

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 549.43:553.522:622.775

Комплексное использование
минерального сырья. № 1. 2015

У. Ж. САДЫРАЛИЕВА¹, Е. А. ТАСТАНОВ^{2*}, Н. К. АХМАДИЕВА²,
Г. С. РУЗАХУНОВА², А. Н. СУЛТАНГАЗИЕВА²

¹Киргизский государственный технический университет им. Раззакова,
Бишкек, Кыргызстан

²Центр наук о Земле, металлургии и обогащения, Алматы, *tastanov@gmail.com

ХИМИЧЕСКОЕ ОБОГАЩЕНИЕ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ САНДЫКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ КЫРГЫЗСТАН

В статье представлены результаты экспериментов по химическому обогащению нефелиново-сиенитовой руды месторождения Сандык. Нефелиновая руда является вторым по значимости после бокситов сырьем для производства глинозема. Однако переработка нефелинов без первоначального химического обогащения экономически невыгодна ввиду высокого содержания кремнезема. При выщелачивании нефелиновых сиенитов без предварительной активации в растворе с концентрацией Na_2O – 240 г/дм³ при t 280 °С и продолжительности 40 мин. получена низкая степень извлечения кремнезема в раствор – 38,6 %. В результате обогащения нефелиновой руды после ее обработки паровоздушной смесью при температуре 500 °С получен нефелиновый концентрат, состава, мас. %: Na_2O 17,76; K_2O 0,65; Al_2O_3 20,4; SiO_2 19,9; Fe_2O_3 5,4; TiO_2 0,63. Степень извлечения SiO_2 из нефелиново-сиенитовой руды в раствор после обогащения составила 65,0 %. Таким образом, способ химического обогащения нефелиновых сиенитов с предварительной активацией – термической обработкой руды паровоздушной смесью – позволил снизить температуру обработки до 350-500 °С по сравнению с обжигом при 1000 °С, что делает процесс менее энергоемким. Сравнительный физико-химический анализ нефелиновой руды и концентрата показал, что в процессе обогащения произошли изменения химического и фазового составов. Из состава руды в раствор перешли 91,4 % калиевой щелочи и более 60,0 % кремнезема. В то же время в состав твердой фазы – нефелинового концентрата из раствора перешла натриевая щелочь. Изменение химического состава нефелиновой руды в условиях обогащения связано с образованием новых гидратированных фаз, в составе которых в основном натриевая щелочь.

Ключевые слова: химическое обогащение, обжиг, паровоздушная смесь, нефелин, концентрат, глинозем, кремнезем.

Введение. Химическое обогащение – технология первичной переработки руд, коллективных и низкосортных концентратов, промпродуктов и хвостов обогащения химическими методами с целью получения очищенных от нежелательных примесей минеральных концентратов. Химическое обогащение получило развитие в связи с вовлечением в переработку бедных забалансовых, труднообогатимых руд и накапливающихся в отвалах промпродуктов обогащения, отходов металлургического и химического производства.

Нефелиновая руда является вторым по значимости после бокситов сырьем для производства глинозема [1]. Несмотря на низкое со-

держание глинозема в нефелине (22,0-29,0 % Al_2O_3) его комплексная переработка экономически целесообразна [2, 3].

Нефелин характеризуется по кремневому (молярное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,5 \div 4,45$) и по щелочному модулю ($\text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,69 \div 1,059$) и состоит на 21,0÷29,5 % из Al_2O_3 ; на 3,1÷10,0 % оксидов железа; на 2,0÷8,3 % CaO . Такие месторождения могут использоваться как сырье для получения глинозема. Однако переработка нефелинов с кремневым модулем 3,35-4,45 без первоначального химического обогащения экономически не выгодна ввиду высокого содержания кремнезема.

В работе представлены исследования химического обогащения нефелиновых сиенитов месторождения Сандык Республики Кыргызстан методом выщелачивания в щелочном растворе с концентрацией Na_2O – 200-240 г/дм³.

Экспериментальная часть. Объект исследования – нефелиновые сиениты месторождения Сандык, содержащие, мас. %: 19,0 Al_2O_3 , 54,5 SiO_2 ; 4,25 Fe_2O_3 ; 2,3 Na_2O ; 7,6 K_2O ; 1,6 CaO ; 0,55 TiO_2 .

