ISSN 0002-306X. Изв. НАН РА и ГИУА. Сер. ТН. 2012. Т. LXV, № 4.

УДК 669.712.034.088.8 МЕТАЛЛУРГИЯ

С.Н. ЕНГИБАРЯН

ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ НИЗКОКАЧЕСТВЕННОГО ПСЕВДОЛЕЙЦИТОВОГО СИЕНИТА

Разработан физико-химический способ кондиционирования низкокачественного псевдолейцитового сиенита (ПС) облучением тонкого слоя порошкообразного образца коническим пучком ускоренных электронов и последующим химическим обескремниванием раствором каустической щелочи. Показано, что сопровождающий облучение нагрев образца до высоких температур и последующее охлаждение с высокими скоростями являются необходимыми условиями его активации. Определены оптимальные значения параметров процессов радиационно-термической обработки и химического обескремнивания образца, обеспечивающие максимальную степень извлечения диоксида кремния.

Ключевые слова: псевдолейцит, сиенит, облучение, радиационный, алюмосиликат.

Малая распространенность и истощение запасов качественных бокситов создали проблему сырьевой базы производства глинозема. В связи с этим проводятся многочисленные исследования по использованию менее качественного вида сырьядля производства глинозема - алюмосиликатного, особенно нефелиновых, псевдолейцитовых и смешанных сиенитов (НС, ПС и НПС) [1,2]. Следует отметить, что высококачественные щелочные алюмосиликаты, такие как нефелины, мусковиты, серициты, калиофилиты, мало распространены, а низкокачественные, в том числе и армянские, согласно классификации [3], экономически невыгодно перерабатывать на глинозем способом прямого спекания [4]. Среди них особенно трудно перерабатывать ПС из-за высокой энергии активации. Однако большая потребность калиевых соединений в народном хозяйстве стимулирует проведение исследований по ихпереработке.

Для повышения эффективности комплексной переработки низкокачественного ПС способом спекания предложены разные способы: а) способ совместной переработки ПС с другими видами сырья и отходов, богатыми глиноземом, например, бедными бокситами [5], металлургическими шлаками [6] и др.; б) разные варианты предварительного химического обескремнивания (ХО) породы - обжиг с содой [7], бикарбонатами натрия и калия [8] и др. с последующим выщелачиванием щелочных силикатов натрия и калия водой, а также ХО породы в автоклавах раствором каустической щелочи [9]. Однако в промышленных условиях удается реализовать только способ ХО породы в автоклавах, поскольку в других случаях содержание “свободной” щелочи в шихтах значительно превосходит 5,0%, вследствие чего происходит залипание цепей и нару-

шение проходимости шихты в печи спекания [10]. В то же время ХО ПС в автоклавах протекает при высоких температурах 240...260 ^0C и высоком давлении 4,0...4,5 *МПа*, при этом не обеспечивая глубокое ХО породы. К тому же полученная пульпа плохо фильтруется. Таким образом, в настоящее время нет надежной технологии переработки низкокачественных ПС.

В литературе много публикаций о радиационном стимулировании процесса растворения ионных кристаллов [11]. В то же время работ о радиационно-термическом стимулировании твердофазных взаимодействий очень мало. Это, в частности, работы по синтезу алюминатного спека [12], портландцементного клинкера [13] обработкой шихт пучком ускоренных электронов и интенсификации процесса извлечения глинозема облучением бокситовой породы перед выщелачиванием ультрафиолетовыми или рентгеновскими лучами в течение 30...40 *мин* [14]. Указанные процессы синтеза протекают, соответственно, при температурах 1250...1300и 1450...1500 ^0C.

На основании проведенных синтезов алюминатного спека и цементного клинкера выявлено, что любой минерал до его оплавления можно подвергать радиационно-термической активации облучением пучком ускоренных электронов. Очевидно, что из-за различий между значениями температурных коэффициентов линейного расширения отдельных фаз при нагреве и охлаждении образца с высокими скоростями возможны сдвиговые напряжения, способные образовывать микротрещины между фазами в многофазном кристаллическом ПС. Образовавшиеся микротрещины увеличивают удельную поверхность образца, уменьшают диффузионное сопротивление процесса ХО и тем самым повышают интенсивность процесса ХО ПС. Следовательно, можно предположить, что радиационно-термическая обработка (РТО), сопровождающаяся образованием разнородных радиационных и термических дефектов в кристаллических решетках отдельных фаз и возможно макронарушений в многофазных кристаллических частицах в виде микротрещин между фазами, способна существенно повысить реакционную способность ПС и интенсивность процесса ХО. Указанные предпосылки для поиска путей повышения реакционной способности образца и интенсивности процесса ХО послужили основой для постановки настоящей задачи.

