УДК 546.623÷591.272

Маймеков З.К. д.т.н., профессор, зав.отделением КТУ «Манас» Шаршенбек к.А., н.с. ИХФТ НАН КР Самбаева Д.А. д.т.н., профессор, зав.каф. КГТУ им.И.Раззакова МОН КР Кочкорова З.Б. к.х.н.,с.н.с., ИХФТ НАН КР Мурзубраимов Б.М. д.х.н.,академик, зав.лаб.ИХФТ НАН КР

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАОЛИНОВОЙ ГЛИНЫ ЧОКО-БУЛАКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ЕЕ ДЕСТРУКЦИИ

ЧОКО-БУЛАК КАОЛИНДИК ТОПУРАГЫНЫН АР КАНДАЙ ТЕМПЕРАТУРАДА АЖЫРООСУ ЖАНА ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫК ТЕРМОДИНАМИКАЛЫК МҮНӨЗДӨМӨЛӨРҮ

PHYSICAL-CHEMICAL AND THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF KAOLIN CLAY OF THE CHOKO-BULAK DEPOSIT AT DIFFERENT TEMPERATURES DESTRUCTION

Аннотация. Составлена химическая матрица необожженной каолиновой глины Чоко-Булакского месторождения и осуществлено термодинамическое моделирование ее деструкции при широких пределах изменения температуры. Рассчитаны физикохимические и термодинамические параметры многокомпонентной сложной глинистый системы. Установлено концентрационное распределение Al, Si, Fe, Ca, Mg, H, O-содержащих компонентов, активных частиц и конденсированных фаз при максимуме энтропии системы. Выявлены температурные пределы образования и превращения различных алюминий содержащих веществ.

Ключевые слова: каолин, глина, деструкция, оксид, гидроксид, алюминий.

Аннотация. Күйгүзүлбөгөн Чоко-Булак каолиндик топурагынын химиялык матрицасы түзүлүп, температуранын өзгөрүшүнүн кеңири маанисинде анын ажыроосу термодинамикалык моделдештирилди. Көп компоненттүү татаал каолиндик топурак системасынын физика-химиялык жана термодинамикалык параметрлери эсептелди. Системанын максималдуу энтропиясында: Al, Si, Fe, Ca, Mg, H, O камтыган компоненттердин, активдүү бөлүкчөлөрдүн жана конденсирленген фазалардын концентрациялык таралышы табылды. Курамында алюминийди камтыган ар түрдүү заттардын пайда болушу жана алардын өз ара айланыштарынын температуралык чектери аныкталды.

Негизги сөздөр: каолин, топурак, ажыроо, оксид, гидроксид, алюминий.

Abstract. The chemical matrix of unfired kaolin clay from the Choko-Bulak deposit was compiled and thermodynamic modeling of its destruction was carried out over a wide range of temperature changes. The physicochemical and thermodynamic parameters of a multicomponent

complex clay system were calculated. The concentration distribution of Al, Si, Fe, Ca, Mg, H, O-containing components, active particles and condensed phases at the maximum entropy of the system has been established. Temperature limits for the formation and transformation of various aluminum-containing substances have been identified.

Keywords: kaolin, clay, destruction, oxide, hydroxide, aluminum.

