

β -SiO₂ - дисперстік кристобалит түрінде болады. Брунауер - Эммет – Теллер әдісі бойынша меншікті беттік қабаты және аморфты кремнезем бөлшектерінің мөлшерлері анықталды. Жұмыс қорытындысы бойынша БС - 120 маркалы ақ ұнтақ күйе алынды.

Түйін сөздер: каолинді саз, аммоний гидрофториді, күйежентектелу, аммоний гексофторсиликаты, аммиак ерітіндісі, аморфты кремнезем.

Summary

Processing of kaolin by fluoride method with obtaining compounds of silicon - ammonium hexafluorosilicate and amorphous silica is investigated. Kaolin clay sintering with fluoride - ammonium hydrogen difluoride with a separation of charge to the gas phase in the form of ammonium hexafluorosilicate and nonvolatile solid fluorides was carried out. Sintering is realized in a high-temperature electric furnace with reactor communicates with desublimator for collecting, cooling and condensation of the gaseous phase. The thermodynamic parameters of possible reactions and changes of the Gibbs energy were analyzed. An analysis showed that in the process of sintering the main minerals of the kaolinite clays interact with NH₄HF₂, and all of the reactions are exothermic. The optimum technological conditions of the fluorination process: temperature stepped rising from 230 up to 550 °C, time 240 minutes, ratio of kaolin clay to the ammonium bifluoride 1 : 2 were determined. Extraction of the silicon into the gas phase with forming ammonium hexafluorosilicate (NH₄)₂SiF₆ was – 98,6 %. At reaction of dissolved ammonium hexafluorosilicate with a concentrated solution of ammonia amorphous silica is precipitated with yield 98,9 %. To remove crystallization water produced silica was burned at temperature 800 °C. At that form of amorphous silica and water communication is changed from a strong chemical and coordination to the weak adsorption. Burned amorphous silica is amorphous single phase - β -SiO₂ - cristobalite dispersed. By the method of Brunauer - Emmett - Teller specific surface is determined and calculated the size of particles of amorphous silica. As the work result carbon white of BS-120 brand was obtained.

Key words: kaolinite clay, ammonium difluoride, caking, ammonium hexafluorosilicate, ammonia solution, amorphous silica, carbon white.

Поступила 23.12.2015.

УДК 661.882.22-14

Комплексное использование
минерального сырья. № 1. 2016.

*М. А. НАЙМАНБАЕВ**, *Н. Г. ЛОХОВА*, *Ж. А. БАЛТАБЕКОВА*, *А. Е. АБИШЕВА*,
Г. К. МАЛДЫБАЕВ

*АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы, *madali_2011@inbox.ru*

ПОЛУЧЕНИЕ РУТИЛОВОГО КОНЦЕНТРАТА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ТИТАНОМАГНЕТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТЫМЛАЙ¹

Дефицит ильменитового сырья в Республике Казахстан для выплавки титановых шлаков актуализирует к поиску альтернативного титаносодержащего сырья в частности титаномагнетитов. Особый интерес представляет месторождение Тымлай в Юго-Восточной части Шу-Илийского водораздела, в пределах Карасайского рудного узла с содержанием железа - 30,4 и диоксида титана – 10 %, а после обогащения титаномагнетитовый концентрат содержит Fe - 52,4; TiO₂ - 16,06 %. Для исследований использовали титановый шлак, полученный при электроплавке титаномагнетитового концентрата месторождения Тымлай. Шлак от руднотермической плавки титаномагнетита состоит в основном из алюмосиликатов и силикотитанатов натрия, титанатов магния и кальция, диоксида и низших оксидов титана. В связи с этим, основной задачей исследователей, занимающихся проблемой переработки низкотитановых шлаков, является их химическое обогащение. Для повышения качества титанового шлака были проведены следующие технологические операции: спекание шлака с гидроксидом натрия; выщелачивание спека водой с целью удаления водорастворимых примесей. Для сокращения количества операций выщелачивание примесей соляной кислотой совмещали с пиролизом титановой кислоты; полученный рутиловый концентрат (85 % TiO₂, 7,66 % SiO₂) обескремнивали обработкой раствором гидроксида натрия. При этом получен кондиционный рутиловый концентрат с содержанием диоксида титана 91-92 и диоксида кремния 1,7-2,0 %. На основании результатов проведенных исследований предложена технологическая схема получения кондиционного рутилового концентрата из низкотитанового шлака.