Целью настоящей работы является увеличение глубины ХО ПС раствором каустической щелочи в автоклавах путем предварительной радиационно-термической активации слоя порошка облучением коническим пучком ускоренных электронов.

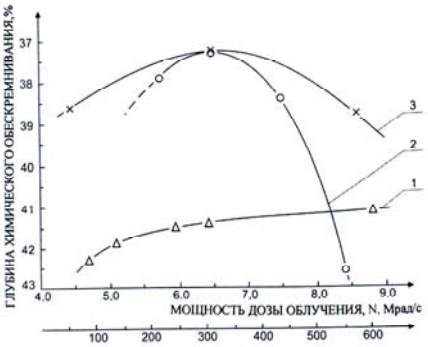
Экспериментальная часть. Лабораторные исследования проводились на богатых псевдолейцитом образцах ПС (подобно сыннырытам), состоящих из субмикроскопических сростков ортоклаза и калисилита(продукт распада лейцита) следующего химического состава, масс.%: глинозем 21…23, диоксид кремния 53..55, оксид железа 0,8...1,5, оксид натрия 0,3...1,2, оксид калия 18...20. В

образцах в небольших количествах присутствуют примеси микроклина, биотита, эгирин диопсида, иногда нефелина и др.

РТО ПС проводилась на промышленном импульсном ускорителе электронов “ИЛУ-6”. Для этого огнеупорная кювета со слоем порошка ПС толщиной$3\cdot10^{-3}$ *м* и размерами частиц – $0{,}16\cdot10^{-3}$*м* помещалась на тележку, которая устанавливалась под коническим пучком ускоренных электронов. Равномерность облучения по площади прямоугольного образца осуществлялась возвратно-поступательными движениями тележки с заданной постоянной скоростью. Образцы в процессе облучения нагревались с высокой скоростью, почти в адиабатических условиях. Температура образцов измерялась с помощью малоинерционной термопары (относительная погрешность $\Delta = \pm 5\%$) и на нужном уровне поддерживалась с помощью заранее определенных значений частоты импульсов облучения и скорости движения тележки. При прочих равных условиях степень активации образцов оценивалась по глубине ХО определенных при оптимальных значениях технологических параметров процесса. Экспериментально определено влияние мощности дозы облучения в пределах N = 2,15...8,5 *Мрад/с*, поглощенной дозы D = 86,0...600 *Мрад,* температуры нагрева образца $t_{н.о}$ = ~ 420...850 ^0C, времени РТО $\tau_{обл}$=40...187*с* и технологических параметров процесса извлечения диоксида кремния на глубину ХО. Процесс ХО исходного и облученных образцов ПС проводился в автоклаве с круглым днищем диаметром d = 0,05 *м* и высотойh = 0,25 *м*, снабженном мешалкой и электрическим нагревом в условиях: массового отношения жидкости к твердому Ж:Т= 3:1; концентрации раствора каустической щелочи $K_2O_{кт}$ = 302 *г/л*; степени измельчения ПС $(-0{,}16+0)\cdot10^{-3}$ *м*; времени $ХОJ_{хо}$ = 30...55 *мин*; температуры процесса ХО $t_{х.о}$ = 225...240^0C, числа оборотов мешалки n = 240 *об/мин*. В конце опыта температура автоклава доводилась до 80...85 ^0C, и пульпа извлекалась. Разделение твердой фазы от щелочно-кремнеземистого раствора в опытах с тонкостью помола ПС $(-0{,}16+0{,}05)\cdot10^{-3}$*м* производилось путем фильтрации на вакуумной воронке. В опытах ХО с тонкостью помола $(-0{,}16+0)\cdot10^{-3}$*м* пульпа сперва отстаивалась и после удаления осветленного раствора декантацией фильтровалась и далее промывалась на вакуумной воронке. В дальнейшем твердая фаза промывалась теплой водой до слабощелочной реакции, высушивалась при температуре 105 ^0C до постоянной массы и подвергалась химическому, кристаллооптическому (микроскоп МИН-8) и рентгенофазовому анализам (УРС-50 И в режиме 30 *кВ*, 10 *мА*, 20 *имп/с*,1 *град/мин*, Cu-антикатод).

