

УДК 628.16

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ КАОЛИНОВЫХ ГЛИН СУВОРОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ КОАГУЛЯНТОВ<sup>1</sup>

©2023 г. Б.Г. Балмаев, А.С. Тужилин, Т.Н. Ветчинкина, Ю.В. Заблоцкая

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва  
E-mail: bb-blm@yandex.ru

Поступила в редакцию 7 июня 2023 г.

После доработки 30 июня 2023 г. принята к публикации 21 июля 2023 г.

Изучены минеральный и химический составы каолиновой глины Суворовского месторождения с использованием методов рентгенофазового и атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционной плазмой. Оптимизированы условия термической прокалики и разложения каолиновой глины серной и соляной кислотами: температура прокаливания 650—700 °С; длительность прокаливания 60—90 мин. Степень извлечения  $Al_2O_3$  из прокаленной глины в растворы серной кислоты составила 92—94%, в растворы соляной кислоты — 76—78%. Исследовано влияние на процесс разделения жидкой и твердой фаз разных флокулянтов. Показано, что использование полиакриламида увеличивает скорость фильтрации в 1,5—2 раза. Исследованы коагулирующие свойства сульфата и гидроксохлоридов алюминия: окисляемость, цветность, концентрация алюминия и железа в очищаемой воде. Испытанные коагулянты могут эффективно применяться при очистке питьевых и сточных вод при низких и высоких температурах в широком диапазоне рН очищаемых вод.

*Ключевые слова:* глина; коагулянт; флокулянт; каолинит; прокалика.

В современных условиях к важнейшим проблемам в промышленно развитых странах относится защита окружающей среды и одним из актуальных вопросов в этом направлении является защита водного бассейна от загрязнений вредными веществами. Немаловажны при этом вопросы рационального использования водных и минеральных ресурсов.

Основные источники централизованного водоснабжения — поверхностные воды, их доля в общем объеме водозабора составляет 68%, а подземных — 32% [1]. Исследования последних лет показали, что практически все поверхностные источники водоснабжения подверглись существенному воздействию антропогенных факторов. Загрязнения подземных вод заметно возросли из-за проникновения сточных и производственных вод в водоносные горизонты. Обработке с удалением избыточных примесей в настоящее время

подвергается около 90% поверхностной и не менее 30% подземной воды. Основной технологический прием для удаления из воды грубодисперсных примесей, находящихся во взвешенном состоянии, и коллоидных органических загрязнений, присутствующих в растворенном виде, основан на процессе коагуляции, т.е. на введении в воду коагулянтов. При коагуляционной очистке воды удаётся удалить 90—99% всевозможных микробиологических загрязнений. К основным показателям очистки воды относят мутность, цветность и перманганатную окисляемость. Из-за повышенного загрязнения источников воды традиционно применяемый для обработки воды сульфат алюминия стал недостаточно эффективным.

В настоящее время в России коагулянты получают в основном из дорогостоящего гидроксида алюминия. При этом потребность в высокоэффективных коагулянтах для очистки питьевой воды исчисляется десятками тысяч тонн в год. В связи с этим поиск новой сырьевой базы для получения коагулянт-

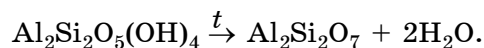
<sup>1</sup>Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-01176-23-00.

тов является чрезвычайно актуальной задачей [2—11]. Одним из таких сырьевых источников может стать каолиновая глина Суворовского месторождения в Тульской области с балансовыми запасами 4 982 тыс. т по категории В+С1, 11 632 тыс. т по категории С2, а забалансовые запасы составляют 2 468 тыс. т [12].

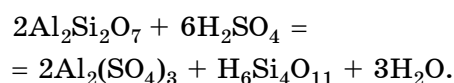
В работе представлены исследования по переработке данных каолиновых глин с получением коагулянтов.

