

На правах рукописи

**ЛОУХИНА ИННА ВЛАДИМИРОВНА**

## **МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КАОЛИНИТА СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ**

Специальность 02.00.21 – Химия твердого тела

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Сыктывкар - 2006

Работа выполнена в Институте химии Коми научного центра УрО РАН и в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН.

Научный руководитель	кандидат химических наук, старший научный сотрудник ДУДКИН Борис Николаевич
Научный консультант	доктор химических наук, старший научный сотрудник ИСУПОВ Виталий Петрович
Официальные оппоненты	доктор химических наук, профессор ВИКТОРОВ Валерий Викторович  доктор химических наук, старший научный сотрудник ГРИГОРЬЕВА Татьяна Федоровна
Ведущая организация	Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН

Защита диссертации состоится *31 мая 2006 г.* в 10-00 часов на заседании диссертационного совета Д.003.044.01 при Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН по адресу: г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии твердого тела и механохимии СО РАН.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2006 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д.003.044.01, к.х.н.

 Т.П. Шахтмуреидер

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** В обозримом будущем мировое сообщество столкнется с проблемой истощения традиционных источников сырьевых ресурсов, потребляемых промышленностью. В связи с чем отчетливо проявляется тенденция разработки и освоения ресурсосберегающих технологий, основанных на использовании низкосортного и вторичного сырья. Россия, обладающая большими запасами различных видов минерального сырья, уже ощущает дефицит высококачественных бокситов, используемых для производства алюминия, глинозема и других продуктов переработки. В сложившейся ситуации развитие фундаментальных исследований в области разработки физико-химических основ технологий по переработке альтернативных, нетрадиционных для алюминиевой промышленности видов сырья, включая каолиниты, нефелины и алуниты, является своевременной и актуальной задачей.

В большинстве развитых стран уже уделяется большое внимание развитию технологий по производству глинозема и технического сульфата алюминия прямой кислотной переработкой нефелинов и каолинитов, содержащих небольшие количества железа. Для России, обладающей значительными запасами каолинитового и нефелинового сырья, их рациональное, экономически обоснованное освоение весьма актуально.

Кислотная переработка каолинитов, как правило, требует предварительной активации, проводимой либо методами термической, термохимической активации, либо в автоклавах при повышенном давлении. К недостаткам перечисленных методов активации можно отнести высокую температуру или давление процессов и необходимость применения термостойких и кислотоустойчивых материалов в используемой аппаратуре. Механические методы активации каолинита с последующей кислотной обработкой лишены этих недостатков, однако использование традиционных измельчающих аппаратов, например, вибрационных или шаровых мельниц, не позволяет достичь полного извлечения алюминия даже после длительной, не менее 12-15 часов, обработке каолинита [1]. Использование высоконапряженных центробежно-планетарных мельниц позволяет сократить время активации до 10-15 минут, но и в этом случае для полного извлечения алюминия необходимо использовать горячие растворы кислот [2]. Следовательно, дальнейшее развитие и усовершенствование механических методов активации каолинитов является актуальной задачей.

Сочетание дегидратирующей способности концентрированной серной кислоты и отсутствие ее взаимодействия со стальной аппаратурой делают возможным проведение механической активации сырья в присутствии концентрированной серной кислоты, которая в данных условиях, как показало настоящее исследование, может вступать в реакцию с алюмооксидным компонентом каолинита с образованием кристаллогидрата сульфата алюминия. Реализация данного подхода при проведении совместной механохимической активации

каолинита Пузлинского месторождения Республики Коми обеспечивает практически полное извлечение содержащегося в сырье алюминия.

Актуальность и значимость проведенных исследований подтверждается поддержкой работы стипендией Правительства Республики Коми для молодых ученых в области фундаментальных исследований в 2004 году; грантом УрО РАН молодежного творческого коллектива, в состав которого входил автор работы в 2003 году; междисциплинарным интеграционным проектом фундаментальных исследований, выполняемым в УрО РАН совместно с учеными СО РАН (на 2005-2006 годы) «Влияние структуры слоистых минералов на кислотно-основные свойства поверхности продуктов активации в процессе «мягких» механохимических реакций».

Работа выполнена в рамках тематического плана Института химии Коми НЦ УрО РАН: «Характер изменения свойств керамических и композиционных материалов с субмикроструктурной структурой от размера и вида модификации поверхности ультрадисперсных частиц оксидов» (№г.р. 01.2.00102729).

**Цель работы:** изучить взаимодействие серной кислоты с каолинитом в условиях механической активации и рассмотреть химические аспекты протекающих в системе процессов.

Достижение цели потребовало решения следующих **задач:**

– изучить минеральный, химический, гранулометрический, дисперсный и фазовый составы исходного каолинита и провести оценку степени упорядоченности его кристаллической структуры;

– провести и сопоставить результаты совместной механохимической и механической активации каолинита в аппаратах, отличающихся видом механического воздействия и величиной подводимой к веществу энергии на степень извлечения алюминия;

– рассмотреть влияние параметров процесса совместной механохимической активации, включая время активации, количество и способ добавления кислоты, размер мелющих тел, соотношение масс каолинита и мелющих тел на степень извлечения алюминия;

– изучить кислотно-основные свойства поверхности каолинита и их изменение в процессе статической кислотной обработки и сухой механической активации минерала;

– рассмотреть химические процессы, протекающие при совместной механохимической активации каолинита с серной кислотой.

**Научная новизна.** Впервые предложен и осуществлен способ совместной механохимической активации (СМХА) каолинита с концентрированной серной кислотой, обеспечивающий полноту извлечения алюминия в жидкую фазу при обработке продукта активации водой, без нагревания.

Экспериментально методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа установлено образование кристаллогидрата сульфата алюминия в процессе СМХА каолинита.

Впервые по результатам потенциметрического титрования построены гистограммы величин рК кислотно-основных групп поверхности исходного каолинита и поверхности продуктов механической активации (МА) каолинита, что позволило обоснованно аргументировать роль протонов в процессе разрушения структуры каолинита при кислотной обработке.

Показано, что порционное добавление реагента (серной кислоты) при совместной механохимической активации каолинита приводит к повышению эффективности извлечения алюминия.

**Практическая значимость работы** подтверждается получением патента РФ № 2241674 на изобретение «Способ переработки слоистых алюмосиликатов (варианты)».

Результаты работы могут быть полезны при разработке технологии кислотного вскрытия небогатенного каолиникового сырья с низким содержанием железа.

Конечным продуктом переработки каолинита по предложенному в работе способу является технический сульфат алюминия, который без дополнительной обработки может быть использован в качестве коагулянта в процессах водоподготовки.

Принцип совместной механохимической активации с концентрированной серной кислотой может быть применен и для других слоистых минералов.

Результаты теоретического и экспериментального изучения физико-химических процессов, протекающих в структуре каолинита при механической и совместной механохимической активации, будут полезны специалистам, занимающимся проблемами механохимии минерального сырья.

#### **На защиту выносятся:**

1. Результаты изучения изменения структуры минерала при совместной механохимической активации каолинита с концентрированной серной кислотой.

2. Образование кристаллогидрата сульфата алюминия в процессе совместной механохимической активации каолинита с концентрированной серной кислотой.

3. Результаты изучения изменения кислотно-основных свойств поверхности каолинита в процессе статической кислотной обработки и механической активации каолинита, полученные методом потенциметрического титрования.

4. Результаты рассмотрения химических процессов, протекающих при активации каолинита с серной кислотой.

