

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
ИНСТИТУТ ГЕОМЕХАНИКИ И ОСВОЕНИЯ НЕДР

Диссертационный Совет Д 25.19.587.

На правах рукописи

УДК 622.06:552.331.4(043).

САДЫРАЛИЕВА УУЛБОЛСУН ЖЕЕНКУЛОВНА

**РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ
НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ САНДЫК**

Специальность:

25.00.13 – «Обогащение полезных ископаемых»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель: д.т.н. Тастанов Е.А.

Бишкек - 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ	
1.1. Способы переработки высококремнистого глиноземсодержащего сырья.....	11
1.1.1 Способы спекания (щелочной способ).....	11
1.1.2 Кислотные комбинированные способы переработки алюмосиликатного сырья.....	12
1.1.3 Гидрохимический щелочной способ.....	13
1.2 Современное состояние и перспективы мирового производства редких металлов.....	15
Выводы по главе 1	25
ГЛАВА II. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОБОГАЩЕНИЮ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ	
2.1 Характеристика месторождения нефелиновых сиенитов Сандык.....	26
2.1.1 Исследование вещественного состава нефелиновых сиенитов.....	27
2.1.1.1 Физико – химический анализ проб.....	27
2.1.2 Термический анализ.....	30
2.2 Гранулометрический анализ.....	32
2.3 Исследования обогащения нефелиновой руды методом магнитной сепарации.....	33
2.4. Исследования по химическому обогащению нефелиновых сиенитов.....	39
2.4.1 Химическое обогащение способом выщелачивания в щелочном растворе.....	40
2.4.2 Планирование экспериментов активации нефелино-сиенитовой руды методом термической обработки паровоздушной смесью.....	43
2.4.3. Исследование влияния предварительного обжига на процесс химического обогащения нефелиновых сиенитов.....	50

2.4.3.1. Планирование экспериментов химического обогащения нефелиновых сиенитов после предварительного обжига	52
2.4.4. Активация нефелино-сиенитовой руды методом термической обработки паровоздушной смесью.....	57
2.5. Планирование экспериментов в активации нефелино-сиенитовой руды методом термической обработки паровоздушной смесью.....	59
2.6. Разработка способа химического обогащения нефелиновой руды методом предварительной активации в содовом растворе.....	65
Выводы по главе 2.....	77
ГЛАВА 3. ГИДРОХИМИЧЕСКОЕ ОБОГАЩЕНИЕ РУД	
3.1. Исследование процесса выщелачивания глинозема из нефелинового концентрата.....	78
3.1.1. Исследование влияния концентрации щелочи на извлечение глинозема...78	
3.1.2. Исследование влияния дозировки оксида кальция на степень извлечения глинозема.....	81
3.1.3. Исследование влияния температуры на извлечение глинозема.....	82
3.1.4. Исследование влияния продолжительности процесса на извлечение глинозема.....	82
3.1.5. Исследование вещественного состава шлама от выщелачивания нефелинового концентрата.....	83
3.2. Кристаллизация гидроалюмината натрия.....	87
3.2.1. Обескремнивание раствора.....	87
3.2.2. Выпарка и кристаллизация ГАН.....	89
3.2.3. Получение гидрооксида алюминия.....	90
3.2.4. Кальцинация гидрооксида алюминия.....	92
3.3. Разработка способа получения концентратов галлия и ванадия.....	93
3.4. Исследования получения пентаоксида ванадия и металлического галлия из концентратов.....	97
3.5. Выделение рубидия из маточных поташных растворов и получение соды и поташа.....	101

Выводы по главе 3	103
ГЛАВА IV. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ	
4.1. Технологическая схема комплексной переработки нефелиновых сиенитов.....	104
4.2. Технологическая схема производства концентратов галлия и ванадия и обескремненного раствора.....	106
4.3. Технологическая схема получения пентаоксида ванадия	108
4.4. Технологическая схема концентрирования рубидия.....	111
4.5. Укрупненно – лабораторные испытания разработанных технологий.....	113
4.6. Предварительный технико – экономический расчет комплексной технологии переработки нефелиновых сиенитов.....	116
Выводы по главе 4	120
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	122
ЛИТЕРАТУРЫ	124

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, СИМВОЛОВ, ЕДИНИЦ И ТЕРМИНОВ

ГАН – Гидроалюмината натрия

АКО – Алюмокарбонатный осадок

НКГС – Натриево кальциевый гидросиликат.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы диссертации. Основным сырьем, на котором базируется алюминиевая промышленность, являются высококачественные бокситы. Из них глинозем производят наиболее простым и экономичным способом Байера. Однако растущая потребность в производстве алюминия и продуктов на его основе, с одной стороны, и некоторая ограниченность запасов бокситов, с другой, вызвали необходимость использования других видов глиноземсодержащего сырья. Сырьевая база алюминиевой, химической и фарфорофаянсовой промышленности значительно расширилась благодаря другим разведанным видам глиноземсодержащего сырья. К таким видам сырья относятся нефелины, глины, каолины, алуниты, аргиллиты, бентониты, низкокачественные бокситы, запасы которых имеются в достаточно больших количествах и месторождения их повсеместно распространены. Эти виды сырья, несмотря на сравнительно низкое содержание глинозема, содержат помимо алюминия другие полезные компоненты. Промышленная переработка данных руд может быть целесообразной при комплексном использовании сырья.

С этой точки зрения актуальна работа по изучению возможности разработки комплексной технологии переработки нефелиновых сиенитов месторождения Сандык Кыргызской Республики.

Связь темы диссертации с научными программами, темами

1. Программа «Научно-технологическое обоснование развития редкометалльной отрасли в Казахстане на 2011 - 2014 годы». Госрегистрация №0112РК00741).

2. Программа «Технологии обогащения и переработки труднообогатимого и низкокачественного сырья на 2014-2016 годы». Госрегистрация № 0114РК00477.

Цель диссертационной работы: Разработка комплексной технологии переработки нефелиновых сиенитов Сандыкского месторождения.

Задачи исследований:

1. Исследование вещественного, гранулометрического, минералогического составов нефелиновых сиенитов;
2. Изыскание возможности предварительной магнитной сепарации руды с целью отделения железа, кремнезема и компонентов, мешающих процессу извлечения глинозема при химическом обогащении;
3. Определение энергоэффективных способов предварительной активации нефелиновой руды перед химическим обогащением;
4. Разработка технологии переработки алюмокарбонатного галлий содержащего осадка с целью извлечения галлия;
5. Переработка обескремненного силикатного раствора от обогащения нефелиновой руды способом карбонизации с целью получения содобенкарбонатного рубидий содержащего раствора;
6. Разработка аммиачной технологии получения пентаоксида ванадия из ванадиевого кека.

Научная новизна работы: (по специальности:25.00.13 – «Обогащение полезных ископаемых»)

1. Разработан способ химического обогащения нефелинов включающий: измельчение, термическую обработку в паравоздушной среде при температуре 350-500°C с последующим автоклавным щелочным выщелачиванием;
2. Определены условия интенсификации процесса активации нефелиновой руды перед обогащением путем обработки материала содовым раствором с концентрацией 120÷150 г/л в пределах интервалов температуры от 100 до 150°C;
3. Разработан способ переработки алюмокарбонатного галлийсодержащего осадка методом обработки алюминатным раствором с получением осадка гидроксида алюминия и последующей карбонизацией отфильтрованного раствора газом, содержащим CO₂.

Практическая значимость полученных результатов:

Разработанная технологическая схема позволит вовлечь в переработку нефелиновые руды месторождения Сандык с получением в виде готовой продукции товарный глинозем, рубидиевые квасцы, пентаксид ванадия, галлий, также в виде побочных продуктов гидросиликаты натрия и кальция применяющиеся в производстве строительных материалов.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

(по специальности 25.00.13 – «Обогащение полезных ископаемых»)

1. Разработанный способ обогащения нефелиновой руды с предварительной активацией паравоздушной смесью и содовым раствором.
2. Усовершенствованная технологическая схема химического обогащения нефелиновых сиенитов с получением глинозема и белого шлама.
3. Разработанная технологическая схема получения концентратов галлия и ванадия из обескремненного силикатного раствора методом трехстадийной карбонизации.
4. Разработанная аммиачная технология получения пентаоксида ванадия из ванадиевого кека, включающая операции получения метаванадата аммония, поливанадата аммония и пентаоксида ванадия.
5. Разработанный способ концентрирования рубидия в маточном поташном растворе методами упаривания и стадийной кристаллизации соды и поташа.

Личный вклад автора состоит:

- в анализе современного состояния технологий переработки нефелинов;
- в анализе вещественного состава;
- в разработке физико-химических исследований с целью установления влияния щелочей на процесс обогащения;
- непосредственное выполнение лабораторных исследований по магнитной сепарации, активации и автоклавному выщелачиванию нефелинового сырья;

- в разработке комбинированной технологии комплексной переработки руд месторождения Сандык и проведении укрупненных лабораторных испытаний на укрупненно-лабораторном оборудовании научно-исследовательского института АО «ИМиО» г. Алматы Республики Казахстан.

- по результатам укрупненно-лабораторных испытаний проведен предварительный технико-экономический расчет технологии комплексной переработки нефелиновых сиенитов месторождения Сандык.

Апробация результатов исследований. Результаты исследований докладывались и обсуждались на Международном конгрессе «Прогрессивные методы обогащения и комплексная переработка природного и техногенного минерального сырья» приуроченное к 5-летию КазНАЕН и созданию Евразийского экономического союза (2014г.), на научно-практических конференциях Кыргызского государственного технического университета им. И.Раззакова, и Института горного дела и горных технологий им. Академика У. Асаналиева. Результаты исследований и работа в завершеном виде докладывалась на расширенных заседаниях кафедры «Металлургия и металлургические процессы» Института горного дела и горных технологий им. У. Асаналиева.

Полученные результаты диссертации реализованы:

1. В укрупненно-промышленной лаборатории научно-исследовательского института Акционерного общества «Центр наук о земле металлургии и обогащения», г. Алматы Республики Казахстан (*Акт укрупненно-лабораторных испытаний по комплексной переработке нефелиновых сиенитов месторождения Сандык от 22.05.2015г.*);

2. В ОсОО «Информационно-исследовательский центр» г. Кара-Балта, Кыргызская Республика (*Акт о реализации научных результатов, полученных в диссертации Садыралиевой У.Ж. на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 25.00.13 «Обогащение полезных ископаемых» на тему «разработка комплексной технологии переработки нефелиновых сиенитов месторождения «Сандык» от 22.12.2016).*

Полнота отражения результатов диссертации в публикациях. Результаты исследований и положения, отражающие основное содержание диссертационной работы опубликованы в 10 печатных работах и получены 2 патента по теме диссертации.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и выводов, изложенных на 125 страницах, содержит 41 рисунок, 46 таблиц, 72 наименований литературы.

ГЛАВА I. СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

1.1. Способы переработки высококремнистого глиноземсодержащего сырья

Нефелиновые руды и концентраты являются вторым по значению после бокситов и глиноземсодержащего сырья для алюминиевой промышленности.

1.1.1. Способ спекания (щелочной способ)

Промышленная переработка нефелиновых руд и концентратов в настоящее время осуществляется по технологии спекания с известняком и оборотными продуктами глиноземного производства: белым шламом, содовым раствором

[7-13].

Продуктами переработки нефелина являются глинозем, натриевые и калийные соли (сода, поташ и сульфат калия), а также цемент. По экономической значимости среди них на первом месте стоит глинозем, а получение цемента из белитового шлама в некоторых случаях оказывается не рентабельным и не осуществляется, либо шлам утилизируется. Поэтому высокое содержание глинозема в сырьевой шихте имеет первостепенное значение. Подготовка такой нефелиново-известняково-содовой шихты заключается в тщательном измельчении и перемешивании всех компонентов при соблюдении необходимых стехиометрических пропорций. Процесс спекания проводится в трубчатых вращающихся печах, в которых шихта разогревается до температуры 1270°C, при которой протекают главные целевые реакции: образование алюмината натрия и двухкальциевого силиката. При последующем выщелачивании полученного спека двухкальциевый силикат переходит в белитовый шлам, из которого может быть получен цемент.

Для снижения материальных потоков в технологии спекания при переработке низкокачественных нефелиновых сиенитов, содержащих 20-22% Al_2O_3 , 12-14 % Na_2O+K_2O и до 56,0% SiO_2 , предполагается подвергать эти руды предварительному обогащению для удаления некоторой части диоксида

кремния [14]. Однако, промышленной реализации этот способ не нашел. Существенным недостатком способа является необходимость возврата в голову процесса большого количества щелоков, что обуславливает большую нагрузку на передел каустификации. Авторами [15-17] предложен термохимический способ обогащения высококремнистого глиноземсодержащего сырья. Этот способ мало эффективен из-за высокой энергоемкости. Наличие таких общих недостатков способов спекания, как большой расход топлива – высокая энергоемкость, загрязнение окружающей среды, громоздкость оборудования и повышенные капитальные затраты, обязывает к поиску других эффективных способов переработки исследуемого сырья.

1.1.2. Кислотные комбинированные способы переработки алюмосиликатного сырья

Использование различных минеральных кислот для вскрытия сырья может быть экономически целесообразно в случае переработки бесщелочных алюмосиликатов (зол, глин, алунитов). Тем не менее, для переработки нефелинового сырья предлагается несколько вариантов, как чисто кислотных [18-19], так и комбинированных [52].

Известен способ спекания нефелинов с нитратом калия или с поташом с последующим выщелачиванием азотной кислотой [20-21]. К недостаткам этих способов следует отнести: трудности аппаратного оформления спекания сиенитов с поташом и нитратом калия, так как при этом происходит расплавление фазы метасиликата калия; проблема технического осуществления процесса гидролиза при 280-290°C, сложность аппаратуры для процесса термического разложения нитратов алюминия и калия сочетание с нерешенной задачей регенерации кислоты и др. Кроме того, при реализации выше предложенных схем образуется кальциевый шлам, для утилизации которого применяют выщелачивание 40,0-48,0% азотной кислотой. Эта схема весьма громоздка, связана с высококонцентрированной выпаркой, т.е. очень энергоемка и сложна в аппаратном оформлении.

Широкому использованию кислотных способов в промышленности препятствует ряд существенных характерных недостатков: необходимость дорогостоящей кислотоупорной аппаратуры; трудности отделения и промывки кремнеземистого остатка; затруднения при регенерации растворов кислоты; проблема утилизации шлама, состоящего в основном из гелей кремниевой кислоты. Кроме того, при переработке щелочных алюмосиликатов (нефелинов) будет теряться щелочь, содержащаяся в этих породах, а также кислоты, используемые для разложения.

1.1.3. Гидрохимический щелочной способ

Гидрохимический щелочной способ является перспективным методом переработки низкокачественных алюминиевых руд [22, 27], основу которого составляет высокотемпературное автоклавное разложение сырья высокомолекулярными растворами гидроксида натрия в присутствии соединений кальция. При этом обеспечивается непосредственное извлечение алюминия в жидкую фазу, связывание диоксида кремния сырья в малорастворимый натриево-кальциевый гидросиликат (НКГС) [23,24] и исключается энергоемкий процесс спекания с известняком. Для выделения алюминия из образующихся при этом высокомолекулярных растворов предложен процесс кристаллизации алюмината натрия (калия), а для извлечения щелочей из автоклавного остатка (НКГС) разработан процесс регенерации щелочей, заключающейся в обработке шлама слабыми растворами гидроксида натрия.