Ключевые слова: титаномагнетит, титановый шлак, химическое обогащение, обескремнивание, рутил

¹ Физико-химические исследования проведены к.т.н., зав. лабораторией физических методов анализа Г.С. Рузахуновой

Введение. Традиционные схемы производства титановой губки ориентированы на использование ильменитовых концентратов с получением титановых шлаков с содержанием титана не менее 85 % по TiO_2 . Однако, высокие темпы развития металлургии приводят к быстрому использованию запасов традиционного ильменитового сырья. В то же время потенциальной сырьевой базой для титановой промышленности могут стать титаномагнетиты [1]. Полученные из титаномагнетитовых концентратов титановые шлаки отличаются низким содержанием титана 35-50 % по TiO_2 [2].

В связи с этим, основной задачей исследователей, занимающихся проблемой создания технологии переработки титаномагнетитов, является химическое обогащение титановых шлаков.

Предложен способ [2, 3] обогащения титанового шлака с составом, мас. %: TiO_2 35-40; $Fe_{общ}$ 5-15; SiO_2 5-15; MgO 2-12; MnO 1-5; CaO 2-10; Al_2O_3 5-15; Cr_2O_3 0,5-5, заключающийся в том, что шлак подвергают обработке соляной кислотой с концентрацией 12-18 % при Т:Ж=1:8÷10 с последующей обработкой твердого продукта после промывки 3-5 % раствором гидроксида натрия при Т:Ж=1:4÷6. Оптимальные условия выщелачивания по времени 2 ч и температуре 106-110 °С.

Полученный в результате продукт представляет собой гидратированный диоксид титана $TiO_2 \cdot nH_2O$ рентгеноаморфной структуры. Для перевода в рутильную форму его прокаливают при 800-900 °С.

По [4] шлак измельчали до размера частиц менее 50 мкм, подвергали магнитной сепарации для удаления металлических включений и обрабатывали 30%-ным раствором азотной кислоты при температуре 95 °С, Т:Ж=1:5,5 в течение 1 ч.

Полученный после выщелачивания кек на основе диоксида титана и кремния трехкратно обрабатывали в 5 % растворе $NaOH$ при температуре 95 °С, Т:Ж=1:1 в течение 1 ч. Для очистки от примеси натрия кек дополнительно обрабатывали 5 % раствором азотной кислоты. При этом извлечение SiO_2 из кека составило 97 %, а потери TiO_2 при фильтрации пульпы – 2 %. В результате получили титановый концентрат состава, мас. %: TiO_2 85,4; SiO_2 7,82; Al_2O_3 2,04; MgO 0,40; Fe_2O_3 2,16; Na_2O 0,24.

В работе [5] титановый шлак состава, мас. %: TiO_2 92,5; $Fe_{общ}$ 0,90; MnO 2,82; Al_2O_3 2,17; CaO 0,84; SiO_2 0,64; MgO 0,41 обрабатывали в автоклаве раствором гидроксида натрия концентрацией 10 моль·кг⁻¹ H_2O при массовом соотношении

Т:Ж=1:4 и температуре 220 °С в течение 4 ч. Полученный полупродукт на основе $Na_4Ti_3O_8$ выщелачивали в растворе соляной кислоты при pH 0,2 и Т:Ж=1:150. В результате получили диоксид титана с содержанием 98,4-99,4 % TiO_2 .

Обжиг – один из общепринятых металлургических процессов, используемых для разделения металлов при переработке рудного сырья или промежуточных продуктов, таких как титановый шлак. Широко применяется щелочной обжиг. Роль щелочного обжига двойная: во-первых химически отделить диоксид титана от соединений кремния и других примесей; во-вторых во время щелочного обжига образуются растворимые натриевые соли металлов, которые можно удалить в последующих этапах водного выщелачивания. Примеси элементов, таких как алюминий и кремний образуют легко растворимые соединения, которые вымываются, тогда как железо, магний и кальций образуют нерастворимые соединения, которые удаляются кислотным выщелачиванием [6-8].

Экспериментальная часть. Для исследований использовали титановый шлак, полученный при электроплавке титаномагнетитового концентрата месторождения Тымлай, химического состава, мас. %: TiO_2 52,0; FeO 2,08; SiO_2 15,32; Al_2O_3 8,4; CaO 1,38; MgO 11,8; MnO 0,97; V_2O_5 0,055; Cr_2O_3 0,032; C 4,24. Результаты рентгенофазового анализа титанового шлака представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Фазовый состав титанового шлака

| Минерал | Формула | Содержание в шлаке, % |
|------------------------|----------------------------------|-----------------------|
| Псевдобрукит +аносовит | $Fe_2TiO_5 + Me_3O_5$ | 53,1 |
| Брукит | TiO_2 | 7,6 |
| Ильменит | $FeTiO_3$ | 3,2 |
| Алюмосиликат натрия | $Na_{1,45}Al_{1,45}Si_{0,55}O_4$ | 21,2 |
| Графит | C | 7,2 |
| Алюминат кальция | $Ca_3Al_2O_6$ | 4,4 |
| Анкерит | $CaMg_{0,32}Fe_{0,68}(CO_3)_2$ | 3,3 |

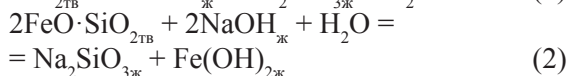
Реактивы. Соляная кислота квалификации «ХЧ», ГОСТ 3118-77, гидроксид натрия квалификации «ХЧ», ГОСТ 4328-77.