**Материал и методы исследования.** Исследования каолиновой глины Суворовского месторождения показали, что основными минералами глины являются каолинит (48,4%), кварц (25,4%), гематит (1,9%), маггемит (2,6%), силлиманит (5,2%) и гроссит (9,4%). Химический анализ, выполненный методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционной плазмой, показал, что каолиновая глина в среднем содержит, %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  32,1;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1,9;  $\text{SiO}_2$  49,9;  $\text{CaO}$  0,1; п.п.п. 17. В ней практически нет таких вредных примесей, как Sr, Cr, Cu, Be, Pb и др., которые могут оказать отрицательное влияние на состав полученных коагулянтов и загрязнять воду.

**Результаты исследования и их обсуждение.** *Взаимодействие прокаленной каолиновой глины с серной и соляной кислотами.* Основной минерал глины — каолинит практически не разлагается серной и соляной кислотами. Однако в процессе термической обработки каолиновых глин при температуре свыше 500 °С происходит разложение данного минерала за счет удаления связанной воды с образованием метакаолинита по реакции:



Метакаолинит — это смесь аморфного  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Он очень активен: в реакцию с кислотами будет вступать только  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а  $\text{SiO}_2$  по отношению к ним остается инертным. В результате алюминий переходит в раствор в большей степени, чем кремний. Основная реакция растворения метакаолинита в серной кислоте предположительно будет следующей:

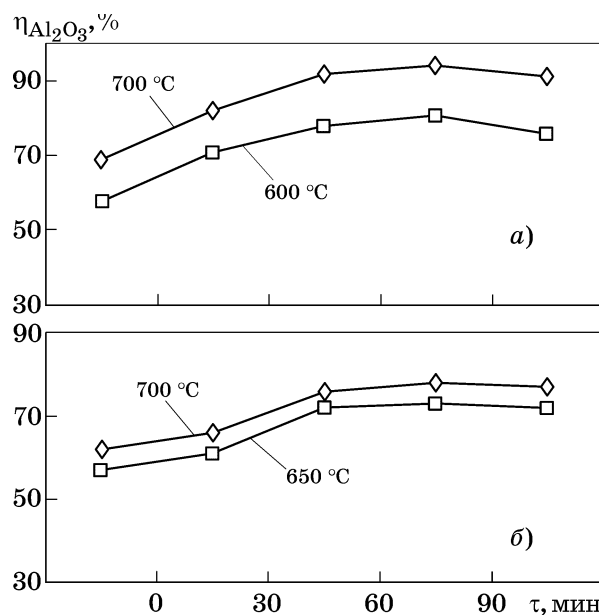


Исследования влияния параметров термического разложения глины на степень извле-

чения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в сернокислотные и солянокислотные растворы проводились с варьированием двух параметров: температуры и длительности прокаливания. Прокаливание исходной глины, измельченной до крупности  $\leq 0,5$  мм, осуществляли в муфельной печи. Температуру прокаливания изменяли от 600 до 700 °С; длительность нагрева до заданной температуры составляла 70—90 мин, длительность прокаливания изменяли от 60 до 120 мин.

Для определения степени извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в раствор эксперименты по разложению образцов прокаленной глины проводили в течение 90—120 мин в 20%-ных растворах соляной и серной кислот в реакторе с мешалкой, установленном в термостат. Температура пульпы составляла 80—90 °С. Полученную пульпу фильтровали на вакуумной установке в среднем 3—3,5 мин. Образующийся кек сушили и взвешивали, измеряли объем фильтрата и промывочных вод. Показатель рН фильтрата составил ~2,5. По результатам химического анализа растворов и кекка определяли извлечение глинозема в растворы серной и соляной кислот.