В работе [25] приводится сравнительная оценка перспективности как новых, так и известных технологических схем переработки различных видов сырья. Эффективность схемы переработки алюминийсодержащего сырья определяется тремя факторами: технологическим, организационно-техническим и конъюнктурным. Наиболее перспективной схемой разложения нефелинов с получением глинозема с учетом названных факторов признана гидрохимическая технология, менее перспективный – способы спекания и кислотный.

Для разложения высококремнистых бокситов разработан последовательный комбинированный гидрохимический щелочной способ

получения глинозема – Байер-гидрохимия [26-28]. Однако для переработки натриево-калиевых алюмосиликатов этот вариант не может быть использован из-за различного минералогического состава нефелинов и высококремнистых бокситов.

Комбинированный гидрохимический способ совместной переработки красных шламов с нефелинами позволяет решать вопрос замены дорогостоящих содопродуктов с природными щелочами, входящими в состав нефелинов. Однако применение этого способа для нефелинов экономически неэффективно, т.к. в них содержится преимущественно калиевая щелочь.

Анализ литературных данных показывает, что возможно разложение высококремнистого алюмосиликатного сырья – нефелинов высокомолекулярными щелочными растворами в присутствии оксида кальция в автоклавных условиях. С учетом оценки эффективности различных вариантов переработки глиноземсодержащих материалов (спекания, кислотных, гидрощелочных) предпочтение следует отдать щелочному гидрохимическому способу разложения, как более экономичному, исключая высокотемпературное спекание, менее энергоемкому.

Следует обратить внимание, что переработка нефелинов – высококремнистого материала, связана с утилизацией огромного количества отвального шлама. Создание в этом случае безотходного производства затруднительно. В связи с этим, более предпочтительно переработка пород такого типа с предварительным химическим обогащением, позволяющим осуществить частичное обескремнивание руды. Поэтому при разложении нефелинов по гидрощелочному способу возможно применение данного приема.

Термохимический способ обогащения высококремнистого глиноземсодержащего сырья описан в работах [15,17].

Особый интерес применительно к гидрощелочной переработке нефелинов представляет прием предварительного химического обогащения, предложенный в работе [29]. Сущность химического обогащения состоит в автоклавной обработке раствором едкого натрия с содержанием 200-240г/л Na_2O , при высокой

температуре 220-280°C. При этом часть кремнезема (30,0 %) из руды переходит в раствор в виде щелочного силиката. Осадок, полученный в результате щелочной обработки является концентратом, который далее перерабатывают в автоклавах высокомолекулярными щелочными растворами (400-450 г/л Na₂O) при температуре 250-280°C в присутствии извести.

Необходимо отметить, что нефелиновые сиениты содержат значительное количество калиевой щелочи. Это требует разработки способа выделения калия в процессе разложения сиенитов во избежание накопления K₂O в оборотных растворах, что нежелательно [24].

Основываясь на результатах фундаментальных исследований системы Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O в условиях метастабильных и истинных равновесий, при различных интервалах концентрации и температуры был разработан гидрохимический способ комплексной переработки алюмосиликатов [39-41]. Способ основан на щелочной обработке алюмосиликатного сырья в присутствии оксида кальция при этом оксид алюминия переходит в раствор, селективно отделяясь от кремнезема, который связывается в нерастворимый осадок – натриево-кальциевый гидросиликат.

1.2. Современное состояние и перспективы мирового производства редких металлов

В последние десятилетия в различных областях техники в возрастающих масштабах находят применение редкие металлы. В данную группу объединяют металлы, используемые в относительно небольших количествах в современном производстве.

Масштабы производства, ассортимент продукции, состояние технологии и области применения редких металлов еще не стабилизировались и продолжают быстро развиваться. Постоянное расширение сферы их применения обеспечивает экономию природных ресурсов, повышает качество продукции, снижает энергетические и материальные затраты. Передовая современная промышленность невозможна без редких элементов: германий, индий, тантал служат элементной базой оптико- и микроэлектроники; галлий и скандий, —

самых мощных лазеров; неодим, самарий, диспрозий — нового класса постоянных магнитов; иттрий, лантан, стронций, висмут, таллий — активно разрабатываемых высокотемпературных сверхпроводников; цирконий, иттрий — новой конструкционной керамики; ниобий, литий, ванадий, бериллий, рений, скандий — авиационных и космических материалов; цирконий, гафний — атомной техники; литий, бериллий, ванадий — термоядерной энергетики.

В последнее время на фоне всемирной тенденции повышения энергоэффективности и энергосбережения быстрыми темпами развивается еще один сектор потребления редких металлов — солнечная энергетика, в которой выработка энергии осуществляется солнечными элементами. Производятся они из теллурида кадмия и из соединения Cu-In-Ga-Se₂ или CIGS (содержит 10% Cu, 28% In, 10% Ga, 52% Se).

Таким образом, спрос на редкие металлы, необходимые для инновационного развития индустриальных держав, в долгосрочной перспективе будет оставаться стабильным и потребность в них ежегодно увеличивается.

Крупнейшими потребителями редких металлов являются страны, достигшие наибольших успехов в научно-техническом прогрессе, — США, страны Западной Европы, Япония. Стоит отметить, что Япония, не располагая собственными редкометалльно-сырьевыми ресурсами, имеет наибольшие темпы роста потребления редких металлов, исчисляемые для некоторых из них десятками процентов в год.

При этом список стран, добывающих редкие металлы, является весьма коротким, и первое место по объемам добычи и экспорта занимает Китай, на долю которого приходится около 50% мировых запасов. В настоящее время Китай контролирует добычу и обработку более 90% всего объема ключевых редкоземельных элементов (самария, тербия, лантана, лютеция и других) в мире.

Рубидий и его соединения могут использоваться в производстве катализаторов для химического, нефтехимического и органического синтеза,

фотоэлектрических преобразователей, металлических теплоносителей для ядерных реакторов и в других областях народного хозяйства.

Рубидий – мягкий серебристо-белый металл. При обычной температуре он имеет почти пастообразную консистенцию. Плавится рубидий при 39,32°С, кипит при 687,2° С. Пары рубидия окрашены в зеленовато-синий цвет.

Рубидий обладает высокой реакционной способностью. На воздухе он мгновенно окисляется и воспламеняется, образуя надпероксид RbO_2 (с примесью пероксида Rb_2O_2).

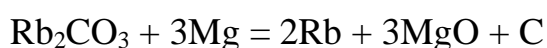
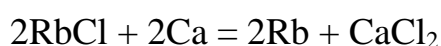
Рубидий непосредственно соединяется с большинством неметаллов. Однако с азотом он в обычных условиях не взаимодействует. Нитрид рубидия Rb_3N образуется при пропускании в жидком азоте электрического разряда между электродами, изготовленными из рубидия.

Рубидий восстанавливает оксиды до простых веществ. Он реагирует со всеми кислотами с образованием соответствующих солей, а со спиртами дает алкоголяты.

Рубидий растворяется в жидком аммиаке, при этом получают синие растворы, содержащие сольватированные электроны и обладающие электронной проводимостью.

Со многими металлами рубидий образует сплавы и интерметаллические соединения. Соединение RbAu , в котором связь между металлами имеет частично ионный характер, является полупроводником.

Металлический рубидий получают, в основном, восстановлением соединений рубидия (обычно галогенидов), кальцием или магнием:



Реакцию галогенида рубидия с магнием или кальцием проводят при 600–800°С и 0,1 Па. Продукт очищают от примесей ректификацией и вакуумной дистилляцией.

Рубидий – один из немногих химических элементов, ресурсы и возможности добычи которого больше, чем нынешние потребности в нем [30].

Официальная статистика по производству и использованию рубидия и его соединений отсутствует.

Широкое применение рубидия сдерживается высоким уровнем цен, что связано с высокой себестоимостью на его получение при современном сочетании экономики и уровня развития технологии, что приводит к необходимости поиска эффективных направлений извлечения рубидия из сырья природного и техногенного происхождения.

Одним из наиболее известных сырьевых источников рубидия являются технологические растворы, образующиеся при комплексной переработке нефелиновых руд и концентратов. Снижение уровня цен на рубидиевую продукцию может быть достигнуто за счет увеличения производства соединений рубидия при комплексной переработке нефелинового сырья, которое в больших объемах перерабатывается пока только в России.

В тоже время анализ предложенных технологических решений позволяет говорить о том, что существующие схемы извлечения рубидия в большинстве своем громоздки и малопродуктивны. Недостаточная изученность растворимости соединений рубидия в технологических растворах, получаемых при переработке нефелинового сырья на глинозем и химические продукты, низкое извлечение рубидия, так же как и отсутствие увязки с основным производством, привели к тому, что ни одна технология получения соединений рубидия до сих пор не используется.

Рубидий также получают как побочный продукт при производстве лития из лепидолита. После выделения лития в виде карбоната или гидроксида рубидий осаждают из маточных растворов в виде смеси алюморубидиевых, алюмокалиевых и алюмоцезиевых квасцов $MAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ($M = Rb, K, Cs$). Смесь разделяют многократной перекристаллизацией. Рубидий выделяют и из отработанного электролита, получающегося при получении магния из карналлита. Из него рубидий выделяют сорбцией на осадках ферроцианидов железа или никеля. Затем ферроцианиды прокачивают и получают карбонат рубидия с примесями калия и цезия. При получении цезия из поллуцита

рубидий извлекают из маточных растворов после осаждения $Cs_3[Sb_2Cl_9]$. Можно извлекать рубидий и из технологических растворов, образующихся при получении глинозема из нефелина.

Можно получить рубидий электрохимическим способом из расплава галогенида рубидия на жидком свинцовом катоде. Из образовавшегося свинцово-рубидиевого сплава рубидий выделяют дистилляцией в вакууме.

В небольших количествах рубидий получают восстановлением хромата рубидия Rb_2CrO_4 порошком циркония или кремния, а рубидий высокой чистоты – путем медленного термического разложения азида рубидия RbN_3 в вакууме при 390–395°C.

Мировой рынок рубидия очень мал. Активная торговля металлом не ведется, и рыночной цены на него нет. Цены, установленные компаниями, торгующими рубидием и его соединениями, различаются в десятки раз.

Галлий - элемент главной подгруппы третьей группы четвёртого периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, с атомным номером 31. Обозначается символом Ga (лат. Gallium). Относится к группе лёгких металлов. Простое вещество галлий - мягкий пластичный металл серебристо-белого (по другим данным светло-серого) цвета с синеватым оттенком.

Среднее содержание галлия в земной коре 19 г/т. Галлий типичный рассеянный элемент, обладающий двойной геохимической природой. Ввиду близости его кристаллохимических свойств с главными породообразующими элементами (Al, Fe и др.) и широкой возможности изоморфизма с ними, галлий не образует больших скоплений, несмотря на значительную величину кларка.

Два основных источника коммерческого галлия - его извлечение из бокситов при производстве глинозема и извлечение из остатков, являющихся результатом выщелачивания окиси цинка до электролиза.

Китай является ведущим производителем первичного галлия, далее следуют Германия, Казахстан, Украина, Южная Корея и Россия. Галлий также

производится в Венгрии и Японии. Мировое производство рафинированного галлия, включая извлечение из отходов, оценивается в 378 тонн (2011 год).

Галлий - основа электронной промышленности. Галлий является базой соединений, таких как Арсенид галлия (GaAs) и нитрид галлия (GaN), полупроводников, используемых в электронной промышленности. Он также используется при изготовлении ячеек памяти.

Мировой спрос на галлий в последние годы был самым сильным в оптикоэлектронной промышленности, особенно в светодиодах.

Главное использование для галлия находится в производстве оптоэлектроники и полупроводников.

По прогнозу, спрос на галлий будет расти в пределах 15% в год, и это увеличенное потребление будет питаться и от существующей избыточной мощности, особенно во вторичной очистке, и от новых основных мощностей, запланированных к вводу в Китае и, возможно, в Северной Америке. Неиспользованный запас вторичного материала накапливается в Китае, в то время как переработка останется на низком уровне. [31].

Ванадий - элемент побочной подгруппы пятой группы, четвёртого периода периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева, с атомным номером 23. Обозначается символом V (лат. Vanadium). Простое вещество ванадий - пластичный металл серебристо-серого цвета.

Ванадий относится к рассеянным элементам и в природе в свободном виде не встречается. Содержание ванадия в земной коре $1,6 \cdot 10^{-2}\%$ по массе, в воде океанов $3 \cdot 10^{-7}\%$. Наиболее высокие средние содержания ванадия в магматических породах отмечаются в габбро и базальтах (230-290 г/т). В осадочных породах значительное накопление ванадия происходит в биолитах (асфальтитах, углях, битуминозных фосфатах), битуминозных сланцах, бокситах, а также в оолитовых и кремнистых железных рудах. Близость ионных радиусов ванадия и широко распространённых в магматических породах железа и титана приводит к тому, что ванадий в гипогенных процессах целиком находится в рассеянном состоянии и не образует собственных минералов. Его

носителями являются многочисленные минералы титана (титаномагнетит, сфен, рутил, ильменит), слюды, пироксены и гранаты, обладающие повышенной изоморфной ёмкостью по отношению к ванадию. Важнейшие минералы: патронит $V(S_2)_2$, ванадинит $Pb_5(VO_4)3Cl$ и некоторые другие. Основной источник получения ванадия - железные руды, содержащие ванадий как примесь. Известны месторождения в Перу, Колорадо, США, ЮАР, Финляндии, Австралии, Армении, России.

Более 90% ванадия потребляется в виде феррованадия в производстве стали. Рост мирового потребления был обусловлен спросом в Азии, особенно в Китае, в течение последних нескольких лет. В 2012 году на долю Китая приходилось 34% мирового спроса на ванадий по сравнению с чуть более 20% в 2006 году.

Новые правила проектирования в Китае призваны ограничить использование арматурных стержней более низкой прочности, а правительственные директивы требуют производства альтернатив с высоким содержанием ванадия. В результате имеется потенциал для увеличения интенсивности использования ванадия в стали в Китае, который в настоящее время отстает по этому аспекту от развитых стран, таких как США.

Производство стали, согласно прогнозам, будет расти на 3% в год в ближайшие годы, если брать в расчет, что Китай будет необходимо потреблять дополнительные количества ванадия для удовлетворения новых правил для арматуры, при этом увеличение количества, поставляемого на мировой рынок ванадия будет необходимо для удовлетворения мирового спроса.

Китай является крупнейшим в мире производителем ванадия и увеличение спроса на ванадий, по большей части, произойдет за счет запланированного расширения существующих производственных мощностей. Китай находится в процессе значительного увеличения мощностей по производству ванадия как побочного продукта, с дальнейшим расширением, запланированным на ближайшие пять лет. Несмотря на то, производство распределяется на примерно 40 основных производителей, а также примерно

150 мелких предприятий, доминируют по объемам производства Pangang Group Steel Vanadium and Titanium в Сичуане и Chengde XinXin Vanadium & Titanium Co в Хебее.

Некоторое количество новых проектов в остальном мире, как ожидается, вступит в строй в краткосрочной перспективе, с целью удовлетворения будущего увеличения спроса на ванадий. Atlantic Ltd, которая разрабатывает шахту Windimurra в Австралии, начала производство в 2012 году и должна была вывести производство на полную мощность к концу 2013 года. Largo Resources Ltd сообщила, что начнет производство на своем месторождении Maracas в Бразилии в течение 2014 года. График производства и потребления ванадия в мире с 2012г. по 2017г. приведен на рис. 1.1.