Реагенты: Гидроксид натрия квалификации «хч» ГОСТ 4328-77, оксид кальция квалификации «ч» ГОСТ 8677-76.

Методика проведения эксперимента. Исходную руду нефелиновых сиенитов измельчили на шаровой мельнице до крупности 0,1 мм. В нагретый до температуры 240 °С термостат помещали автоклавы, изготовленные из нержавеющей стали, в которые заливали щелочной раствор выбранной концентрации и загружали навеску нефелиновой руды в соотношении Ж:Т = 3:1. Затем осуществлялось механическое перемешивание пульпы со скоростью вращения 30-33 об/мин. в течение выбранного промежутка времени. По окончании эксперимента автоклавы снимали, охлаждали на воздухе в течение 15-25 мин. и жидкую фазу отделяли на центрифуге. Нефелиновый концентрат промывали от щелочи десятикратным количеством воды и сушили при 105 °С. Обжиг нефелиновой руды проводили при температуре 1000 °С и продолжительности 1 ч.

Термическую обработку руды в паровоздушной среде проводили при температуре 350-500 °С в трубчатой печи. В один край трубы подавали паровоздушную смесь из парообразователя. Время процесса термической обработки составляло 1 ч.

Методы анализа. Вещественный состав твердых фаз устанавливали рентгенофазовым методом. Рентгенограммы снимали на дифрактометре D8Advance (BRUKER), излучение $\alpha\text{-Cu}$.

Рентгенофлуоресцентный анализ осуществляли на спектрометре с волновой дисперсией Venus 200PANalytical B.V. (PANalytical B.V., Голландия).

Химический состав растворов анализировали объемным методом.

Результаты и их обсуждение. С целью улучшения качества нефелинов применяют

химическое обогащение. За величину обогащения принято процентное количество кремнезема, перешедшее в раствор. Извлечение кремнезема в раствор из нефелинов приводит к обогащению твердой фазы по глинозему.

Известен метод химического обогащения нефелиновых сиенитов [4, 5], который применим для сырья с содержанием 22,0-28,0 % Al_2O_3 , 60,0-85,0 % SiO_2 . Метод состоит из автоклавной переработки измельченной нефелиновой руды с натриево-калиевым раствором при температуре не ниже 200 °С. В результате получают нефелиновый концентрат и щелочно-силикатный раствор. Щелочно-силикатный раствор отправляется на обескремнивание оксидом кальция при температуре 100 °С, таким образом содержание SiO_2 снижается до 0,5 г/дм³ и кремнезем выделяется в нерастворимый метасиликат кальция. Обескремненный раствор выпаривается и возвращается в голову процесса [6]. Нефелиновый концентрат обрабатывается горячей промывной водой. Промытый кек дальше перерабатывается гидрохимическим методом или спеканием. Однако в этих условиях происходит недостаточное обогащение руды, так как не более 20 мас. % кремнезема переходит в раствор.

Согласно способу [5] измельченные нефелины перед обогащением обжигают при температуре 1000 °С. Полученный спек выщелачивают в автоклаве в щелочном растворе (200-250 г/дм³ Na_2O) при температуре 220-280 °С.

После предварительного обжига извлечение кремнезема в раствор в условиях химического обогащения увеличивается и составляет 57-62 мас. %, что объясняется изменением первоначальной структуры минералов, входящих в состав нефелинов.

Недостатком данного способа являются значительные энергозатраты, связанные с высокой температурой обжига сырья.

Нами проведены исследования по химическому обогащению нефелиновой руды месторождения Сандык методом выщелачивания в щелочном растворе с концентрацией Na_2O – 200-240 г/дм³.

Результаты рентгенофазового анализа исходной нефелиновой руды приведены на рисунке 1 и в таблице 1.