Влияние температуры прокаливания глины на степень извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в раствор при ее разложении серной и соляной кислотами показано на фиг. 1. При температуре прокаливания 600—650 °С в течение первых

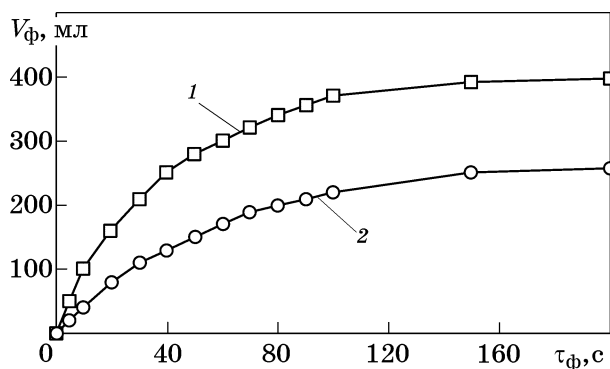


Фиг. 1. Зависимость степени извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  серной (а) и соляной (б) кислотами из глины в процессе ее прокаливания при разных температурах (цифры у кривых)

60—90 мин степень извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в растворы растет. Увеличение длительности прокаливания  $\tau$  до 120 мин не приводит к изменению степени разложения в  $\text{HCl}$ , а при использовании  $\text{H}_2\text{SO}_4$  наблюдается даже незначительное ее снижение. Повышение температуры прокаливания до  $700^\circ\text{C}$  при разложении глины сернокислотными растворами позволяет достичь степени перевода  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в раствор более 90%. По данным химического анализа глина после прокаливания при температуре  $650\text{--}700^\circ\text{C}$  в течение 60—90 мин содержит, %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  38,5;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  2,3;  $\text{SiO}_2$  58,4;  $\text{CaO}$  0,1. В результате последующего разложения глины 20%-ыми растворами серной и соляной кислот степень извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в растворы серной кислоты составила 92—94%, а в растворы соляной кислоты — 76—78%.

Следует отметить, что при повышении температуры прокаливания глины длительность фильтрации пульпы возрастает, так как образующийся аморфный глинозем может увеличивать вязкость пульпы, которая представляет собой сложную дисперсную систему. Она состоит из истинных растворов солей сульфатов или хлоридов алюминия и железа, коллоидных растворов кремниевых кислот, кремниевых солей и твердой фазы из частиц неразложившейся каолиновой глины (корунда, кварца, соединений железа). Растворы солей сульфатов, хлоридов алюминия и железа отделяют от твердой фазы методом отстаивания (осветления) или методом фильтрации.

В процессе разложения прокаленной глины кислотами в пульпах формируются коллоидные частицы, затрудняющие разделение жидкой и твердой фаз. В связи с этим влияние флокулянтов на процесс разделения жидкой и твердой фаз определяли для пульп разной кислотности. Известно, что заряд коллоидных частиц зависит от кислотности среды пульпы: в щелочной пульпе интенсивнее работают сильноанионные флокулянты (например, FLOPAM серии AL P), а в кислотной — слабокатионные. При испытании флокулянтов разных марок на кислых пульпах, содержащих гидроксохлорид алюминия (ГОХА) и сульфат алюминия, получено, что наибольшую эффективность показал слабокатионный флокулянт FO 4115 SSH. Его оптимальный расход составил 1,5—3,0 г/т.



Фиг. 2. Влияние длительности фильтрации  $\tau_{\text{ф}}$  на количество выделенного фильтрата  $V_{\text{ф}}$  из пульпы с добавлением ПАА (1) и без него (2)

Разделение жидкой и твердой фазы — процесс достаточно длительный. При этом фильтруемость осадков, образующихся в процессе разложения алюминийсодержащего сырья, можно значительно улучшить при введении в пульпу синтетических высокомолекулярных флокулянтов [13, 14]. Наиболее широкое распространение для этих целей получил полиакриламид (ПАА).

По количеству выделенного фильтрата  $V_{\text{ф}}$  в зависимости от длительности фильтрации  $\tau_{\text{ф}}$  можно изучить кинетику данного процесса. Результаты исследования по фильтрованию пульпы без добавления и с добавлением ПАА показаны на фиг. 2.

