УДК 669.712:552.331.4:669.112.227.322

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМИСТЫХ АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД

С.А. Сагарунян, А.М. Саркисян, И.М. Макарян, Э.М. Назарян, А.Г. Арустамян, Э.С. Агамян, А.С. Сагарунян

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА

Разработаны технологии комплексной переработки высококремнеземистых алюминийсодержащих пород (ВКАСП), таких как нефелиновые сиениты, перлиты, сынныриты, на основе которых готовят шихту, состоящую из вышеуказанных пород и гидроксида натрия при весовых соотношениях $Na_2O:SiO_2$=(1,6…2,0):1. Шихту подвергают спеканию при температуре выше температуры плавления щелочи в течение 35…40 *мин*. Из полученного спёка выщелачивают растворенный кремнезем, а обогащенный алюминием концентрат, в котором содержание Al_2O_3 от 21,0 *мас.%* доходит до 31,0 *мас.%*, после промывки от щелочи обрабатывают растворами сильных минеральных кислот. Полученный раствор солей алюминия после отделения от твёрдой фазы перерабатывают на глинозем или другие соединения алюминия по существующим методикам. Разработанные технологии позволяют извлекать из ВКАСП все полезные компоненты экологически чистыми и экономически выгодными способами.

Ключевые слова: гидроксид, оксид, кремнезем, глинозем, нефелин, нефелиновый сиенит, перлит.

Введение. Проблема получения глинозема не из бокситового сырья, а из других ВКАСП имеет важное значение, так как запасы бокситов ограничены. Поэтому в мировой практике возникает необходимость вовлечения в переработку более бедных алюминиевых пород, таких как нефелиновые сиениты, алуниты, сынныриты, перлиты, некоторые фельзитовые туфы и др., в которых содержание Al_2O_3 не превышает 21 *мас.%*.

Известен способ переработки низкокачественного алюминиевого сырья (нефелинового сиенита, сынныритa и др.), согласно которому сырье подвергают спеканию с известняком и содой при молярном соотношении $Na_2O:Al_2O \approx 1:1$ и $CaO:SiO_2 \approx 2:1$. Процесс спекания проводят во вращающихся печах при температуре 1250…1275 ^0C. При этом получают двухкальциевый силикат и растворимые в воде алюминаты натрия и калия. После выщелачивания спека полученный раствор алюмината натрия и калия перерабатывают на гидроксид и

оксид алюминия, на соду и поташ, а твердую фазу после переработки используют в качестве вяжущего [1]. Однако данный способ имеет ряд существенных недостатков, ограничивающих его применение. Это высокие энергетические затраты, использование большого количества известняка и др.

Предложен метод гидрохимического выщелачивания алюминия из руд в автоклавах при температуре 280…300^0C раствором каустической соды концентрации 400…500 *г·дм*$^{-3}$ [2]. Однако этот метод не был внедрен в производство в связи с отсутствием коррозионно-устойчивой аппаратуры, работающей в концентрированной щелочной среде при высоких температурах и давлении.

Известен также способ комплексной переработки нефелинового сиенита с его предварительным химическим обогащением (способ Манвеляна) [1,3], согласно которому измельченную породу обрабатывают в автоклавах раствором каустической щелочи концентрации 200…250 *г·дм*$^{-3}$ при температуре 200…220 ^oC в течение 1,5 *часа.* В этом процессе часть кремнезема переходит в раствор, а твердую фазу, обогащенную оксидом алюминия до 27 *мас.%,* перерабатывают способом, предложенным в [1]. Обладая большим преимуществом, этот способ тоже имеет ряд недостатков, которые ограничивают его применение. Это высокие энергетические затраты, загрязнение окружающей среды, использование побочных продуктов (известняка), низкие проценты извлечения полезных компонентов.

Проведены многочисленные работы по переработке некоторых видов ВКАСП кислотными способами [4-9]. Было разработано много разных аппаратурно-технологических схем на основе применения серной, азотной и соляной кислот. Показано, что нефелин хорошо реагирует с кислотами на холоде, а нефелиновые сиениты, полевые шпаты, сынныриты - только при температурах 200^0C и выше в автоклавных условиях [7]. Поэтому кислотное разложение ВКАСП требует применения дорогостоящей аппаратуры, которая будет в состоянии работать в указанных агрессивных средах.