Введение. В последние годы активно начато изучение свойств каолина с целью адсорбционных установления его xaрактеристик, а также использование сульфатных солей на его основе в качестве коагулянтов при очистке сточных вод. Отмечается, что использование каолина для улавливания токсичных металлов эффективная и перспективная технология. Однако взаимодействие отдельных металлов с каолином до конца не изучено [1]. В работе [2] продемонстрировано, что эндоглюканазы могут быть эффективно иммобилизованы на каолине. Каолин является потенциальным коагулянтом для удаления наночастиц [3]. Реакция меди с каолином предопределяет состояние меди в окружающей среде [4]. Гуминовая кислота повышает способность адсорбции металлов минеральными поверхностями, в частности каолином. Адсорбционное и десорбционное поведение Pb(II) было исследовано на природном китайском каолине. При этом установлено, что последний демонстрирует удовлетворительные характеристики адсорбции металла из водного раствора [5,6]. В процессе прокаливания и разложения каолина обнаружено образование новой слоистой структуры и выявлено соединение метакаолина при температуре от 600 до 900°С [7]. Отмечено влияние сухого помола на морфологию и структуру частиц каолина, обработанных ацетатом калия и диметилсульфоксидом Отсутствует [8]. ясное понимание механизма адсорбции полимеров на поверхности гетерогенно заряженных частиц, таких как каолин. Установлено, что между полиэлектролитом и поверхностью частиц оксида алюминия и каолина существуют специфические взаимодействия [9, 10]. В связи с изложенным выше процесс получения глинозема из каолиновых всегда представляет ГЛИН

практический интерес. При этом обычно используется восстановительная плавка руды в присутствии известняка, а также кислотные методы [11-13]. В основе спекания руды с известняком лежит перевод глинозема в алюминат кальция, а кремнезема - в двухкальциевый силикат. При этом преимуществом основным кислотных способов перед щелочными является возможность вывода кремнезема в начале процесса [12]. Следовательно, применение кислотных способов целесообразно для переработки высококремнистого сырья. На практике используются еще кислотно-щелочные способы, состоящие из двух ветвей - кислотной и щелочной [12]. В кислотной ветви обработкой руды раствором кислоты выводится кремнезем, из раствора соли алюминия выделяется сырой оксид алюминия, загрязненный соединениями железа. Последний перерабатывается на чистый глинозем щелочным способом Байера [12].

Основное преимущество кислотнощелочных способов перед кислотными -устранение специальной операции очистки соли алюминия от соединений железа, основной недостаток - сложность технологической схемы [12,13]. Соответственно, требуется разделение оксидов из каолина на основе различных физико-химических и термодинамических методов [14] путем осуществления химической диагностики и анализа концепций наилучших доступных технологий и зеленой химии [15].

Материалы и методы исследования. Изучен химический состав необожженной каолиновой глины Чоко-Булакского месторождения [16]. С использованием химической матрицы каолиновой глины осуществлено термодинамическое моделирование многокомпонентной системы при максимуме энтропии [17,18]. Методическую

алгоритма расчетов основу составили возможность образования в равновесии газообразных, конденсированных веществ, электроней-тральных и ионизированных компонентов, чистых фаз и их растворов. В расчетных экспериментах заданы фазовые и элементные составы каолиновой глины с учетом гидратной воды на 1 кг носителя (моль/кг). Температурные пределы деструкции твердой фазы изменялись в пределах от 298 до 3000К (с шагом 50, 500,1000К) с учетом температуры плавления исходных твердых веществ (tпл.оС: Al₂O₂ – 2072; SiO₂ - 1710; Fe₂O₂ - 1565; CaO - 2572; MgO -2852).

Результаты и обсуждение. Каолиновая глина Чоко-Булакского месторождения состоит из химической матрицы (%): $(SiO_2 - 49.63) + (Al_2O_3 - 34.87) + (CaO - 0.95) + (MgO - 0.45) + (Fe_2O_3 - 0.86) + (H_2O - 13.24) [15]; состав, моль/кг: Si - 8.260; O - 34.572; Al - 6.840; Ca - 0.169; Mg - 0.112; Fe - 0.108; H - 14.699, где основная часть представляется в виде силикатной фракции. В процессе термодеструкции каолиновой глины выявлено образование различных компонентов в частицах конденсированных фаз и в газовой фазе (рис.1-3, табл.1-3). С целью установления направления процесса деструкции каоли-$

на рассчитаны термодинамические параметры (рис.1) – энтропия (S, кДж/(кг К)); энтальпия (I, кДж/кг); внутренняя энергия (U, кДж/кг) – а также установлены физико-химические характеристики системы (рис.2): динамическая вязкость (Ми, Па с); теплоемкость (Ср, кДж/(кг К), теплопроводность (Lt, Bт/ (м К), безразмерное число Прандтля (Pr), массовая доля конденсированных фаз (z) в пределах изменения температуры T=298-3000 К, Р=0,1 МПа. Величины энтальпии и внутренней энергии (I и U) каолиновой глины, в том числе конденсированной фазы Al₂O₂(c), были отрицательными, что и свидетельствовало о протекании процесса деструкции исходной смеси (табл.1-3).

