

УДК 553.61(575.2)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КАРБОНАТА КАЛИЯ ДЛЯ ВСКРЫТИЯ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ САНДЫКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Шаршенбек кызы А., Кочкорова З.Б., Мурзубраимов Б.М.

Институт химии и фитотехнологии НАН КР, Бишкек, e-mail: ximichka90@gmail.com

Показаны результаты исследования по вскрытию нефелиновых сиенитов Сандыкского месторождения методом спекания с использованием карбоната калия и последующей обработкой спекшейся массы раствором азотной кислоты. Изучено влияние температуры (в интервале температур от 700 до 900 °С) и продолжительности процесса спекания (от 30 до 150 мин) на эффективность извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 из нефелинового сиенита в раствор. Показано, что оптимальное спекание нефелиновых сиенитов Сандыкского месторождения с поташом происходит при температуре 850 °С в течение 1,5–2 ч. Выщелачивание спека нефелиновых сиенитов после водной обработки проведено азотнокислотным способом. Исследовано влияние концентрации азотной кислоты (от 20 до 50 %), температуры выщелачивания (от 100 до 200 °С), времени перемешивания реакционной смеси (от 30 до 120 мин) и соотношения азотной кислоты к спекшейся массе нефелиновых сиенитов (от 1:1 до 3,2:1) на процесс выщелачивания твердого остатка спекшейся массы нефелиновых сиенитов после водной обработки. Найден оптимальный режим выщелачивания спекшейся массы нефелиновых сиенитов азотной кислотой: концентрация азотной кислоты 30–40 %, температура выщелачивания 160 °С, время выщелачивания не менее 90 мин, соотношение азотной кислоты и спекшейся массы 2,5:1.

Ключевые слова: нефелиновые сиениты, спекание, спек, алюмосодержащее сырье, выщелачивание, глинозем

POSSIBILITY OF POTASSIUM CARBONATE APPLICATION FOR EXPOSURE NEPHELINE SYENITES OF THE SANDYK DEPOSIT

Sharshenbek kyzy A., Kochkorova Z.B., Murzubraimov B.M.

Institute of Chemistry and Phytotechnology, National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic, Bishkek, e-mail: ximichka90@gmail.com

Studies on the exposure of nepheline syenites of the Sandyk deposit by sintering using potassium carbonate and subsequent treatment of the sintered mass with a solution of nitric acid have been carried out. The influence of temperature (ranged from 700 to 900 °С) and sintering process duration (from 30 to 150 min) on the efficiency of Al_2O_3 and Fe_2O_3 extraction from nepheline syenite into solution was studied. It is shown that sintering of nepheline syenites of the Sandyk deposit with potash should be carried out at a temperature of 850 °С for 1,5–2 hours. The leaching of the nepheline syenites sinter after water treatment was carried out by the nitric acid method. The influence of the nitric acid concentration (from 20 to 50 %), the leaching temperature (from 100 to 200 °С), the reaction mixture mixing time (from 30 to 120 min) was studied and the ratio of nitric acid and the sintered mass of nepheline syenites (from 1:1 to 3,2:1) to the leaching process of sintered mass solid residue of nepheline syenites after water treatment. The optimal condition for leaching of the sintered mass of nepheline syenites with nitric acid was found to be: the concentration of nitric acid is 30–40 %, the temperature of leaching is not less than 90 minutes and the ratio of nitric acid and sintering mass is 2,5:1.

Keywords: nepheline syenites, sintering, sinter, aluminum-containing raw materials, leaching, alumina

В настоящее время внимание исследователей все больше привлекает проблема комплексной переработки высококремнистых алюмосодержащих пород (нефелинов, алунитов, глин, каолинов, минеральных углей и др.) для получения глинозема, коагулянтов, солей алюминия, удобрений, строительных материалов и др.

Материалы и методы исследования

Для переработки высококремнистых алюмосодержащих пород используются несколько способов: кислотный, кислотно-щелочной и щелочной. К щелочным способам переработки алюмосодержащих пород относятся: гидрохимический (способ Байера), комбинированный способ – сочетание способа Байера со способом спекания, способ спекания [1].

Внимание ученых все больше обращено на возможность использования способа спекания для переработки высококремнистых алюмосодержащих пород, в частности нефелиновых сиенитов, являющихся комплексным сырьем многоцелевого назначения.