В последнее время особое внимание уделяется фторидным технологиям вскрытия алюмосиликатного сырья. В качестве фторирующих реагентов были использованы гидрофторид аммония NH_4HF_2 и фторид аммония NH_4F [10-12].

Исходя из предложенной технологии, получают $(NH_4)_2SiF_6$ и $(NH_4)3AlF6$, которые разлагают, получая глинозем, кремнезем, а фториды восстанавливают и возвращают в процесс. Несмотря на то, что предложенная технология обеспечивает высокую степень извлечения алюминия, кремния и других полезных компонентов, однако она не апробирована в промышленном масштабе.

Методы исследования и обсуждение результатов. Целью настоящей работы является увеличение степени извлечения полезных компонентов из ВКАСП, снижение материальных и энергетических затрат, расширение ассортимента получаемых продуктов.

Для достижения поставленной цели нами было предложено обработку ВКАСП проводить щелочно-кислотным комбинированным способом [13,14].

Для проведения экспериментов в качестве сырья для переработки был применен измельченный нефелиновый сиенит, средний состав которого приведен в табл. 1.

Таблица 1

Среднее содержание компонентов, мас.%

Na_2O	K_2O	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	*n.n.n.*
5,34	6,43	21,40	55,40	4,40	0,60	0,56	2,90

В данном сырье на один моль Al_2O_3 приходится следующий стехиометрический состав полезных компонентов: $0{,}41Na_2O{\cdot}0{,}33K_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}4{,}4SiO_2$. Балластовая часть руды составляет 11,43%. Проведен рентгенофазовый анализ (РФА) пробы нефелинового сиенита.

РФА порошкообразных образцов проводился методом порошков на дифрактометре URD–63 с использованием $Cu_{K\alpha}$ – излучения и никелевого фильтра. Идентификация линий дифрактограмм проводилась по данным JCPDS-ICDD 2004. Результаты анализа пробы нефелинового сиенита, отработанные на компьютере, приведены на рис.1. Из рентгенограммы видно, что нефелиновый сиенит в основном состоит из $(Na,K)(Si_3Al)O_8$, карточка №09-0478, $d/n=3{,}21_{100}$; $3{,}24_{90}$.