Методика экспериментов. Титановый шлак измельчали до размера частиц 45 мкм. Эксперименты проводили в муфельной печи в никелевых тиглях. Твердый гидроксид натрия и титановый

шлак тщательно перемешивали и помещали в муфельную печь с автоматическим контролем температуры.

Водное выщелачивание проводили в термостатированных лабораторных реакторах с механическим активированием. Кислотное выщелачивание и термогидролиз проводили в стеклянном реакторе. Все эксперименты по обескремниванию рутилового концентрата проводили в автоклавах с контролем температуры.

Взаимодействие соединений кремния с гидроксидом натрия проходит по реакциям:



При определении оптимальных параметров процесса обескремнивания рутилового концентрата температуру изменяли в интервале 60-150 °С, продолжительность обработки - 0,25-6,0 ч, концентрацию растворов гидроксида натрия в растворах соответствовало стехиометрическому количеству уравнений 1, 2.

Химический анализ образцов выполнен на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Optima 2000 DV. Рентгеновские экспериментальные данные получены на аппарате BRUKER D8 ADVANCE на медном излучении при ускоряющем напряжении 36 кВ, токе 25 mA.

Результаты и их обсуждение. Сплавление титанового шлака с гидроксидом натрия проводили при соотношении $\text{TiO}_2 : \text{NaOH} = 1:2$ и температуре 850 °С. Получен спек состава, мас. %: Na_2O 27,48; MgO 4,67; Al_2O_3 3,45; SiO_2 7,36; CaO 0,58; TiO_2 29,21; Cr_2O_3 0,058; FeO 1,32.

С целью снижения затрат возникла необходимость определения условий возврата в производство щелочи из спека.

Влияние соотношения Т:Ж при водном выщелачивании щелочи из спека в раствор проводили при комнатной температуре. Из данных таблицы 2 видно, что оптимальным соотношением Т:Ж является 1:5, при этом максимум извлечения щелочи 55 % достигается за 60 мин, а степень извлечения 48 % - за 30 мин.

Выщелачивание гидроксида натрия в первые 5 мин процесса мало зависит от соотношения твердого и жидкого. Не наблюдается значительной разницы в степени извлечения щелочи в раствор в интервале соотношения Т:Ж 1:3,8 и 1:5.

При этом получается раствор с концентрацией щелочи 100-130 г/дм³.

Таблица 2 - Влияние соотношения Т:Ж на степень извлечения щелочи из спека в раствор

| Соотношение Т:Ж | Продолжительность, мин | | | | | | | |
|-----------------|----------------------------|----|----|----|----|----|------|----|
| | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 45 | 60 |
| | Степень извлечения NaOH, % | | | | | | | |
| 1:2,5 | 21 | 24 | 29 | 32 | 29 | 32 | 32 | 35 |
| 1:3,8 | 23 | 30 | 36 | 38 | 39 | 42 | 47 | 52 |
| 1:5,0 | 27 | 37 | 42 | 44 | 47 | 48 | 51,6 | 55 |

Таким образом, соотношение фаз Т:Ж=1:3,8 следует считать оптимальным при выщелачивании гидроксида натрия из спека в раствор.

Влияние продолжительности и температуры на процесс водного выщелачивания спека проводили в интервале температур 25-75 °С при соотношении Т:Ж=1:3,8. Надо отметить, что независимо от температуры ведения процесса основное количество гидроксида натрия выщелачивается за первые 15 мин (таблица 3). При дальнейшем ведении процесса степень извлечения щелочи в раствор возрастает не так резко. При температуре 75 °С за первые 15 мин выщелачивания спека в раствор извлекается около 75 % гидроксида натрия, а за 30 мин – 85 %, при комнатной же температуре за то же время – около 40 % и 50 % соответственно. Это связано с тем, что в спеке присутствуют фазы, для гидролиза которых необходима высокая температура.