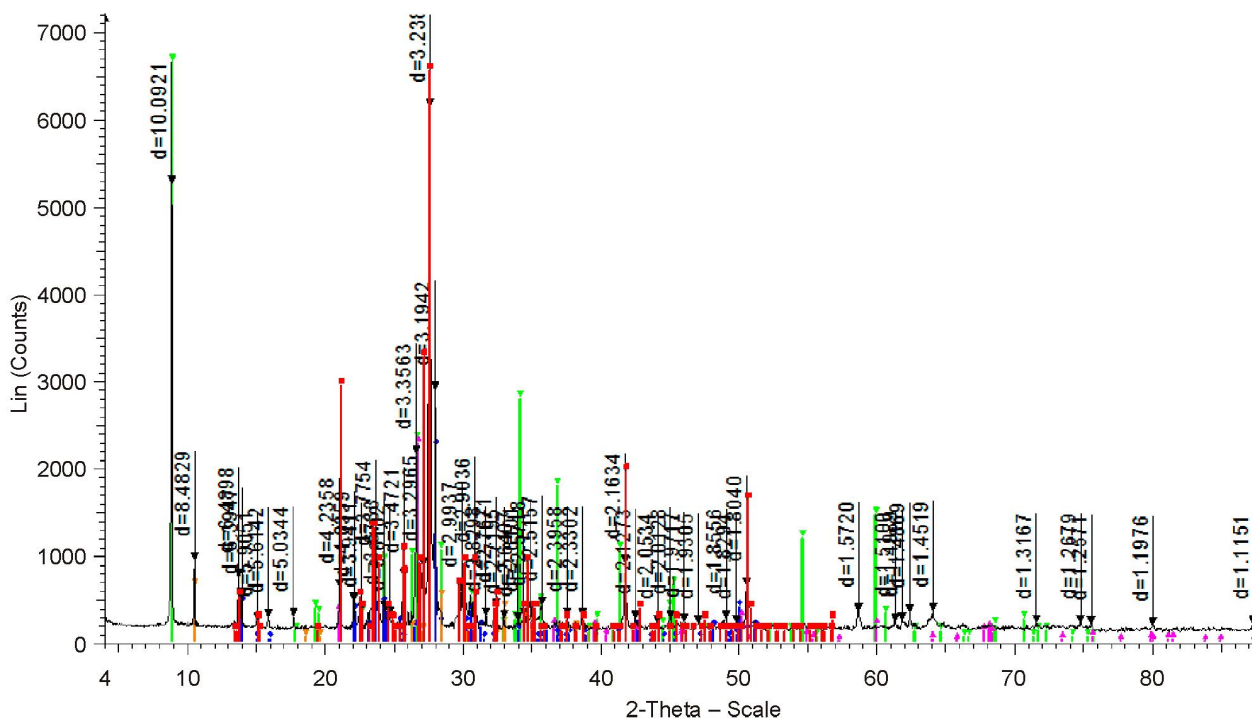


Рисунок 1 – Дифрактограмма нефелиновой руды

Таблица 1 – Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа нефелиновой руды

Название	Формула	Содержание, %
Микроклин	KAlSi_3O_8	40,9
Нефелин	$\text{Na}_3\text{K}(\text{Si}_{0,56}\text{Al}_{0,44})\text{O}_{16}$	7,3
Альбит	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	10,6
Кварц	SiO_2	6,6
Ферропаргосит	$\text{NaCa}_2\text{Fe}_4\text{Al}(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	6,4

Из литературных источников известно, что степень разложения рудного сырья зависит от температуры, продолжительности обработки и концентрации щелочи. Протекание процесса химического обогащения нефелиновых сиенитов основано на этих факторах [1-3].

Для определения влияния концентрации щелочного раствора и продолжительности выщелачивания на извлечение кремнезема нефелиновая руда контактировала с щелочным раствором различной концентрации при постоянной температуре 240 °С. Результаты экспериментов отражены в рисунке 2, на котором видно, что с повышением концентрации щелочного раствора и продолжительности выщелачивания не-

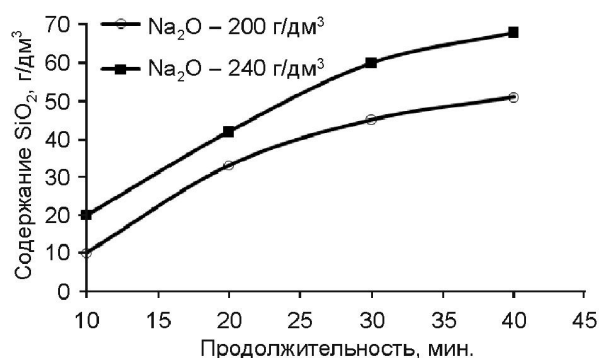


Рисунок 2 – Изменение содержания кремнезема в растворе в зависимости от концентрации Na_2O

фелиновой руды количество кремнезема, переходящего в раствор, заметно увеличивается.