Термодинамические параметры (S, I, U) необожженной каолиновой глины (в том числе конденсированных соединений алюминия), представленные на рис. 1, показали устойчивый характер образования конденсированных оксидов и гидроксидов алюминия в пределах 3-4 моль/кг и переход их из расплавленной твердой фазы в газовую при деструкции каолиновой глины. Такое положение наблюдалось и в зависимостях по изменению физико-химических параметров (М, Mu, Lt, Cp, Pr, Z) необожженной каолиновой глины, приведенных на рис.2.





Рис.1. Изменение термодинамических параметров (S,I,U) необожженной каолиновой глины (в том числе конденсированных соединений алюминия) Чоко-Булакского месторождения в процессе ее термодеструкции (873-973К)



Рис.2. Изменение физико-химических параметров (M, Mu, Lt, Cp, Pr, Z) необожженной каолиновой глины Чоко-Булакского месторождения в процессе ее термодеструкции (873-973К)

Изменение количества молей (М), динамической вязкости (Ми), теплопроводности (L), теплоемкости (Ср), и диффузионно-вязкостных характеристик (число Прандтля, Pr), а также числа конденсированных фаз (Z) в зависимости от содержания компонентов в глине (моль/кг) показало ступенчатый характер деструкции твердой фазы.

Конденсированные фазы, образованные при деструкции каолиновой глины, их превращения и переход в оксидные и гидроксидные фракции представлены в таблицах 1 и 2. Из данных видно, что при высокотемпературной термодеструкции (2998К) каолиновая глина разлагается кислород-, образованием С водород-, кремний-, алюминий-, железо-, магний-, кальций-, натрий-, калийсодержащих компонентов и активных частиц: О, О,, Н, Н,, OH, HO₂, H₂O, O₃, H₂O₂; Si, Si₂, SiO, SiO₂, SiH, SiH₂, SiH₃; Al, A₁₂, AlO₂, Al₂O, Al₂O₂, Al₂O₃, AlH, AlH₂, AlOH, HAIO, HAIO₂, AlO₂H₂, AlO, AlO₂H₂; Fe, FeO, FeO₂, FeOH, FeO₂H, FeO₂H₂; Mg, Mg₂, MgO, MgH, MgOH, MgO₂H₂; CaCaO, CaH, CaOH, CaO₂H₂; Na,

Na₂, NaO, Na₂O, Na₂O, NaH, NaOH, Na₂O2H2; K, KO, K₂O, K₂O₂, KH, KOH, K₂O₂H₂, NaK; заряженных частиц типа: O-, O₂-, H-, OH-, HO₂-, H₃O+, Al+, AlO-, AlO₂-, Fe+, Mg+, Ca+, CaO+, CaOH+, Na+, Na₂O+, K+, K₂+, K₂O+ и конденсированных фаз: SiO_{2(c)}, Al₂O_{3(c)}, MgSiO_{3(c)}; CaSiO_{3(c)} (рис.3). Образование оксидных и гидроксидных фракций обусловлено появлением конденсированных фаз, в частности для соединений алюминия процесс деструкции начинается от 873-973К, что полезно для осуществления кислотных разложений твердой фазы при указанных выше температурах (рис.3, табл.1).