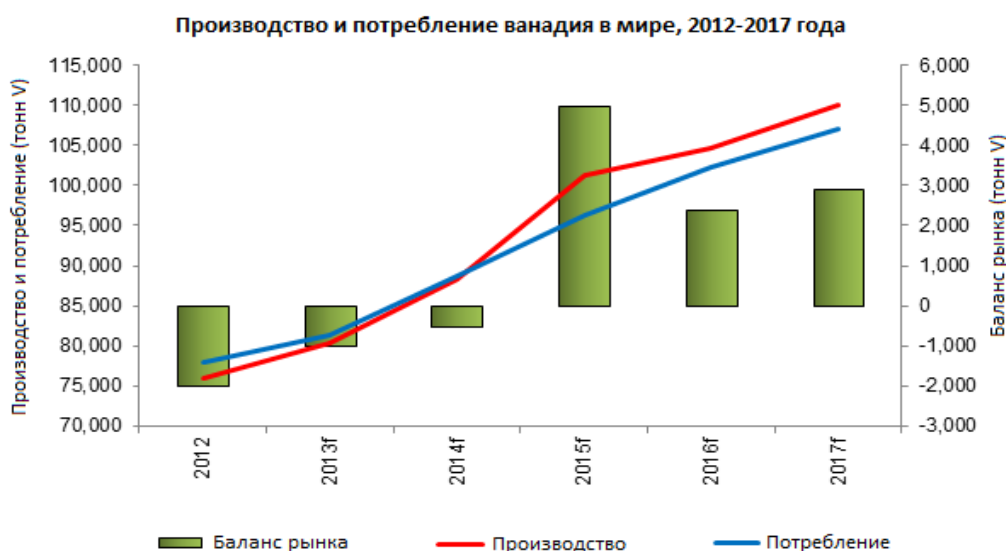


Рис. 1.1. Производство и потребление ванадия в мире, 2012-2017г.г.

Колебания в балансе спроса и предложения лежали в основе значительной волатильности цен на ванадий в течение последних нескольких лет.

Цены достигли пика в \$27,00 за фунт V_2O_5 в 2005 году в ответ на превышение спроса над предложением в предыдущем году. Затем цены снизились, но оставались достаточно высокими в течение 2006 и 2007 годов из-за сильного потребления в сталелитейной промышленности в течение периода устойчивого роста производства стали.

Цены снова выросли, оперативно отреагировав на перебои в производстве в ЮАР и Китае в первой половине 2008 года, но снова упали на фоне низкого

потребления, вызванного резким падением производства стали в четвертом квартале того же года. После этого резкого спада цены оставались стабильными на протяжении всего глобального экономического спада, хотя средние цены падали незначительно в период между 2010 и 2012 годом.

Roskill ожидает, что рынок останется в целом сбалансированным в период с 2012 по 2017 год. Рост китайского потребления, вызванный изменениями государственной политики, по прогнозам, приведет к небольшому превышению спроса над предложением в 2014 году, но увеличение мощностей в Китае и остальном мире, как ожидается, обратит вспять эту тенденцию. Предельный профицит прогнозируется на рынке в период между 2014 и 2017 годами, хотя он будет составлять около 5% от общего спроса.

Поскольку спрос незначительно превысит предложение в 2013 и 2014 годах, Roskill ожидает восстановления цен на ванадий в этот период. Потребление затем, как прогнозируется, будет немного отставать от производства по причине ввода в эксплуатацию новых мощностей между 2015 и 2017 годами, и ожидается, что цены будут оставаться относительно стабильными. Цена на пентоксид ванадия, как ожидается, достигнет \$11,00 за фунт V_2O_5 (в долларах США 2012 года) в 2017 году[31].

Теоретический анализ литературы показывает, что проблема переработки нефелиновых сиенитов и редких металлов рассмотрено достаточно обширно. В ходе изучения известных способов переработки глиноземсодержащих материалов (спекания, кислотных, гидрощелочных) установлено, что с учетом эффективности предпочтение следует отдать щелочному гидрохимическому способу разложения, как более экономичному, исключая высокотемпературное спекание и менее энергоемкому.

В то же время целый ряд конкретных вопросов, связанных с применением мало энергоемких технологий остается мало разработанным. К этим вопросам можно, прежде всего, отнести метод сухого щелочного спекания, где потребление энергии высокое и технологические параметры технологически неэффективны.

Анализ литературы позволяет выделить перспективное направление разработки: изыскание возможности снижения потребления энергии на активацию перед химическим обогащением и разработка технологии предварительного химической активации в слабом растворе щелочи с последующим химическим обогащением высокомолекулярными растворами щелочи.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

Анализ известных способов переработки глиноземсодержащих материалов (спекания, кислотных, гидрощелочных) показал, что с учетом эффективности предпочтение следует отдать щелочному гидрохимическому способу разложения, как более экономичному, исключая высокотемпературное спекание и менее энергоемкому.

Результаты анализа представительной пробы руды – нефелиновых сиенитов месторождения Сандык, участка Чечекты показали, что в руде повышенное содержание кремнезема -54,5%, сравнительно низкое содержание оксида алюминия -19.0% и щелочей 7,5% (с преобладанием калиевой щелочи – 5,6%). Присутствует рубидий, цезий и незначительные количества оксидов редкоземельных элементов.

Исследуемое сырье содержит значительное количество калиевой щелочи (7,0-8,0 % K_2O). Это требует разработки способа выделения калия в процессе разложения сиенитов во избежание накопления K_2O в оборотных растворах, что не желательно.

Изучаемая руда характеризуется содержанием рубидия, редких металлов – галлия, ванадия и редкоземельных элементов, попутное извлечение которых может существенно улучшить технико-экономические показатели разрабатываемой технологии, так как ситуация на мировом рынке благоприятная для реализации редких металлов и редкоземельных элементов.

Особый интерес применительно к гидрощелочной переработке нефелинов представляет прием предварительного химического обогащения для извлечения части кремнезема, что уменьшает основные технологические потоки.

ГЛАВА II. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОБОГАЩЕНИЮ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ

2.1. Характеристика месторождения нефелиновых сиенитов Сандык

Сандыкское месторождение находится в Жумгальском районе, в восточной оконечности Жумгальского хребта, на правом берегу р. Суек. Месторождение состоит из участков: Чечекты (площадь 0,5 км²), Кумбель (0,48 км²), Сандыкту-Суу (0,3 км²) и сложено одноименными штоками нефелиновых сиенитов. Основные компоненты: Al₂O₃-19,0-20,9%, SiO₂ –54,5%, Fe₂O₃ + FeO - 4,25%, Na₂O+ K₂O –7,5-13,7. Запасы Al₂O₃ в руде месторождения - 50 млн.т.

В разное время с целью определения формирования Сандыкского массива и пригодности нефелиновых сиенитов для производства глинозема, а также для выбора рациональной методики определения качества нефелиновых сиенитов были проведены ряд работ [1-3], которые были использованы различные методы опробования (штуфные, бороздовые, керновое, точечное и технологическое) и анализов.

В результате выявлено, что наиболее качественные руды участвуют в сложении штока Чечекты, где выделяются пироксен-роговообманковобиотитовые и биотит-пироксеновые слюдяные фоййиты. Среднее содержание окислов по участку Чечекты приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Результаты опробования

Компонент	Метод опробования		
	бороздовый	керновый	штуфной
SiO ₂	54.5	54.28	54.23
Al ₂ O ₃	19	19.04	19.22
K ₂ O+Na ₂ O	9.9	9.14	9.05
CaO	1.6	1.6	1,52
MgO	0.65	0.70	0.69
Fe ₂ O ₃	4.25	4.32	4.42

TiO ₂	0.55	0.52	0.52
------------------	------	------	------

На стадии геологоразведочных работ на месторождении изучение технологических свойств нефелиновых руд проводились методами выщелачивания (весовой) и активационным извлечением глинозема. Помимо силикатных анализов щелочные нефелиновые породы исследовались методом пламенной фотометрии для определения содержания в них рубидия. Небольшое количество проб было проанализировано спектральным методом. Данные исследования отражены в фондовых отчетах Госгеолагенства: «Физико – химическое изучение Сандыкских нефелино-сиенитовых пород и технологии их переработки. Фридман. // (Сводный отчет за 1957-1961г.г)», г. Фрунзе, 1961 г, Фонды Госгеолагенства, №4821. и Отчет по теме №1-1961г. «Изучение вещественного состава и технологическое опробование 4-х проб нефелиновых пород Сандыкского месторождения» [Текст]. Данциг С.Я., Заболотская Н.К. г. Ленинград, 1961г., Фонды Госгеолагенства ,№4823].

Среднее содержание Rb₂O в фойяитах Сандыка составляет 0,089%. Собственных минералов рубидия на месторождении не установлено и предполагается концентрация металла в виде изоморфной примеси в калиевых слюдах. Также не имеются сведения о содержании других элементов, являющихся основанием для комплексной переработки руд месторождения Сандык.

Проведенными исследованиями нефелиновых сиенитов месторождения Сандык обнаружены наряду с Al₂O₃, SiO₂ и редкие металлы: галлий, ванадий и рубидий, что подтверждает целесообразность дальнейших исследований комплексной переработки данной руды [2].

Получение алюминия и его солей из нефелиновых руд месторождения Сандык требует принципиально новых технологических разработок, где одним из важных этапов процесса переработки является химическое обогащение сырья с извлечением ценных компонентов.

2.1.1 Исследование вещественного состава нефелиновых сиенитов

2.1.1.1 Физико-химический анализ проб

Исследуемые пробы нефелиновой породы дробились на лабораторной щековой дробилке до крупности -3мм. Усредненные и сокращенные пробы размалывались на лабораторной шаровой мельнице до полного прохождения через сито 147мкм. Далее измельченные пробы тщательно усреднялись, с отбором навесок на химический, минералогический, гранулометрический анализы. Результаты химического анализа приведены в табл.3.

Таблица 2.2. - Химический анализ исходной усредненной пробы

Элемент, %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Rb	Ga	V ₂ O ₅	CaO
Содержание	54,5	19,0	4,25	2,3	7,6	0,13	0,005	0,02	1,6
Элемент, %	TiO ₂								
Содержание	0,55								

Для определения минералогического состава руды были использованы кристаллооптический, рентгенофазовый и термический методы анализа

Кристаллооптический анализ нефелиновой руды проводился под микроскопом МИН-8 при 320х увеличении, а также под микроскопом OLYMPUS при 400х увеличении в проходящем свете и под инвертированным микроскопом Leica в отраженном свете. При 400х увеличении под микроскопом OLYMPUS были изготовлены микрофотографии проб в проходящем свете в иммерсионной среде и 300х увеличении изготовлены микрофотографии полированных шлифов под микроскопом Leica.

Анализы показали следующий минералогический состав пород: основными составляющими минералами в пробах являются - нефелин - бесцветный, одноосный отрицательный с показателем преломления $N \sim 1,540$. и микроклин–минерал группы полевых шпатов, показатель преломления $N \sim 1,523$. Проба также содержит минерал шамозит – минерал группы хлоритов, анизотропный, зеленого цвета, пластинчатый, плеохроизм в желто-зеленых тонах, минерал двуосный отрицательный, показатель преломления $N \sim 1,670$,

мусковит – в виде мелких пластинок, показатель преломления $N \sim 1,542 \dots 1,560$ и санидин бесцветен, водяно-прозрачен, показатель преломления $N \sim 1,509$.

В пробе присутствует небольшое количество анизотропных, рубиново-красных мелких зерен гематита, также присутствуют минеральные зерна черного цвета, возможно, магнетит, предположительно, минерал группы гранатов – цвет буровато-коричневый, изотропный, излом раковистый, показатель преломления $N \sim 1,8$.

На рис.2.1. представлены основные минералы исходной нефелиновой руды Сандыкского месторождения.

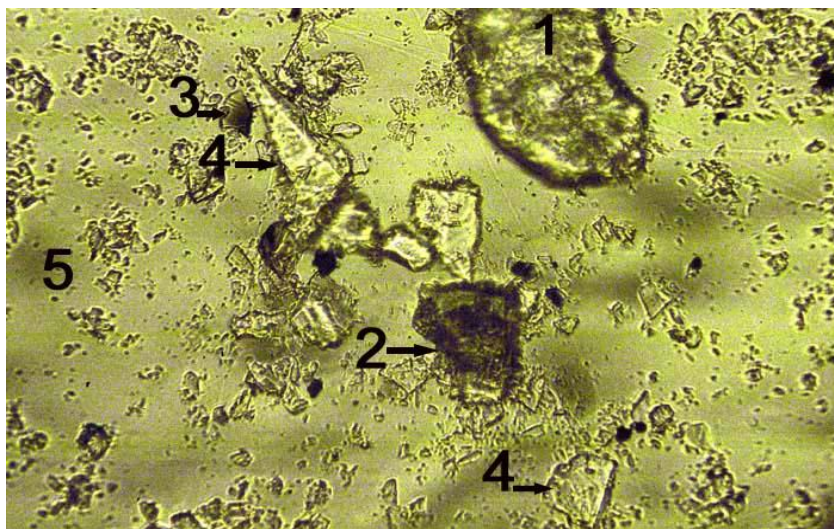


Рис.2.1- Основные минералы исходной нефелиновой породы

1 -Нефелин NaAlSiO_4 ; 2 - Шамозит $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg})_2\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{O})_8$;
3 –Группа гранатов $\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3$; 4 - Микроклин $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$.

Результаты рентгенофазового анализа приведены на рисунке 3 и в таблице 2.3. Анализ проводился на дифрактометре D8Advance (BRUKER), излучение α -Cu.

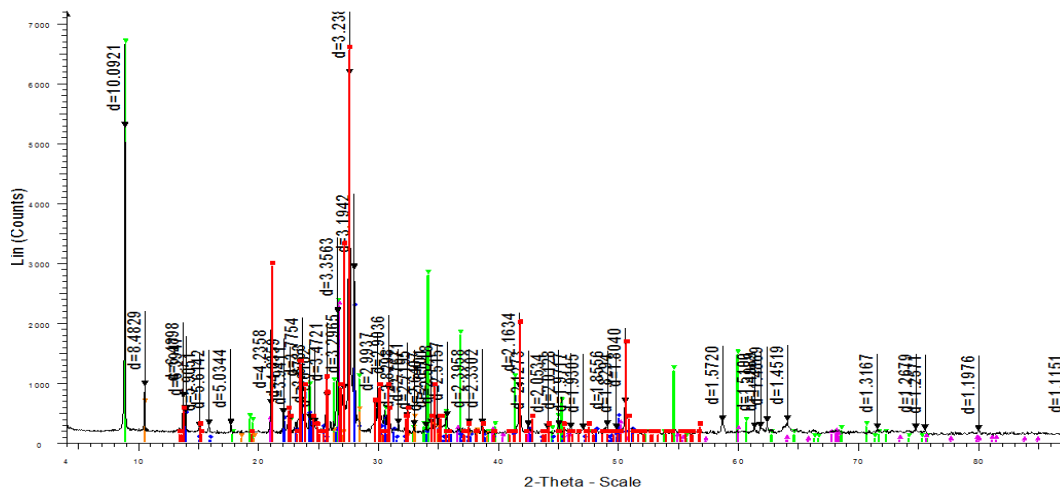


Рис. 2.2 - Дифрактограмма исходной нефелиновой руды

Таблица 2.3 – Полуколичественный рентгенофазовый анализ исходной нефелиновой руды

Наименование	Формула	S-Q
Микроклин	$KAlSi_3O_8$	40.9
Нефелин	$Na_3K(Si_{0.56}Al_{0.44})_8O_{16}$	7.3
Альбит	$NaAlSi_3O_8$	10.6
Кремнезем	SiO_2	6.6
Феррофаргазит	$NaCa_2Fe_4Al(Si_6Al_2)O_{22}(OH)_2$	6.4

2.1.2. Термический анализ

По данным термического анализа исходной пробы, проведенным с использованием прибора «DERIVATOGRAPHQ-1500» обнаружено, что основным минералом в пробе является нефелин, который термоинертен вплоть до 900°C, при 910°C перекристаллизуется в высокотемпературный нефелин. При 1260°C зафиксирован экзотермический эффект, который можно отнести к превращению высокотемпературного нефелина в полиморфную разновидность α -карнегита. Эндотермические эффекты с экстремумами при 1285 и 1345°C отнесены к проявлению поэтапного расплавления пробы.