**Апробация работы и публикации.** Основные результаты диссертационной работы были представлены на IV Всероссийской конференции «Физико-химические проблемы создания новых конструкционных материалов. Сырье. Синтез. Свойства» (Сыктывкар, 2001); XII Коми Республиканской научной конференции студентов и аспирантов «Человек и окружающая среда» (Сыктывкар, 2002); III Всероссийской научной конференции «Южные регионы

Республики Коми: геология, минеральные ресурсы, проблемы освоения» (Сыктывкар, 2002); Всероссийском симпозиуме «Химия: фундаментальные и прикладные исследования, образование» (Хабаровск, 2002); Международной научной конференции «Фундаментальные проблемы комплексного использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных материалов» (Апатиты, 2003); IV международной конференции по механохимии и механическому сплавлению (INCOME, 2003) Брауншвейг, Германия, 2003; XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003); Региональной конференции «Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Экологические, экономические и социальные аспекты» (Новокузнецк, 2003); Третьем семинаре СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2003); XIV Геологическом съезде Республики Коми «Геология и минеральные ресурсы европейского северо-востока России» (Сыктывкар, 2004); XV Коми республиканской молодежной научной конференции (Сыктывкар, 2004); VIII Международной конференции по спеканию и II Международной конференции по фундаментальным основам механохимических технологий «Механохимический синтез и спекание» (Новосибирск, 2004); V Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы» (Сыктывкар, 2004); XV Российском совещании по экспериментальной минералогии. (Сыктывкар, 2005). По теме диссертации опубликованы 3 статьи, 1 патент, 17 тезисов и материалов докладов.

**Объем и структура работы.** Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов (две главы), выводов, списка литературы (132 ссылки) и приложения. Диссертация изложена на 131 странице, содержит 5 таблиц и 43 рисунка.

#### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении обоснована актуальность темы работы, определены цель и задачи исследования.

**Первая глава** работы содержит анализ литературы по теме исследования, включающий общую характеристику каолинитов и описание различных способов переработки каолиникового сырья. В главе также рассмотрены физико-химические процессы, протекающие при механической обработке твердых тел, дана краткая характеристика измельчающих аппаратов. Рассмотрены теоретические основы механохимических процессов и особенности механической активации каолинита.

Анализ литературы показал, что существующие модели процессов, протекающих при механообработке каолинита, дают достаточно полную картину характера и последовательности изменений в структуре каолинита, приводящих к переходу активируемого минерала в рентгеноаморфное состояние. Однако, некоторые гипотезы, высказанные по отношению данного перехода, требуют экспериментального подтверждения. В литературе не было

обнаружено работ по изучению СМХА каолинита с концентрированной серной кислотой, что является предметом изучения настоящей диссертационной работы.

**Во второй главе** приведены методики и результаты определения гранулометрического, дисперсного, химического и фазового состава исходного каолинита. Описаны методики проведения МА и СМХА каолинита в различных аппаратах, методики извлечения алюминия из продуктов активации и методики определения содержания алюминия и общего железа в извлеченных сернокислых растворах. Приведены результаты изучения структуры исходного каолинита и продуктов его активации методами рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии (ИКС), оптической микроскопии (ОМ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и комплексного термического анализа. Описаны методики и приведены результаты оценки упорядоченности структуры исходного каолинита и степени аморфизации кристаллической структуры продуктов его активации по результатам РФА и ИКС. Изложены методические основы изучения кислотно-основных свойств поверхности каолинита и продуктов его МА по результатам потенциометрического титрования с использованием оригинальной компьютерной программы (М.А. Рязанов), позволяющей рассчитывать мольные доли кислотно-основных групп, отвечающих определенным величинам рК.

**Третья глава** посвящена анализу влияния вида механического воздействия и величины удельной подводимой энергии при МА и СМХА каолинита, особенностям СМХА каолинита с концентрированной  $H_2SO_4$  и влиянию параметров СМХА каолинита на степень извлечения алюминия.

В качестве критерия эффективности МА и СМХА каолинита в работе рассматривали степень извлечения алюминия (в виде сульфата) из продуктов активации в раствор.

Результаты РФА продуктов МА (рис. 1а, табл. 1) и СМХА (рис. 2а, табл. 2) каолинита в аппаратах различного типа указывают на заметную аморфизацию кристаллической структуры минерала. Из результатов извлечения алюминия из продуктов активации каолинита (рис. 1б, 2б) и проведенных расчетов (табл. 1, 2) следует, что активация каолинита в механической ступке (МС), где преобладает истирающий вид воздействия, более эффективна, чем активация в вибрационной мельнице (ВМ) с преобладающим ударным воздействием. По оценке общей подведенной энергии, количество энергии, подведенной при активации каолинита в МС, в 3 раза меньше количества энергии, затраченной на активацию в ВМ. Это подтверждает высокую эффективность сдвигового воздействия на слоистую структуру минерала при МА каолинита и при СМХА каолинита с малым количеством кислоты (табл. 1, 2) даже при относительно невысокой величине подводимой энергии.

Присутствие кислоты при активации каолинита оказывает влияние на величину блоков когерентного рассеяния (КР) полученного продукта.

Сопоставление размеров блоков КР продукта простой МА и СМХА показывает, что в последнем случае они в два раза больше (табл. 1, 2). Результат свидетельствует о снижении эффективности механического воздействия в случае присутствия в системе жидкой фазы. Проведение МА и СМХА каолинита в течение 600 с в центробежно-планетарной мельнице (ЦПМ), сочетающей высокую величину удельной подводимой к веществу энергии и истирающе-ударный вид воздействия, обеспечивает высокую эффективность активации и приводит к получению рентгеноаморфных продуктов (рис. 1а, 2а). Степень извлечения

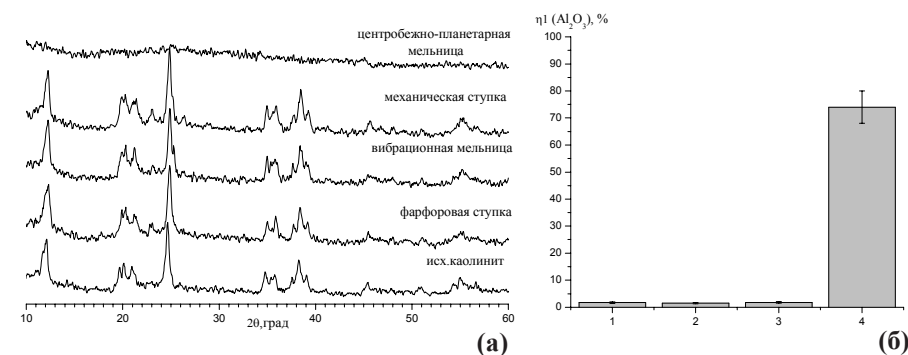


Рис. 1. (а). Рентгенограммы продуктов МА каолинита в различных аппаратах (время активации  $\phi=600$  с). (б). Степень извлечения алюминия из  $(Al_2O_3)$  в жидкую фазу раствором кислоты из продуктов МА каолинита,  $\phi=600$  с; 1) неактивированный каолинит; 2) вибромельница; 3) механическая ступка; 4) ЦПМ, 40g.

Таблица 1  
Характеристики продуктов МА каолинита, полученных в аппаратах различного типа

Тип аппарата	$\tau_{\text{акт}}, \text{с}$	$A_{005}, \%$	$A_{040}, \%$	$C_h$	$D, \mu\text{м}$	$\Delta d/d \cdot 10^3$
исходный каолинит	–	0	0	1.16	130±40	0.09±0.02
фарфоровая ступка	600	16±2.0	22±2.0	0.90	53±14	0.31±0.08
вибрационная мельница	600	8.0±1.0	11.0±1.0	1.02	56±15	0.36±0.09
механическая ступка	600	9.0±1.0	17±2.0	0.77	25±7	1.18±0.3
ЦПМ, 40g	30	7.0±1.0	17±2.0	0.30	97±26	1.3±0.4
ЦПМ, 40g	60	50±4	26±3	0.27	85±23	3.4±1.0
ЦПМ, 40g	180	87±7	54±4	0.24	44±12	6.0±1.8

Примечание:  $\phi_{\text{акт}}$  – продолжительность активации;  $A$  – степень аморфизации исследуемого образца;  $C_h$  – индекс Хинкли;  $D$  – усредненный размер блока когерентного рассеяния,  $\Delta d/d$  – абсолютное среднее квадратичное микроскажение. Значения  $D$  и  $\Delta d/d$  рассчитаны по рефлексам 001 и 002.

алюминия из продуктов МА и СМХА, полученных в ЦПМ, значительно выше, чем в МС и ВМ, что обусловлено доминирующим влиянием величины удельной энергии подводимой к веществу при активации.