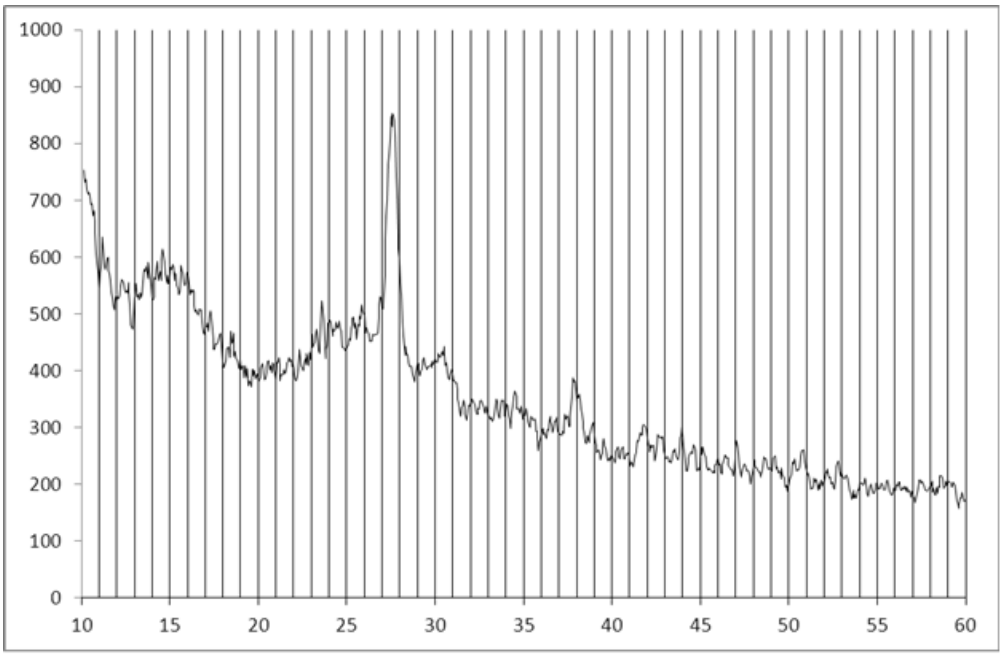

Рис. 1. Рентгенограмма образца нефелинового сиенита

Для определения оптимального количества щелочи, подаваемой на переработку нефелинового сиенита, готовят шихту при различных весовых соотношениях $Na_2O_{кс} : SiO_2$, где $Na_2O_{кс}$ – каустическая часть щелочи, а SiO_2 - количество кремнезема, содержащегося в сырье. Результаты опытов показали, что соотношение $Na_2O : SiO_2$=(1,6…2,0):1,0 является оптимальным. Показано, что оптимальной температурой переработки ВКАСП является 320…350 ^0C. В дальнейшем переработку ВКАСП щелочью проводили при температуре 320…350 ^0C и соотношении $Na_2O : SiO_2$=(1,6…2,0):1,0.

Комплексная переработка нефелинового сиенита проводилась щелочно-кислотным комбинированным способом, принципиальная технологическая схема которой приведена на рис. 2.

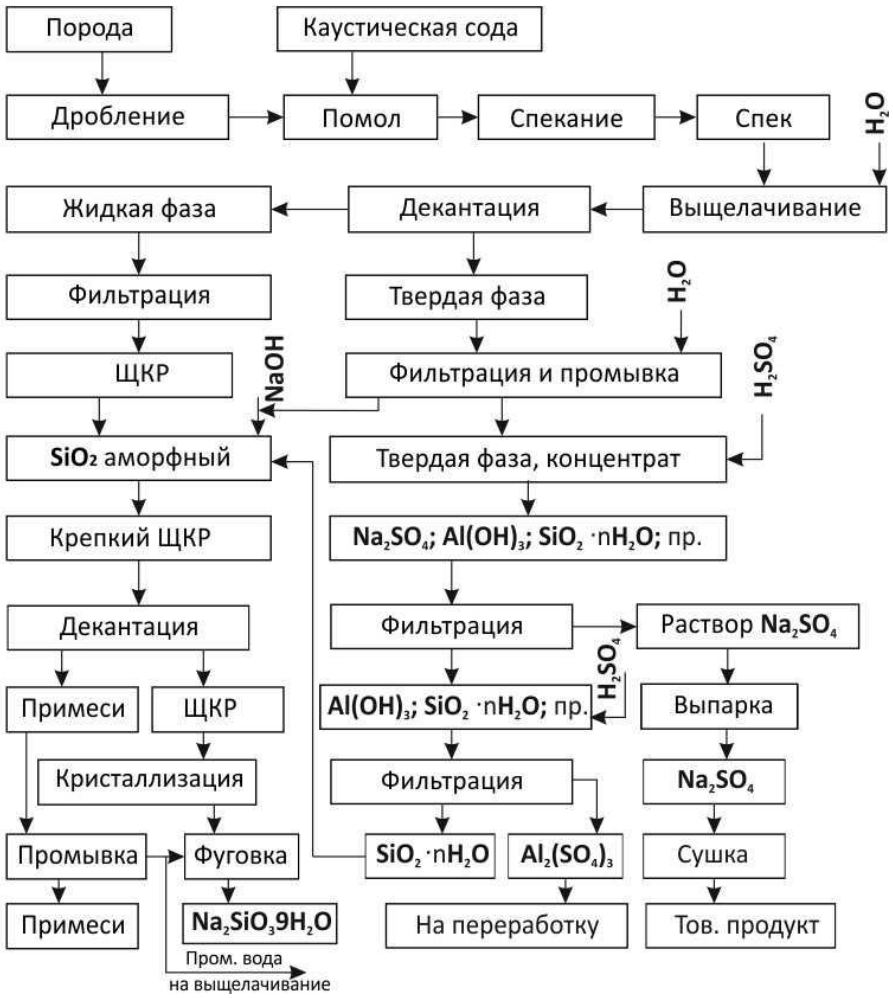

Рис. 2. Технологическая схема комплексной переработки ВКАСП

На основе предложенного способа готовится шихта из нефелинового сиенита размером частиц меньше 1,0 *мм* и каустической соды при соотношении $Na_2O_{кс} : SiO_2$ =1,6:1,0. Приготовленную шихту спекают в электрической печи при температуре 320…350 ^0C в течение 35…40 *мин.* В этом процессе протекает следующая реакция:

$$0{,}41Na_2O \cdot 0{,}33K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4{,}4SiO_2 + 2{,}66Na_2O = Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 0{,}33K_2SiO_3 + 2{,}07Na_2SiO_3 \cdot$$

После спекания спек охлаждают, из него выщелачивают кремнезем в видщелочно-кремнеземистого раствора (ЩКР).

РФА пробы полученного концентрата приведен на рис. 3. Результаты анализа показывают, что концентрат в основном состоит из натриевого алюмосиликата - $NaAlSiO_4$, карточка №19-1176, d/n=$3{,}0_{100}$; $3{,}83_{65}$.

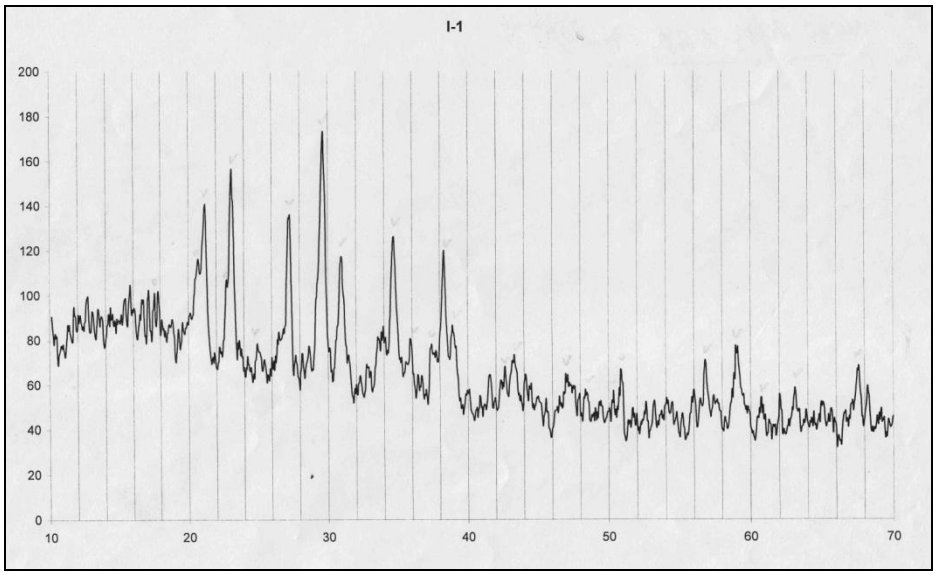

Рис. 3. Рентгенограмма образца полученного натриевого алюмосиликата

По предложенной нами технологии полученный концентрат перерабатывают минеральными кислотами (серной, азотной или хлористоводородной) двухстадийно [15].

Изучено влияние вскрытия полученного концентрата кислотой. Показано, что полученный натриевый алюмосиликат сначала можно разрушить при расходе кислоты в количестве, близком к стехиометрически необходимому для взаимодействия только с щелочной составляющей минерала, по реакции

$$Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + Al_2O_3 + 2SiO_2 + H_2O.$$

Процесс ведут при температуре 20…45 ^oC , постоянном перемешивании пульпы в течение 45…60 *мин* при соотношении Ж:Т=3:1. После выщелачивания продукта в раствор переходит натриевая соль используемой кислоты. Твердую фазу обрабатывают новой порцией кислоты при соотношении Ж:Т=3:1 и температуре 20…45 ^0C, постоянно перемешивая в течение 45…60 *мин;* при этом кислоту подают в количестве, эквивалентном содержанию Al_2O_3. В этом процессе основная часть алюминия переходит в раствор. Полученную пульпу

декантируют; осадок, содержащий в основном аморфный кремнезем (до 76 *мас.%*), фильтруют и промывают.