Кроме того, обнаружены следующие примеси минералов: гиббсит ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), гетит ($Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$), лепидокрокит γ -FeOOH, который при 335°C дегидратируется, а при 465°C образуется γ -Fe₂O₃, который переходит в α -

Fe₂O₃. Слабая экзотермика с экстремумом при 910°C может быть проявлением природного канкринита Na₆Ca[CO₃(AlSiO₄)]₂H₂O (рис.2.3).

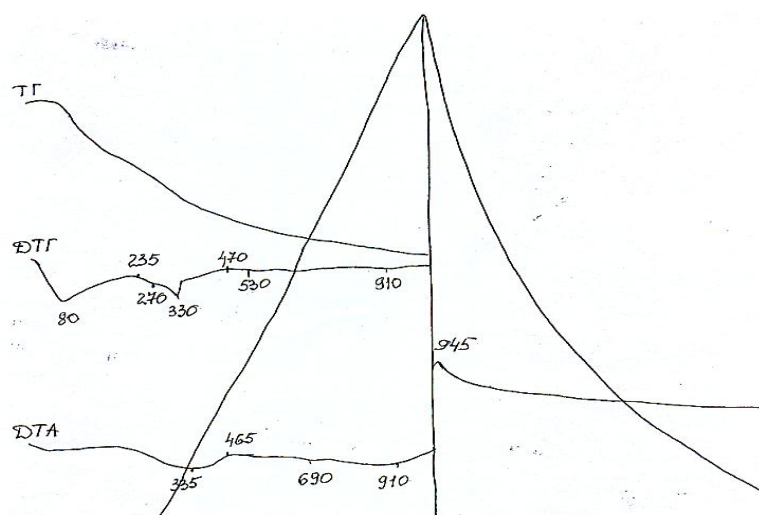


Рис.2.3 – Термограмма исходной нефелиновой руды

В результате проведенных анализов установлено, что основными минералами исходной пробы являются нефелин; микроклин ; шамозит ; мусковит ; санидин .

В составе нефелиновых сиенитов содержится 50-56% кремнезема, 19- 24% оксида алюминия, небольшое количество кальция и магния, 15-17%калия и натрия. Количество нефелина в нефелиновых сиенитах сильно колеблется вплоть до полного вытеснения им полевого шпата в уртитях.

В среднем содержание основных компонентов следующее: Al₂O₃ – 20,9%, SiO₂ – 56,46%, Fe₂O₃ + FeO – 3,59%, Na₂O + K₂O – 13,70%. Силикатный модуль равен 4,76 щелочной модуль – 0,80 [3].Особенностью минерального состава нефелино - сиенитовых руд является то, что основные минералы полевой шпат и нефелин значительно отличаются между собой по физическим свойствам [33].

Для щелочных полевых шпатов характерны: неметаллический блеск, большая твердость, совершенная спайность в двух направлениях, с розоватым, сероватым оттенком, реже бесцветный. Структура зернистая, плотная. Сингония моноклинная.

2.2. Гранулометрический анализ

Распределение материалов по крупности определяли методом ситового анализа.

Исследование гранулометрического состава производилось дроблением пробы руды в лабораторной щековой дробилке МДЩ 40x20. Дробленную пробу подвергли рассеву на наборе сит. В результате получены классы крупности соответствующие размерам отверстий сит.

Результаты ситового анализа представлены в табл. 2.4. Самый большой частный выход 30,26 % наблюдается для класса крупности -2 +0 мм.

Таблица 2.4 - Результаты ситового анализа

Класс крупности	Частный выход		Суммарный выход	
	гр.	%	По плюсу	По минусу
+ 20	43.060	16.31	16.31	100
- 20 +14	15.44	5.84	22.15	83.69
- 14 + 8	35.050	13.27	35.42	77.86
- 8 + 4	54.500	20.64	56.06	64.58
- 4 + 2	36.130	13.68	69.74	43.94
- 2 + 0	79.90	30.26	100	30.26
Исх.	264	100	--	--

Результаты расчетов определения гранулометрического состава пробы руды с распределением определяемого компонента по классам крупности приведены в табл.2.5.

Таблица 2.5 - Результаты гранулометрического состава с распределением компонентов по классам крупности

Класс крупности, мм	Выход γ , %	Содержание Al_2O_3	Суммарный выход «по плюсу» %	Распределение Al_2O_3	
				абсолютное	относительное
+ 20	16.31	16.49	16.31	264.05	21.24
- 20 + 14	5.84	15.20	22.15	88.76	7.14
- 14 + 8	13.27	14.15	35.42	187.7	15.10
- 8 + 4	20.64	12.12	56.06	250.15	20.12

Класс крупности, мм	Выход γ , %	Содержание Al_2O_3	Суммарный выход «по плюсу» %	Распределение Al_2O_3	
				абсолютное	относительное
- 4 + 2	13.68	10.75	69.74	147.06	11.83
- 2 + 0	30.26	10.10	100	305.626	24.58
Итого	100	12.43	--	1243.346	100

2.3. Исследование обогащения нефелиновой руды методом магнитной сепарации

По результатам минералогического анализа установлено, что в руде содержится 4.25% оксида железа (в виде магнетита и гематита).

Магнитной сепарацией достигается количественное распределение свободных минеральных зерен и сростков по фракциям различной магнитной восприимчивости. Такое распределение дает возможность разделения исходного материала на обогащенный и обедненный продукты, качество и выход которых определяются количеством сростков с различным соотношением разделяемых минералов.

Удельная магнитная восприимчивость сростка магнетита со слабомагнитными или среднемагнитными минералами зависит в основном только от содержания в нем магнетита. Магнитная восприимчивость сростков, состоящих из слабомагнитных и сильномагнитных минералов определяется в полях напряженностью 125-250 э. У магнетита удельная магнитная восприимчивость $\chi_M=(0,146\div 1,02)\text{см}^3/\text{г}$ и коэрцитивная сила $H_c=20\text{э}$. Состав среднемагнитного минерала гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) весьма устойчив, иногда в виде примесей присутствуют титан (титаногематит), алюминий (алюмогематит), вода (гидрогематит), ионы железа (II), кремний и др.

Исходя из значений магнитной восприимчивости минералов исследуемой руды, была выбрана мокрая магнитная сепарация (1,2). Исследования на магнитное обогащение были проведены в магнитном барабанном сепараторе типа 25Б-СЭ со слабым магнитным полем, нижним питанием, с прямоточной, противоточной ваннами.

Подготовка пробы для магнитного обогащения предусматривает двухстадийное дробление исходной руды до крупности –50 мм, грохочение по зерну 18 мм, измельчение и классификацию. Продукт крупностью –0,25+0 мм поступает на магнитную сепарацию

Данные магнитной сепарации по фракциям приведены в табл. 2.6-2.8.

Таблица 2.6 – Распределение веществ в магнитной фракции

Элемент	Формула	Распределение, %	Элемент	Хим. формулы	Распределение, %
Na	Na ₂ O	2.678	Ni	NiO	0.088
Mg	MgO	0.946	Cu	CuO	0.062
Al	Al ₂ O ₃	2.465	Zn	ZnO	0.081
Si	SiO ₂	18.121	As	As ₂ O ₃	0.032
P	P ₂ O ₅	0.512	Rb	Rb ₂ O	0.007
S	SO ₃	0.155	Sr	SrO	0.010
K	K ₂ O	1.230	Y	Y ₂ O ₃	0.004
Ca	CaO	2.323	Zr	ZrO ₂	0.032
Ti	TiO ₂	3.205	Nb	Nb ₂ O ₃	0.005
V	V ₂ O ₃	0.116	Mo	MoO ₃	0.009
Cr	Cr ₂ O ₃	0.466	Pb	PbO	0.016
Mn	MnO	0.501	Th	ThO ₂	0.013
Fe	Fe ₂ O ₃	61.796	Cl	Cl	0.024
Co	Co ₃ O ₄	0.101			

Таблица 2.7 – Распределение веществ в немагнитной фракции

Элемент	Хим. формулы	Распределение, %	Элемент	Хим. формулы	Распределение, %
Na	Na ₂ O	2.824	Fe	Fe ₂ O ₃	3.031
Mg	MgO	0.671	Ni	NiO	0.008
Al	Al ₂ O ₃	17.991	Cu	CuO	0.021
Si	SiO ₂	50.353	Zn	ZnO	0.008
P	P ₂ O ₅	0.127	Ga	Ga ₂ O ₃	0.003
S	SO ₃	0.375	As	As ₂ O ₃	0.251
Cl	Cl	0.032	Rb	Rb ₂ O	0.026
K	K ₂ O	7.694	Sr	SrO	0.016
Ca	CaO	1.676	Zr	ZrO ₂	0.025
Ti	TiO ₂	0.451	Pb	PbO	0.009
Mn	MnO	0.052			

Таблица 2.8 – Распределение веществ в глинистой фракции

Элемент	Хим. формулы	Распределе-ние, %	Элемент	Хим. формулы	Распреде-ние, %
Na	Na ₂ O	5.557	Fe	Fe ₂ O ₃	4.648
Mg	MgO	1.245	Ni	NiO	0.018
Al	Al ₂ O ₃	16.071	Cu	CuO	0.059
Si	SiO ₂	49.480	Zn	ZnO	0.034
P	P ₂ O ₅	0.304	Ga	Ga ₂ O ₃	0.004
S	SO ₃	0.061	As	As ₂ O ₃	0.022
K	K ₂ O	5.748	Rb	Rb ₂ O	0.018
Ca	CaO	2.716	Sr	SrO	0.018
Ti	TiO ₂	0.697	Zr	ZrO ₂	0.018
Cr	Cr ₂ O ₃	0.027	Pb	PbO	0.008
Mn	MnO	0.083	Cl	Cl	0.022

Посредством магнитной сепарации значительное количество примесей извлекаются в магнитную фракцию: гематита- 61,796%, оксида титана- 3,205%, оксида ванадия- 0,116%, кремнезема -18,121%, оксида алюминия-7.465% тогда как в немагнитной и глинистой фракциях наблюдаются снижение содержаний гематита: 3,031% и 4,648% соответственно; оксида титана:0,451% и 0,697% соответственно. Выход магнитной фракции составил 16,1 %. Фракция может служить сырьем для производства чугуна.

2.4. Исследования по химическому обогащению нефелиновых сиенитов

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. ()

Для получения качественного нефелинсодержащего концентрата было применено химическое обогащение. За величину химического обогащения принято процентное количество кремнезема от исходного к перешедшему в раствор. Извлечение кремнезема в раствор из нефелинов приводит к обогащению твердой фазы по глинозему.

2.4.1. Химическое обогащение способом выщелачивания в щелочном растворе

Проведены исследования по химическому обогащению исходной руды методом выщелачивания в щелочном растворе с концентрацией Na_2O – 200, 240 г/л.

Исходную руду нефелиновых сиенитов для проведения исследований измельчили на шаровой мельнице до крупности -0,1 мм.

В нагретый до температуры 240°C термостат поместили в автоклавы, изготовленные из нержавеющей стали, в которые заливали щелочной раствор в количестве 100 мл и загружали навеску нефелиновой руды в соотношении Ж:Т = 3:1. Затем осуществлялось механическое перемешивание пульпы со скоростью вращения – 30 - 33 об/мин с пробоотбором в течение различного промежутка времени (10, 20, 30, 40 мин). Исследовано влияние концентрации щелочного раствора и продолжительности выщелачивания на извлечение кремнезема. Результаты исследований приведены на рис. 2.4.

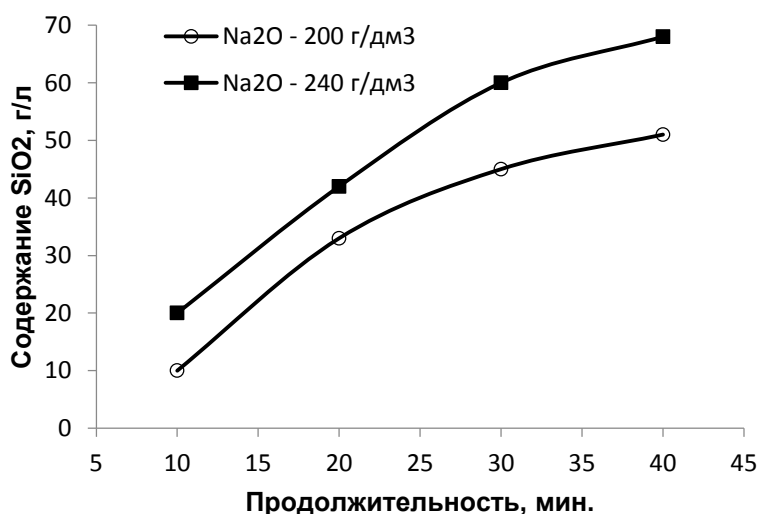


Рис.2.4. Влияние концентрации Na_2O на переход кремнезема в раствор

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

Результаты исследований приведены в таблице 2.11. и на рисунке 2.4.