В публикациях [2, 3] авторами изложены результаты исследований по переработке высококремнистых алюмосодержащих пород высокотемпературным спеканием (1250–1300 °С) с известняком и последующим выщелачиванием спека щелочно-алюминатными растворами и получением алюмината натрия и нефелинового шлама.

С использованием кислотного и спекательного методов разработан способ переработки нефелин-полевошпатового сырья, позволяющего получать глинозем, поташ, соду и нитраты щелочных металлов [4].

Способом спекания можно вскрыть нефелиновые сиениты с применением кальцинированной соды, флюорита и угля. Авторами такого способа установлены оптимальные условия спекания (температура, продолжительность спекания и соотношение компонентов при спекании) для извлечения алюминия из предложенного сырья [5].

Авторами исследования [6] проведена переработка известняково-нефелиновой шихты по способу спекания с использованием гипсоангидритового техногенного сырья (ГАТС). Добавка ГАТС до 2% в нефелиновую шихту снижает температуру образования спека на 30–70 °С.

Рассмотрена возможность разложения нефелиновых сиенитов месторождения Турпа и борной руды месторождения Ак-Архар спеканием с хлоридом кальция. Установлены оптимальные параметры: температура 950 °С, время спекания 1 ч и массовое соотношение нефелинового сиенита и хлорида кальция 1:2 [7].

Предложен способ переработки нефелиновых сиенитов [8] спеканием с сульфатом натрия с целью получения солей алюминия. Оптимальный интервал температур спекания – 950–1000 °С, при этом достигается максимальное извлечение полезных компонентов из руды.

Способы переработки высококремнистых нефелиновых сиенитов спеканием остаются на стадии лабораторных исследований. Кроме того, недостатки, связанные с высокими температурами, требуют больших затрат электроэнергии. Таким образом, в свете изложенного выше необходим поиск способов переработки нефелино-содержащих пород с экономией энергии и материалов.

Цель исследования – разработка способа вскрытия нефелиновых сиенитов Сандыкского месторождения Кыргызстана методом спекания с использованием карбоната калия и последующего разложения спекшейся массы раствором азотной кислоты.

Результаты исследования и их обсуждение

Нефелиновые сиениты Сандыкского месторождения находятся в Жумгалском районе Нарынской области. Запас породы составляет 203,4 млн т [9]. В составе нефелиновых сиенитов имеются нефелин, полевой шпат, минералы группы хлорита, мусковита, сандинина и примесные минералы гиббсит, гетит и др. [10, 11].

Химический состав исследуемых нефелиновых сиенитов Сандыкского месторождения

приведен в ранее опубликованной нами работе, в мас. %: SiO₂ 56; Al₂O₃ 19,65; Fe₂O₃ 2,53; TiO₂ 0,41; K₂O 11,24; Na₂O 2,17 [12].

Спекание нефелинового сиенита с карбонатом калия и выщелачивание спекшейся массы производили следующим образом: нефелиновый сиенит смешивали с карбонатом калия, полученная смесь подвергалась спеканию при заданной температуре и времени спекания в муфельной печи. Полученная спекшаяся масса после водной обработки выщелачивалась раствором азотной кислоты по методике, ранее опубликованной нами в [13]. В отфильтрованном растворе определяли содержание оксида алюминия и железа методом комплексонометрии [14].

Нами изучено влияние температуры спекания (700–900 °С) и продолжительности процесса спекания (30–150 мин) на степень извлечения Al₂O₃ и Fe₂O₃ из нефелиновых сиенитов. Выщелачивание образцов спеченной массы нефелиновых сиенитов проводили 30%-ной азотной кислотой при температуре 100 °С, продолжительности перемешивании в течение 60 мин и при соотношении азотной кислоты и спекшейся массы 2,5:1.

На рис. 1 показана зависимость степени извлечения Al₂O₃ и Fe₂O₃ от температуры спекания нефелиновых сиенитов.