Твердую фазу обрабатывают ЩКР, полученным при обогащении нефелинового сиенита. При необходимости, в процесс вводят также требуемое количество каустической соды для корректировки оптимальной концентрации ЩКР с целью получения девятиводного метасиликата натрия, из раствора которого получают силикаты различных металлов, кремнезем, кальцинированную и каустическую соду. Опыты показали, что самой оптимальной концентрацией ЩКР для получения девятиводного метасиликата натрия является: $Na_2O_{общ}$=200…220 *г·дм*$^{-3}$, SiO_2=110…130 *г·дм*$^{-3}$.

Для кристаллизации девятиводного метасиликата натрия раствор указанной концентрации при постоянном перемешивании охлаждают до 15…20 ^oC. Полученную пульпу фильтруют на центрифуге, товарный продукт упаковывают, а фильтрат с концентрацией $Na_2O_{общ.}$=110…120 *г·дм*$^{-3}$, SiO_2 = 25…30 *г·дм*$^{-3}$ выпаривают и отправляют в начальную стадию получения раствора вышеуказанной концентрации. Полученный раствор солей алюминия после отделения от твердой фазы перерабатывают на глинозем или другие соединения алюминия по существующим методикам.

На основе вышеизложенной технологии была достигнута высокая степень извлечения из нефелиновой породы полезных компонентов (в *мас.%*): Na_2O - 95…96; Al_2O_3 -94…95; SiO_2 - 94…95, а на действующих предприятиях средний выход полезных компонентов не превышает 83 *мас.%*.

На основе вышеописанной технологии были проведены опыты по переработке перлитов Арагацкого, Эларского и Джраберского месторождений РА, а также перлита, привезенного из Грузии.

Химический анализ перлитов указанных месторождений показал, что они по составу мало отличаются друг от друга. Поэтому в данной работе приводятся только результаты опытов по переработке перлита Арагацкого месторождения, содержание компонентов которого приведено в табл. 2.

Таблица 2

Содержание компонентов в перлите, (мас.%)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	n.n.n.
74,26	15,90	0,90	1,68	3,20	3,10	1,12	1,14

В данном сырье на один моль Al_2O_3 приходится следующий стехиометрический состав полезных компонентов: $0{,}33Na_2O \cdot 0{,}21K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 7{,}9SiO_2$.

Опыты по переработке перлита были проведены аналогично опытам по переработке нефелинового сиенита, согласно вышеуказанной схеме.

В процессе спекания перлита с каустической содой протекает следующая реакция:

$$0.33Na_2O \cdot 0{,}21K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 7{,}94SiO_2 + 6{,}4Na_2O = Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 0{,}21K_2SiO_3 + 5{,}73Na_2SiO_3 \cdot$$

Химический анализ показал, что в твердой фазе получен концентрат, который по составу близок к нефелину. Содержание Al_2O_3 в нем доходит до 33…35 *мас.%.* РФА концентратов, полученных при переработке перлитов указанных месторождений, показал, что они имеют аморфную структуру. Полученный концентрат пригоден в качестве сырья для производства глинозема по действующей в настоящее время схеме. Несмотря на это, нами предлагается эти концентраты подвергнуть кислотной обработке, учитывая, что вновь полученный концентрат хорошо реагирует с кислотами при низких температурах.

Изучен процесс переработки полученного концентрата азотной кислотой (количество подаваемой кислоты эквивалентно щелочной составляющей); получены раствор азотнокислого натрия и твердая фаза, состоящая в основном из оксидов алюминия и кремния. Раствор выпаривают, получают товарный продукт $NaNO_3$, а осадок обрабатывают новой порцией азотной кислоты в количестве, необходимом для растворения алюминия. Получают раствор азотнокислого алюминия и твердую фазу, представляющую собой аморфный кремнезем. Раствор по методике [7] перерабатывают на Al_2O_3 и азотную кислоту, а аморфный кремнезем – на метасиликат натрия и другие соединения согласно вышеуказанной схеме.

Предложен также вариант переработки полученного раствора метасиликата натрия по реакции

$$Na_2SiO_3 + Ca(OH)_2 = CaSiO_3 + 2NaOH.$$

Полученную щелочь возвращают в процесс, а из силиката кальция после прокаливания при температуре 1200^0С получают волластонит.