Для изучения влияния температуры и продолжительности процесса был использован щелочной раствор с концентрацией Na_2O – 240 г/дм³.

Установлено, что с повышением температуры и продолжительности выщелачивания извлечение кремнезема в раствор повышается (рисунок 3).

При 200 °С извлечение кремнезема в раствор составляет 18,5 %, тогда как при температуре 280 °С увеличивается и составляет 38,6 %.

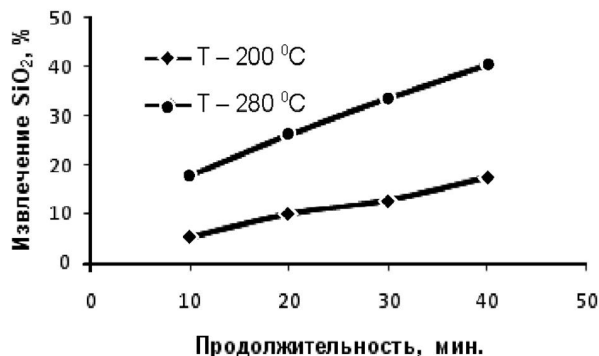


Рисунок 3 – Влияние температуры и продолжительности выщелачивания на извлечение кремнезема

Следует отметить, что оптимальными условиями химического обогащения нефелиновых сиенитов являются: $t - 280\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{Na}_2\text{O}} - 240\text{ г/дм}^3$, продолжительность 40 мин. Однако полученная степень извлечения кремнезема в раствор при обогащении руды (38,6 %) является низкой.

С целью повышения эффективности операции обогащения руды проведены исследования по предварительной активации сырья методом обжига.

Результаты выщелачивания нефелиновой руды после предварительного обжига при температуре $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ приведены на рисунке 4.

Сравнение результатов выщелачивания нефелиновой руды после предварительного обжига с данными по выщелачиванию без обжига (рисунок 3) показало, что при тех же условиях ($t\ 280\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{Na}_2\text{O}} - 240\text{ г/дм}^3$, $\tau\ 40\text{ мин.}$) извлечение кремнезема в раствор значительно увеличивается и составляет 62 %, при этом переход глинозема в жидкую фазу незначителен.

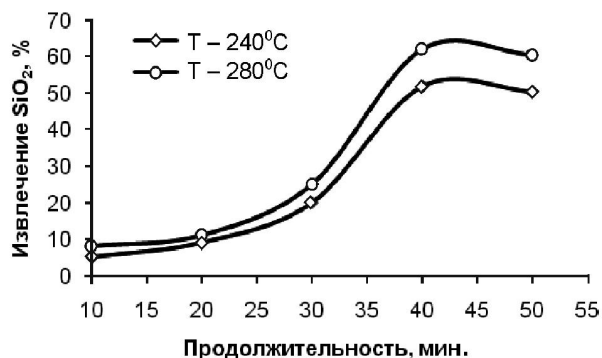


Рисунок 4 – Влияние предварительного обжига на извлечение кремнезема

Таким образом, после предварительного обжига руды и последующего выщелачивания нефелиновая руда более эффективно обогащается по содержанию глинозема за счет извлечения кремнезема в раствор. Однако обжиг является энергоемким процессом и нами были изучены возможности применения других методов активации руды перед обогащением.

Для снижения энергозатрат при термической активации нефелиновой руды перед обогащением проведены исследования по термической обработке руды паровоздушной смесью при температуре $350\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Результаты экспериментов химического обогащения нефелинов после термической обработки паровоздушной смесью приведены на рисунке 5.