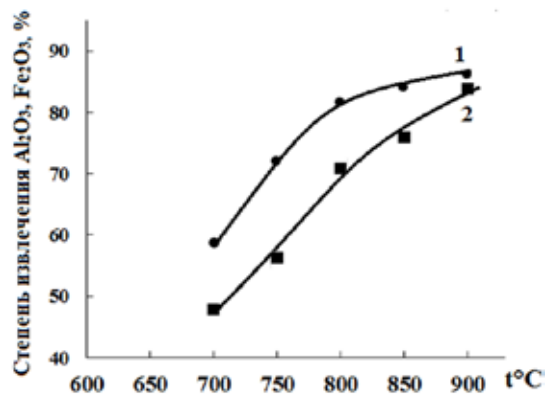


Рис. 1. Зависимость степени извлечения Al₂O₃ (1) и Fe₂O₃ (2) от температуры спекания

Видно, что если при температуре спекания 700 °С степень извлечения Al₂O₃ и Fe₂O₃ составляет 55,39 и 46,83 %, то при температуре 900 °С – 86,10 и 81,29 % соответственно. Следует отметить, что при температуре выше 850 °С происходит более значительное загрязнение азотнокислого раствора соединениями железа, что влечет за собой усложнение технологического процесса выделения глинозема.

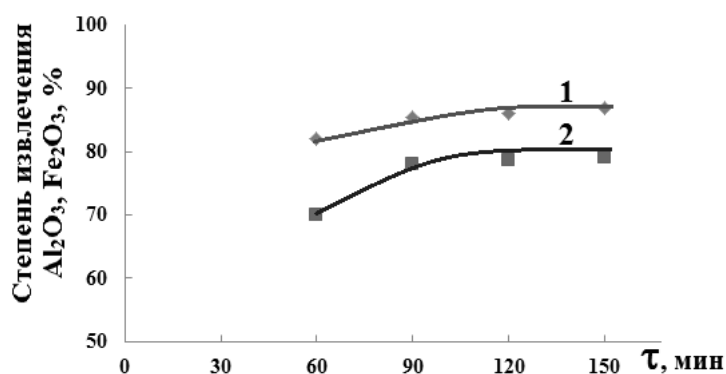


Рис. 2. Зависимость степени извлечения Al_2O_3 (1), Fe_2O_3 (2) от времени спекания

Из рис. 2 следует, что в изученном интервале времени спекания (от 60 до 150 мин) содержание Al_2O_3 и Fe_2O_3 в растворе постепенно увеличивается и при 90 мин спекания достигает максимального значения. При этом степень извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 составляет 84,92 и 78,31 % соответственно. Дальнейшее увеличение времени спекания практически не оказывает влияния на растворение алюминия и железа.

Интерес к выщелачиванию спека нефелиновых сиенитов азотной кислотой связан с тем, что, во-первых, соли азотной кислоты, образовавшиеся в процессе разложения сырья, легче перерабатываются, чем соли серной и соляной кислот. Во-вторых, в процессе переработки нефелинсодержащего сырья в присутствии азотной кислоты железо, находящееся в породе в двухвалентном состоянии, переходит в трехвалентное, что облегчает отделение железа от алюминия и получение глинозема лучшего качества. Выбор азотной кислоты для разложения спека нефелиновых сиенитов позволяет получать нитраты щелочных металлов, используемых в качестве азотного удобрения.

Проведены экспериментальные работы по выщелачиванию спекшейся массы

нефелиновых сиенитов после водной обработки при различной концентрации азотной кислоты (от 20 до 50%), при разной температуре выщелачивания (от 100 до 200 °С), времени перемешивания реакционной смеси (от 30 до 120 мин) и разным весом соотношении азотной кислоты и спекшейся массы нефелиновых сиенитов (от 1:1 до 3,2:1).

Результаты исследования влияния концентрации азотной кислоты на степень извлечения оксидов алюминия и железа приведены на рис. 3.

Концентрация азотной кислоты влияет на извлечение Al_2O_3 и Fe_2O_3 из спекшейся массы нефелиновых сиенитов в раствор (рис. 3). Максимальное извлечение Al_2O_3 (82,62%) и Fe_2O_3 (69,85%) происходит при концентрации азотной кислоты в пределах 30–40%. Дальнейшее повышение концентрации кислоты более 50% приводит к резкому снижению степени извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 из спекшейся массы. Ухудшение извлечения алюминия и железа из породы при высокой концентрации кислоты ранее мы связали с образованием малорастворимого соединения алюминия типа $Al_2O_3 \cdot 3N_2O_5 \cdot 8H_2O$ [15].