Таблица 3 - Влияние температуры на степень извлечения щелочи из спека в раствор

| Температура, °С | Продолжительность, мин | | | | | | | |
|-----------------|----------------------------|----|----|----|----|----|----|----|
| | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 45 | 60 |
| | Степень извлечения NaOH, % | | | | | | | |
| 25 | 27 | 34 | 39 | 42 | 45 | 50 | 51 | 52 |
| 50 | 45 | 50 | 51 | 53 | 55 | 57 | 61 | 62 |
| 75 | 57 | 66 | 74 | 77 | 80 | 85 | 86 | 88 |

Таким образом, исследованиями установлено, что оптимальными условиями выщелачивания спека являются соотношение фаз Т:Ж=1:3,8, температура 75 °С в течение 30 мин. При этих условиях в раствор извлекается 85 % гидроксида натрия.

После отделения основного количества щелочи проведена двухкратная промывка осадка при соотношении Т:Ж=1:2. Получен кек состава, мас. %: TiO_2 65,48; Na_2O 3,40; MgO 7,31; SiO_2 13,44; CaO 1,54; MnO 1,11; FeO 2,34; Al_2O_3 3,30.

Повышение содержания диоксида титана в полученном промпродукте возможно за счет из-

влечения в раствор примесей при обработке кислотой.

Влияние концентрации раствора соляной кислоты на степень выщелачивания титанового промпродукта проводили в интервале концентраций 63-187 г/дм³ при Т:Ж=1:5 при температуре 95 °С в течение 1,5 ч.

Из данных таблицы 4 видно, что оптимальной концентрацией соляной кислоты является 137-187 г/дм³, при этом натрий полностью переходит в раствор, железо, магний, кремний – на 70-80 %, алюминий, марганец – на 70 %, а кальций и хром – на 60-65 %.

Таблица 4 – Зависимость степени извлечения контролируемых примесей в раствор от концентрации соляной кислоты

| Концентрация HCl, г/дм ³ | Компоненты | | | | | | | |
|-------------------------------------|-----------------------|-----|-----|-----|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-----|
| | Na ₂ O | FeO | MgO | CaO | Cr ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | SiO ₃ | MnO |
| | Степень извлечения, % | | | | | | | |
| 63,0 | 99,9 | 38 | 50 | 51 | 25 | 63 | 29 | 35 |
| 88,0 | 99,9 | 50 | 62 | 52 | 34 | 65 | 40 | 50 |
| 112,5 | 99,9 | 64 | 73 | 57 | 50 | 68 | 71 | 62 |
| 137,5 | 99,9 | 70 | 78 | 62 | 57 | 70 | 78 | 69 |
| 187,5 | 99,9 | 77 | 80 | 65 | 60 | 72 | 82 | 71 |

Получен титановый концентрат состава, мас. %: TiO₂ 85,8; FeO 2,26; Na₂O 0,033; MgO 0,052; Al₂O₃ 0,045; SiO₂ 7,66; CaO 0,041; влажность 4. Рентгенофазовым анализом установлено, что полученный титановый концентрат состоит из двух фаз – рутила TiO₂ и силиката железа FeO·FeSiO₃.

Согласно [9] содержание кремния в титановом шлаке, поступающем на получение титановой губки, не должно превышать 3,5 %. В связи с этим полученный продукт на основе диоксида титана необходимо очистить от кремния.

Известно, что щелочные силикатные растворы устойчивы длительное время [10, 11], поэтому с целью селективного удаления кремния рутиловый концентрат обрабатывали растворами гидроксида натрия.

На основании данных химического и рентгенофазового анализов установлено, что в исследуемом промпродукте общее содержание кремния 7,66 % по оксиду, в том числе 6,8 % SiO₂ в виде геля, а 0,86 % связано в силикат железа.

Цель исследования – изучение влияния температуры, концентрации раствора гидроксида натрия, продолжительности щелочной обработки на степень обескремнивания концентрата на основе диоксида титана.

Влияние температуры обескремнивания. Из данных, приведенных на рисунке 1, видно, что со-

держание кремния в промытом кеке значительно ниже, чем в исходном концентрате уже при температуре 90 °С.

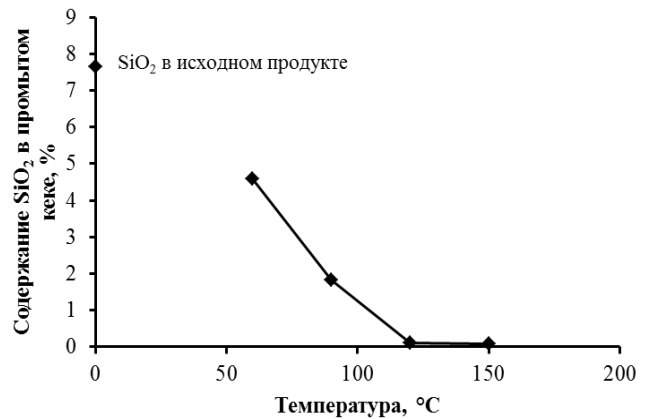


Рисунок 1 – Влияние температуры выщелачивания на содержание кремния в промытом кеке (Т:Ж=1:3, концентрация гидроксида натрия 30 г/дм³, продолжительность 2 ч)

Увеличение температуры обработки до 120 °С привело к снижению содержания кремния в кеке до 0,11 % по SiO₂.