Обсуждение полученных результатов. Для обеспечения максимального выхода диоксида кремния из активированных образцов ПС процессы обескремнивания проводились при оптимальных значениях технологических параметров, которые определены в пределах: температура - 220...240 ^0C, время процесса

30...60 *мин*, тонина помола - (- 0,14+0)... (-0,18+0)·10^{-3}*м* при постоянных значениях массового отношения жидкости к твердому – Ж:Т= 3:1, число оборотов мешалки n = 300 *об/мин*. Полученное значение содержания диоксида кремния концентрата исходного ПС при оптимальных значениях технологических параметров - температуры 225 ^0C, времени процеса 50 *мин* и массового отношения жидкости к твердому Ж:Т = 3:1 составляло SiO_2=37,3 %. Исходное содержание диоксида кремния SiO_2=55,0 %.



Мощность поглощенной дозы облучения, D, $M_{рад}$

Рис. Влияние радиационно-термических параметров на глубину ХО ПС

Результаты исследований по влиянию радиационно-термических параметров на глубину ХО ПС приведены на рисунке. Как видно из рисунка, при многократном увеличении поглощенной дозы от 86 до 600 *Мрад* и времени облучения от 40 до 187 *с* при приблизительно постоянном значении мощности дозы облученияN = ~ 2,7 *Мрад/с* и температуре нагрева образца $t_{н.о}$=~435 ^0C глубина ХО повышается на 1,3 % (кривая 1). На наш взгляд, небольшое увеличение глубины процесса ХО обусловлено слабой активацией образца вследствие низкой мощности дозы облучения и температуры нагрева образца (кривая 1).

В следующей серии экспериментов (кривая 2) изучалось влияние мощности дозы облучения на глубину ХО при приблизительно постоянном значении поглощенной дозы, времени облучения и параметров процесса ХО. Установлено, что в пределах значений N от 5,7 до 8,4 *Мрад/с* нагрев образцов до высоких температур происходит с более высокой скоростью, что позволяло эксперименты проводить при высокой, постоянной температуре ~ 850 ^0C; в области значений N = 5,7...7,4 *Мрад/с* наблюдается значительное повышение глубины ХО с образованием максимума при N = 6,4 *Мрад/с* (SiO_2 = 37,3%), который, по сравнению с глубиной ХО исходного необлученного образца, выше на 5,2 %; ниже и выше этого значения мощности дозы облучения приводят к уменьшению глубины ХО, в первом случае - из-за слабой активации, а во втором - наоборот, из-за возмож-

ного образования разнородных микро- и макроструктурных дефектов, как, например, локального оплавления тонкодисперсных частиц фракции $(-0,05+0)\cdot 10^{-3}$ *м* с меньшей энергией активации или образования эвтектических смесей и возможного синтеза новых фаз, уменьшающих глубину ХО. Об аналогичном поведении глубины ХО в зависимости от мощности дозы облучения свидетельствует результаты ХО при N = 8,4 *Мрад/с*, причем здесь наблюдается значительное уменьшение глубины ХО.

Описанная картина поведения глубины ХО в зависимости от мощности дозы облучения подтверждается также при РТО фракции $(-0,16+0,05)\cdot 10^{-3}$*м* (при отсутствии тонкодисперсной фракции) с одновременным изменением времени облучения. Результаты исследований показывают аналогичный характер поведения глубины ХО. Предполагается, что процессы локальных оплавлений и синтезановых фаз могут протекать также на поверхности и внутри кристаллов, постольку ускоренные электроны в соответствии с квантовым явлением (подобно электромагнитным волнам) проникают внутрь частиц (проникающая радиация). Установлено также, что при N = *8,5 Мрад/с* уменьшение времени облучения до 30 *с* не изменяет характер поведения глубины ХО.