Таблица 2.11.- Результаты обогащения нефелиновой руды

№ опыта	Условия опыта			Состав раствора, г/л			Извлечени е SiO_2 , %
	t, °C	τ , МИН	$C_{\text{Na}_2\text{O}}$	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	
Серия 1							
1	240	10	240	30.9	5.17	20.0	10.5
2	240	20	240	51.1	2.45	42.5	22.5
3	240	30	240	17.0	1.37	60.5	31.1
4	240	40	240	15.0	0.26	68.0	35.0
Серия 2							
1	220	10	240	248.0	1.95	15.0	7.9
2	220	20	240	240.3	0.85	37.5	19.8
3	220	30	240	248.0	0.85	44.5	23.4
4	220	40	240	234.1	0.65	45.5	24.0
Серия 3							
1	200	10	240	241.8	3.12	11.0	5.6
2	200	20	240	257.3	2.28	19.0	9.8
3	200	30	240	254.2	2.01	12.1	14.05
4	200	40	240	237.2	1.76	35.0	15.9
Серия 4							
1	200	10	200	201.5	1.95	6.4	3.3
2	200	20	200	186.0	1.95	9.0	4.6
3	200	30	200	170.5	0.20	12.1	6.2
4	200	40	200	186.0	1.95	13.9	7.2

№ опыта	Условия опыта			Состав раствора, г/л			Извлечени е SiO ₂ , %
	t, °C	τ, МИН	C _{Na2O}	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
Серия 5							
1	220	10	200	155.0	0.20	8.3	4.3
2	220	20	200	170.0	0.30	13.0	6.7
3	220	30	200	155.0	0.10	17.3	8.9
4	220	40	200	170.0	1.95	33.5	17.3
Серия 6							
1	240	10	200	186.0	2.60	14	8.0
2	240	20	200	186.0	2.60	36.0	20.0
3	240	30	200	170.5	6.50	44.5	23.7
4	240	40	200	170.5	6.50	55	29.0
Серия 7							
1	280	10	240	232.2	0.15	26	13.35
2	280	20	240	272.8	1.56	50	25.9
3	280	30	240	223.2	1.56	60	33.85
4	280	40	240	279.0	0.26	68	38.55

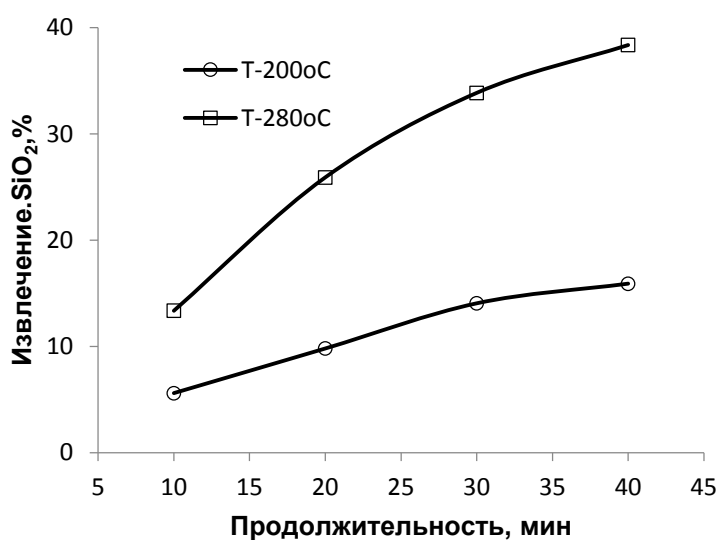


Рис.2.5. Влияние температуры и продолжительности процесса на извлечения кремнезема

При 200°C извлечение кремнезема в раствор составляет 15.9 %, тогда как при температуре 280°C извлечение кремнезема увеличивается до 38.55 %.

Оптимальными условиями химического обогащения нефелиновых сиенитов являются: $t - 28^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{Na}_2\text{O}} - 240$ г/л, продолжительность 40 мин. Однако, полученная степень извлечения кремнезема в раствор при обогащении руды является низкой. С целью повышения эффективности операции обогащения руды проведены исследования по предварительной активации сырья методами обжига, пирогидролиза и обработки содовым раствором.

2.4.2. Планирование экспериментов химического обогащения способом выщелачивания в щелочном растворе

Обработка результатов ведется по следующим образом:

1. Для каждой серии параллельных опытов вычисляют среднее арифметическое значение функции отклика по формуле [52]

2. Для каждой серии параллельных опытов вычисляется оценка дисперсии [52].

3. Расчетное значение критерия Кохрена G_p находят по известной методике и сравнивают с табличным значением критерия Кохрена, выбираемым из справочника [52] с которой связано число степеней свободы [51].

Оценку дисперсии среднего значения рассчитывают по методике

С ней также связано число степеней свободы [52]

Результаты вычислений и выводы о воспроизводимости результатов эксперимента по параметру оптимизации Y представлены в табл. 2.12.

Таблица 2.12.- Результаты проверки воспроизводимости эксперимента по параметру оптимизации Y – дуктильности при 0°C

Серия	№ опыта	фактор X_1	фактор X_2	фактор X_3	Значения Y_1 , см	\bar{Y} , см	S_j^2
1	1	+1	+1	+1	7,1	8,43	2,333
	2	+1	+1	+1	10,1		

	3	+1	+1	+1	8,1		
2	1	-1	-1	-1	5,3	4,83	0,413
	2	-1	-1	-1	4,1		
	3	-1	-1	-1	5,1		
3	1	0	0	0	4,4	4,40	0,04
	2	0	0	0	4,2		
	3	0	0	0	4,6		

Расчетное значение критерия Кохрена

$$G_p = \frac{2,333}{2,333 + 0,413 + 0,04} = 0,837$$

Табличное значение критерия Кохрена $G_{табл} = 0,871$

$0,837 < 0,871$ - опыты воспроизводимы.

Расчет коэффициентов уравнения регрессии ведется по известным формулам [53] и по исходным данным.

Оценка значимости коэффициентов уравнения регрессии, адекватность уравнения регресс проводится согласно общеизвестной методике [52].

Расчеты по приведенному выше алгоритму проведены в Microsoft Excel путем программирования ячеек электронной таблицы.

1. Температура проведения процесса (X_1);
2. Продолжительность процесса (X_2);
3. Концентрация оксида натрия (X_3).

Для факторов 1-3 были выбраны основные уровни, интервалы варьирования (табл. 2.13).

Таблица 2.13 - Значения уровней факторов и интервалов варьирования

Показатель	Фактор X_1		Фактор X_2		Фактор X_3	
	натуральное значение, %	кодированное значение	натуральное значение, %	кодированное значение	натуральное значение, мин	кодированное значение

Основной уровень	240	0	25	0	220	0
Интервал варьирования	40		15		20	
Нижний уровень	200	-1	5	-1	200	-1
Верхний уровень	280	+1	40	+1	240	+1

Результаты эксперимента для проверки воспроизводимости опытов представлены в табл. 2.14

Таблица 2.14 - Результаты обогащения нефелиновой руды

№ опыта	Условия опыта			Состав раствора, г/л			Извлечение SiO ₂ , %
	t, °C	τ, мин	C _{Na2O}	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
Серия 1							
1	240	10	240	0.9	5.17	20.0	10.5
2	240	20	240	51.1	2.45	42.5	22.5
3	240	30	240	17.0	1.37	60.5	31.1
4	240	40	240	15.0	0.26	68.0	35.0
Серия 2							
1	220	10	240	248.0	1.95	15.0	7.9
2	220	20	240	240.3	0.85	37.5	19.8
3	220	30	240	248.0	0.85	44.5	23.4
4	220	40	240	234.1	0.65	45.5	24.0
Серия 3							
1	200	10	240	241.8	3.12	11.0	5.6
2	200	20	240	257.3	2.28	19.0	9.8

№ опыта	Условия опыта			Состав раствора, г/л			Извлечение SiO ₂ , %
	t, °C	τ, мин	C _{Na2O}	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
3	200	30	240	254.2	2.01	12.1	14.05
4	200	40	240	237.2	1.76	35.0	15.9
Серия 4							
1	200	10	200	201.5	1.95	6.4	3.3
2	200	20	200	186.0	1.95	9.0	4.6
3	200	30	200	170.5	0.20	12.1	6.2
4	200	40	200	186.0	1.95	13.9	7.2
Серия 5							
1	220	10	200	155.0	0.20	8.3	4.3
2	220	20	200	170.0	0.30	13.0	6.7
3	220	30	200	155.0	0.10	17.3	8.9
4	220	40	200	170.0	1.95	33.5	17.3
Серия 6							
1	240	10	200	186.0	2.60	14	8.0
2	240	20	200	186.0	2.60	36.0	20.0
3	240	30	200	170.5	6.50	44.5	23.7
4	240	40	200	170.5	6.50	55	29.0
Серия 7							
1	280	10	240	232.2	0.15	26	13.35
2	280	20	240	272.8	1.56	50	25.9
3	280	30	240	223.2	1.56	60	33.85
4	28	40	240	279.0	0.26	68	38.55

Таблица 2.15- Эксперимент для проверки воспроизводимости опытов

Серия	№ опыта	фактор X ₁	фактор X ₂	фактор X ₃	Значения Y ₁ , см
1	1	+1	+1	+1	38,55

Серия	№ опыта	фактор X ₁	фактор X ₂	фактор X ₃	Значения Y ₁ , см
	2	+1	+1	+1	36,72
	3	+1	+1	+1	37,47
2	1	-1	-1	-1	5,3
	2	-1	-1	-1	4,1
	3	-1	-1	-1	5,1
3	1	0	0	0	9,8
	2	0	0	0	12,9
	3	0	0	0	14,8

Таблица 2.16 – Матрица планирования полного факторного эксперимента

Серия	№ опыта	фактор X ₁	фактор X ₂	фактор X ₃	Значения Y ₁ , %	Сред. знач., Y, %	S_j^2
1	1	1	1	1	38,55		
	2	1	1	1	37,2	36,9	3,6
	3	1	1	1	34,8		
2	1	-1	-1	-1	15,75		
	2	-1	-1	-1	16,9	15,9	1,0
	3	-1	-1	-1	14,9		
3	1	0	0	0	5,6		
	2	0	0	0	4,9	5,5	0,4
	3	0	0	0	6,1		
Расчетное значение критерия Кохрена				0,6328			
Табличное значение критерия Кохрена				0,871			
Опыты воспроизводимы							
Оценка дисперсии воспроизводимости				S_y^2	1,66		
Число степеней свободы				f	6		

Таблица 2.17 - Матрица планирования полного факторного эксперимента

№ опыта	X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁ эксп, %	Y ₁ расчетн, %	Сад
---------	----------------	----------------	----------------	---------------------------	------------------------------	-----

1	1	1	1	38,55	39,16	0,37
2	1	1	-1	15,3	16,12	0,67
3	1	-1	1	21,1	20,49	0,37
4	1	-1	-1	9,1	8,28	0,67
5	-1	1	1	16,9	17,72	0,67
6	-1	1	-1	6,7	7,31	0,37
7	-1	-1	1	3,6	2,78	0,67
8	-1	-1	-1	3,8	3,19	0,37

b ₀	14,38
b ₁	6,63
b ₂	5,69
b ₃	5,66
b ₁₂	0,93
b ₁₃	3,16
b ₂₃	2,71

Полученное уравнение регрессии, при проведении планирования эксперимента для трех факторов:

$$y_{x_1, x_2, x_3} = 14.38 + 6.63X_1 + 5.59X_2 + 5.66X_3 + 0.93X_1X_2 + 3.16X_1X_3 + 2.71X_2X_3$$

Дисперсия адекватности - 4,1515625

Связанное с ней число степеней свободы f=1

Оценка дисперсии воспроизводимости - 1,66

Связанное с ней число степеней свободы - 3

Известно, что величина коэффициента уравнения регрессии - количественная мера его влияния [51]. О характере влияния факторов говорят знаки коэффициентов. Знак «плюс» свидетельствует о том, что с увеличением значения фактора величина параметра оптимизации растет, а при знаке «минус» - убывает. На основании полученного уравнения регрессии можно сделать следующий вывод:

В исследованной области на уровень извлечения кремнезема наибольшее влияние оказывает фактор X_3 —концентрация оксида натрия, причем с увеличением его количества значение параметра оптимизации будет возрастать. Меньшее влияние оказывает продолжительность щелочной обработки; характер этого влияния отрицателен, т.е. с увеличением времени обработки уровень извлечения снижается.

2.4.3. Исследование влияния предварительного обжига на процесс химического обогащения нефелиновых сиенитов

Вследствие высокого содержания в немагнитной фракции кремнезема (50,353 %) и сравнительно низкого содержания глинозема (17,0 %), химическое обогащение показало недостаточную эффективность, максимальное извлечение кремнезема в раствор составило всего 38,55 %.

С целью увеличения извлечения кремнезема в раствор проведена стадия предварительного обжига нефелиновой руды при температуре 1000°C; продолжительность обжига составляла один час.

Результаты выщелачивания нефелиновой руды после предварительного обжига при выбранных оптимальных условиях ($T - 280^\circ\text{C}$, $C_{\text{Na}_2\text{O}} - 240 \text{ г/л}$, $\tau - 40 \text{ мин}$) показали, что максимальное извлечение кремнезема в раствор составляет 61,9 % (табл. 2.18, рис.2.6).

Таблица 2.18 - Результаты химического обогащения после обжига руды

№ п/п	Условия эксперимента			Состав раствора, г/л			Извл. SiO ₂ , %
	τ , мин	t , °C	$C_{\text{Na}_2\text{O}}$	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
1	10	240	240	248,22	0,85	11,60	5,18
2	20	240	240	248,45	0,85	13,60	9,75
3	30	240	240	248,26	0,75	24,50	20,68
4	40	240	240	310,05	0,70	111,50	53,85
5	60	240	240	248,15	1,20	85,00	43,38

№ п/п	Условия эксперимента			Состав раствора, г/л			Извл. SiO ₂ , %
	τ, мин	t, °C	C _{Na2O}	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
6	10	280	240	247,85	0,90	14,00	7,07
7	20	280	240	249,24	0,90	24,00	12,18
8	30	280	240	247,02	0,70	25,50	25,36
9	40	280	240	248,18	0,60	121,50	61,9
10	60	280	240	245,30	1,20	110,00	56,08

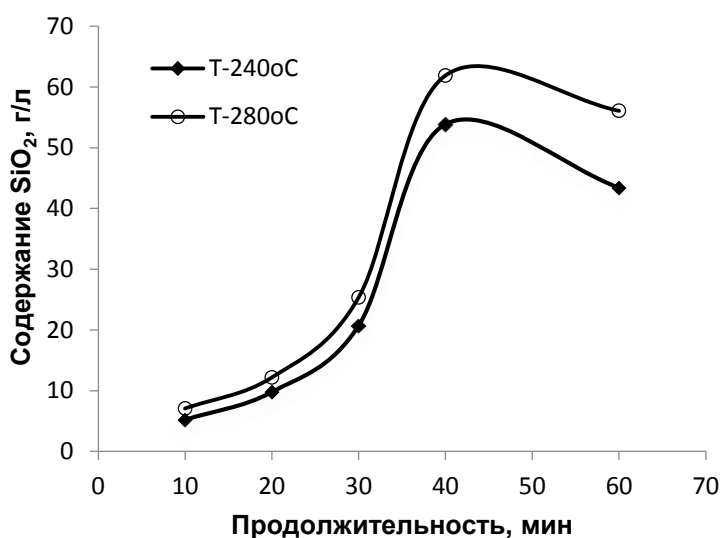


Рис. 2.6 Влияние температуры процесса химического обогащения на извлечение кремнезема после предварительной термической обработки

Определено, что при выщелачивании предварительно обожженной нефелиновой руды можно получить обогащенный нефелиновый концентрат.

2.4.3.1. Планирование экспериментов химического обогащения нефелиновых сиенитов после предварительного обжига

Для определения воспроизводимости опытов ставили 10 серии опытов, каждую повторяя параллельно.

Результаты опытов на воспроизводимость приведены в таблице ____.

X₁ – время обработки, мин.;

X₂ – температура ведения процесса, °C;

X3 – концентрация оксида алюминия ;

y – извлечение кремнезема, %

\hat{Y} - усредненное значение степени извлечения, %

S – оценка дисперсии каждого опыта.

Поверхности отклика – извлечение кремнезема

Таблица 2,18 - Условия проведения опытов и результаты измерений

	Условия опытов			SiO ₂ , %		Y _{SiO₂}	S ² _{SiO₂}
	X ₁	X ₂	X ₃	Y _{i1}	Y _{i2}		
	30	240	240	20,68	22,73	21,7	2,1013
	60	240	240	43,38	42,91	43,145	0,11045
	30	280	240	25,36	27,1	26,23	0,5729
	60	280	240	56,08	53,97	55,025	1,23882

Оценка дисперсии воспроизводимости, и погрешности опытов рассчитываем по методикам.