Таким образом, разработанная технология позволяет извлекать из ВКАСП все полезные компоненты (в *мас.%*): Na_2O - 95…96; Al_2O_3 - 94…95; SiO_2 - 94…95, что примерно на 10…12% больше, чем степень извлечения указанных компонентов, полученных существующими в настоящее время способами. Указанная технология была использована для переработки золотосодержащих руд и отходов, обогащения медеплавильного шлама, переработки серпентинитов и др.

Выводы. Предложенные технологии являются, по сути, совмещением двух крупных самостоятельных технологических процессов: производство глинозема и других алюминиевых соединений, а также производство различных силикатов. Преимуществами предложенного способа, по сравнению с существующими, являются:

- для предварительного обогащения руды не используется сложная автоклавная система, работающая при температуре 220…230 ^{0}C (способ Манвеляна);
- для спекания шихты не используется вращающаяся печь, работающая при 1200…1250 ^{0}C;
- процесс экологически чистый и экономически выгодный;
- в процессе переработки руды не используется побочный продукт (известняк);
- способ обеспечивает высокую степень извлечения полезных компонентов;
- энергетические расходы сокращаются примерно на 45…50%;
- разработанная технология переработки ВКАСП является универсальной, так как ее можно использовать также для некоторых других кремнеземсодержащих пород.

Литература

1. **Лайнер А.И.** Производство глинозема. - М.: Металлургия, 1978. -344 с.
2. **Сажин В.С**. Новые гидрохимические способы комплексной переработки алюмосиликатов и высококремнистых бокситов.- М.: Металлургия, 1988. -213 с.
3. Химия и технология глинозема //Труды Всесоюзного совещания, 21-30 сентября, 1960 г. – Ереван: НТИОНХ, 1964. -531с.
4. **Еремин Н.И.** Процессы и аппараты глиноземного производства. – М.: Металлургия, 1980, -359 с.
5. **Шварцман Б.Х.** Кислотные методы переработки глиносодержащего сырья. – М.: Металлургия, 1964. -130 с.
6. **Захаров В.И., Матвеев В.А., Зыричев Н.А.** Кислотная переработка нефелинсодержащего сырья на глинозем и др. продукты // Всесоюзная конференция. - Апатиты, 1989. - С. 32.
7. **Захаров В.И.** Химико-технологические основы и разработка новых направлений комплексной переработки и использования щелочных алюмосиликатов: Автореферат дис… д.т.н. – СПб., СПГГИ, 1994. - 53с.
8. **Лайнер Ю.А.** Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами. – М.: Наука, 1982. -207 с.

9. А.с. № 220252 (СССР). Способ получения глинозема и других продуктов из нефелина / **С.М. Бондин, В.И. Захаров, И.М. Сысуев, Н.Я. Меньшикова.** - Опубл. БИ №46. -15.12.1979.
10. **Горячева Т.В.** Разработка методов синтеза фторидов металлов IV группы с помощью гидрофторида аммония: Дис… к.х.н. – М., 2005. -129 с.
11. **Ришкович В.С., Маловицкая Ю.Н., Богидаев С.А.** Эффективные технологии для переработки небокситовых руд // Изв. Вузов. Цветная металлургия. – 2008. - №2. - С. 34-40.
12. Патент РФ №2171226. Способ получения глинозема / **В.Г. Моисеенко, В.С. Рышкевич.** – Опубл. 2001.
13. **Սահարունյան Ս.Ա., Մակարյան Ի.Մ., Սարգսյան Ա.Մ.** Սիլիցիումաշատ նեֆելինային ապարներից արզնահողի և այլ միացությունների ստացման գործընթացի ուսումնասիրություն և համապատասխան տեխնոլոգիաների մշակում // ՀՃԱ ԼՐԱԲԵՐ.- 2009.- Հ. 6, №2. - էջ 308-311:
14. Исследование процессов комплексной переработки высококремнеземистых алюминийсодержащих пород / **С.А. Сагарунян, А.М. Саркисян, Э.М. Назарян и др.** // Всероссийская научная конференция с международным участием. – Апатиты, 2013. - С. 59-60.
15. Патент Рф №2440296. Щелочно-кислотный способ получения глинозема из высококремнеземистых алюминиевых руд / **Е.Ф. Выдревич, И.М. Захарович.** – Опубл. 2010.