Эффективность активации каолинита в ЦПМ повышается с увеличением отношения «масса мелющих тел/масса каолинита» и размеров мелющих тел. Анализ литературы показал, что зависимость скорости механохимических реакций от диаметра мелющих тел проходит через максимум, который, в случае применения высоконапряженных аппаратов (ЦПМ), смещен в область малых размеров мелющих тел [3]. Следовательно, влияние данного фактора требует изучения в каждом отдельном случае.

Эффективность проведения СМХА (рис. 3) возрастает с увеличением времени активации от 60 до 150 с, однако, дальнейшая активация в интервале от 150 до 390 с приводит только к увеличению аморфизации структуры

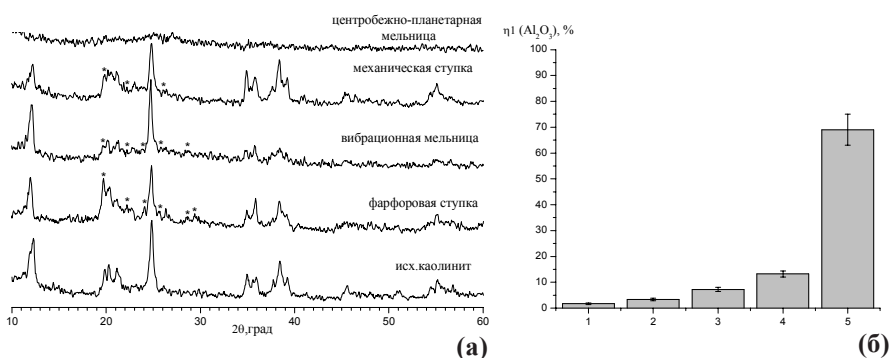


Рис.2. (а) Рентгенограммы: 1) исходного каолинита и продуктов СМХА каолинита ( $\phi=600$  с,  $\delta \text{H}_2\text{SO}_4 = 25\%$ ); 2) фарфоровая ступка; 3) вибромельница; 4) механическая ступка; 5) ЦПМ, 40g; (б) Степень извлечения алюминия  $\eta(\text{Al}_2\text{O}_3)$  в жидкую фазу раствором кислоты: 1) исходный каолинит, продукты СМХА ( $\phi=600$  с,  $\delta \text{H}_2\text{SO}_4 = 25\%$ ); 2) фарфоровая ступка; 3) вибромельница; 4) механическая ступка; 5) ЦПМ, 40g. *Примечание: знаком \* обозначена фаза кристаллогидрата сульфата алюминия.*

Таблица 2

Характеристики продуктов СМХА каолинита, полученных в аппаратах различного типа

Тип аппарата	$\tau_{\text{акт}}, \text{с}$	$A_{\text{обл}}, \%$	$D, \text{нм}$	$\Delta d/d \cdot 10^3$
исходный каолинит	—	0	130±40	0.09±0.02
фарфоровая ступка	600	16±2.0	83±23	0.13±0.04
вибрационная мельница	600	3.0±0.5	100±28	0.064±0.017
механическая ступка	600	37±4	90±27	0.13±0.04

каолинита без изменения степени извлечения алюминия (рис. 3). Следовательно, большая часть подводимой в этот период энергии тратится на достижение предельной аморфизации структуры минерала. Дальнейшая активация до 450 с приводит к росту степени извлечения алюминия из полученного продукта, что означает затрату подводимой энергии на данном этапе активации в основном на процессы механохимического взаимодействия компонентов.

Оценка величины подводимой к веществу энергии (табл. 3) позволила установить ее влияние на эффективность СМХА. На рис. 4а представлены рентгенограммы продуктов СМХА каолинита, проведенной в течение 5 минут с величинами подводимой удельной энергии в интервале  $W_{\text{уд}} = 0,45-18,8 \text{ Дж/г}\cdot\text{с}$ . При величине  $W_{\text{уд}} = 0,45 \text{ Дж/г}\cdot\text{с}$  происходит аморфизация кристаллической структуры каолинита и на рентгенограмме появляются линии, отвечающие

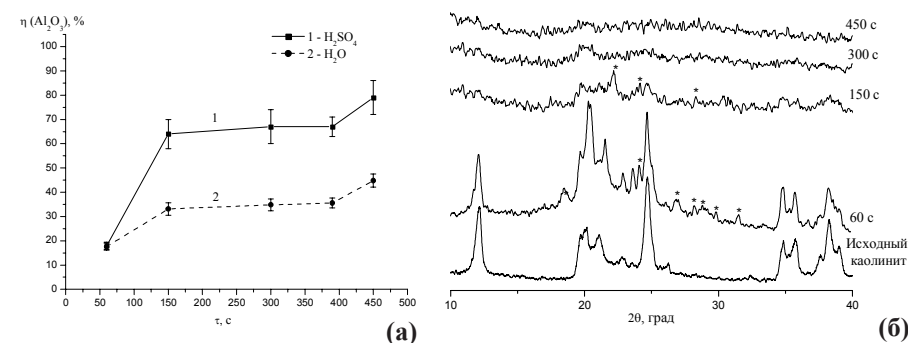


Рис. 3. (а) Зависимость извлечения алюминия от продолжительности СМХА каолинита, 40g; б) ( $\text{H}_2\text{SO}_4 = 45\%$ ; 1) раствором кислоты; 2) водой; (б) Рентгенограммы каолинита и продуктов СМХА после различной продолжительности обработки. Знаком \* обозначены линии фазы кристаллогидрата сульфата алюминия.

Таблица 3

Результаты расчета величины подводимой к активируемому веществу энергии в аппаратах различного типа\*

Тип аппарата	$W, \text{Дж/с}$	Масса вещества, г	$W_{\text{уд}}, \text{Дж/г}\cdot\text{с}$
вибрационная мельница	9	20	0.45
ЦПМ, 20g	36	10	3.6
ЦПМ, 40g	102	10	10.2
ЦПМ, 60g	188	10	18.8

\*)  $W$  - мощность аппарата;  $W_{\text{уд}}$  - величина подводимой удельной энергии.

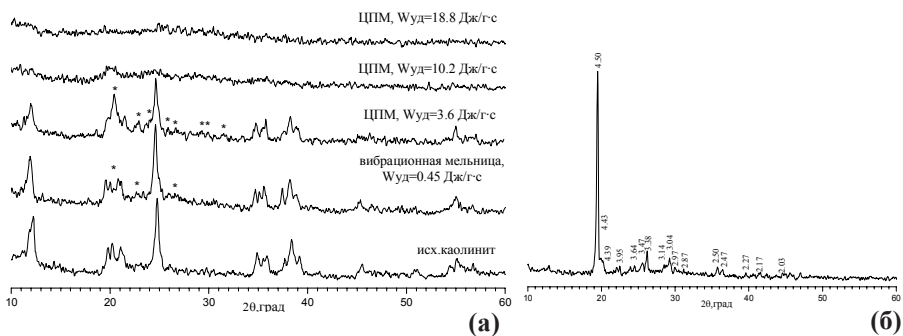


Рис. 4. (а). Рентгенограммы исходного каолинита и продуктов СМХА каолинита ( $\beta(\text{H}_2\text{SO}_4)$  45%,  $\phi=300$  с), проведенной при различной величине удельной подводимой энергии. *Примечание: знаком \* обозначена фаза кристаллогидрата сульфата алюминия.* (б). Рентгенограмма кристаллогидрата сульфата алюминия, полученного из продукта СМХА ( $\beta(\text{H}_2\text{SO}_4)$  45%,  $\phi=300$  с) в ЦПМ (40g,  $W_{\text{уд}} = 10.2$  Дж/г·с), извлечение водой.

фазе кристаллогидрата сульфата алюминия. Увеличение подводимой энергии приводит к получению образцов с рентгеноаморфной структурой.