Результаты проведенных расчетов сведены в таблицу 2.19

Таблица 2.19 - Воспроизводимость экспериментов флотации окисленных минералов

№№ опытов	Оценка дисперсии	Критерий Кохрена (расч.)	Гр табл.	Оценка дисперсии и восприим ч.	Дисперсия среднего значения
	S ²	Gr		S ² _y	S ² _y
1	2,1013	0,522	0,907	1,0058	0,5029
2	0,11045				
3	0,5729				
4	1,23882				

Таблица 2.20 = Основные характеристики плана эксперимента

Характеристика	X1 – время	X2 –	X3 –
----------------	------------	------	------

	обработки, мин.	температур а ведения процесса, °C	концентрация Na2O
Основной уровень	45	260	230
Интервал варьирования	15	20	10
Верхний уровень	60	280	240
Нижний уровень	30	240	220

Таблица 2.21 - Матрица планирования экспериментов

№	Матрица			Факторы			Извлечение, %
№	X ₁	X ₂	X ₃	x ₁	x ₂	x ₃	\hat{y}_{SiO_2}
	-	-	-	30	240	220	12,86
	+	-	-	60	280	220	18,74
	-	+	-	30	280	220	18,93
	+	+	-	60	280	220	34,78
	-	-	+	30	240	240	20,68
	+	-	+	60	240	240	43,38
	-	+	+	30	280	240	25,36
	+	+	+	60	280	240	56,08

Математическое описание рассматриваемого процесса имеет вид уравнения

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1 x_2 + b_{13}x_1 x_3 + b_{23}x_2 x_3 + b_{123}x_1 x_2 x_3$$

b_i - постоянные коэффициенты;

x_2 - x_3 - основные факторы;

\hat{y} - параметр процесса, подлежащий оптимизации (степень извлечения).

На основании полного факторного эксперимента вычисляли коэффициенты регрессии,

Ошибку в определении коэффициентов регрессии вычислили по формуле[]

Пользуясь (92) находим, что для доверительной вероятности $P=0.95$ и $f=8$ критерий Стьюдента равняется $t=0,206$.

Тогда доверительный интервал вычисляется по формуле (2.4.8)

$$\Delta d = \pm S_{bt} \quad (2.4.8)$$

$$b_0 = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 y_i = \frac{1}{8} (12,86 + 18,74 + 18,93 + 34,78 + 20,68 + 43,38 + 25,36 + 56,08) = 28,85$$

$$b_1 = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 y_i = \frac{1}{8} (-12,86 + 18,74 - 18,93 + 34,78 - 20,68 + 43,38 - 25,36 + 56,08) = 9,39375$$

$$b_2 = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 y_i = \frac{1}{8} (-12,86 - 18,74 + 18,93 + 34,78 - 20,68 - 43,38 + 25,36 + 56,08) = 4,93625$$

$$b_3 = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 y_i = \frac{1}{8} (-12,86 - 18,74 - 18,93 - 34,78 + 20,68 + 43,38 + 25,36 + 56,08) = 9,89$$

$$b_{12} = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 y_i = \frac{1}{8} (12,86 - 18,74 - 18,93 + 34,78 + 20,68 - 43,38 - 25,36 + 56,08) = 2,24875$$

$$b_{13} = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 y_i = \frac{1}{8} (12,86 - 18,74 + 18,93 - 34,78 - 20,68 + 43,38 - 25,36 + 56,08) = 3,96125$$

$$b_{23} = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 y_i = \frac{1}{8} (12,86 + 18,74 - 18,93 - 34,78 - 20,68 - 43,38 + 25,36 + 56,08) = -4,73$$

$$b_{123} = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 y_i = \frac{1}{8} (-12,86 + 18,74 + 18,93 - 34,78 + 20,68 - 43,38 - 25,36 + 56,08) = -0,24375$$

Результаты вычислений сведены в таблицу 2.22.

Таблица 2.22 - Результаты расчета коэффициентов регрессии

Коэффициенты регрессии	Золото
b_0	28,85
b_1	9,39375
b_2	4,93625
b_3	9,89

b ₁₂	2,24875
b ₁₃	3,96125
b ₂₃	-4,73
b ₁₂₃	-0,24375
Ошибка в определении - S _b	0,3556
Доверительный интервал Δd	0,02604

Значимость коэффициентов уравнения регрессии определяли путем сравнения величины коэффициента с величиной доверительного интервала.

Сравнив коэффициенты с величиной доверительного интервала пришли к выводу, что все коэффициенты регрессии значимы.

Уравнение регрессии имеет вид:

$$\hat{y} = 28,85 + 9,39375X_1 + 4,93625X_2 + 9,89X_3 + 2,24875X_1 X_2 + 3,96125X_1 X_3 - 4,73X_2 X_3 - 0,24375X_1 X_2 X_3$$

Для проверки адекватности уравнения регрессии находили расчетные значения функции отклика, подставляя значения из матрицы планирования, и сравнивали с экспериментальными данными поверхности отклика (таблица 24).

Табличное значение критерия Фишера по (93) равна $F = 0.56$ и условие $F_p < F$ выполняется (таблица 23), следовательно уравнение регрессии адекватно.

Результаты расчетов приведены в таблице 2.23

Таблица 2.23 - Экспериментальные и расчетные значения поверхности отклика

Металл	Извлеч	Параллельные опыты								ад ²	Критерий Фишера, F	
											расч.	абл
SiO ₂	У _{эксп}	2,86	8,74	18,9	4,78	0,68	3,38	5,36	6,08		0,56	
	У _{расч}	5,3	2,18	7,73	1,66	1,14	4,27	5,11	5,94			

2.4.4. Активация нефелино-сиенитовой руды методом термической обработки паровоздушной смесью

Для снижения энергозатрат при термической активации нефелиновой руды термическую обработку проводили паровоздушной смесью при температуре 350-500°C.

Термическую обработку измельченной руды осуществляли в трубчатой печи. В один край трубы подавали паровоздушную смесь из парообразователя. Заданная температура термической обработки в печи поддерживалась автоматически. Время процесса термической обработки составляло 1 час.

Химическое обогащение руды после термической обработки проводили при температуре 240°C щелочным раствором с содержанием 250 г/л Na₂O.

Результаты экспериментов химического обогащения нефелинов после термической обработки паровоздушной смесью приведены на рис. 2.7.

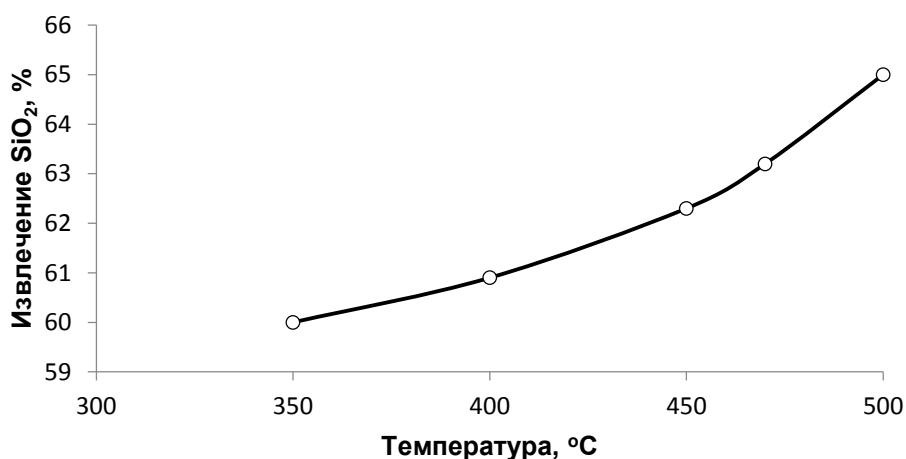


Рис.2.7. Влияние температуры паровоздушной среды на извлечения кремнезема

Получено, что применение паровоздушной смеси при термической обработке нефелиновой руды позволило получить высокую степень химического обогащения 60.0 – 65.0 %.

При обогащении нефелиновой руды после ее обработки паровоздушной смесью при температуре 500°C получен нефелиновый концентрат

нижеследующего состава: Na₂O 17,76; K₂O 0,65; Al₂O₃ 20,4; SiO₂ 19,9; Fe₂O₃ 5.4; TiO₂ 0.63, с кремниевым модулем 1,025.

Результаты рентгенофазового анализа нефелинового концентрата приведены на рис.2.8. и в табл. 2.24.

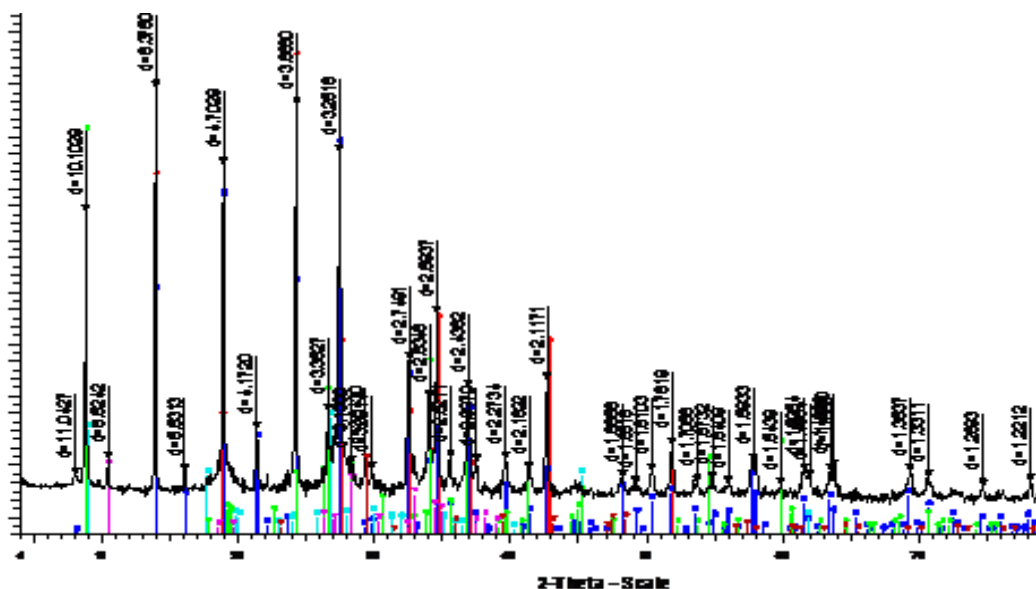


Рис. 2.8 – Диффрактограмма нефелинового концентрата

Таблица 2.24 – Полуколичественный рентгенофазовый анализ нефелинового концентрата

Название минералов	Формула	Полукванта (%) S-Q
Гидрат силиката алюминия натрия	1.0Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·1.68SiO ₂ ·1.73H ₂ O	39.3
Канкринит	Na _{7.14} Al ₆ Si _{7.08} O _{26.73} (H ₂ O) _{4.87}	38.1
Иллит	(K,H ₃ O)Al ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂	9.6
Анит	KFe ₃₊₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂	5.8
железопоргасит	NaCa ₂ Fe ₄ Al(Si ₆ Al ₂)O ₂₂ (OH) ₂	5.4
Карбонат кальцит	CaCO ₃	1.8

Термическая обработка руды в паровоздушной смеси при более низкой температуре (350 – 500°C) по сравнению с обжигом (1000°C) делает способ менее энергозатратным. [37,38].

2.5. Планирование экспериментов активации нефелиносиенитовой руды методом термической обработки паровоздушной смесью

1. Температура проведения процесса (X_1), °C;
2. Продолжительность процесса (X_2), час;
3. Концентрация оксида натрия (X_3).

Для факторов 1-3 были выбраны основные уровни, интервалы варьирования (табл. 2.25).

Таблица 2.25 - Значения уровней факторов и интервалов варьирования

Показатель	Фактор X_1		Фактор X_2		Фактор X_3	
	натуральное значение, %	кодированное значение	натуральное значение, мин	кодированное значение	натуральное значение, г/л	кодированное значение
Основной уровень	400	0	120	0	220	0
Интервал варьирования	100		60		20	
Нижний уровень	300	-1	60	-1	200	-1
Верхний уровень	500	+1	180	+1	240	+1

Результаты опытов на воспроизводимость приведены в таблице 2.27.

y – извлечение кремнезема, %

\hat{Y} - усредненное значение степени извлечения, %

S – оценка дисперсии каждого опыта.

Поверхности отклика – извлечение кремнезема.

Таблица 2.26-Условия проведения опытов и результаты измерений

Условия опытов	SiO_2 , %	Y_{SiO_2}	$S^2_{SiO_2}$

	X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁₁	Y ₁₂		
1	300	60	200	39,75	41,23	40,49	1,17
2	500	60	200	58,54	57,89	58,21	0,21
3	300	180	240	64,73	65,1	64,91	0,068
4	500	180	240	62,91	64,84	63,87	1,86

Оценка дисперсии для каждой серии параллельных опытов рассчитывается по формуле:

$$S^2_{ji} = 1/R-1 \sum (y_{ji} - \hat{Y}_j)^2 ; \quad (2.5.1)$$

Для проверки воспроизводимости опытов находили отношение наибольшей из оценок дисперсий к сумме всех оценок дисперсий.

$$G_p = \max S^2_{ji} / \sum S^2_{ji} ; \quad (2.5.2)$$

Табличное значение критерия Кохрена G при доверительной вероятности P=0,95 и числе степеней свободы f=k-1=2-1=1; n=4 равняется G=0,912 (93).

Условие $G_p \leq G$ выполняется, следовательно, опыты воспроизводимы.

Погрешность эксперимента.

Оценка дисперсии воспроизводимости рассчитывается по формуле:

$$S^2_y = 1/N \sum S^2_{ji}; \quad (2.5.3)$$

$$f = n (k-1);$$

Оценку дисперсии среднего значения рассчитываем по формуле 4

$$S^2_{\hat{y}} = S^2_y / R; \quad (2.5.4)$$

где, R – количество параллельных опытов;

Результаты проведенных расчетов сведены в таблицу 2.27.

Таблица 2.27 - Воспроизводимость экспериментов

№, № опытов	Оценка дисперсии и	Критерий Кохрена (расч.)	G _p табл.	Оценка дисперсии и воспроизводимч.	Дисперсия среднего значения

	S^2	Gp		S^2_y	$S^2_{\hat{y}}$
1	1,17	0,562	0,912	0,41	0,205
2	0,21				
3	0,068				
4	1,86				

Таблица 2.28 - Основные характеристики плана эксперимента

Характеристика	X1 – температура ведения процесса, °C	X2 – время обработки, мин.	X3 – концентрация Na2O
Основной уровень	400	120	220
Интервал варьирования	100	60	20
Верхний уровень	500	180	240
Нижний уровень	300	60	200

Таблица 2.29 - Матрица планирования экспериментов

№	Матрица			Факторы			Извлечение, %
	X ₁	X ₂	X ₃	x ₁	x ₂	x ₃	\hat{y}_{SiO_2}
1	-	-	-	300	60	200	58,9
2	+	-	-	500	60	200	60,4
3	-	+	-	300	180	200	59,1
4	+	+	-	500	180	200	61,5
5	-	-	+	300	60	240	57,3
6	+	-	+	500	60	240	60,2
7	-	+	+	300	180	240	62,4
8	+	+	+	500	180	240	65,3

Математическое описание рассматриваемого процесса имеет вид уравнения

$$\hat{y} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1 X_2 + b_{13}X_1 X_3 + b_{23}X_2 X_3 + b_{123}X_1 X_2 X_3$$

b_i - постоянные коэффициенты;

X_2 - X_3 - основные факторы;

\hat{y} - параметр процесса, подлежащий оптимизации (степень извлечение Au, Ag, Cu).

