

Исходя из полученных результатов исследования золы и шлаков каменных углей, концентраций в них малых и редких металлов, мы считаем, что самого пристального внимания в практическом плане заслуживают железорудные гранулы ликвационного происхождения, которые могут быть выделены методом магнитной сепарации. Помимо самородного железа они должны содержать основную часть примесей металлов, накопившихся в углях, а затем в утилизированных зольно-шлаковых остатках.

Таким образом, проведённые нами исследования позволяют конкретизировать процессы переработки и утилизации продуктов сжигания каменных углей с упором на шлаки с выделением железорудных гранул с последующим обогащением.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волковской С.Г. Грищенко А.Е. Исследование содержания металлов в продуктах сгорания угля; Освоение минеральных ресурсов севера: проблемы и решения: Труды 7-ой межрег. научно-практ. Конференции. Т.2. Воркута, 2009. 637 с.
2. Чухров Ф.В. Коллоиды в земной коре. М.: изд. АН СССР, 1955. 672 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ СЛЮД ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДЕКОРАТИВНОГО ПИГМЕНТА

Герасимова Л.Г., Маслова М.В.

Учреждение Российской академии наук ИХТРЭМС КНЦ РАН, Апатиты

Тонкодисперсные порошки с чешуйчатым строением частиц, обладающие перламутровым эффектом (перламутровые пигменты - ПП), относятся к числу перспективных неорганических материалов, которые, благодаря своим высоким декоративным и техническим свойствам, широко используются в лакокрасочной промышленности, производстве пластмасс, бумаги, средств косметики и т.д. Отличительными особенностями перламутровых пигментов являются их пластинчатая структура и высокий показатель преломления, что достигается использованием слюдяных чешуек и созданием тонкого слоя покрытия из диоксида титана по всей площади поверхности слюды [1, 2]. Перламутровый эффект достигается за счет разности показателей преломления чешуек синтетической или природной слюды и расположенной на ее поверхности оболочки оксида металла, например, титана или железа. От толщины и дисперсности чешуйки и оболочки зависят яркость ПП, его цвет (серебристый, золотистый, иридирующий), а также его укрывистость. В табл. 1 приведены основные виды слюды и их состав.

Таблица 1. Основные виды слюды и их состав

Название	Формула, содержание примесного железа по Fe_2O_3 , %	Месторождение
Мусковит	$\text{KAl}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ Fe_2O_3 - до 1%	Карелия, Мурман обл. (Ковдор)
Флогопит	$\text{KMg}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}][\text{OH}, \text{F}]_2$ Fe_2O_3 - до 6%	Мурман обл. (Ковдор)
Биотит	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$ Fe_2O_3 - до 20%	Карелия, Мурман обл. (Ковдор)

Принципиальная схема подготовки слюды и нанесения на частицы нанооксидного покрытия

1. Расщепление слюды (химическое и электрохимическое)
2. Измельчение слюды (измельчитель работает по принципу разлома и разрезания частиц)
3. Классификация измельченного материала в гидроциклонах с тангенциальной подачей воды на несколько узких фракций
4. Нанесение гидроксидного покрытия на частицы слюды методом термического гидролиза или электрохимическим путем в диализной ячейке
5. Термическая обработка оболочковой композиции с переводом гидроксида в оксид (температура 600-850°C).

Влияние условий химического расщепления флогопита на извлечение калия

Реагенты 0.5-5.0%-ные растворы серной кислоты, кремнефтористого натрия. Весовое отношение реагента и слюды соответствовало Т:Ж=1:10, температура комнатная – 15-20°C, продолжительность процесса – 120 час. [3-4].

Процесс извлечения ионов калия относится к диффузионным. На степень извлечения из слюды калия, а также других компонентов (магния, железа) оказывает влияние, как природа реагента, так и его концентрация в жидкой фазе суспензии (рис. 1). Снижение концентрации в слюде оксида магния при одновременном уменьшении отношения $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ сопровождается изменением октаэдрического слоя слюды, т.е. ее «вермикулизации», о чем свидетельствуют рентгенограммы обработанных проб. Так структура флогопита, обработанного 0.1 М серной кислотой (рис. 2), отличается от двух других (2б, 2в) тем, что для последних характерны рентгенограммы, не имеющие строгого периода повторяемости, что, в свою очередь, свидетельствует о нецелочисленности серии базальных отражений при извлечении из флогопита калия до 36.7 и 69.3% по K_2O . Наибольшая диффузность отражений характерна для образца флогопита, обработанного в 0.5 М растворе серной кислоты, где соответствующие рефлексy принадлежат как флогопиту, так и вермикулиту, что подтверждает смешаннослойную природу этого образца. Такие структуры последних двух образцов указывают на содержание в слюде до 10% слоев, характерных вермикулиту, что обусловлено появлением отложений в 13.3 и 11.5 Å. До 10.2 Å увеличивается межплоскостное расстояние 001 отражения.