По результатам извлечения алюминия из продуктов СМХА каолинита (рис. 5а) проведен расчет величин энергетического выхода (G) конечного продукта, как сравнительной характеристики процессов СМХА в ВМ и ЦПМ

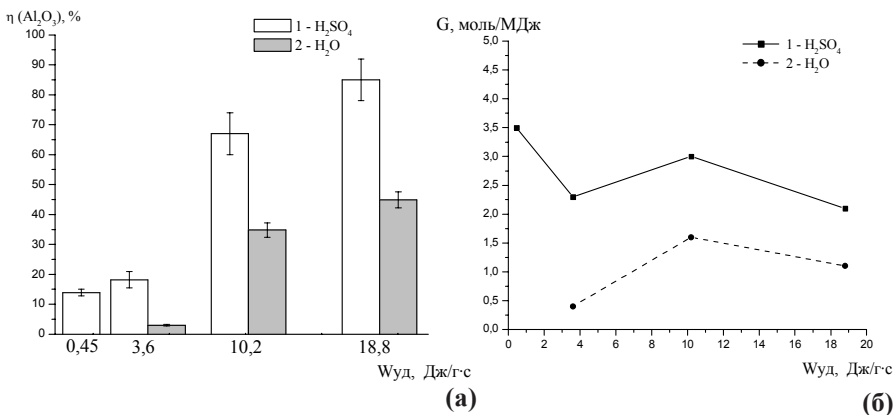


Рис. 5. (а). Степень извлечения алюминия  $z(\text{Al}_2\text{O}_3)$  из продуктов СМХА каолинита ( $\beta(\text{H}_2\text{SO}_4) = 45\%$ ,  $\phi=300$  с) при различных величинах  $W_{\text{уд}}$ . Извлечение: 1) раствор кислоты; 2) вода; (б). Зависимость величины энергетического выхода (G) процесса СМХА от величины подводимой удельной энергии к обрабатываемому веществу ( $W_{\text{уд}}$ ): 1) извлечение раствором кислоты; 2) водой.

(рис. 5б). Величина G позволяет говорить о характере процессов, протекающих в ходе СМХА каолинита. Для реакций деструкции величина G составляет  $10^{-4}$ - $10^{-1}$  моль/МДж, в случае протекания реакций синтеза до 1-10 моль/МДж [3, 4]. Величина G в случае СМХА каолинита достигает  $\sim 3.5$  моль/МДж, что указывает на протекание реакции синтеза при данном виде активации. Значения G для СМХА каолинита с различными величинами  $W_{\text{уд}}$  сопоставимы.

Проведение СМХА каолинита с различными количествами кислоты показало, что при одноразовой загрузке кислоты в реактор оптимальным является введение 25 или 45 процентов кислоты от стехиометрически необходимого количества (рис. 6а). В этих условиях взаимодействие кислоты с каолинитом обеспечивает максимальное извлечение сульфата алюминия на единицу реагента (рис. 6б).

Проведение СМХА каолинита при добавлении стехиометрического количества концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  к каолиниту небольшими порциями при активации позволяет увеличить степень извлечения алюминия водой, без нагревания, до 96% (рис. 7а).

Рентгенограммы продуктов СМХА (рис. 7б) каолинита при однократном и дискретном введении кислоты свидетельствуют о различии их фазовых составов. В случае однократного добавления кислоты на рентгенограмме продукта присутствуют дифракционные линии каолинита и кристаллогидрата сульфата алюминия. На рентгенограмме продукта активации при дискретном добавлении кислоты отчетливо проявляются только линии кристаллогидрата сульфата алюминия.

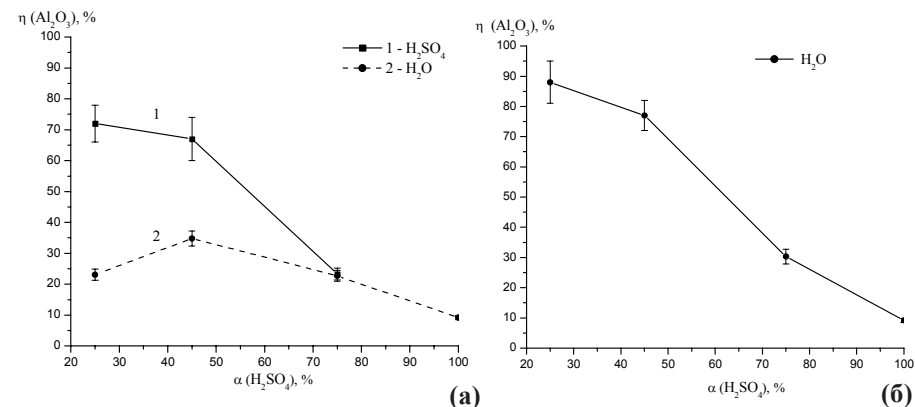


Рис. 6. (а). Зависимость степени извлечения алюминия  $z(\text{Al}_2\text{O}_3)$  от количества кислоты ( $\beta(\text{H}_2\text{SO}_4)$  %), добавленной при СМХА каолинита ( $\phi=300$ с, 40g): 1) раствором кислоты, 2) водой; (б). Степень извлечения алюминия  $z(\text{Al}_2\text{O}_3)$  от теоретической величины, рассчитанной по количеству кислоты, добавленной при СМХА каолинита ( $\beta(\text{H}_2\text{SO}_4)$ , %);  $\phi=300$  с, 40g.

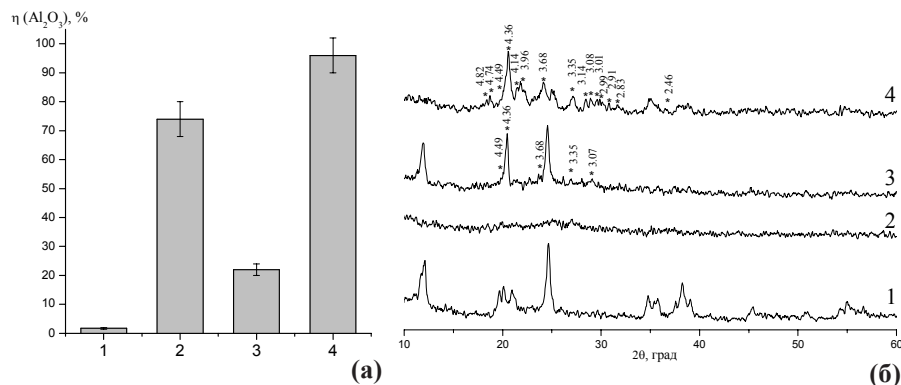


Рис. 7. (а). Степень извлечения алюминия з ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ): 1) из каолинита; 2) продукта МА (ф390с, 40г); 3) из продуктов СМХА (ф390с, 40г, б ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 100 %) при однократном; (4) дискретном добавлении кислоты. (б). Рентгенограммы 1) исходный каолинит; 2) продукт МА; 3) продукт СМХА каолинита при однократном; и (4) дискретном добавлении кислоты. *Примечание: знаком \* обозначена фаза кристаллогидрата сульфата алюминия.*

Кристаллы синтезированного в процессе СМХА кристаллогидрата сульфата алюминия хорошо видны при изучении продуктов активации методами ОМ (рис. 8а) и СЭМ (рис. 8б,в). Морфология кристаллов на микрофотографиях продукта СМХА (рис.8а), соответствует природному алуногену, по данным банка минералов Международного Фонда [5]. На электронных микрофотографиях (рис.8б,в) хорошо видны агрегаты пластинчатых кристаллов сульфата алюминия с размерами 5-6 мкм.

Таким образом, методами РФА, ОМ и СЭМ впервые доказано протекание синтеза кристаллогидрата сульфата алюминия в условиях проведения СМХА

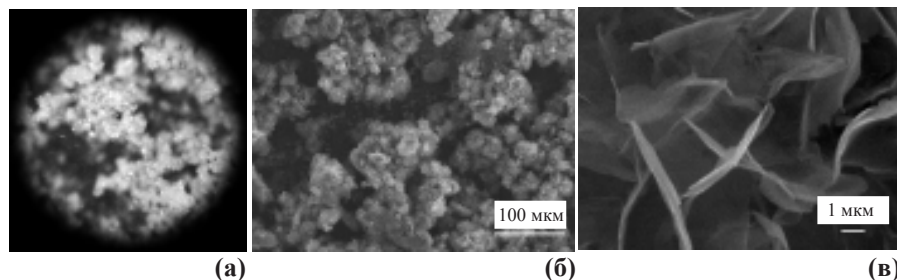


Рис. 8. Продукт СМХА каолинита (ф= 390с, 40г, б ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 100%), дискретное добавление кислоты: (а) микрофотография оптической микроскопии (увеличение  $\times 400$ , отраженный свет); (б), (в) микрофотографии сканирующей электронной микроскопии (режим вторичного электронного излучения).