Таблица 1. - Образование конденсированного оксида алюминия на основе каолиновой глины и перенос гидроксида алюминия (моль/кг) из каолиновой глины в газовую фазу

Т,К	$Al_2O_{3(c)}$	Al(OH) ₃	Т,К	$Al_2O_{3(c)}$	Al(OH) ₃	Т,К	$Al_2O_{3(c)}$	Al(OH) ₃
298	0.970	0	1248	3.41	0.31e-11	2198	3.41	0.57e-6
348	0.970	0	1298	3.41	0.92e-11	2248	3.41	0.81e-6
648	3.41	0	1598	3.41	0.14e-8	2548	3.41	0.35e-5
698	3.41	0	1648	3.41	0.28e-8	2598	3.4199	0.43e-5
748	3.41	0.24e-19	1698	3.41	0.53e-8	2648	3.4198	0.51e-5
798	3.41	0.44e-18	1748	3.41	0.97e-8	2698	3.4198	0.60e-5
848	3.41	0.58e-17	1798	3.41	0.16e-7	2748	3.4197	0.69e-5
898	3.41	0.57e-16	1848	3.41	0.28e-7	2798	3.4196	0.79e-5
948	3.41	0.44e-15	1898	3.41	0.47e-7	2848	3.4194	0.88e-5
998	3.41	0.28e-14	1948	3.41	0.76e-7	2898	3.4191	0.96e-5
1048	3.41	0.14e-13	1998	3.41	0.11e-6	2948	3.4187	0.10e-4
1098	3.41	0.68e-13	2048	3.41	0.18e-6	2998	3.4178	0.10e-4



Рис.3. Концентрационное распределение конденсированных фаз и частиц при деструкции необожженной каолиновой глины в зависимости от температуры

Из таблицы 1 видно, что содержание конденсированного вещества (Al₂O_{3(c)}) стабильно при широких пределах изменения температуры разложения каолиновой глины и составляет 3,42 моль/кг. Содержание остальных конденсированных веществ подробно приведено в табл.3.

Из полученных результатов видно, что при термодеструкции каолиновой глины образуются различные алюминий-содержащие компоненты и частицы (моль/ кг): Al = 0.5107e-4; Al₂ = 0.1958e-11; AlO₂ = 0.1009e-3; Al₂O = 0.4226e-5; Al₂O₂ = 0.4042e-5; Al₂O₃(c) = 3.4178; Al₂O₃ = 0.2931e-6; AlH = 0.1144e-5; AlH₂ = 0.1325e-8; AlOH = 0.00182; HAlO = 0.1698e-6; HAlO₂ = 0.2670e-3; AlO₂H₂ = 0.4329e-3; AlO₃H₃ = 0.1001e-4. Соединение метакаолинита (Al₂Si₂O₇) и муллита (3Al₂O₃•2SiO2) не обнаружены. Отмечено, что в процессе термодеструкции химически связанная вода из состава каолинита удаляется незначительно.

Таблица 3 Концентрационное распределение компонентов, активных частиц и
конденсированных фаз, образующихся при деструкции необожженной каолиновой глины
Чоко-Булакского месторождения (равновесные концентрациии, моль/кг) при Р=0.1 МПа).