На основании полученных результатов установлены оптимальные значения параметров РТО - мощность дозы облучения - N ≈ 6,4 *Мрад/с*, мощность поглощенной дозы D ≈ 260 *Мрад*, температура нагрева образца$t_{н.о}$ ≈850 ^0C и время облучения $\tau_{обл}$ ≈ 40 *с*.

Для активированного образца ПС при постоянных значениях концентрации раствора каустической щелочи $K_2O_{кт}$ = 302 *г/л*, массовом отношении жидкости к твердому Ж:Т= 3:1 и числе оборотов мешалки n = 240 *об/мин* определены оптимальные значения параметров процесса ХО: температура $t_{х.о}$≈ 235 ^0C, время $J_{х.о}$≈ 50 *мин* и тонкость помола - 0,14 *мм*. Таким образом, можно заключить, что РТО слоя порошка ПС при оптимальных значениях радиационно-термических и технологических параметров процесса ХО значительно превышает глубину ХО.

Визуальными наблюдениями большинства осадков под микроскопом установлено, что полученные концентраты состоят в основном из новообразований с массовым содержанием ~90,0% и исходныхпородообразующих минералов, не вступивших в реакцию.

Кристаллооптические исследования новообразований показывают, что они состоят в основном из двух фаз. Первая фаза с массовым содержанием до ~ 15,0 % представлена кристаллами неправильной формы с размерами приблизительно до 9 *мк,* обладающими слабым двупреломлением с величиной показателя светопреломления $N_{ср}$=1,528 и рентгеновскими данными – $4,350_{\mathbf{5}}$(4,35); $3,960_{\mathbf{8}}$(3,94); $3,110_{\mathbf{10}}$(3,09); $2,572_{\mathbf{9}}$(2,58); $2,215_{\mathbf{5}}$(2,22); $2,166_{\mathbf{6}}$(2,16); $1,490_{\mathbf{7}}$(1,49); $1,212_{\mathbf{5}}$(1,21); $1,193_{\mathbf{6}}$(1,19), где индексы – интенсивности; цифры без скобок и в скобках –

межплоскостные расстояния, соответственно, наших и справочных данных. Полученное значение $N_{ср}$ и данные рентгенограмм почти полностью совпадают с данными природного калисилита ($KAlSiO_4$) [15] и незначительно отличаются от данных рентгенограмм, приведенных в работе [16] для синтетического калисилита. Вторая фаза представлена весьма мелкими зернами с размерами до ~ 3 *мк* с показателем светопреломления $N_{ср}$=1,535 и рентгеновскими данными – $4{,}230_3$(4,24); $3{,}410_4$(3,40); $3{,}090_{10}$(3,09); $2{,}600_7$(2,59); $2{,}220_3$(2,21); $2{,}130_4$(2,13) и весьма близка к калиофилиту $KAlSiO_4$ [15]. Отметим, что калиофилит и калисилит представляют собой кристаллические модификации каркасного щелочного алюмосиликата $KAlSiO_4$ группы нефелина. Концентраты, состоящие в основном из указанных щелочных калиевых алюмосиликатов с содержанием SiO_2=37,3%, Al_2O_3=30,4% и R_2O=27,8%, являются высококачественным сырьем для производства глинозема,удобрений, цеолитов, коагулянтов, красок и др.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что мощность дозы облучения и соответствующий нагрев образца до высоких температур, а также последующее охлаждение с высокими скоростями являются решающими факторами активации порошка ПС.