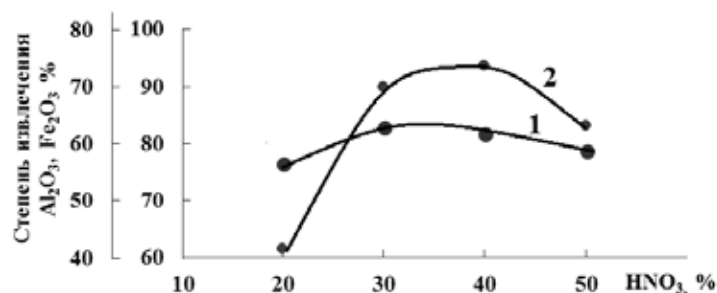


Рис. 3. Зависимость степени извлечения Al_2O_3 (1) и Fe_2O_3 (2) от концентрации азотной кислоты

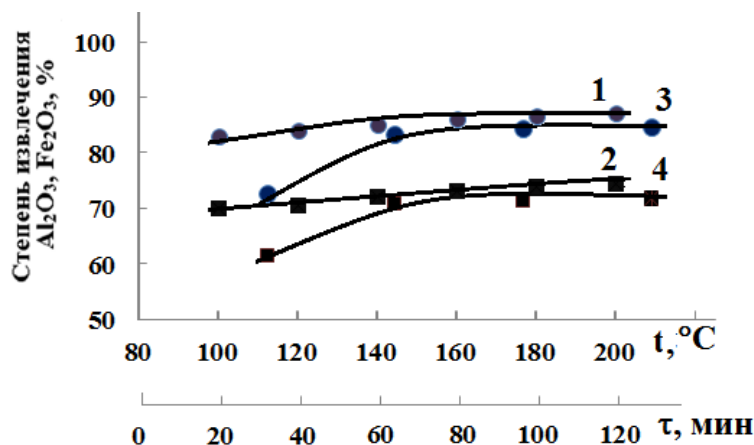


Рис. 4. Зависимость степени извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 от температуры (кривые 1, 2) и продолжительности выщелачивания спекшейся массы (кривые 3, 4).

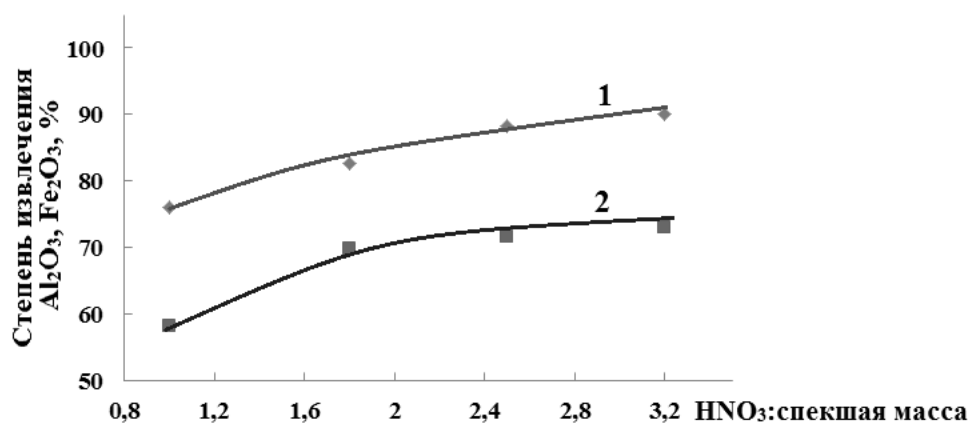


Рис. 5. Зависимость степени извлечения Al_2O_3 (1) и Fe_2O_3 (2) от весового соотношения азотной кислоты и спекшейся массы

Изучение влияния температуры азотнокислого раствора на разложение спекшейся массы нефелиновых сиенитов с азотной кислотой (рис. 4 (1), (2)) показывает, что температура реакционной смеси незначительно влияет на извлечение соединений алюминия и железа. В исследуемом интервале температур (100–200 °С) максимальное разложение спека нефелиновых сиенитов в азотной кислоте наблюдается при температуре 160 °С, где степень извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 достигает 86,27 и 72,74% соответственно. Обращает на себя внимание тот факт, что повышение температуры выщелачивания спекшейся массы нефелиновых сиенитов выше 160 °С нецелесообразно из-за того, что в растворе увеличивается содержание соединений железа, приводящее к загрязнению азотнокислого раствора.

Выщелачивание нефелиновых сиенитов азотной кислотой с извлечением алюминия и железа в раствор (рис. 4 (3), (4)) становится заметным при продолжительности процесса 90 мин, при этом степень извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 составляет 83,52 и 70,72%.