Поступила в редакцию 21.11.2015.
Принята к опубликованию 27.08.2015.

ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԱՇԱՏ ԱԼՅՈՒՄԻՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՊԱՐՆԵՐԻ ՀԱՄԱԼԻՐ ՎԵՐԱՄՇԱԿՄԱՆ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱՅԻ ՄՇԱԿՈՒՄԸ

Ս.Ա. Սահարունյան, Ա.Մ. Սարգսյան, Ի.Մ. Մակարյան, Է.Մ. Նազարյան, Ա.Գ. Առուստամյան, Է.Ս. Աղամյան, Ա.Ս. Սահարունյան

Մշակվել են սիլիցիումաշատ ալյումին պարունակող ապարների (ՍԱԱ), նեֆելինային սիենիտների, պեռլիտների համալիր վերամշակման տեխնոլոգիաներ: Ըստ մշակված տեխնոլոգիաների՝ կաուստիկ սոդայից և վերը նշված հումքից պատրաստվում է բովախառնուրդ՝ պահպանելով $Na_2O : SiO_2$ =(1.6…2.0):1 հարաբերակցությունը: Բովախառնուրդը եռակալվում է հիմքի հալման ջերմաստիճանի սահմաններում ՝ 35…40 րոպե տևողությամբ: Ստացվող եռակալվածքից լուծահանում են սիլիկահողի մեծ մասը, իսկ ալյումինով հարստացած խտանյութը, որի մեջ Al_2O_3-ի պարունակությունը 21-ից հասնում է 31 զանգվածային տոկոսի, լուծվող հիմքից լվանալուց հետո մշակում են ուժեղ հանքային թթվի լուծույթներով: Ստացված ալյումինի աղերի լուծույթները, պինդ ֆազից անջատելուց հետո, գոյություն ունեցող եղանակներով վերամշակվում են որպես արզնահող կամ

ալյումինի այլ միացություններ: Պինդ ֆազի ամորֆ սիլիկահողը լուծվում է եռակալվածքի լուծահանման պրոցեսում առաջացած հիմնային լուծույթներով: Լուծույթից ստացվում են տարբեր սիլիկատներ: Մշակված տեխնոլոգիաները թույլ են տալիս ՍԱԱ-ից կորզել բոլոր օգտակար բաղադրամասերը՝ տնտեսապես ձեռնտու և էկոլոգիապես մաքուր եղանակներով:

Առանցքային բառեր. հիդրոքսիդ, օքսիդ. սիլիկահող, արգնահող, նեֆելին, նեֆելինային սիենիտ, պեռլիտ:

DEVELOPING TECHNOLOGIES FOR COMPLEX PROCESSING OF HIGH SILICEOUS ALUMINIUM -CONTAINING ROCKS

S.A. Saharunyan, A.M. Sargsyan, I.M. Makaryan, E.M. Nazaryan, A.G. Arustamyan, E.S. Aghamyan, A.S. Saharunyan

Technologies for complex processing of high-silica aluminum-containing rocks (HSACR), such as nepheline syenites, pearlite, etc. are developed. By those technologies, a burden is prepared consisting of the above-mentioned rocks, and sodium hydroxide at a ratio $Na_2O : SiO_2$=(1.6…2.0):1. The burden is sintered at a temperature not higher than the melting point of the alkali during 35-40 minutes. From the obtained sinter, dissolved silica is leached, while the concentrate beneficiated by aluminium, wherein the content of Al_2O_3 от 21,0 *wt.%* reaches *31 wt.%*, after washing from the soluble alkali, is processed with solutions of strong mineral acids. The obtained solution of aluminum salts, after separation from the solids, is processed on alumina or other compounds of aluminum by existing methods. The developed technologies allow to derive from HSACR all the useful components by environmentally pure and cost-effective methods.

Keywords: hydroxide, oxide, silica, argil, nepheline, nepheline syenite, pearlite**.**