Поведение титана и железа при щелочной обработке рутилового концентрата оценивали по данным химического анализа промытого кека.

Данные, приведенные на рисунке 2, свидетельствуют о том, что извлечение титана и железа в раствор при щелочной обработке рутилового концентрата в интервале температур 60-150 °С незначительно и можно не принимать в расчет.

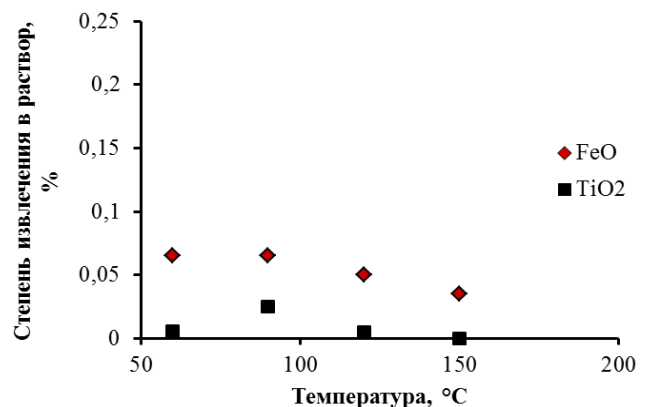


Рисунок 2 – Зависимость степени извлечения титана и железа в раствор при щелочной обработке рутилового концентрата от температуры (Т:Ж=1:3, концентрация гидроксида натрия 30 г/дм³, продолжительность 2 ч)

Влияние исходной концентрации раствора гидроксида натрия. Влияние концентрации гидроксида натрия в растворах, направляемых на обработку рутилового концентрата на содержание кремния, железа и титана в промытом кеке

показано в таблице 5. Все эксперименты проводили при температуре 120 °С и продолжительности 6 ч.

Согласно данным таблицы 5 остаточное содержание кремния в промытом кеке сильно зависит от концентрации щелочи.

Обработка рутилового концентрата раствором гидроксида натрия с концентрацией 24 г/дм³ позволяет снизить содержание кремния ниже одного процента, дальнейшее увеличение концентрации щелочи снижает содержание кремния до следового количества.

При условии использования очищенного от кремния титанового шлама для хлорирования, его следует обрабатывать раствором гидроксида натрия 5-6 г/дм³.

Таблица 5 - Влияние концентрации гидроксида натрия на содержание кремния, железа и титана в промытом кеке после щелочной обработки титанового концентрата

| Концентрация NaOH, г/дм ³ | Компонент | | |
|--------------------------------------|-------------------------------|------|------------------|
| | SiO ₂ | FeO | TiO ₂ |
| | Содержание в промытом кеке, % | | |
| 0 | 7,66 | 2,26 | 85,8 |
| 5,5 | 2,19 | 2,39 | 90,8 |
| 14,4 | 1,59 | 2,4 | 91,5 |
| 24,6 | 0,69 | 2,43 | 92,3 |
| 30,0 | 0,11 | 2,45 | 92,9 |

В результате обескремнивания рутилового промпродукта происходит обогащение концентрата титаном с 85,8 до 92,9 % TiO₂ и железом с 2,26 до 2,45 % FeO.

Влияние продолжительности обработки. В исследованиях влияния продолжительности процесса обескремнивания рутилового концентрата предполагали получение диоксида титана повышенной чистоты, при этом воздействие щелочи должно происходить при температуре выше 90 °С (рисунок 1).

В связи с этим кинетику выщелачивания кремния необходимо изучать, по крайней мере, при двух различных температурах: нижней может быть 90 °С, а верхней - 120°С. Результаты экспериментов приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Влияние продолжительности выщелачивания на содержание кремния в промытом кеке (Т:Ж=1:3, концентрация гидроксида натрия 30 г/дм³)

| Температура, °С | Продолжительность, ч | | | | | |
|-----------------|--|------|------|------|------|------|
| | 0 | 0,25 | 0,5 | 1 | 2 | 6 |
| | Остаточное содержание SiO ₂ в кеке, % | | | | | |
| 90 | 7,66 | 6,01 | 5,22 | 3,23 | 1,76 | 0,14 |
| 120 | 7,66 | 0,86 | 0,19 | 0,09 | 0 | 0 |

Как следует из данных таблицы 6, на выщелачивание кремния из рутилового концентрата сильно влияет температура ведения процесса. При 120 °С выщелачивание кремния проходит быстро и за первый час щелочной обработки кремний практически полностью переходит в раствор. Совершенно другое поведение наблюдается при более низкой температуре 90 °С. Соединения кремния взаимодействуют с гидроксидом натрия очень медленно. Так, за первый час выщелачивания в раствор перешло только 57,8 % кремния. В результате проведенных исследований определены оптимальные условия обескремнивания рутилового концентрата: соотношение Т : Ж=1 : 6, концентрация раствора гидроксида натрия 14-15 г/дм³, температура ведения процесса 90-95 °С, продолжительность 1,5-2,0 ч.