Количество получаемого фильтрата в зависимости от длительности фильтрации с добавлением в пульпу ПАА существенно больше по сравнению с количеством фильтрата, полученного без добавления ПАА за один и тот же промежуток времени. В частности, за 100 с фильтрации количество фильтрата без введения добавок ПАА постепенно увеличивается и достигает величины 220 мл, а при введении добавок ПАА в пульпу оно значительно выше: за то же время количество фильтрата 380 мл. Таким образом, при использовании ПАА за одно и то же время получено почти на 73% больше фильтрата. Удельное сопротивление осадка без введения ПАА —  $10,9 \cdot 10^{11} \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^4$ , с применением ПАА оно уменьшилось до  $3,6 \cdot 10^{11} \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^4$ .

Полученные после фильтрации кислые растворы, содержащие сульфат и ГОХА, после доведения их до определенной основности с помощью кальцинированной или каустической соды могут быть использованы в качестве коагулянтов для очистки питьевых или сточных вод.

**Изучение коагулирующих свойств сульфата и гидроксохлоридов алюминия.** Коагулирующие свойства полученных растворов сульфата и ГОХА оценивали, используя воду Волги. Выбранный коагулянт и его доза, условия проведения коагуляции должны обеспечивать получение плотных, тяжелых хлопьев, а также питьевую воду по качеству соответствующую нормам СанПиН с оптимальной ее стабильностью. На водопроводных станциях для коагуляционной очистки воды используется в основном сульфат алюминия. Его применение при изменяющемся качестве исходной воды в течение всего сезона приводит к получению питьевой воды с низкими значениями pH, повышенными концентрациями алюминия, к образованию значительного объема рыхлого осадка и высокой агрессивности и, как следствие, к коррозии трубопроводов и повышению содержания железа в питьевой воде у потребителя. В связи с этим для коагуляции воды целесообразно использовать образцы ГОХА разной основности:  $Al(OH)Cl_2$ ,  $Al(OH)_2Cl$ ,  $Al_2(OH)_5Cl$  или их смеси. Основное отличие этих коагулянтов от сульфата алюминия  $Al_2(SO_4)_3$  заключается в том, что коагуляция с их использованием эффективно протекает при более высоких значениях pH и меньших изменениях щелочности. Снижение pH при использовании ГОХА определяется в основном модулем основности коагулянта. При этом pH обработанной воды будет увеличиваться от модуля основности 1/3 для  $Al(OH)Cl_2$  до модуля основности 5/6 для  $Al_2(OH)_5Cl$ .

В экспериментах дозы коагулянтов  $D_k$  рассчитывались по содержанию  $Al_2O_3$ . Для ускорения формирования хлопьев и их укрупнения использовался флокулянт Praestol, доза которого составляла 0,1 мг/л. В исследуемую воду объемом 0,5 л в интервале температур 18—20 °С добавляли 1% раствора коагулянта, интенсивно перемешивали (скорость вращения мешалки  $180 \text{ мин}^{-1}$ ) в течение 2 мин. Затем вводили катионный флокулянт Praestol и медленно перемешивали раствор в течение 1 мин. Далее оставляли раствор на 40 мин для отстаивания. В ходе отстаивания визуально определяли размер и количество осевших хлопьев через 20 и 40 мин, после чего воду сливали через сифон в другую колбу, в которой определяли мутность. Затем при постоянном перемешивании фильтровали воду через плотный фильтр (синяя лента) с поддержанием высоты столба жидкости в воронке на одном уровне. Определяли щелочность фильтрата, его окисляемость, цветность, концентрации железа и алюминия. В отстоянной воде перед началом фильтрования замеряли pH. Результаты пробной коагуляции для оценки эффективности разработанных коагулянтов представлены в таблице.