каолинита с концентрированной серной кислотой. Вторым важным результатом исследований, представленных в данной главе, является способ добавления стехиометрического количества кислоты в реактор в процессе СМХА, который позволяет практически полностью извлекать алюминий в виде сульфата водой, при комнатной температуре.

**В четвертой главе** проводится обсуждение влияния МА, СМХА и кислотной обработки каолинита на его структуру и кислотно-основные свойства по результатам потенциометрического титрования, ИКС и РФА.

**Кислотно-основные свойства поверхности исходного каолинита и каолинита, обработанного кислотой.** Обработка кривых потенциометрического титрования, как правило, проводится в рамках какой-либо модели. Результаты расчетов величин рК кислотно-основных групп на поверхности каолинита (штат Джорджия США) по моделям, приведенным в литературе [6], отвечают величинам рК, рассчитанным по используемой нами компьютерной программе по результатам того же исследования. Это подтверждает адекватность величин рК кислотно-основных групп, полученных с использованием данной программы и результатов расчетов, проведенных в рамках различных моделей. Преимуществом используемой программы является расчет не только величины рК, но и мольной доли ОН-групп, отвечающих данной величине рК.

Полученная гистограмма величин рК каолинита, обработанного кислотой 1 сутки (рис. 9а), содержит линии рК=2 (кислота) ( $q=0,79$ ), рК=5,5 (слабая кислота) ( $q=0,04$ ) и рК=9,5 (основание) ( $q=0,17$ ). С увеличением длительности обработки каолинита кислотой количество кислых ОН-групп уменьшается, а

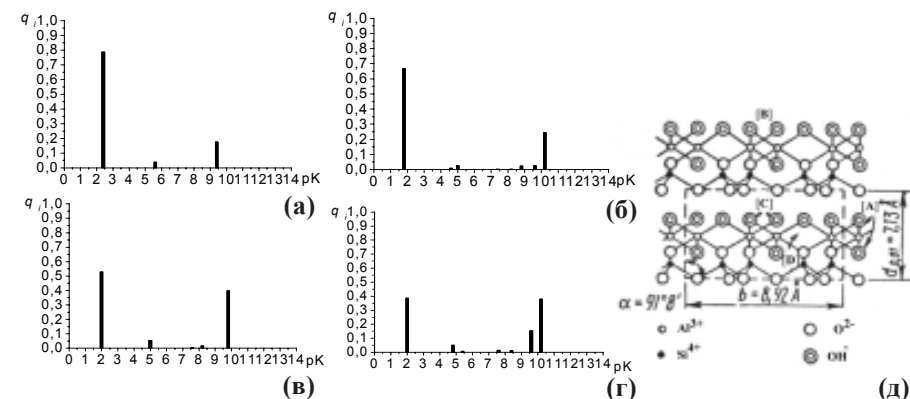


Рис. 9. Гистограммы величин рК каолинита, выдержанного в кислоте. а) 1сут.; б) 6 сут.; в) 8 сут.; г) 12 сут. д) Локализация ОН-групп в структуре каолинита (проекция на (001) плоскость): [А], [В] – поверхностные (наружные) гидроксилы; [С] – внутривершинные гидроксилы; [D] – внутренние гидроксилы [11].

количество основных ОН–групп растет (рис. 9). Отнесение каждой конкретной величины рК к ОН–группам структуры каолинита можно провести, опираясь на результаты работ [6, 7], в которых показано, что в кислой среде протонируются внешние и внутриверхностные ОН–группы каолинита ( $>Al_2OH$ ), то есть, группы в межслоевом пространстве пакета в октаэдрической сетке. Внутриверхностные ОН–группы, образуя водородную связь с кислородом тетраэдрической сетки соседнего слоя, сильно поляризуются по связи О–Н. Протонирование данных групп приводит к образованию комплекса  $>Al_2OH_2^+$ , который обладает кислыми свойствами с величиной  $pK \approx 2$ . Внутренние  $>Al_2OH$  группы, ориентированные в направлении сетки кремнекислородных тетраэдров данного каолинитового слоя, в кислой среде также протонируются (протон легко проникает в структуру каолинита), образуя аналогичные комплексы, но со свойствами слабой кислоты  $pK \approx 4,5-5,0$ . Величина  $pK \approx 10$  соответствует равновесию депротонирования (диссоциации) ОН–групп каолинита.

Силоксановая поверхность каолинита характеризуется значением рК равным -2, что указывает на ничтожную величину адсорбции протонов, которая не проявляется при кислотном титровании поверхности [6]. Такие же аргументы можно привести в отношении титрования Al–O–Si группировок.

Реакции протонирования и депротонирования ОН–групп каолинита в кислой среде способствуют разрыву связи по структурному фрагменту Al–O–Si [7]. Протон, проникая в каолинитовый слой, наряду с протонированием ОН–групп, может локализоваться на фрагменте Al–O–Si, приводя, таким образом, к разрушению связи между октаэдрической и тетраэдрической сетками каолинитового слоя. Скорость разрушения связи в данном фрагменте лимитирует скорость извлечения алюминия в жидкую фазу [8]. Предлагаемый механизм растворения каолинита в кислотах подтверждают зависимость скорости растворения каолинита от концентрации протонов в растворе, кинетические уравнения, адекватно описывающие экспериментальные результаты. Некоторые анионы кислот также способны оказывать каталитическое воздействие на процесс растворения, например, сульфат анион [8].

Таким образом, наблюдаемые в процессе кислотной обработки каолинита изменения на гистограммах величин рК отвечают процессу перехода атомов алюминия в раствор, вследствие чего изменяются кислотно-основные свойства ОН–групп октаэдрической сетки. Переход катиона алюминия с поверхности в раствор приводит к локальному разрушению структуры частицы, уменьшению доли ОН–групп кислого характера, но практически не сказывается на свойствах внутренних гидроксидов. Увеличение доли ОН–групп основного характера, вероятно, обусловлено титрованием гидролизованых форм катиона алюминия, появившихся в растворе, и ОН–группами алюмооксидного слоя, характер которых изменяется на основной в результате разрыва части Al–O связей в фрагментах Al–O–Si и, таким образом, локального снятия поляризующего

действия кремнекислородной сетки данного каолинитового слоя. В пользу такого предположения свидетельствует появление дублета у линии  $pK \approx 10$ .

**Кислотно-основные свойства продуктов МА каолинита.** На гистограмме величин рК продукта МА каолинита ( $\phi=30$  с) (рис. 10), отсутствует линия  $pK=2$ , которая отвечает внутриверхностным ОН–группам. Следовательно, на ранних стадиях МА в результате механического воздействия происходит разупорядочение структуры внутриверхностных ОН–групп и разрушение системы водородных связей в межслоевом пространстве каолинита. Ослабление поляризующего действия кремнекислородной сетки одного каолинитового слоя на внутриверхностные ОН–группы второго каолинитового слоя, объясняет появление на гистограмме линии ОН–групп со свойствами слабой кислоты ( $pK=4$ ). Величина  $pK=5$  отвечает внутренним ОН–группам структуры каолинита. В качестве причин роста мольной доли групп, отвечающих фрагментам структуры каолинита  $>AlO^-$  ( $pK=9,5$ ), по сравнению с исходным каолинитом (рис. 9а), можно рассматривать отрыв протона от внутриверхностных ОН–групп при механическом воздействии и увеличение доли концевых  $>AlOH$  групп в результате дробления частиц.

С увеличением длительности МА каолинита в системе растет содержание протонов и воды, происходит усреднение свойств слабых кислотных ОН–групп и растет их мольная доля. Последнее может быть связано с поляризацией молекул воды протонами, что придает им свойства слабой кислоты [9]. Адсорбция протонированных молекул воды на структурных фрагментах  $>AlO^-$  приводит к уменьшению доли основных групп ( $pK=9,5$ ).