На основании полного факторного эксперимента вычисляли коэффициенты регрессии, по формулам:

$$b_0 = 1/n \sum y_j \quad (2.5.5)$$

$$b_i = 1/n \sum X_{ji} y_{ji} \quad (2.5.6)$$

Ошибку в определении коэффициентов регрессии вычислили по формуле

$$S_b = (S_{\hat{y}}^2 / n)^{1/2} \quad (2.5.7)$$

Пользуясь (92) находим, что для доверительной вероятности $P=0.95$ и $f=8$ критерий Стьюдента равняется $t=0,206$.

Тогда доверительный интервал вычисляется по формуле (2.5.8)

$$\Delta d = \pm S_b t \quad (2.5.8)$$

Таблица 2.30 - Факторы в безразмерной системе координат

№ опыта	Факторы в безразмерной системе координат								Извлечение y
	X_0	X_1	X_2	X_3	X_1X_2	X_1X_3	X_2X_3	$X_1X_2X_3$	
1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	58,9
2	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	60,4
3	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	59,1
4	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	61,5
5	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	57,3
6	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	60,2

7	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	62,4
8	1	1	1	1	1	1	1	1	65,3

$$b_0 = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 y_i = \frac{1}{8} (58,9 + 60,4 + 59,1 + 61,5 + 57,3 + 60,2 + 62,4 + 65,3) = 60,63$$

$$b_1 = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 y_i = \frac{1}{8} (-58,9 + 60,4 - 59,1 + 61,5 - 57,3 + 60,2 - 62,4 + 65,3) = 9,7$$

Результаты вычислений сведены в таблицу 2.31.

Таблица 2.31- Результаты расчета коэффициентов регрессии

	b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	b ₁₂	b ₁₃	b ₂₃	b ₁₂₃
1	58,9	-58,9	-58,9	-58,9	58,9	58,9	58,9	-58,9
2	60,4	60,4	-60,4	-60,4	-60,4	-60,4	60,4	60,4
3	59,1	-59,1	59,1	-59,1	-59,1	59,1	-59,1	59,1
4	61,5	61,5	61,5	-61,5	61,5	-61,5	-61,5	-61,5
5	57,3	-57,3	-57,3	57,3	57,3	-57,3	-57,3	57,3
6	60,2	60,2	-60,2	60,2	-60,2	60,2	-60,2	-60,2
7	62,4	-62,4	62,4	62,4	-62,4	-62,4	62,4	-62,4
8	65,3	65,3	65,3	65,3	65,3	65,3	65,3	65,3
Сумма	485,1	9,7	11,5	5,3	0,9	1,9	8,9	-0,9
	60,6375	1,2125	1,4375	0,6625	0,1125	0,2375	1,1125	-0,1125

Значимость коэффициентов уравнения регрессии определяли путем сравнения величины коэффициента с величиной доверительного интервала.

Сравнив коэффициенты с величиной доверительного интервала пришли к выводу, что все коэффициенты регрессии значимы.

Уравнение регрессии имеет вид:

$$\hat{y} = 60,6 + 1,21X_1 + 1,43X_2 + 0,66X_3 + 0,11X_1 X_2 + 0,23X_1 X_3 + 1,11X_2 X_3 - 0,11X_1 X_2 X_3$$

Для проверки адекватности уравнения регрессии находили расчетные значения функции отклика, подставляя значения из матрицы планирования, и сравнивали с экспериментальными данными поверхности отклика (таблица 2.29).

Оценка дисперсии адекватности вычисляли по формуле:

$$S_{ад}^2 = 1/n-v \sum (Y_j^Э - Y_j^P) \quad (2.5.9)$$

где, n – количество опытов;

v – количество коэффициентов, включая свободный член в уравнении регрессии;

$Y_j^Э$ – экспериментальное извлечение металлов в концентрат;

Y_j^P – расчетное извлечение металлов в концентрат.

$$F_p = \max (S_{ад}^2; S_y^2) / \min (S_{ад}^2; S_y^2) \quad (2.5.10)$$

Табличное значение критерия Фишера по (93) равна $F = 0.56$ и условие $F_p < F$ выполняется (таблица 2.31) , следовательно уравнение регрессии адекватно.

2.6.Разработка способа химического обогащения нефелиновой руды методом предварительной активации в содовом растворе

Проведены исследования по предварительной активации нефелиновой руды в содовом растворе.

Активацию исходной руды проводили содовым раствором с концентрацией карбоната натрия 120 – 150 г/л при температуре от 70 до 200°C в автоклаве при Т:Ж = 1:4. Время активации - 90 мин.

Зависимость изменения содержания оксида калия и оксида натрия в осадках от температуры активации приведена на рисунках 2.9 и 2.10.

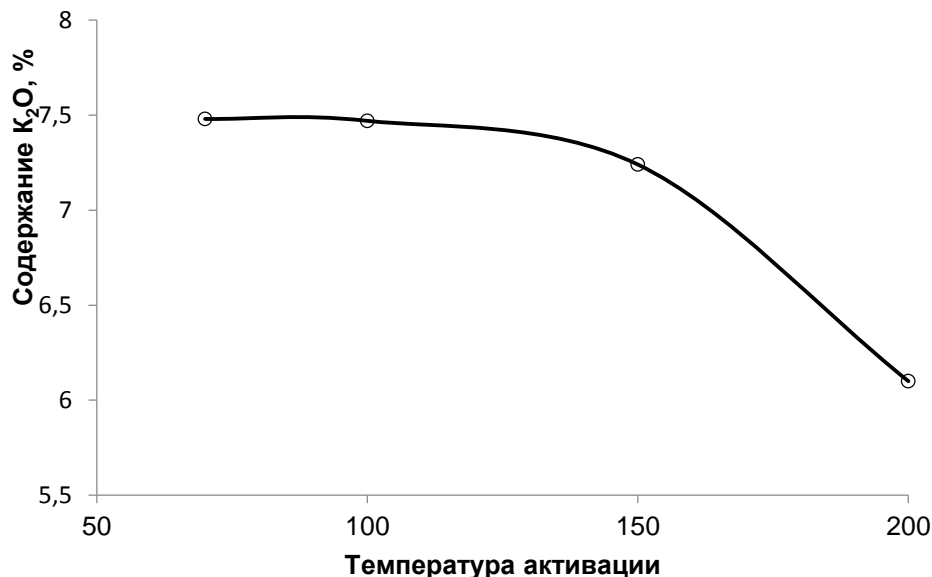


Рис. 2.9 - Зависимость изменения содержания оксида калия в руде от температуры предварительной активации

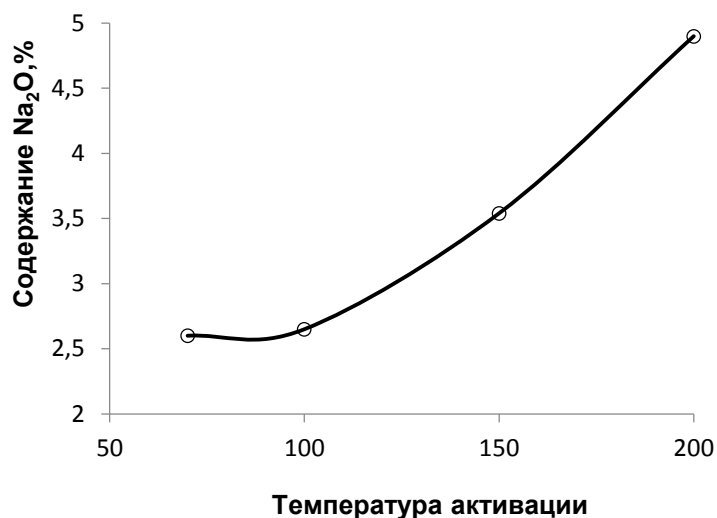


Рис. 2.10 - Зависимость изменения содержания оксида натрия в руде от температуры предварительной активации

Физико-химическим анализом установлено, что при активации нефелиновой руды в содовом растворе происходит изменение химического и минералогического состава осадков. В раствор при активации переходят щелочные составляющие нефелиновой руды.

Рентгенофазовый анализ руды после активации в содовом растворе при разной температуре приведен на рис.2.11-2.14 и в таблицах 2.32-2.35.

Таблица 2.32 – Полуколичественный анализ руды после активации при 70°C

Название минералов	Формула	Полукванта %
Микроклин	$KAlSi_3O_8$	56.6
Альбит	$NaAlSi_3O_8$	13.6
Иллит	$(K,H_{30})Al_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2 \cdot xH_2O$	9.4
железнопоргазит	$NaCa_2Fe_4Al(Si_6Al_2)O_{22}(OH)_2$	4.5
Аннит-1М	$KFe_3+2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$	3.9
Нефелин	$Na_3K(Si_{0.56}Al_{0.44})_8O_{16}$	7.3
Оксид кремния	SiO_2	3.3
Анальцит	$Na_{0.931}(AlSi_2O_6)(H_2O)$	1.4

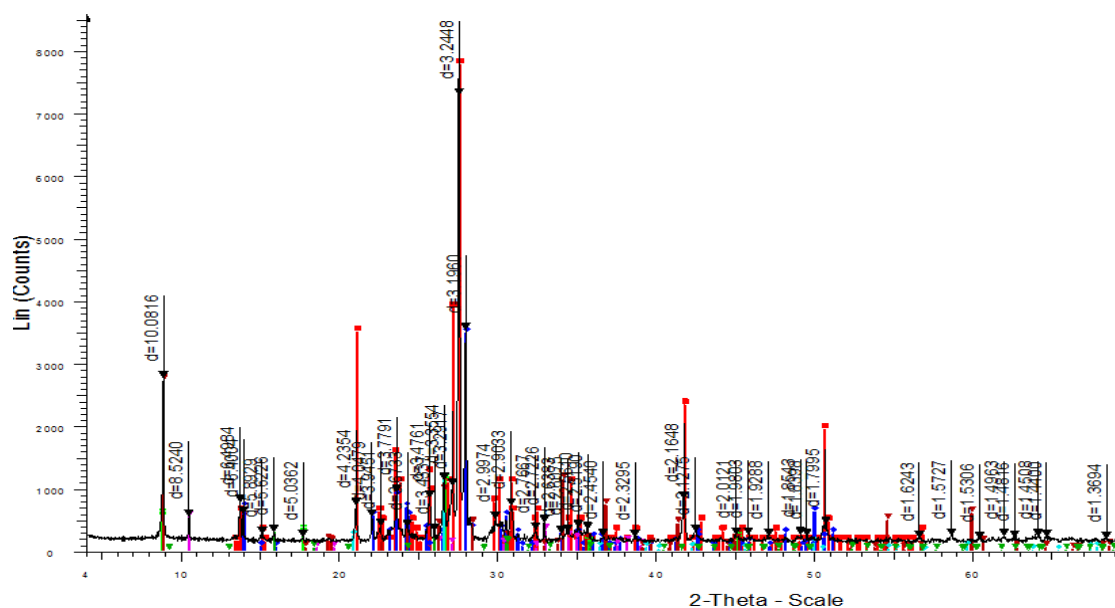


Рис. 2.11. Рентгенофазовый анализ активированной руды при 70°C

Таблица 2.33– Полуколичественный анализ руды после активации при 100°C

Название минералов	Формула	Полукванта
--------------------	---------	------------

		%
Микроклин	KAlSi_3O_8	51.5
Альбит	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	11.7
Иллит	$(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	8.2
железнопоргазит	$\text{NaCa}_2\text{Fe}_4\text{Al}(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	5.0
Аннит-1М	$\text{KFe}_3+2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	7.1
Нефелин	$\text{Na}_3\text{K}(\text{Si}0.56\text{Al}0.44)_8\text{O}_{16}$	7.3
Оксид кремния	SiO_2	7.8
Анальцим	$\text{Na}_{0.931}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})$	1.4

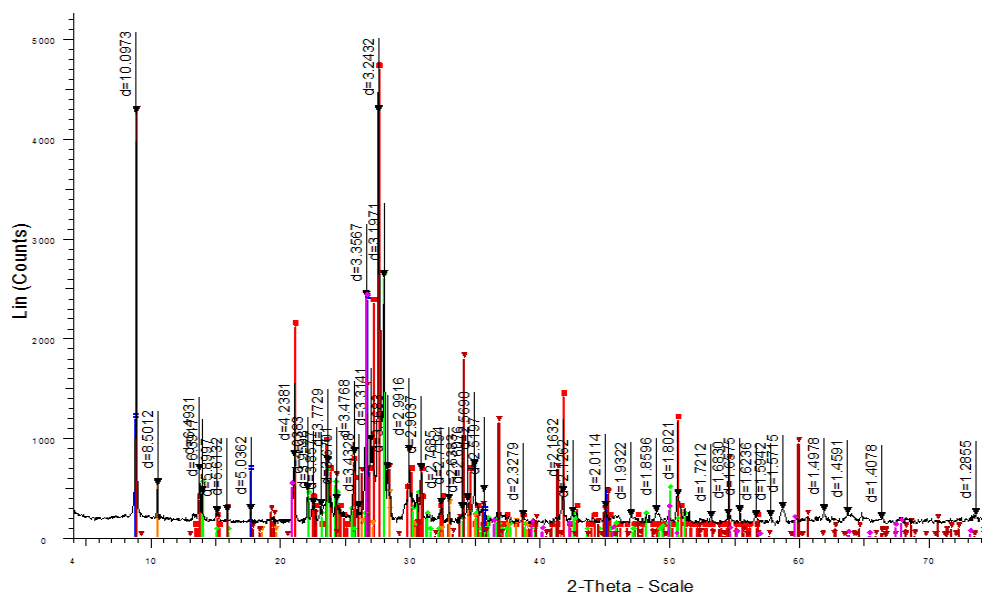


Рис. 2.12 –Рентгенофазовый анализ активированной руды при 100°C

Таблица 2.34 – Полуколичественный анализ руды после активации при 150°C

Название минералов	Формула	Полукванта %
Микроклин	KAlSi_3O_8	42.7
Альбит	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	11.3
Illite	$(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	15.1
железнопоргазит	$\text{NaCa}_2\text{Fe}_4\text{Al}(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	6.6
Annite-1M	$\text{KFe}_3+2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	6.6

Нефелин	$\text{Na}_3\text{K}(\text{Si}_{0.56}\text{Al}_{0.44})_8\text{O}_{16}$	7.3
Оксид кремния	SiO_2	5.4
Анальцим	$\text{Na}_{0.931}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})$	3.5
Кальцит	CaCO_3	1.5