Как видно из рис. 5, весовое соотношение HNO_3 :спек оказывает некоторое влияние на извлечение Al_2O_3 и Fe_2O_3 из спекшейся массы нефелинового сиенита: при весовом соотношении HNO_3 :спек 1,8:1 степень извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 – 82,59 и 69,85%, а при 2,5:1 степень извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 – 88,16 и 71,52% соответственно.

Закключение

На основании изложенного можно заключить, что оптимальные параметры спекания нефелиновых сиенитов Сандыкского месторождения с K_2CO_3 : температура спека-

ния 850 °С, продолжительность спекания – 1,5–2 ч. Оптимальные условия разложения спекшейся массы нефелиновых сиенитов азотной кислотой:

- концентрация азотной кислоты 30–40 %;
- температура выщелачивания 160 °С;
- время выщелачивания не меньше 60 мин;
- соотношение HNO_3 :спек равное 2,5:1.

Список литературы

1. Лайнер А.И., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А., Певзнер И.З. Производство глинозема. М.: «Металлургия», 1978. С. 344.
2. Сизяков В.М. Химико-технологические закономерности процессов спекания щелочных алюмосиликатов и гидрохимической переработки спеков // Записки горного института. 2015. Т. 217. С. 102–110.
3. Сизяков В.М., Бажин В.Ю., Сизякова Е.В. Поведение щелочей при сухом спекании нефелино-известковой шихты // Metallurgia. 2015. № 11. С. 28–35.
4. Горбунова Е.С., Захаров В.И., Федоров С.Г., Алишкин А.Р., Матвеев В.А., Майоров Д.В. Способ переработки нефелин-полевошпатового сырья // Патент RU 2372290 RU МПК С 0 F/24 Патентообладатель ЗАО «Северо-Западная фосфорная компания» (СЗФК). 2009. Бюл. № 42.
5. Иброхим А., Мирзоев Б., Сафиев Х., Мирзоев П., Бобоев Х. Переработка нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикистана спекательным способом // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. 2016. № 3. С. 143–146.
6. Шепелев И.И., Головных Н.В., Сахочев А.Ю., Жижаев А.М., Котлягин А.Г. Улучшение качества спека известняково-нефелиновой шихты путем ввода в нее гипсоангидридного техногенного сырья // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2018. Т. 22. № 5. С. 225–236.
7. Мисратов Ж.А. Кислотные и спекательные способы разложения боро- и алюмосиликатных руд Таджикистана: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Душанбе, 2020. 21 с.
8. Давлатов Д.О., Назаров Ш.Б., Гиесиддина А., Мирсаидов У.М. Переработка нефелиновых сиенитов спеканием с сульфатом натрия // Известия АН Республики Таджикистан. 2020. № 2 (179). С. 71–75.
9. Фридман Я.Д. Отчет по научно-исследовательской работе по теме: «Физико-химическое изучение Сандыкских нефелино-сиенитовых пород и технологии их переработки» (Сводный отчет за 1957–1961 гг.) // Фонды Госгеолагентства 4821. Фрунзе, 1961.
10. Рыспаев О.Р., Чижиков Д.М., Китлер И.Н. Изучение поведения отдельных глиноземсодержащих минералов, входящих в состав нефелиновых сиенитов при действии азотной кислоты // О комплексном использовании нефелиновых пород в Киргизии. Фрунзе, 1968. С.110–116.
11. Садыралиева У.Ж. Исследование целесообразности комплексной переработки нефелино-сиенитовых руд месторождения Сандык // Технические науки – от теории к практике. 2016. № 12 (60). С. 41–45.
12. Шаршенбек к. А., Кочкорова З.Б., Мурзубраимов Б.М. Исследование возможности разложения нефелиновых сиенитов месторождения Сандык серной кислотой // Известия Ошского технологического университета. 2020. № 2. С. 153–159.
13. Шаршенбек к. А., Кочкорова З.Б., Мурзубраимов Б.М., Калчаева Б.Ш. Обработка каолиновой глины Чоко-Булакского месторождения серной, азотной и соляной кислотами // Известия НАН КР. 2020. № 3. С. 23–27.
14. Сочеванова М.М. Ускоренный анализ горных пород с применением комплексометрии. М.: Наука, 1969. 160 с.
15. Шаршенбек к. А., Кочкорова З.Б., Мурзубраимов Б.М. Исследование возможности получения глинозема из природной каолиновой глины Чоко-Булакского месторождения // Известия вузов Кыргызстана. 2017. № 7. С. 74–77.