Обобщая изложенные выше результаты, можно сказать: 1) изучение кинетики растворения каолинита в кислотах показало, что протон участвует в

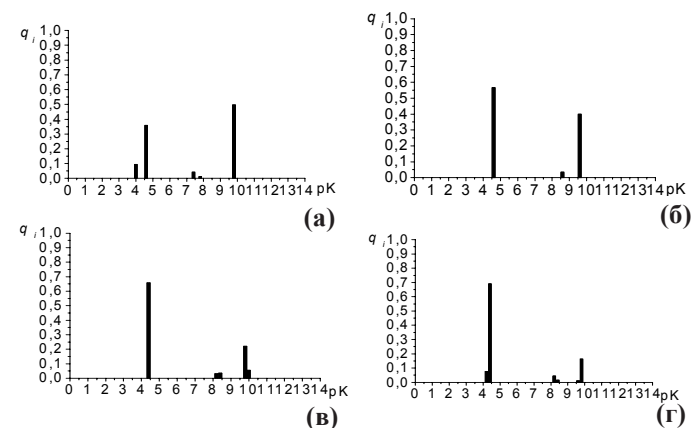


Рис. 10. Гистограммы величин рК продуктов МА каолинита в ЦПМ (40 г): а) 30 с; б) 180 с; в) 390 с; г) 600 с.



разрушении связи Al–O–Si между сетками каолининового слоя. Установлено, что ион  $H_3O^+$  и протон ( $H^+$ ) разрушают связь Al–O фрагмента Al–O–Si структуры каолинита при минимальной величине энергии активации [8]; 2) длительная обработка каолинита кислотой приводит к уменьшению доли кислых OH–групп и увеличению концентрации ионов алюминия в растворе, что доказывает участие протонов кислоты в разрушении фрагментов Al–O–Si структуры каолинита; 3) МА каолинита приводит к полному исчезновению кислых внутриповерхностных групп, увеличению количества слабокислых групп и уменьшению доли основных групп. Указанные изменения обусловлены разрушением структуры внутриповерхностных OH–групп в процессе МА, появлением протонированных молекул воды, которые в результате поляризации приобретают свойства слабой кислоты, адсорбцией воды на  $>AlO^+$  фрагментах, в результате чего доля основных групп уменьшается.

К сожалению, потенциометрическое титрование продукта СМХА малоинформативно, так как присутствие серной кислоты и образующегося сульфата алюминия осложняют интерпретацию результатов титрования.

**Результаты изучения ИК спектров продуктов МА каолинита.** Спектры исходного каолинита и продуктов его МА приведены на рис. 11. В спектре продукта МА ( $\Phi=60$  с) снижается интенсивность полос валентных колебаний OH–групп, исчезают максимумы  $3688$   $cm^{-1}$  и  $3668$   $cm^{-1}$ , появляется слабая полоса  $1630$   $cm^{-1}$ , отвечающая деформационным колебаниям воды, которая, вероятно, образуется в результате конденсации поверхностных групп каолинита. При этом исчезает плечо  $1118$   $cm^{-1}$ , уменьшается интенсивность полос  $1038$  и  $1012$   $cm^{-1}$  валентных Si–O– колебаний с последующим вырождением их, при увеличении длительности МА ( $390$  с), в широкую неразрешенную полосу.

МА каолинита в течение  $60$  с приводит к аморфизации кристаллической решетки каолинита, однако, полного разрушения структуры каолининового слоя

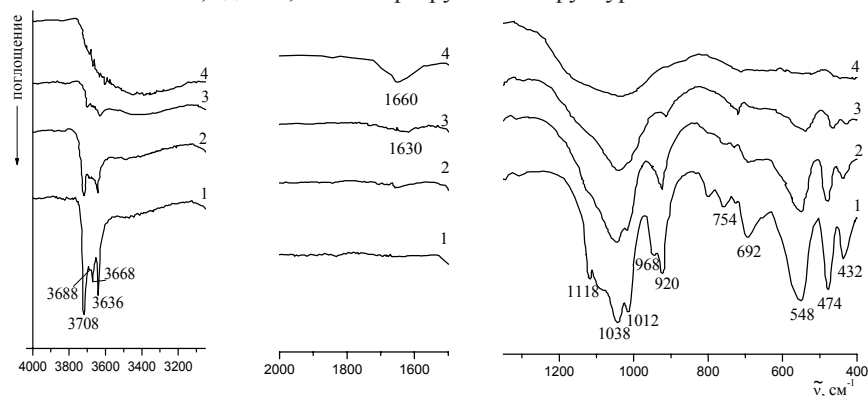


Рис. 11. ИК спектры: 1) каолинита и продуктов МА в течение: 2)  $60$  с; 3)  $180$  с; 4)  $390$  с.

не происходит, о чем свидетельствует присутствие полосы поглощения  $548$   $cm^{-1}$  смешанного деформационного Si–O– и валентного  $Al^{VI}-O(H)$  колебаний, указывающей на наличие фрагмента  $Al^{VI}-O-Si$  структуры каолинита. Изменение структуры гидроксильных групп октаэдрической сетки подтверждает исчезновение полосы  $968$   $cm^{-1}$  и снижение интенсивности полосы  $920$   $cm^{-1}$ , отвечающих валентным колебаниям связей  $Al^{VI}-OH$ .

Увеличение длительности МА приводит к уменьшению интенсивности, а затем к полному исчезновению полосы  $920$   $cm^{-1}$  деформационных колебаний связей  $Al^{VI}-OH$  и полосы  $548$   $cm^{-1}$ , соответствующей фрагменту  $Al^{VI}-O-Si$  структуры каолинита. Появление слабой полосы в области  $1200-1180$   $cm^{-1}$  можно интерпретировать как результат деформации тетраэдрических сеток каолининового слоя, либо как образование аморфного кремнезема.

В спектрах продуктов МА каолинита с увеличением времени активации интенсивность полос поглощения структурных OH–групп уменьшается, вырождаясь в широкую полосу  $3700-3100$   $cm^{-1}$ , что свидетельствует о появлении свободной и ассоциированной воды, а также ионов гидроксония  $H_3O^+$ , которые генерируются в процессе МА.

Сухая МА каолинита наряду с аморфизацией кристаллической структуры, рекристаллизацией и дегидратацией, приводит к отрыву протонов от OH–групп, что впервые было отмечено в работе [10]. Протон мигрирует в структуру каолинита и разрушает ее. Появление протонов (прототропию) наблюдают по изменению интенсивности полос поглощения валентных колебаний OH–групп в ИК спектре образца.

Действительно, в спектрах продуктов МА до  $180$  с полоса деформационных колебаний воды имеет малую интенсивность. Более длительная МА приводит к росту интенсивности, уширению и сдвигу максимума данной полосы в высокочастотную область до  $1660$   $cm^{-1}$ . Наличие полосы поглощения в области  $1700$   $cm^{-1}$  указывает на присутствие в системе гидратированного протона.

Как альтернативную причину смещения полосы  $1630$   $cm^{-1}$  в область более высоких частот, можно рассматривать образование в продукте координационных соединений воды. Однако деформационные колебания OH–групп адсорбированной и кристаллогидратной воды проявляются в области  $1500-1600$   $cm^{-1}$ , монослойно адсорбированные молекулы воды с сильной водородной связью уширяют данную полосу до  $1800$   $cm^{-1}$ . Неопределенность интерпретации устраняется предположением о присутствии в системе иона  $H_3O^+$ , для которого характерно поглощение именно в этой области частот. Теоретический расчет показал, что в данной области спектра должна проявляться полоса поглощения, отвечающая деформационным колебаниям иона  $H_3O^+$  [11].

Присутствие данной полосы как в спектрах продуктов активации каолинита в присутствии серной кислоты, так и в спектрах смеси исходного каолинита и концентрированной серной кислоты, доказывает правильность отнесения анализируемой полосы к деформационным колебаниям иона гидроксония.

Обобщая результаты, представленные в данном разделе, можно сказать следующее: 1) интенсивная МА каолинита приводит к аморфизации его кристаллической структуры и появлению в системе протонов; 2) протоны и ионы гидроксония проникают в структуру каолинита и разрушают каолиновый слой.