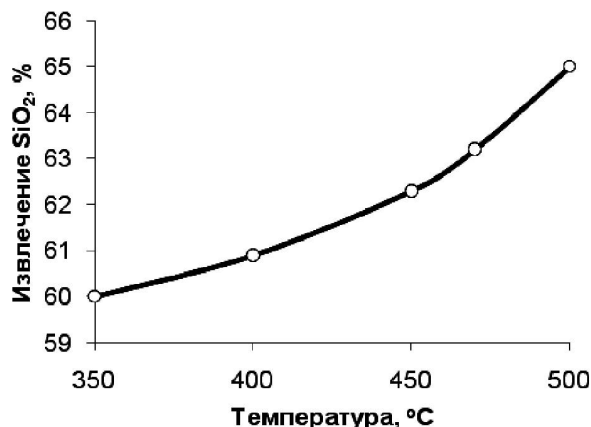


Рисунок 5 – Влияние температуры паровоздушной среды на извлечения кремнезема

В процессе обогащения нефелиновой руды после ее обработки паровоздушной смесью при температуре $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ получен нефелиновый концентрат состава, мас. %: $\text{Na}_2\text{O}\ 17,76$; $\text{K}_2\text{O}\ 0,65$; $\text{Al}_2\text{O}_3\ 20,4$; $\text{SiO}_2\ 19,9$; $\text{Fe}_2\text{O}_3\ 5,4$; $\text{TiO}_2\ 0,63$.

Результаты рентгенофазового анализа нефелинового концентрата приведены на рисунке 6 и в таблице 2.

Установлено, что применение паровоздушной смеси при термической обработке нефелиновой руды позволило в дальнейшем получить высокую степень химического обогащения $60,0\text{--}65,0\text{ }%$ за счет извлечения кремнезема в раствор.

Предварительная термическая обработка руды перед обогащением в паровоздушной сме-

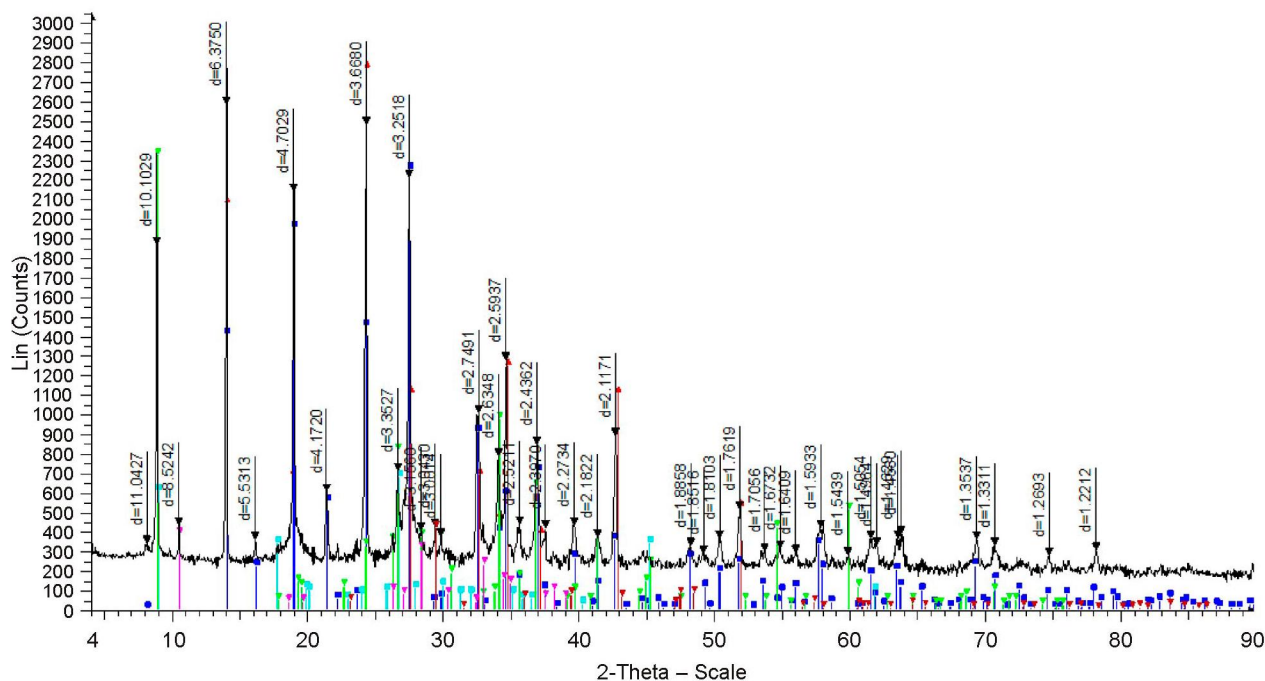


Рисунок 6 – Диффрактограмма нефелинового концентрата

Таблица 2 – Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа нефелинового концентрата