Т=298 К									
$SiO_{2(c)} = 7.97$	$Al_2O_{3(c)} = 0.97$	$AlO_{3}H_{3(c)} = 4.89$	$Fe_2O_{3(c)} = 0.05$						
$Fe_3O_{4(c)} = 0.56e-4$	$MgSiO_{3(c)} = 0.11$	$CaSiO_{3(c)} = 0.16$	-						
T=748 K									
$H_2 = 0.72e-6$ OH = 0.11e-11		$H_2O = 7.34$	$SiO_{2(c)} = 7.97$						
$Al_2O_{3(c)} = 3.41$	$Fe_2O_{3(c)} = 0.05$	$MgSiO_{3(c)} = 0.11$	$CaSiO_{3(c)} = 0.16$						
T=948 K									
$O_2 = 0.12e-6$	H = 0.14e-11	$H_2 = 0.97e-6$	OH = 0.15e-7						
$H_2O = 7.34$	$H_2O_2 = 0.13e-11$	$SiO_{2(c)} = 7.97$	$Al_2O_{3(c)} = 3.41$						
$Fe_2O_{3(c)} = 0.05$	$FeO_2H_2 = 0.17-10$	$MgSiO_{3(c)} = 0.11$	$CaSiO_{3(c)} = 0.16$						
T=1298 K									
O = 0.42e-8	$O_2 = 0.84e-4$	H = 0.39e-7	$H_2 = 0.18e-3$						
OH = 0.20e-4	$HO_2 = 0.71e-9$	$H_2O = 7.34$	$H_2O_2 = 0.13e-8$						
$SiO_{2(c)} = 7.97$	$Al_2O_{3(c)} = 3.41$	$A1O_3H_3 = 0.92e-11$	$Fe_2O_{3(c)} = 0.05$						
FeOH = 0.11e-8	$FeO_2H_2 = 0.39e-6$	$MgO_2H_2 = 0.10e-8$	$MgSiO_{3(c)} = 0.11$						
$CaO_2H_2 = 0.51e-10$	$CaSiO_{3(c)} = 0.16$	-	-						
T=2998 K									
O = 0.56	O ₂ = 1.69	H = 0.51	$H_2 = 0.73$						
OH = 1.30	$HO_2 = 0.86e-3$	$H_2O = 5.66$	$H_2O_2 = 0.33e-4$						
Si = 0.65e-5	$Si_2 = 0.43e-11$	$SiO_{2(c)} = 4.0$	$SiO_2 = 0.60$						
SiH = 0.29e-6	$SiH_2 = 0.14e-7$	$SiH_3 = 0.58e-11$	Al = 0.51e-4						
$Al_2 = 0.19e-11$	$AlO_2 = 0.10e-3$	$Al_2O = 0.42e-5$	$Al_2O_2 = 0.4e-5$						
$Al_2O_{3(c)} = 3.41$	$Al_2O_3 = 0.29e-6$	AlH = 0.11e-5	$AlH_2 = 0.13e-8$						
AlOH = 0.001	HAIO = 0.16e-6	$HAlO_2 = 0.26e-3$	$AlO_2H_2 = 0.4e-3$						
$AlO_3H_3 = 0.10e-4$	Fe = 0.05	FeO = 0.01	$FeO_2 = 0.5e-3$						
FeOH = 0.025	$FeO_2H = 0.61e-5$	$FeO_2H_2 = 0.005$	$O_3 = 0.40e-8$						
Mg = 0.02	$Mg_2 = 0.22e-8$	MgO = 0.02	MgH = 0.11e-4						
MgOH = 0.01	$MgO_2H_2 = 0.007$	$MgSiO_{3(c)} = 0.04$	Ca = 0.39e-4						
CaO = 0.32e-4	CaH = 0.91e-7	CaOH = 0.19e-3	CaO ₂ H ₂ =0.9e-3						
$CaSiO_{3(c)} = 0.16$	$aSiO_{3(c)} = 0.16$ O ⁻ = 0.57e-6		$O_2^- = 0.10e-6$						
$H^{-} = 0.25e-7$	$OH^{-} = 0.20e-5$	$HO_2^- = 0.23e-8$	$H_2O^+ = 0.16e-11$						
$H_3O^+ = 0.20e-9$	$Si^+ = 0.15e-10$	$A1^+ = 0.14e-6$	$A10^{-} = 0.17e-5$						
$AlO_2 = 0.36e-6$	= $0.36e-6$ Fe ⁺ = $0.10e-5$		$Ca^+ = 0.78e-6$						
$CaO^+ = 0.41e-6$ $CaOH^+ = 0.26e-4$		A10 = 0.001	SiO = 3.44						

Выводы

Осуществлено термодинамическое моделирование процесса термодеструкции необожженной каолиновой глины, состоящей из оксидов кремния, алюминия, железа, кальция, и магния, а также волы. Рассчитаны физико-химические и термодинамические параметры системы. Установлено концентрационное распределение компонентов В частицах конденсированных фаз и в газовой фазе.