**Результаты изучения ИК спектров продуктов СМХА каолинита.**

ИК-спектр смеси концентрированной  $H_2SO_4$  и каолинита без активации содержит широкую полосу поглощения в области  $3750-2400\text{ см}^{-1}$ , охватывающую область валентных колебаний ОН-групп каолинита, валентных колебаний ОН-групп воды и иона гидроксония, что характерно для спектров неорганических кислот. Деформационные колебания ОН-групп воды и иона гидроксония проявляются в виде широкой полосы  $2000-1500\text{ см}^{-1}$  без выраженного максимума.

Спектр продукта СМХА каолинита, проведенной в течение 60 с, отличается от спектра смеси каолинита и кислоты присутствием полос поглощения валентных колебаний ОН-групп каолинита и полосы деформационных колебаний ОН-групп иона гидроксония  $H_3O^+$  (максимум  $1680\text{ см}^{-1}$ ).

В спектрах продуктов СМХА интенсивность полос поглощения валентных колебаний структурных ОН-групп минерала убывает медленнее, чем это наблюдалось при сухой МА каолинита, что указывает на меньшую эффективность механического воздействия на минерал в присутствии жидкой фазы (кислоты). Вместе с тем, в спектре продукта СМХА каолинита в течение 60 с в области волновых чисел  $1200-1180\text{ см}^{-1}$  проявляется плечо, указывающее на образование аморфного диоксида кремния. Появление аморфного  $SiO_2$  в продукте активации каолинита возможно только при разрушении связи в фрагменте  $Al^{VI}-O-Si$  каолинового слоя.

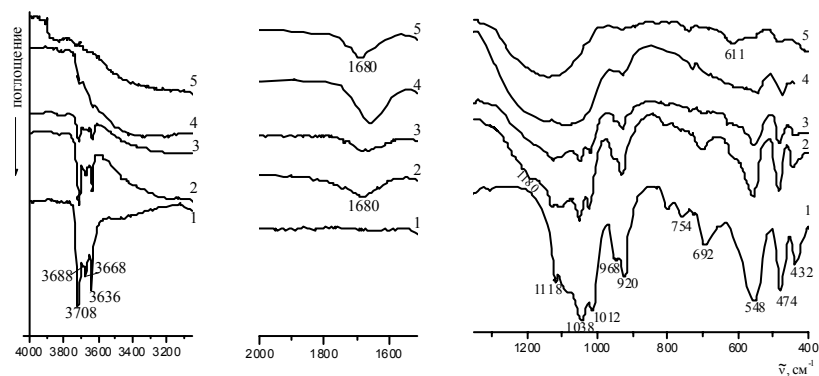


Рис. 12. ИК спектры: 1) каолинита и продуктов СМХА каолинита (40 г,  $b(H_2SO_4)$  45 %) в течение 2) 60 с; 3) 150 с; 4) 390 с; и 5) в присутствии стехиометрического количества серной кислоты (дискретное добавление) в течение 390 с.

Учитывая меньшую эффективность механического воздействия на структуру каолинита при активации с кислотой, следует признать, что разрушение структуры каолинового слоя обусловлено протонами кислоты, подобно тому, как это происходит при растворении каолинита в растворах минеральных кислот.

Увеличение времени проведения СМХА приводит к исчезновению полос поглощения структурных ОН-групп каолинита, которые вырождаются в широкую полосу  $3700-3000\text{ см}^{-1}$ . Полосы поглощения в области волновых чисел  $1300-400\text{ см}^{-1}$  размываются и становятся менее интенсивными. При времени активации до 390 с полоса поглощения, отвечающая аморфному кремнезему, сливается с широким максимумом, локализованным в данной области спектра. Уширение полос поглощения в спектрах продуктов СМХА каолинита в области  $1200-1000\text{ см}^{-1}$  не позволяет отчетливо наблюдать полосу поглощения сульфат-иона, которая проявляется в области  $1105\text{ см}^{-1}$ . Вторая полоса, отвечающая сульфат-иону, проявляется в области  $611\text{ см}^{-1}$  в спектрах продуктов активации каолинита, проведенной в течение 150-390 с.

Присутствие в системе сульфат-иона способствует разрушению структуры каолинового слоя. Концентрация протонов кислоты в активируемой системе при СМХА значительно превышает концентрацию протонов, образующихся в процессе сухой МА минерала, что обеспечивает быстрое разрушение каолинового слоя и образование сульфата алюминия.

Таким образом, влияние протонов кислоты на разупорядочение структуры каолинового слоя в процессе СМХА каолинита с концентрированной серной кислотой не вызывает сомнения. Разрушение структуры минерала происходит в результате атаки протонами связи фрагмента  $Al-O-Si$  каолинового слоя, чему способствует МА, вызывающая аморфизацию кристаллической структуры минерала.

Способность сульфат-иона к специфической адсорбции на алюмоиольных поверхностях приводит к количественному синтезу кристаллогидрата сульфата алюминия. Конечными продуктами активации каолинита с концентрированной серной кислотой в ЦПМ являются кристаллогидрат сульфата алюминия, а твердым остатком после извлечения водорастворимого продукта – рентгено-аморфный диоксид кремния состава  $SiO_2 \cdot 0.5H_2O$ .

Схема растворения каолинита в минеральных кислотах (рис. 13), предложенная в работе [8], наглядно отражает вероятный механизм процесса разрушения структуры каолинового слоя протонами.

1) процессы протонирования и депротонирования ОН-групп каолинита, оказывающие деструктивное воздействие на решетку каолинита (на рис. 14 не изображены);

2) проникновение протонов кислоты в структуру каолинового слоя, чему способствуют следующие факторы, сопровождающие интенсивную МА: перемешивание реакционной среды, появление свежей поверхности в результате дробления частиц, высокие локальные температуры;

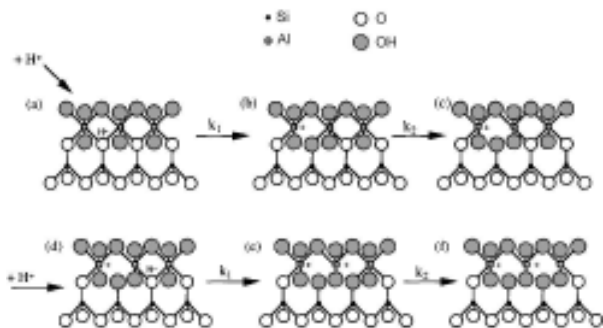


Рис. 13. Схема взаимодействия протона со структурой каолинита [8].

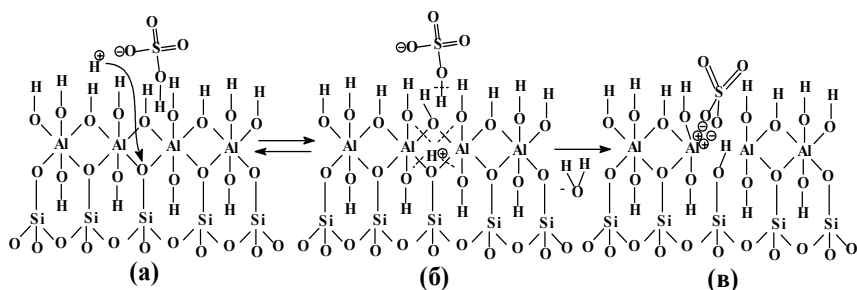


Рис. 14. Схема процессов, протекающих при СМХА каолинита с серной кислотой.

3) специфическую адсорбцию сульфат-иона на поверхности частиц каолинита, способствующую образованию кристаллогидрата сульфата алюминия.

### ВЫВОДЫ

1. Впервые изучена совместная механохимическая активация каолинита (с концентрированной серной кислотой) в мельницах центробежно-планетарного типа, позволяющая без дополнительного нагревания полностью извлекать алюминий водой в виде сульфата.

2. Впервые показано образование кристаллогидрата сульфата алюминия в процессе совместной механохимической активации каолинита с серной кислотой.

3. Показано, что дискретное введение концентрированной серной кислоты при совместной механохимической активации каолинита повышает эффективность извлечения алюминия.

4. Изучено влияние механической активации на кислотно-основные свойства поверхности каолинита и показано, что в результате механической активации доминирующими становятся группы слабокислого характера.