Как видно из полученных результатов, испытанные коагулянты обладают хорошими коагулирующими свойствами и могут применяться при очистке питьевых и сточных вод. С увеличением дозы  $D_k$  вводимых коагулянтов от 10 до 20 мг/л показатели pH, щелочности, концентрации железа и алюми-

Результаты пробной коагуляции воды из Волги

№ п.п.	Вода и коагулянт	$D_k$ , мг/л	Качество осветленной воды					Количество осевших хлопьев, %, для $\tau_{\phi}$ , мин		Скорость фильтрования хлопьев, мл/мин
			pH	Fe, мкг/л	Al, мкг/л	Ок, мгО/л	Цв, град.	20	40	
1	Исходная вода	—	7,60	880	—	15	180	—	—	—
2	$Al_2(SO_4)_3$	10	6,80	67	98	8,9	25	—	20	3
		16	6,55	34,5	24	5,4	12	—	75	7,7
		20	6,45	23,5	20	5,1	6,0	—	85	10
3	100% $Al(OH)Cl_2$	10	6,87	49	113	7,30	33	35	55	5,24
		16	6,65	23	58	4,80	14,5	65	80	7,4
		20	6,55	10	48	3,75	10	70	85	8,1
4	70% $Al(OH)Cl_2$ + 30% $Al_2(OH)_5Cl$	10	7,45	67	67	6,93	26	55	80	3,15
		16	7,35	32	42	4,64	10	65	85	4,5
		20	7,30	18	28	3,78	7	75	85	7,05
5	85% $Al(OH)_2Cl$ + 15% $Al(OH)Cl_2$	10	7,20	—	92	7,26	32	60	80	6,4
		16	7,01	44	56	5,10	15	80	100	10,5
		20	6,88	32	44	4,16	9	90	98	11,6
6	90% $Al(OH)_2Cl$ + 10% $Al(OH)Cl_2$	10	7,30	80	105	8,0	18	70	85	7

ния, окисляемости (Ок), цветности (Цв) постепенно уменьшаются. Максимальная скорость фильтрования хлопьев получена при испытании  $Al_2(SO_4)_3$  и смеси 85%  $Al(OH)_2Cl$  + 15%  $Al(OH)Cl_2$ . Наилучшие результаты по снижению окисляемости и цветности показал коагулянт состава: 70%  $Al(OH)Cl_2$  + 30%  $Al_2(OH)_5Cl$ .

**Выводы.** 1. Исследован химический и минеральный составы каолиновой глины Суворовского месторождения. Показано, что основными ее минеральными составляющими являются каолинит и кварц.

2. Определены оптимальные условия прокаливания каолиновой глины: температура прокаливания 650—700 °С; длительность прокаливания 60—90 мин. Получено, что степень извлечения  $Al_2O_3$  из прокаленной глины в растворы серной кислоты составляет 92—94%, в растворы соляной кислоты — 76—78%.

3. Исследовано влияние на процесс разделения жидкой и твердой фаз флокулянтов. Наиболее эффективные свойства флокуляции на кислых пульпах показал слабокаатионный флокулянт FO 4115 SSH с достаточно высокой молекулярной массой. Показано, что при использовании в качестве флокулянта полиакриламида (ПАА) скорость фильтрования возрастает в 1,5—2 раза.

4. Исследованы коагулирующие свойства сульфата и гидроксохлоридов алюминия, полученных из глин Суворовского месторождения. Испытанные коагулянты обладают хорошими коагулирующими свойствами и могут применяться при очистке питьевых и сточных вод с высокой эффективностью при низких и высоких температурах в широком диапазоне значений pH очищаемых вод.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Драгинский, В.Л. Коагуляция в технологии очистки природных вод / В.Л. Драгинский, Л.П. Алексеев, С.В. Гетманцев. М. : Науч. Изд., 2005. 576 с.
2. Chigondo, F. Extraction of water treatment coagulant from locally abundant kaolin clays / F. Chigondo, B.C. Nyamunda, V. Bhebhe // J. Chemistry. 2015. Art. ID 705837. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/705837>
3. Kuranga, I.A. Production and characterization of water treatment coagulant from locally sourced kaolin clays / I.A. Kuranga, A.B. Alafara, F.B. Halimah, A.M. Fausat, O.B. Mercy, B.C. Tripathy // J. Appl. Sci. Env. Management. 2018, January. V.22 (1). P.103—109.
- 3а. Tuzhilin, A.S. Comparative technical-and-economical evaluation of production costs of coagulant from tech-