Наименование	Формула	Содержание, %
Гидроалюмосиликат натрия (содалит)	$1,0\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,68\text{SiO}_2 \cdot 1,73\text{H}_2\text{O}$	39,3
Канкринит	$\text{Na}_{7,14}\text{Al}_6\text{Si}_{7,08}\text{O}_{26,73}(\text{H}_2\text{O})_{4,87}$	38,1
Иллит	$(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$	9,6
Аннит	$\text{KFe}_3^{+2}(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	5,8
Ферропаргосит	$\text{NaCa}_2\text{Fe}_4\text{Al}(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	5,4
Кальцит	CaCO_3	1,8

си при более низкой температуре (350-500 °C) по сравнению с обжигом при 1000 °C делает способ менее энергоемким.

Сравнительный физико-химический анализ нефелиновой руды и концентрата показал, что в процессе обогащения произошли изменения химического и фазового состава. Из состава руды в раствор перешло 91,4 % калиевой щелочи и более 60,0 % кремнезема. В то же время в состав твердой фазы – нефелинового концентрата – из раствора перешла натриевая щелочь. Изменение химического состава нефелиновой руды в условиях обогащения связано с образованием новых гидратированных фаз, в составе которых в основном натриевая щелочь.

Выводы. Проведены исследования по химическому обогащению нефелиново-сиенитовой руды месторождения Сандык Республики Кыргызстан.

При выщелачивании нефелиновых сиенитов без предварительной активации в растворе с концентрацией Na_2O – 240 г/дм³ при t 280 °C и продолжительности 40 мин. получена низкая степень извлечения кремнезема в раствор – 38,6 %.

Разработан способ химического обогащения нефелинов с предварительной активацией руды путем термической обработки паровоздушной смесью при температуре 350-500 °C.

В результате обогащения нефелиновой руды после ее обработки паровоздушной смесью при температуре 500 °C получен нефелиновый концентрат, состава, мас. %: Na_2O 17,76; K_2O 0,65; Al_2O_3 20,4; SiO_2 19,9; Fe_2O_3 5,4; TiO_2 0,63. Степень извлечения SiO_2 из нефелиново-сиенитовой руды в раствор после обогащения составила 65,0 %.

ЛИТЕРАТУРА

1 Сизяков В.М. Современное состояние и проблемы развития алюминиевой промышленности России // Записки Горного института. Санкт-Петербургский горный институт. – СПб., 2006. – Т. 163. – С. 163-170.

2 Сизяков В.М. Состояние и перспективы развития способа комплексной переработки нефелинов // Труды РУСАЛ-ВАМИ. – СПб., 2006. – С. 22-37.

3 Арлюк Б.И., Лайнер Ю.А., Пивнев А.И. Комплексная переработка щелочного алюминийсодержащего сырья. – М.: Металлургия, 1994, С. 56-61.

4 Манвелян М.Г., Талиашвили Б.А. Химия и технология алюминиевого производства. – Новосибирск: Наука, 1971. – 222 с.

5 Манвелян М.Г., Ханамирова А.А. Обескремнивание щелочных алюминатных растворов. – Ереван: АН Армянской ССР, 1973. – 299 с.

6 Певзнер И.З., Райзман В.Л. Автоклавные процессы в производстве глинозема. – М.: Металлургия, 1983. – С. 128.

7 Ковзаленко В.А., Мылтыкбаева Л.А., Тастанов Е.А., Бейсембекова К.О. Переработка алюмосиликатного сырья гидрохимическим способом с предварительным химическим обогащением: науч.-техн. журн. НАН Украины // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2009. – № 6. – С. 13-17.

REFERENCES

1 Sizyakov V.M. *Sovremennoe sostoyanie i problemy razvitiya alyuminiovoj promyshlennosti Rossii* (Current status and problems of Russia aluminium industry development). *Zapiski Gornogo instituta = Letters of Mining institute. St. Petersburg*, **2006**. 163. 163-170 (in Russ.).

2 Sizyakov V.M. *Sostoyanie i perspektivy razvitiya sposoba kompleksnoj pererabotki nefelinov* (State

and prospects of nepheline complex processing method development). *Trudy RUSAL-VAMI. St. Petersburg*. **2006**, 22-37 (in Russ.).