5. Предложена схема, систематизирующая последовательность физико-химических процессов, протекающих при совместной механохимической активации каолинита с серной кислотой, включающая процессы протонирования и депротонирования OH-групп каолинита, проникновение протонов в структуру каолинита, специфическую адсорбцию сульфат-ионов на поверхности каолинита и последующее разрушение структуры каолинитового слоя с образованием сульфата алюминия.

### Цитируемая литература

- Schrader R., Kutzer H., Hoffmann B. Mechanical activation of kaolinite // *Tonind. Zeit.* – 1970. – Bd 94. – N 10. – S. 410–416.
- Лаптева Е. С., Юсупов Т. С., Бергер А. С. Физико-химические изменения слоистых силикатов в процессе механической активации. – Новосибирск: Наука, 1981. – Вып. 493. – 87 с.
- Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 298 с.
- Бутягин П.Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии // *Успехи химии* . – 1994. – Т. 63. – №12. – С. 1031 – 1043.
- Кристаллографическая база данных Webmineral <http://webmineral.com./data/Alunogen.shtml>.
- Huertas F.G., Chou L, Wollast R. Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure: Part I. Surface specification // *Geochim. Cosmochim. Acta* – 1998 – V.62. – No. 3. – P.417 – 431.
- Huertas F.G., Chou L, Wollast R. Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure: Part II. Kinetic study // *Geochim. Cosmochim. Acta* – 1999 – V.63. – No. 19/20. – P.3261 – 3275.
- Ganor J, Mogollon J.L., Lasaga A.C. The effect of pH on kaolinite dissolution rates and on activation energy // *Geochim. Cosmochim. Acta* – 1995 – V.59. – No. 6. – P.1037 – 1052.
- Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов.– Киев:Наукова думка, 1988.– 248с.
- Miller J.G., Oulton T.D. Prototropy in kaolinite during percussive drinding // *Clays and Clay Minerals*. – 1970. – V.18. – P. 313 – 323.
- Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976. – 175 с.

### Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

- Лоухина И.В., Дудкин Б.Н., Голдин Б.А., Кучин А.В. Перспективы комплексной переработки каолинитов Республики Коми // Тезисы IV Всероссийской конференции «Физико-химические проблемы создания новых конструкционных материалов. Сырье. Синтез. Свойства».– Сыктывкар, – 2001. – С. 197 – 199.
- Лоухина И.В., Дмишевич С.В. Кислотное вскрытие каолинитов с предварительной активацией // Тезисы XII Коми Республиканской научной конференции студентов и аспирантов «Человек и окружающая среда». – Сыктывкар, 2002. – С.54 – 55.
- Лоухина И.В., Дудкин Б.Н., Голдин Б.А. Механохимическая активация каолинитов при вскрытии // Материалы докладов Третьей Всероссийской научной конференции «Южные регионы Республики Коми: геология, минеральные ресурсы, проблемы освоения» – Сыктывкар, 2002. – С. 172 – 174.

4. Дудкин Б.Н., Лоухина И.В. Использование комплексной активации сырья при вскрытии каолинитов // Сборник научных трудов Всероссийского симпозиума «Химия: фундаментальные и прикладные исследования, образование». – Хабаровск, 2002. – Т.1. – С. 123 – 124.
5. Дудкин Б.Н., Голдин Б.А., Лоухина И.В., Кучин А.В. Перспективы комплексной переработки каолинитов Республики Коми // Доклады IV Всероссийской конференции «Физико-химические проблемы создания новых конструкционных материалов. Сырьё. Синтез. Свойства». – Сыктывкар, 2002. – С. 215 – 218.
6. Лоухина И.В., Дудкин Б.Н., Голдин Б.А. Перспективы механохимической активации алюмосиликатного сырья и отходов его переработки с целью извлечения алюминия // Материалы Международной научной конференции «Фундаментальные проблемы комплексного использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных материалов». – Апатиты, 2003. – С. 95 – 96.
7. Loukhina I.V., Dudkin B.N., Isupov V.P., Avvakumov E.G. Mechanism of aluminium extraction by sulfuric acid from layered silicates at mechanochemical processing // Program. Abstracts. List of delegates. "Fourth International conference on mechanochemistry and mechanical alloying" (INCOME 2003). – Braunschweig, Germany, 2003. – P. 111.
8. Лоухина И.В., Дудкин Б.Н., Исупов В.П., Аввакумов Е.Г. Новые аспекты механохимического вскрытия слоистых силикатов // Тезисы докладов XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Материалы и нанотехнологии. – Казань, 2003. – С. 251.
9. Аввакумов Е.Г., Лоухина И.В., Дудкин Б.Н., Исупов В.П., Ляхов Н.З. Высокоэффективное извлечение алюминия кислотной обработкой слоистых силикатов с применением механической активации // Труды региональной конференции «Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Экологические, экономические и социальные аспекты». – Новокузнецк, 2003. – С. 45.
10. Дудкин Б.Н., Лоухина И.В., Исупов В.П., Аввакумов Е.Г. Влияние уровня механической активации при извлечении алюминия из каолинита // Третий семинар СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедения». – Новосибирск, 2003. – С.20.
11. Лоухина И.В., Дудкин Б.Н., Голдин Б.А., Исупов В.П. Новое направление в переработке каолинитов Республики Коми // Материалы XIV Геологического съезда Республики Коми «Геология и минеральные ресурсы европейского северо-востока России». – Сыктывкар, 2004. – Т.II. – С.219.
12. Лоухина И.В. Физикохимия взаимодействия каолинита с серной кислотой при механообработке // Материалы докладов XV Коми республиканской молодежной научной конференции. – Сыктывкар, 2004. – Т.1. – С. 80-81.
13. Dudkin B.N., Loukhina I.V., Ryazanov M.A., Ipatova E.U., Isupov V.P., Avvakumov E.G. Transformation of kaolinite structure during mechanical activation // Program and abstracts. VIII International Conference on Sintering and II International Conference on Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies «Mechanochemical synthesis and sintering». – Novosibirsk, 2004. – P.115.
14. Дудкин Б.Н., Лоухина И.В., Исупов В.П., Ипатова Е.У., Фокина Е.Ф. Структурные изменения каолинита в процессе механической и совместной механохимической обработки // Тезисы докладов V Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы». – Сыктывкар, 2004. – С.55.
15. Рязанов М.А., Турова О.В., Дудкин Б.Н., Лоухина И.В. рК спектроскопия каолинита Пузлинской залежи // Тезисы докладов V Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы». – Сыктывкар, 2004. – С.202.
16. Дудкин Б.Н., Лоухина И.В., Исупов В.П., Аввакумов Е.Г. Взаимодействие каолинита с серной кислотой в процессе механохимической обработки // Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. – Т. 12. – С. 327-330.
17. Дудкин Б.Н., Лоухина И.В., Исупов В.П., Аввакумов Е.Г. Механическая активация каолинита в присутствии концентрированной серной кислоты // Журнал прикладной химии – 2005. – Т. 78. – №1. – С. 36-40.
18. Пат. 2241674 РФ, МПК<sup>7</sup> С 01F 7/74. Способ переработки слоистых алюмосиликатов (варианты) / Дудкин Б.Н., Исупов В.П., Лоухина И.В., Аввакумов Е.Г. №2003126945/15(028802); заявл. 03.09.2003; опубл. 10.12.2004, Бюл. №34. – т. 4. – С.862.
19. Дудкин Б.Н., Лоухина И.В., Исупов В.П., Аввакумов Е.Г. Механохимический синтез алуногена // Материалы XV Российского совещания по экспериментальной минералогии. Сыктывкар, 2005. – С. 230.
20. Рязанов М.А., Дудкин Б.Н., Лоухина И.В., Турова О.В. Изучение изменения свойств поверхности каолинита при механообработке // Материалы XV Российского совещания по экспериментальной минералогии. Сыктывкар, 2005. – С.498.
21. Рязанов М.А., Дудкин Б.Н., Лоухина И.В., Турова О.В. Изменение кислотно-основных свойств каолинита в результате механообработки // Коллоидный журнал. – 2005. – Т. 67. – №6. – С. 751-754.

---

Заказ № 14

объем 1,25 п.л.

Тираж 100 экз.

Участок оперативной полиграфии Коми научного Центра УрО РАН

167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48.