В оптимальных условиях получен кондиционный рутиловый концентрат состава, мас. %: TiO₂ 91-92; SiO₂ 1,7-2,0; Al₂O₃ 0,008-0,01; Cr₂O₃ 0,04-0,06; FeO 2,3-2,5; CaO 0,06-0,08; MgO 0,07-0,09, влажность 4 %, при этом диоксид титана, по данным рентгенофазового анализа, представлен монофазой рутила. На рисунке 3 приведена принципиальная технологическая схема получения кондиционного рутилового концентрата из низкотитанового шлама.



Рисунок 3 – Принципиальная технологическая схема получения кондиционного рутилового концентрата из титанового шлама

Выводы. В результате проведенных исследований химическим методом обогащения из низкотитанового шлака электроплавки титаномагнетита получен титановый шлак с содержанием диоксида титана 85-86 % со структурой рутила.

ЛИТЕРАТУРА

1 Резниченко В.А., Карязин И.А., Морозов А.А., Садыхов Г.Б. Комплексное использование титаномагнетитов на новом этапе развития производства // *Металлы*, - 2000. № 6. - С. 3-8.

2 Садыхов Г.Б. Разработка научных основ и технологии комплексного использования титаномагнетитов с высоким содержанием диоксида титана: автореф. ... д. т. н.: 05.16.02. - Москва, 2001. - 316 с.

3 Пат. 1414782 РФ. Способ получения искусственного рутила из обогащенных титансодержащих продуктов переработки титаномагнетитов / Ализаде З.И., Садыхов Г.Б., Гусейн-заде А.М.; опубл. 07.08.1988, Бюл. №29.

4 Водопьянов А.Г., Кожевников Г.Н. Разработка процессов извлечения диоксида титана из шлаков и лейкоксенового сырья // *Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов: тр. междунар. конгр. - Екатеринбург, Россия, 2012. - С. 338-340.*

5 Tianyan Xue, Lina Wang, Tao Qi, Jinglong Chu, Jingkui Qu, Changhou Liu. Decomposition kinetics of titanium slag in sodium hydroxide system // *Hydrometallurgy*. - 2009. - № 95. - P. 22-27.

6 Scott Middlemas, Z. Zak Fang, Peng Fan. A new method for production of titanium dioxide pigment // *Hydrometallurgy*. - 2013. - № 131-132. - P. 107-113.

7 Arao J. Manhigue, Walter W. Focke, Carvalho Madivate. Titania recovery from low-grade titaniferrous minerals // *Hydrometallurgy*. - 2011. - № 109. - P. 230-236.

8 Wang Dong, Chu Jinglong, Lijie, Qi Tao, Wang Weijing. Anti-caking in the production of titanium dioxide using low-grade titanium slag via the NaOH molten salt method // *Powder technology*. - 2012. - № 232. - P. 99-105.

9 Вязовецкий Ю.В., Карепов С.В., Иванчук А.В., Ковалевский А.Ф. Тымлайское рудное поле - новая сырьевая база титаномагнетитовых руд в Казахстане // *Известия НАН РК. Сер. геолог.* - 2009. - № 3. - С. 40-49.

10 Ни Л.П., Райзман В.Л. Комбинированные способы переработки низкокачественного алюминиевого сырья. - Алма-Ата: Наука, 1988. - 256 с.

11 Lasheen T.A. Soda ash roasting of titania slag product from Rosetta ilmenite // *Hydrometallurgy*. - 2008. - № 93. - P. 124-128.

REFERENCES

1 Reznichenko V.A., Karyazin I.A., Morozov A.A., Sadykhov G.B. *Kompleksnoe ispol'zovanie titanomagnetitov na novom etape razvitiya proizvodstva* (Complex use of titanomagnetites in

Щелочная обработка высококремнистого рутилового концентрата позволила селективно удалить кремний и получить кондиционный рутиловый концентрат, пригодный для хлорирования.

the new stage of production development). *Metally = Metals*. **2000**. 6, 3-8. (in Russ.)