3 Arlyuk B.I., Lajner Yu.A., Pivnev A.I. *Kompleksnaya pererabotka shchelochnogo alyuminijsoderzhashchego syr'ya* (Complex processing of alkaline aluminium-bearing raw materials). Moscow: Metallurgy, **1994**, 56-61 (in Russ.).

4 Manvelyan M.G., Taliashvili B.A. *Khimiya i tekhnologiya alyuminievogo proizvodstva* (Chemistry and technology of aluminium production). Novosibirsk: Nauka, **1971**. 222 (in Russ.).

5 Manvelyan M.G., Khanamirova A.A. *Obeskremnivanje shchelochnykh alyuminatnykh rastvorov* (Desilicization of alkaline aluminium solutions). Yerevan: Armenian SSR Academy of Science **1973**. 299 (in Russ.).

6 Pevzner I.Z., Rajzman V.L. *Avtoklavnye процессы v proizvodstve glinozema* (Autoclave processes in alumina production). Moscow: Metallurgy, **1983**. 128 (in Russ.).

7 Kovzalenko V.A., Myltykbaeva L.A., Tastanov E.A., Bejsembekova K.O. *Pererabotka alyumosilikatnogo syr'ya gidrokhimicheskim sposobom s predvaritel'nym khimicheskim obogashcheniem* (Processing of silica-alumina raw materials by hydrochemical method with preliminary chemical beneficiation) *Nauchno-tekhnicheskij zhurnal NAN Ukrainy. Energotekhnologii i resursosberezhenie = Scientific-technical journal of National Academy of Sciences of Ukraine. Energy technologies and resource economy*. **2009**. 6. 13-17 (in Russ.).

ТҮЙІДЕМЕ

Мақалада Сандық нефелин-сиенитті кенорнын химиялық байыту эксперименттерінің нәтижесі көрсетілген. Нефелин-сиенитті алдын ала активациясыз концентрациясы $\text{CNa}_2\text{O} = 240 \text{ г/дм}^3$ ерітіндіде ұзақтығы 40 мин. температурасы 280°C ерітінділеу арқасында кремнеземнің ерітіндіге төмен дәрежелі алынуы байқалды. Бу-ауа қоспасымен алдын ала активация – термиялық өңдеу арқылы нефелин-сиенитті химиялық байыту арқасында кремнеземді ерітіндіге өткізу 65 % өсті, ал өңдеу температурасын, 1000°C -де күйдірумен салыстырғанда, $350\text{-}500^\circ\text{C}$ төмендетілді, бұл процесс энергосыйымдылығын төмендетеді.

Түйінді сөздер: химиялық байыту, күйдіру, бу-ауа қоспасы, нефелин, концентрат, алюминий тотығы, кремнезем.

SUMMARY

The article includes results of experiments on chemical beneficiation of nepheline syenite ore of Sandyk deposit. Nepheline ore is the second largest raw for production of alumina after bauxite. However, processing of nepheline without chemical beneficiation is unprofitable, due to the high silica content. Leaching nepheline syenite without preactivation in $240 \text{ g/dm}^3 \text{ Na}_2\text{O}$ solution at 280°C during 40 minute gives a low degree of silica extraction into solution – 38.6 %. Nepheline concentrate with composition, mass %: Na_2O 17,76; K_2O 0,65; Al_2O_3 20,4; SiO_2 19,9; Fe_2O_3 5,4; TiO_2 0,63 was obtained by nepheline ore beneficiation after aero-steam mixture treatment at temperature of 500°C . The degree of SiO_2 removal from nepheline syenite ore into the solution after beneficiation was 65.0 %. Thus, the method of chemical beneficiation of nepheline syenite with thermal preactivation by aero-steam mixture allowed to reduce the processing temperature down-to $350\text{-}500^\circ\text{C}$ in comparison with sintering at 1000°C , which makes the process less power-consuming. Comparative physicochemical analysis of nepheline ore and concentrate showed that the beneficiation process has changed the chemical and phase composition. From the ore 91.4 % of potassium hydroxide and 60.0 % of silica have passed into the solution. At the same time, into the solid phase – nepheline concentrate, sodium alkali transferred from solution. Change of the chemical composition of nepheline ore during beneficiation process is associated with the formation of new hydrated phases, which contain mainly sodium alkali.

Key words: chemical beneficiation, roasting, aero-steam mixture, nepheline, concentrate, alumina, silica.

Поступила 18.02.2015