2. Определены оптимальные значения параметров радиационно-термической активации, обеспечивающие максимальную активацию и соответствующую ей максимальную глубину ХО, при которой образуется высококачественный концентрат щелочных алюмосиликатов - калиофилит и калисилит с суммарным массовым содержанием более 90,0 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tonerdegewinnung aus nichtbauxitischen Rohs Zeegebald Siegiried// Neuer Hutte.-1979.- Bd. 24, N 2.- S. 44.
2. Нефелиновые породы - комплексное алюминиевое сырьё / **С.Я. Данциг, Е.Д. Андреев, В.В. Пивоваров** и др. -М.: Недра, 1998.- 190 с.
3. **Тихонов Н.Н., Данциг С.Я.** // Цветные металлы.- 1990.- N 10.- С. 54.
4. **Китлер И.Н., Лайнер Ю.А.** Нефелины - комплексное сырьё алюминиевой промышленности.- М.: Металлургиздат, 1962.- 401 с.
5. **Хазанов Е.И., Шишкенникова Э.М**.// Цветные металлы.- 1965.- N 7. - С. 58.
6. **Исаков У.И., Рахимов А.Р., Нурмагамбегов Х.Н.** // Цветные металлы.- 1966.- N 12.- С. 52.
7. А.с. 467580 (СССР) / **Л.К. Яковлев,Т.И. Авдеева, А.А. Новолодская.**- Опубл. в Б.И. - 1978. - N 8.
8. А.с. 939367 (СССР) / **Л.К. Яковлев, Т.А. Шершнева, Л.С**. **Теботина.**- Опубл. в Б.И. 1983. - N 15.
9. **Манвелян М.Г.** Химия и технология глинозема // Тр. Всес.совещ.- Ереван: Изд-во НТИ СНХ АрмССР.- С. 121.

10. **Мошкина М.К.,Сажин В.С., Дементьева С.Д.** // Укр.хим.ж.- 1965.- N 8.- С. 851.
11. **Котов А.Г., Громов В.В.** Радиационная физика и химия гетерогенных систем.- М.:Энергоиздат, 1988.- 232 с.
12. **Щербан С.А.,Канимов Е.К.**// Цветные металлы.- 1984.- N 8.- С. 53.
13. **Егоров Г.Б., Воронин А.П., Ауслендер В.Л., Вайсман А.Ф., Капралова Р.М.** // Цемент.- 1982.- N 1.- С.14.
14. А. с. 176873 (СССР) / **Л.Г. Гукасян.-**Опубл. в Б.И.- 1966.- N 12.
15. **Михеев В.И.** Рентгенометрический определитель минералов.- М.: Госгеолтехиздат, 1957.- 651 с.
16. **Barrer R., Hinds L., White E.** // I. Chem. Soc.- 1953.- P. 1466.

ИОНХ НАН РА. Материал поступил в редакцию 16.12.2011.

Ս.Ն. ԵՆԳԻԲԱՐՅԱՆ

ՑԱԾՐՈՐԱԿ ՊՍԵՎԴՈԼԵՅՑԻՏԱՅԻՆ ՍԻԵՆԻՏԻ ԼԱՎՈՐԱԿՈՒՄ ՖԻԶԻԿԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Մշակված է ցածրորակ պսևդոլեյցիտային սիենիտների լավորակման ֆիզիկա – քիմիական եղանակ՝ փոշենման նմուշի բարակ շերտի արագացված էլեկտրոնների՝ կոնական փնջով ճառագայթահարման և կաուստիկ հիմքի լուծույթով քիմիական սիլիցիումազերծման ենթարկելու ճանապարհով: Ցույց է տրված, որ ճառագայթահարմանն ուղեկցող նմուշի տաքացումը մինչև բարձր ջերմաստիճան և հետագա սառեցումը մեծ արագություններով անհրաժեշտ պայմաններ են նրա ակտիվացման համար: Որոշված են նմուշի ռադիացիոն – թերմիկ մշակման և քիմիական սիլիցիումազերծման պրոցեսների վրա ազդող գործոնների օպտիմալ արժեքները, որոնք ապահովում են սիլիցիումի երկօքսիդի կորզման ամենաբարձր աստիճան:

Առանցքային բառեր. պսևդոլեյցիտ, սիերիտ, ճառագայթումային, սիլիցիումազերծում, ալյումասիլիկատ:

S.N. YENGIBARYAN

PHYSICAL AND CHEMICAL CONDITIONING OF LOW QUALITY PSEUDOLEUCITIC SYENITE

A method of physical and chemical conditioning of low quality pseudoleucitic syenite according to which thin layer of powdery substance first undergoes radiation-thermal energization by radiation with a conical beam of accelerated electrons, then chemical desiliconizing with a solution of caustic alkali. It was shown that heating of the sample, which accompanies the irradiation to high temperatures and its further cooling with high speed are necessary conditions for energization of the sample. The optimal parameters of radiation-thermal processing and chemical desiliconization of the sample are determined, which ensures maximum extraction of silica.

Keywords: pseudoleucit, syenite, irradiate, radiation, aluminosilicate.