж. Армении. - 1999.- Т. 52, №1-2.- С. 20.
10. Геология АрмССР, Т.7. Неметаллические полезные ископаемые. – Ереван: Изд. АН АрмССР, 1966.- 577 с.
11. **Наседкин В.В.** Водосодержащие вулканические стекла кислого состава, их генезис и изменения // Тр. ИГЕМ АН СССР.- М., 1963.- Вып. 98.- 210 с.
12. Ультразвуковая технология / Под ред. **Б.А. Аграната.** - М.: Металлургия, 1974.- 346 с.
13. **Авдеева Т.И., Новолодская А.А.** // Цветные металлы.- 1975.- №11.- С. 34.

ИОНХ НАН РА. Материал поступил в редакцию 21.10.2008.

Ս.Ն. ԵՆԳԻԲԱՐՅԱՆ, Գ.Ա. ՍՈՒԽՈՒԴՅԱՆ

ՊԵՄՁԱՅԻՆ ԵՎ ՖԵԼԶԻՏԱՅԻՆ ՏՈՒՖԵՐԻ ՄԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ԵՐԿՕՔՍԻՂԻ ԿՈՐՁՈՒՄ  
ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՃԱՆԱՊԱՐՀՈՎ

Ցույց է տրված, որ նույն պայմաններում, պեմզային տուֆի սիլիցիումի երկօքսիդի կորզման գործընթացը ֆելզիտային տուֆի համեմատությամբ ավելի խորն է գնում: Հաստատված է, որ ելանյութային պեմզային տուֆի սիլիցիումի երկօքսիդի կորզման գործընթացը մթնոլորտային ճնշման տակ կաուստիկ հիմքի լուծույթով, ուլտրաձայնային տատանումների (ՈԻՁ, 20 կՀց) դաշտում, իսկ ջերմամշակված պեմզային տուֆի դեպքում՝ խառնիչով անոթում և ՈԻՁ տատանումների դաշտում իրականացնելու դեպքում ստացվում են նատրիումի հիդրոալյումոսիլիկատի (ՆՀԱՍ) բարձրորակ խտանյութեր: Ջերմամշակված պեմզային տուֆի  $\text{SiO}_2$  – ի կորզման գործընթացը ՈԻՁ տատանումների դաշտում իրականացնելու դեպքում ստացվում են ՆՀԱՍ-ի ավելի բարձրորակ խտանյութեր, որոնցում հիմնական բաղադրամասերի բաղադրությունները կազմում են, զանգ.%.  $\text{Al}_2\text{O}_3=29-30\%$ ,  $\text{SiO}_2= 36-37\%$ ,  $\text{R}_2\text{O}=17,0-17,5\%$ . Դրանք կարող են լայն կիրառություն գտնել տարբեր եղանակներով կատարվող կավահողի, մակարդիչների, ադսորբենտների արտադրության մեջ ինչպես նաև արդյունաբերության տարբեր ճյուղերում:

**Ստանցքային բառեր.** պեմզա, ֆելզիտ,տուֆ, սիլիցիումազերծում, ուլտրաձայն, մակարդիչ, ադսորբենտ:

S.N. YENGIBARYAN, G.A. SUKHUDYAN

CHEMICAL DESILICONIZING OF PUMICE AND FELSITE TUFF

It is shown that in identical conditions the chemical desiliconizing of pumice tuff with a solution of caustic alkali under the atmosphere pressure proceeds deeper as compared with felsite tuff. It has been stated that if the chemical desiliconizing of initial pumice tuff with a solution of caustic alkali under the atmosphere pressure within the field of ultrasonic vibrations (UV), and in case of heat-treated pumice tuff in a vessel with a stirring rod and within the field of ultrasonic vibrations, the high quality hydroalumina silicate of natrium concentrates are obtained. In the latter case concentrates of higher quality are obtained. They will be widely adopted in the production of alumina coagulants, adsorbents and in various branches of industry as well.

**Keywords:** pumice, felsite, tuff, desiliconizing, ultrasonic, coagulants, adsorbents.