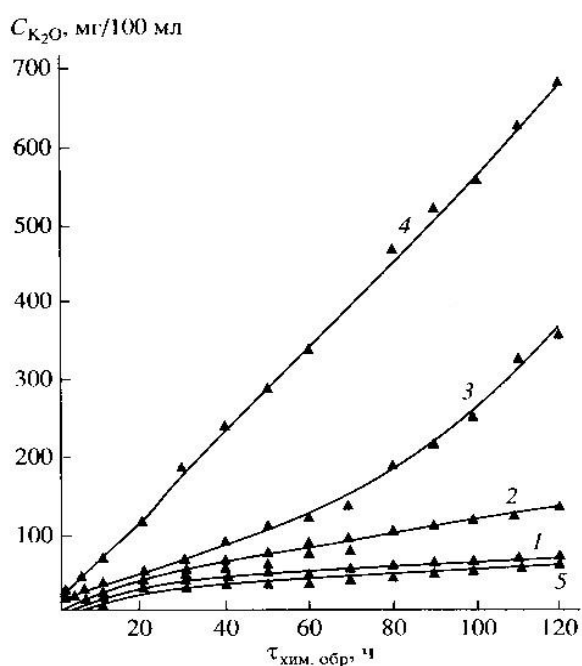


Рис. 1. Изменение содержания калия (K_2O) в жидкой фазе при химической обработке флогопита 0.5 (1), 1.0 (2), 2.0 (3), 5.0%-ным раствором H_2SO_4 (4), 0.5%-ным раствором Na_2SiF_6 (5)

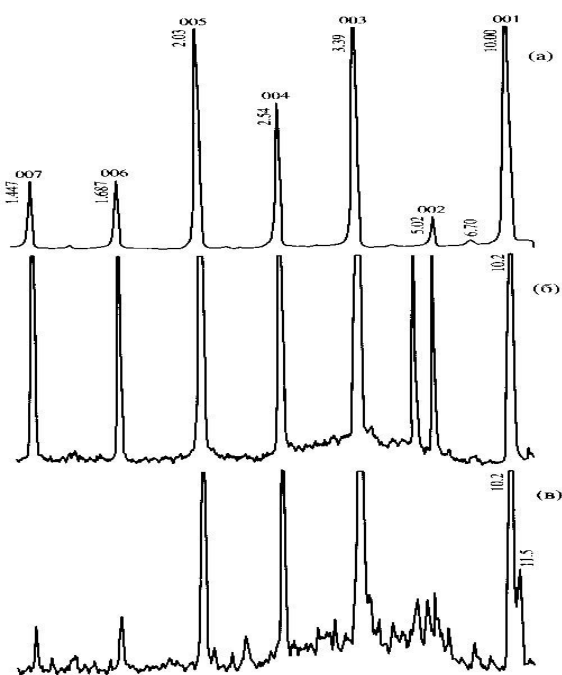


Рис. 2. Дифрактограммы флогопита, обработанного (а)- 1%, (б)- 2%, (в)- 5%-ной H_2SO_4 (у пиков d в Å)

Влияние продолжительности расщепления при электролизном процессе

На примере флогопита - $\text{KMg}_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH})_2$ рассмотрена эффективность электрохимического способа подготовки слюды (рис. 3). Процесс протекает в ячейке, снабженной электродами из свинца, межэлектродное расстояние – 13 мм, напряжение на электродах – 220 в, максимальная плотность тока – 0.2 А/см². Отмечено, что при наложении разности потенциалов происходит вынос ионов калия из межпакетного пространства. Некомпенсированные заряды плоскостей спайности разрывают пакет слюды. При этом, примерно, за 3 часа из флогопита извлекается 13.5% K_2O , что, примерно, в 1.5 раза больше, чем необходимо для нарушения электронейтральности пакета, приводящей к расслоению слюдяных пакетов [5].