- nical-grade aluminum hydroxide and hydroxide sludge / A.S. Tuzhilin, B.G. Balmaev, T.N. Vetchinkina // KnE Mater. Sci. : IV Congress «Fundamental research and applied developing of recycling and utilization processes of technogenic formations». 2020. V.6 (1). P.344—349. DOI : 10.18502/kms.v6i1.8108.
4. Shamshidinov, I.T. Optimization of the process of decomposition of aluminosilicate of clays with sulfuric acid / I.T. Shamshidinov, A.T. Mamadaliev, Z.N. Mamajanov // The First Intern. Conf. Eurasian Sci. Develop. 2014. P.270—275.
  5. Наимов, Н.А. Комплексная переработка каолиновых глин месторождения «Зидды» / Н.А. Наимов, Дж.Р. Рузиев, Г. Аманджони, А.Х. Сафиев, Х.Э. Бобоев, Н.П. Мухамедиев, Р.С. Рафиев, Х. Сафиев // ДАН респ. Таджикистан. 2018. Т.61. №3. С.286—292.
  6. Мамаджанов, З.Н. Изучение коагулирующей способности сульфата алюминия на основе ангренского каолина / З.Н. Мамаджанов, И.Т. Шамшидинов, А.Н. Абдуллаев, Л.А. Турсунов, О.И. Сайфидинов // Intern. Sci. J. — Science and Innovation. 2022. №4. P.199—207.
  7. Аймурзаева, Л.Г. Технология получения адсорбента-коагулянта на основе ангренского каолина и мирабилита / Л.Г. Аймурзаева, Д.Ж. Жумаева // Universum : химия и биология: электрон. научн. журн. 2022. 2(92). URL : <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/13027>.
  8. Мальцева, А.К. Использование отходов для очистки сточных вод от загрязняющих веществ / А.К. Мальцева, Т.А. Василенко // Сб. докл. Всероссийской научной конференции «Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды : фундаментальные и прикладные исследования». — Белгород : [б.и.]. 2020. С.306—309.
  9. Тужилин, А.С. Производство коагулянта из технического гидроксида алюминия и гидроксидного осадка / А.С. Тужилин, Т.Н. Ветчинкина, Б.Г. Балмаев // Новые материалы и перспективные технологии : сб. матер. 5-го междисциплинарного форума с международным участием. — [S.n. : s.l.]. 2019. С.498—503.
  10. Балмаев, Б.Г. Математическое моделирование и оптимизация процесса получения гидроксохлорида алюминия / Б.Г. Балмаев, А.С. Тужилин, А.Ю. Шебалкова, С.С. Киров // Цв. металлы. 2017. №3. С.57—62.
  11. Пат. RU 2402487. МПК С2. Способ получения сульфата алюминия из обожженных каолиновых глин / Н.П. Лякишев, Ю.А. Лайнер, Б.Г. Балмаев, Л.М. Сурова, Г.А. Мильков, А.С. Тужилин, А.А. Соболевский, И.Н. Кривоногов. 27.10.2010.
  12. Справка о состоянии и перспективах использования минерально-сырьевой базы Тульской области на 15.03.2021 г. [Электронный ресурс]. Режим доступа : <https://www.rosnedra.gov.ru/data/Fast/Files/202104/31701580550abd303ddc8fc87dc2f5a2.pdf>
  13. Гандурина, Л.В. Очистка сточных вод с применением синтетических флокулянтов / Л.В. Гандурина. — М. : «ДАР/ВОДГЕО», 2007. 198 с.
  14. Аксенов, В.И. Применение флокулянтов в системах водного хозяйства : учеб. пособ. / В.И. Аксенов, Ю.В. Аникин, Ю.А. Галкин, И.И. Ничкова, Л.И. Ушакова, Н.С. Царев. — Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2008. 92 с.