2 Sadykhov G.B. *Razrabotka nauchnykh osnov i tekhnologii kompleksnogo ispol'zovaniya titanomagnetitov s vysokim soderzhaniem dioksida titana* (Development of scientific basis and technologies of multiple use of titano-magnetites with high content of titanium dioxide): Abstract of the dissertation ... Dr. tech. sci. Moscow, **2001**. 316 (in Russ.)

3 Pat. 1414782 RU. *Sposob polucheniya iskusstvennogo rutila iz obogashchennykh titansoderzhashchikh produktov pererabotki titanomagnetitov* (Method of synthetic rutile production from titanomagnetites enriched titanium products). Alizade Z.I., Sadykhov G.B., Gusejn-zade A.M. Opubl. 07.08.1988, 29. (in Russ.)

4 Vodop'yanov A.G., Kozhevnikov G.N. *Razrabotka protsessov izvlecheniya dioksida titana iz shlakov i leukoksenovogo syr'ya* (Development of processes of titanium dioxide extraction from slugs and leucoxene raw material). *Fundamental'nye osnovy tekhnologii pererabotki i utilizatsii tekhnogennykh otkhodov: tr. mezhdunar. kongr. (Fundamental basis of processing and utilization of technogenic wastes: Works of the International Congress)*. Ekaterinburg. **2012**. 338-340 (in Russ.)

5 Tianyan Xue, Lina Wang, Tao Qi, Jinglong Chu, Jingkui Qu, Changhou Liu. Decomposition kinetics of titanium slag in sodium hydroxide system. *Hydrometallurgy*. **2009**. 95, 22-27 (in Eng.)

6 Scott Middlemas, Z. Zak Fang, Peng Fan. A new method for production of titanium dioxide pigment. *Hydrometallurgy*. **2013**. 131-132, 107-113 (in Eng.)

7 Arao J. Manhigue, Walter W. Focke, Carvalho Madivate. Titania recovery from low-grade titaniferrous minerals. *Hydrometallurgy*. **2011**. 109, 230-236 (in Eng.)

8 Wang Dong, Chu Jinglong, Lijie, Qi Tao, Wang Weijing. Anti-caking in the production of titanium dioxide using low-grade titanium slag via the NaOH molten salt method. *Powder technology*. **2012**. 232, 99-105 (in Eng.)

9 Vyazoveckij Yu.V., Karepov S.V., Ivanchuk A.V., Kovalevskij A.F. *Tymlajskoe rudnoe pole - novaya syr'evaya baza titanomagnetitovykh rud v Kazakhstane* (Tymlay ore field - new raw material base of titanium-magnetite ores in Kazakhstan). *Izvestiya NAN RK. Ser. Geology = Proceedings of Kazakhstan National Academy of Sciences. Series geological*. **2009**. 3, 40-49. (in Russ.)

10 Ni L.P., Rajzman V.L. *Kombinirovannye sposoby pererabotki nizkokachestvennogo alyuminievogo syr'ya* (Combined methods of substandard aluminum raw material processing). Alma-Ata: Nauka. **1988**. 256 (in Russ.)

11 Lasheen T.A. Soda ash roasting of titania slag product from Rosetta ilmenite. *Hydrometallurgy*. **2008**. 93, 124-128 (in Eng.)

Түйіндеме

Қазақстан Республикасындағы титанды қождар алынатын ильменитті шикізаттың тапшылығынан альтернативті титан құрамдас шикізатты, титаномагнетитті қарқынды іздестіру қажет болды. Бастапқы құрамы - 30,4 темір және - 10% титан оксидінен тұратын, ал байытқаннан кейін – құрамы Fe-52,4; TiO₂ -16,06% титанмагнетитті концентраты алынатын Қарасай кен маңының Шу-Іле су бөлімінің оңтүстік-шығыс бөлігіндегі Тымлай кен орны ерекше қызығушылық танытуда. Зерттеу үшін пайдаланылған титан қожы Тымлай кен орнының титанмагнетит концентратынан электрбалқыту арқылы алынған. Титанмагнетитті кен термиялық балқыту арқылы алған қож негізінен алюмосиликаттардан және натрий силикотитанаттардан, кальций және магний титанаттарынан, титанның төменгі оксидтерінен тұрады. Осыған байланысты төмен титанды қожды өңдеумен айналысатын зерттеушілердің басты міндеті, оны химиялық байыту. Титан қожының сапасын арттыруда мынандай технологиялық операциялар жүргізілді: қожды натрий гидроксидімен күйежентектеу; суда еритін қоспалардан арылту үшін күйежентекті сумен ертінділеу; қоспалардан тұз қышқылы

арқылы тазалау операцияларын азайту үшін, титан қышқылын пирогидролиздеумен үйлестіру; алынған рутилды концентратты (85% TiO_2 , 7,66% SiO_2) натрий гидроксидімен өңдеп кремнийсіздендірілді, нәтижесінде құрамы 91-92% титан оксидінен және 1,7-2,0% кремний оксидінен тұратын сапа шартына сай рутилді концентраты алынды. Жүргізілген зерттеулер нәтижелерінің негізінде төментитанды қождан сапа шартына сай рутил концентратын алудың технологиялық сұлбасы ұсынылды.