Отмечено образование конденсированных фаз типа: $\text{SiO}_{2(c)}$, $Al_{2}O_{3(c)}$, $MgSiO_{3(c)};$ CaSiO_{3(c)}. При термодеструкции каолиновой глины образуются различные алюминийсодержащие компоненты и частицы; в продуктах труднорастворимые соединения $(Al_Si_O_z)$ метакаолинита муллита И $(3Al_2O_2 \bullet 2SiO_2)$ не обнаружены. Стабильное содержание оксида и гидроксида алюминия отмечено в пределах изменения температуры деструкции каолина от 873К до 973К.

Литература

1. *Liu, C., Huang, Y., Wang, X., Zhu, Z., Yu, M., Bu, C., & Zhang, J.* Interactions of PbCl2 capture and CdCl2 capture by kaolin in the high-temperature PbCl2-CdCl2-Kaolin reaction system. Fuel, 2021, 286, 119346. doi:10.1016/j.fuel.2020.119346

2. *De Souza Lima, J., Boemo, A. P. S. I., de Araújo, P. H. H., & de Oliveira, D.* Immobilization of endoglucanase on kaolin by adsorption and covalent bonding. Bioprocess and Biosystems Eng. 2021, doi:10.1007/s00449-021-02545-3

3. Wang, H., Dong, Y., Zhu, M., Li, X., Keller, A. A., Wang, T., & Li, F. Heteroaggregation of engineered nanoparticles and kaolin clays in aqueous environments. Water Research, 2015, 80, 130–138. doi:10.1016/j.watres.2015.05.023

4. *Wang, S., Nan, Z., Li, Y., & Zhao, Z.* The chemical bonding of copper ions on kaolin from Suzhou, China. Desalination, 2009, 249(3), 991–995. doi:10.1016/j.desal.2009.09.017

5. Arias, M., Barral, M. T., & Mejuto, J. C. Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids. Chemosphere, 2002, 48(10), 1081–1088. doi:10.1016/s0045-6535(02)00169-8

6. *Tang, Q., Tang, X., Li, Z., Chen, Y., Kou, N., & Sun, Z.* Adsorption and desorption behaviour of Pb(II) on a natural kaolin: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2009, 84(9), 1371–1380. doi:10.1002/jctb.2192

7. Wang, H., Li, C., Peng, Z., & Zhang, S. Characterization and thermal behavior of kaolin. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2011, 105(1), 157–160. doi:10.1007/s10973-011-1385-0

8. Shahverdi-Shahraki, K., Ghosh, T., Mahajan, K., Ajji, A., & Carreau, P. J. Effect of dry grinding on chemically modified kaolin. Applied Clay Science, 2015, 105-106, 100-106. doi:10.1016/j.clay.2014.12.026

9. Zaman, A. A., Tsuchiya, R., & Moudgil, B. M. Adsorption of a Low-Molecular-Weight Polyacrylic Acid on Silica, Alumina, and Kaolin. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 256(1), 73–78. doi:10.1006/jcis.2001.7941

10. *Yanik, G.* Mineralogical, crystallographic and technological characteristics of Yaylayolukaolin (Kütahya, Turkey). Clay Minerals, 2011, 46(03), 397–410. doi:10.1180/claymin.2011.046.3.397

11. Кенжаев М.Э., Исламова М.Ш., Мирзакулов Х.Ч. Исследование влияния процесса прокалки на извлечение окиси алюминия из ангренских каолинов-Universum: технические науки-электрон. науч.журн. 2017, №4(37)

12. Лайнер Ю. А. «Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными методами». Москва: Наука, 1982. – 208 с.

13. *Панов А.А.* «Состояние и перспективы развития кислотных способов получения глинозема». Материалы международной конференции «Цветные металлы – 2012». Красноярск, 2012. – С. 272-277.