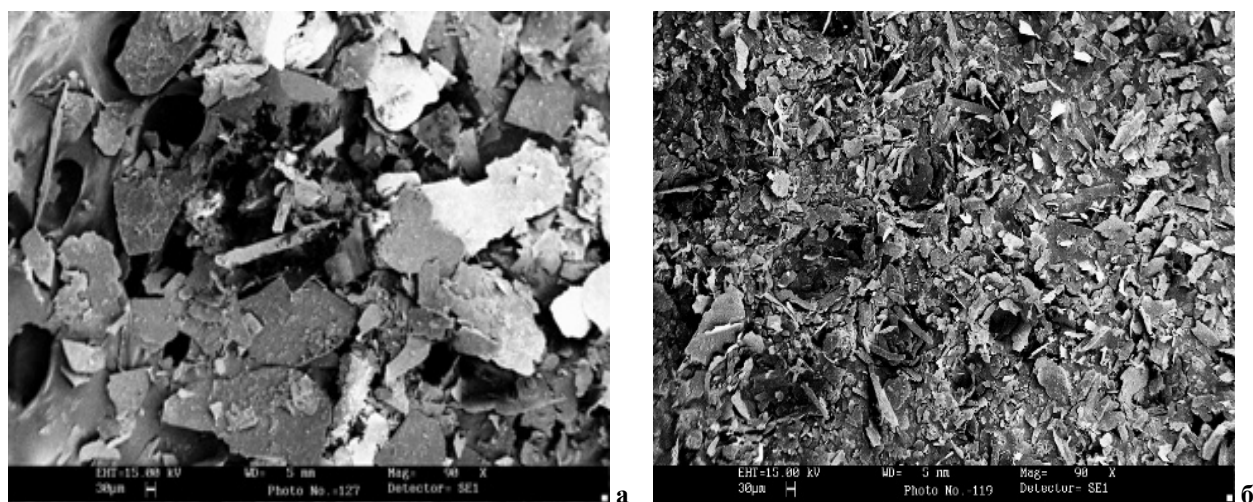


Рис. 3. Изображение с растрового электронного микроскопа: а - частицы исходного флогопит; б - после расщепления и измельчения

Немаловажное значение в технологии перламутрового пигмента имеет стадия нанесения гидратной оболочки (титана, железа) на поверхность тонкодисперсных частиц слюды. Классическим способом, с помощью которого эта стадия осуществляется, является термический гидролиз суспензии, состоящей из сульфатных или хлоридных растворов названных выше компонентов и слюды.

Авторы предлагают другой способ, основанный на электрохимическом процессе, который осуществляется в электролизной ячейке с анионообменной мембраной МА-40. Водную суспензию слюды (Т:Ж=1:50, V=50 мл) помещали в катодное пространство ячейки, анолитом служил 0.1N раствор серной кислоты (V= 25 мм). К электродам (катод - титан, анод - графит) подключали постоянный ток и сразу же начинали подачу в католит сернокислого титанового раствора (TiO_2 - 100г/л), расход которого составляет -20% TiO_2 к массе слюды. Механизм процесса, происходящего в указанных условиях, включает большое количество промежуточных реакций, которое суммарно можно представить следующим образом:

на катоде: $4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2 + 4\text{OH}^-$

на аноде: $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$

в камерах: $\text{TiOSO}_4 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{TiO}(\text{OH})_2 + \text{SO}_4^{2-}$

$4\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4$

$\text{TiOSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$

Частицы слюды, находящиеся в католите, служат центрами кристаллизации твердой фазы гидроксидного титана (IV), который образуется в результате электрогидролиза титана(IV). Гидратный слой (оболочка) может покрывать чешуйки равномерно или создавать утолщения на их наиболее активных участках, чаще всего на краях (изломах). Кроме того, гидроксидная титановая фаза может осаждаться в виде самостоятельной фазы (не на поверхности чешуек). Все это оказывает существенное влияние на качество конечного продукта (ПП). Окончание процесса электрогидролиза достигается при показателе pH католита- 6-6.5. Затем суспензия из католита переносится на фильтр. Жидкая фаза отделяется, осадок промывается водой. Расход воды и количество кислых стоков значительно меньше, чем в способе, основанном на термическом гидролизе. После подсушивания осадок прокаливается при 600-800°C. Прокаленный продукт представляет собой мелкодисперсный шелковистый порошок с характерным перламутровым блеском. Найдены оптимальные условия, при которых процесс формирования оболочкового покрытия протекает направленно, по всей поверхности чешуек. Новый способ синтеза перламутрового пигмента защищен патентом [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Фролова Л.П. // ЛКМ. 1984. № 2. С. 62-63.
2. Pauling L. The structure of micas and related minerals /Proc. Acad. Sci. USA, Vol. 16. 2. 123. 1930.
3. Ferro Z.P. and W. A. Stewart. Mica. KMC Minerals. Inc. Engineering. 1988. Vol. 40. № 6. P. 428-429.
4. Бассетт Ф.А. Роль ориентировки гидроксидов при изменении слюд. // Вопросы геологии и минералогии слюд. М.: Мир. 1965. С. 218-227.
5. Tsuboi Massamichi. On the positions of the hydrogen atoms as revealed by the infra-red absorption study. // Chem. Soc. Japan Bull. 1950. 23. P. 83-88.
6. Патент РФ № 1834033. Способ получения перламутрового пигмента. Герасимова Л.Г., Гершенков А.Ш., Жданова Н.М.