Түйінді сөздер: титанмагнетит, титан қожы, химиялық байыту, кремнийсіздендіру, рутил

Summary

Deficit of ilmenite raw materials in the Republic of Kazakhstan for titanium slag melting challenges the search of alternative titanium-containing raw materials, titaniferous magnetites in particular. Tymlaj deposit in the South-Eastern part of Chu-Ili watershed is of particular interest, within the Karasaj ore unit with iron content of 30,4 and titanium dioxide – 10 %. And after beneficiation titaniferous magnetite concentrate contains Fe - 52,4; TiO_2 - 16,06 %. Titanium slag obtained at electric smelting of titaniferous magnetite concentrate from Tymlaj deposit was used for the studies. Slag produced at ore-thermal smelting of titaniferous magnetite consists mainly of aluminum silicates and sodium silicotitanates, magnesium and calcium titanates, titanium dioxide and lower titanium oxides. In this regard, chemical beneficiation is the main task at solving the problem of low titanium slags processing. Following operations were carried out to improve titanium slag quality: slag sintering with sodium hydroxide; cake leaching with water to remove water-soluble impurities. To reduce the number of operations impurities leaching with hydrochloric acid was combined with pyrohydrolysis of titanous acid; desilicization of produced rutile concentrate (85 % TiO_2 , 7,66 % SiO_2) was carried out by sodium hydroxide solution treatment. Finally conditional rutile concentrate with titanium dioxide content 91-92 and silica - 1,7-2,0 % was produced. Based on the results of conducted studies the process flow diagram for saleable rutile concentrate obtaining from low-titanium-containing slag was offered.

Keywords: titaniferous magnetite, titanium slag, chemical beneficiation, desilicization, rutile

Поступила 05.01.2016

УДК 669.712:666.11

**Комплексное использование
минерального сырья. № 1. 2016.**

Г. САРСЕНБАЙ, В. А КОВЗАЛЕНКО, Р. А. АБДУЛВАЛИЕВ,
Н. М.-К. САДЫКОВ, Л. М. ИМАНГАЛИЕВА*

*АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения»,
Алматы, *mer-pa@mail.ru*

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЩЕЛОЧНОГО РАСТВОРА НА ПРОЦЕСС ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ГЛИНИСТОЙ ФРАКЦИИ КАОЛИНИТОВОЙ ГЛИНЫ АЛЕКСЕЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Результаты физико-химического исследования каолининовой глины Алексеевского месторождения свидетельствуют о том, что она принадлежит к песочной группе и пригодна для получения силикатных продуктов и концентрата оксида алюминия. Разделение каолининовой глины с получением песчаной и глинистой фракций проведено путем отмучивания. Песчаная фракция, содержит монофазу кварца. При исследовании обогащенной глинистой фракции найдено, что она включает следующие фазы, %: каолинит - 63,2; кварц - 21,6; мусковит - 15,3. Проведено изучение влияния концентрации гидроксида натрия ($[\text{Na}_2\text{O}]$ - 30-190 г/дм³) на процесс выщелачивания глинистой фракции. Процесс вели при температуре 90 °С, продолжительности 60 мин и соотношении Ж : Т = 10 : 1. В результате выщелачивания глинистой фракции каолининовой глины установлено, что извлечение оксидов кремния и алюминия в раствор сравнительно мало. В этой связи был проведен обжиг глинистой фракции при температуре 1050 °С и продолжительности процесса 90 мин, при котором происходило разложение фракции на следующие составляющие, %: кварц - 75,3; муллит - 23,7 и кристобалит - 0,9. При этом по результатам рентгенофазового анализа, основная фаза глины - каолинит ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$) преобразуется в активную форму оксида кремния, растворимую в щелочном растворе, а оксид алюминия стабилизируется в реакционно-пассивный муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Анализ растворов и кеков после выщелачивания обожженной глинистой фракцией показал, что селективное извлечение оксида кремния SiO_2 в раствор гидроксида натрия и концентрирование оксида алюминия Al_2O_3 в кеке происходит при концентрации Na_2O - 110 г/дм³. Таким образом, выщелачивание глинистой фракции без предварительного обжига нецелесообразно для селективного извлечения кремнезема.

Ключевые слова: каолининовая глина, оксид кремния, оксид алюминия, раствор гидроксида натрия, извлечение, кремнезем, выщелачивание, обжиг.