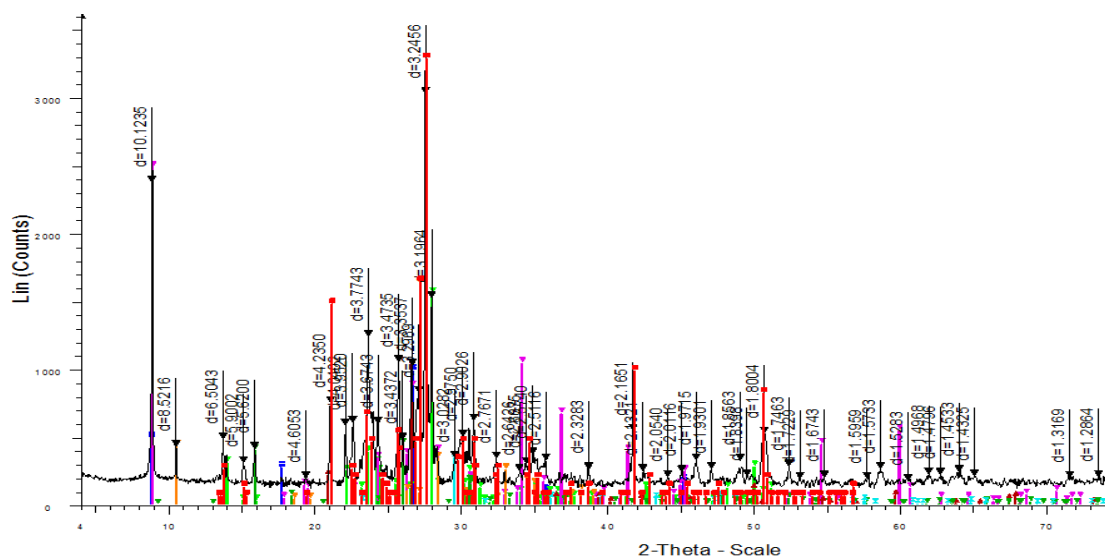


Рис. 2.13– Рентгенофазовый анализ активированной руды при 150°C

Таблица 2.35 – Полуколичественный анализ руды после активации при 200°C

Название минералов	Формула	Полукванта %
Микроклин	KAlSi_3O_8	38.5
Альбит	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	11.1
Illite	$(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	17.3
железопоргасит	$\text{NaCa}_2\text{Fe}_4\text{Al}(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	6.1
Annite-1M	$\text{KFe}_3+2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	9.1
Нефелин	$\text{Na}_3\text{K}(\text{Si}_{0.56}\text{Al}_{0.44})_8\text{O}_{16}$	7.3
Оксид кремния	SiO_2	5.9
Анальцим	$\text{Na}_{0.931}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})$	3.8
Кальцит	CaCO_3	0.9

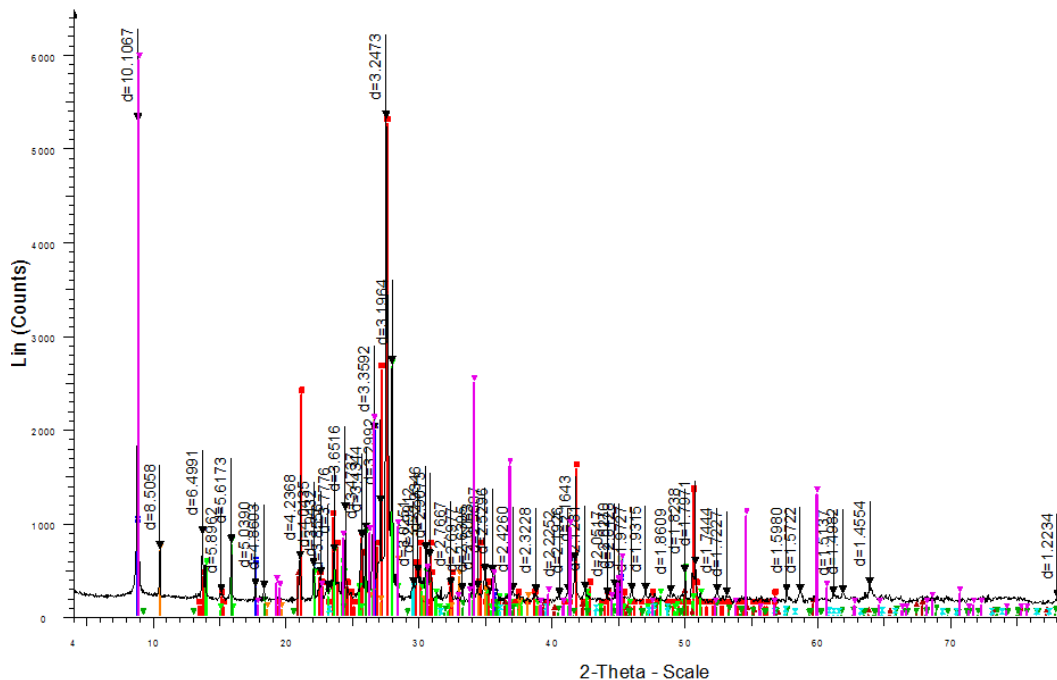


Рис. 2.14– Рентгенофазовый анализ руды активированной при 200°C

В содовый раствор при увеличении температуры активации из нефелиновой руды частично переходит оксид калия от 1,5 % до 4,7 % от исходного содержания и в тоже время, пропорционально, в руде увеличивается содержание оксид натрия. Содержание других компонентов в руде остается неизменным.

При активации руды происходит изменение минералогического состава - уменьшается содержание микроклина с 56,6 % до 38,5 %, увеличивается содержание иллита с 9,4 % до 17,3 % (таблицы 2.32, 2.35).

Проведены исследования по определению оптимальных условий активации руды содовым раствором.

Химическое обогащение руды после активации проводили путем выщелачивания в щелочном растворе с концентрацией $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кн}}$ 240 г/л при температуре 240°C, Т:Ж=1:3.

Влияние температуры предварительной активации при обогащении руды на извлечение кремнезем приведено на рис. 2.15.

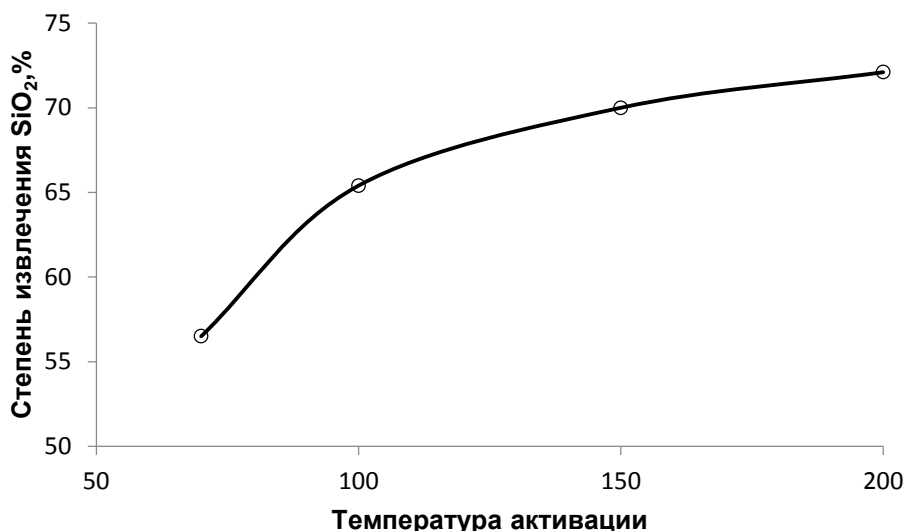


Рис. 2.15- Зависимость степени извлечения кремнезем в раствор при обогащении руды от температуры предварительной активации

Установлено положительное влияние предварительной активации нефелиновой руды на извлечение кремнезем в раствор, т.к. при температуре обогащения 150-200°С достигается степень извлечения кремнезем в раствор 72,1%, что выше, чем при использовании предварительной термической обработки паровоздушной смесью и обжигом. Более низкая температура, необходимая для проведения активации содовым раствором делает ее предпочтительной. Оптимальными условиями являются проведение активации при температуре 150°С, при которой количество оксид калия переходящее в раствор незначительно и составляет 0,36 % от исходного содержания.

В результате обогащения руды после активации при 150°С получен раствор нижеследующего состав, г/л: Na₂O 183,6; K₂O 21,2; Al₂O₃ 0,85; SiO₂ 117,9; Rb₂O 0,38; Ga 0,0015; V₂O₅ 0,027.

Кеки химического обогащения – нефелиновый концентрат имеет нижеследующий состав, масс %: Na₂O 17,76; K₂O 0,65; Al₂O₃ 27,4; SiO₂ 15,4; Fe₂O₃ 5,4; TiO₂ 0,63; Rb₂O 0,005; Ga 0,001; V₂O₅ 0,009. При этом кремниевый модуль равняется 1,8.

Рентгенофазовый анализ нефелинового концентрата представлен в табл.2.36 и на рис. 2.16.

Таблица 2.36 – Полуколичественный рентгенофазовый анализ нефелинового концентрата

Название минералов	Формула	%
Гидрат силиката алюминия натрия	$\text{Na}_8\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	53.4
Аннит	$\text{K}_{0.956}\text{Fe}_{2.918}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	12.2
Оксид кремния	SiO_2	11.4
Киллалаит	$\text{Ca}_{3.2}(\text{H}_{0.6}\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})$	10.1
Канкринит	$\text{Na}_{7.14}\text{Al}_6\text{Si}_{7.08}\text{O}_{26.73}(\text{H}_2\text{O})_{4.87}$	5.5
Железопоргасит	$\text{NaCa}_2\text{Fe}_4\text{Al}(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	3.3
Сепиолит	$\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3
Кальцит	CaCO_3	1.1
Железная окись алюминия кальция	$\text{Ca}_4\text{Fe}_{1.5}\text{Al}_{17.67}\text{O}_{32}$	

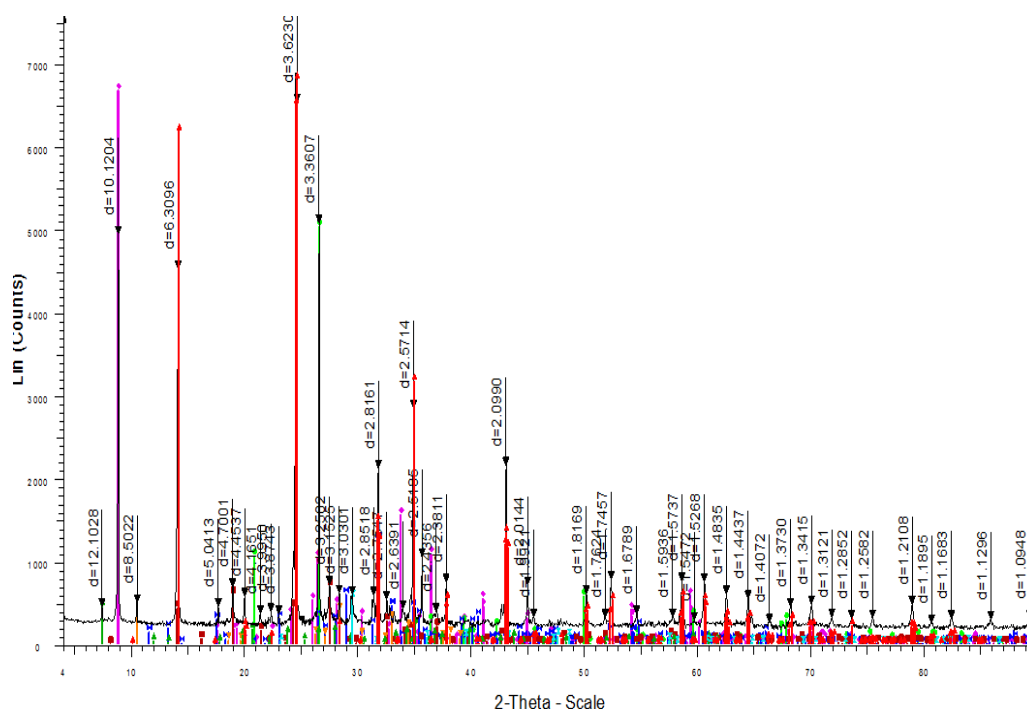


Рис.2.16 - Дифрактограмма нефелинового концентрата

При обогащении в раствор выщелачивания перешло 92,9 % K_2O ; 1,5 % Al_2O_3 ; 72,0 % SiO_2 ; 96,7 % Rb_2O ; 60,0 % Ga; 60,0 % V_2O_5 , 40% Na_2O

Для получения обратного щелочного раствора с Na_2O 250 г/л для выщелачивания новой порции руды полученный раствор подвергали обескремниванию путем взаимодействия с известью.

В процессе обескремнивания при взаимодействии гидроксида кальция с силикатом натрия образуется натриево-кальциевый гидросиликат (НКГС) – $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Данное соединение является устойчивым в растворах при температуре 150°C , в которых концентрация Na_2O превышает 145 г/л [39]. После обескремнивания раствора из неустойчивого соединения НКГС при гидролизе регенерируется щелочь с получением осадка бесщелочного силиката кальция.

Полученный раствор обогащения содержит также натриевой калиевую щелочь, входящий в состав нефелиновой руды. В процессе обескремнивания при образовании НКГС происходит разделение калиевой и натриевой щелочей, так как калиевая щелочь соединения типа НКГС не образует [39].

В соединении НКГС по стехиометрии молярное отношение $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1,0:2,0$. В полученном растворе это отношение равно $0,7:1,0$. Для получения необходимого соотношения $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ проведено выщелачивание новой порции нефелиновой руды с данным раствором при $\text{T}:\text{Ж} = 1:2,3$.

В результате извлечение кремнезем в раствор составило 70,5 % и получен раствор с нижеследующим составом, г/л: Na_2O 156; K_2O 48,76; Al_2O_3 0,8; SiO_2 303,9; Rb_2O 0,87; Ga 0,0023; V_2O_5 0,04.

Обескремнивание проводили при $\text{T}:\text{Ж}=1:3,1$, при температуре 150°C в течение 2 часов [39].

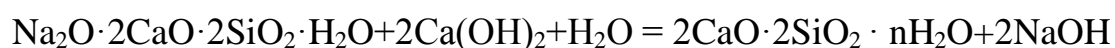
После обескремнивания получен раствор нижеследующего состава, г/л: Na_2O 11,1; K_2O 46,8; Al_2O_3 0,75; SiO_2 1,1; Rb_2O 0,85; Ga 0,0023; V_2O_5 0,04. Степень обескремнивания составила 91,6 %. В результате обескремнивания получено разделение натриевой и калиевой щелочей в растворе с выделением в осадок 92,9 % Na_2O . Раствор после обескремнивания направили на карбонизацию для получения соды, поташа, концентратов рубидия, галлия и ванадия.

Осадок обескремнивания - НКГС содержал, масс %: Na₂O 19,0; CaO 35,4; SiO₂ 37,9.

Осадок обескремнивания подвергли разложению для регенерации натриевой щелочи.

Щелочи из НКГС регенерируются по известным способам [39]: обработка гидроксидом кальция; разложение раствором гидроксида натрия; разложение содовым раствором; карбонизация; комбинированный способ; совместная регенерация оксидов натрия и кальция.

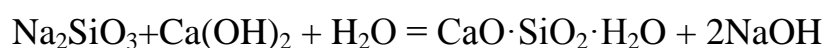
Согласно способа обработки гидроксида кальция в водной среде протекает нижеследующая реакция:



Процесс осуществляют при 180°C в течение одного часа.

Способ обеспечивает высокое извлечение щелочей, однако, требует дополнительных расходов извести.

При разложении НКГС гидроксидом натрия происходят следующие реакции:



В безавтоклавном режиме процесс проводят при температуре 95°C в течение 10 часов. Однако в этих условиях переход в раствор щелочи составляет только 40,0-50,0 %.

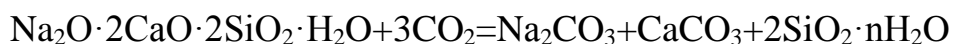
В автоклавном режиме при температуре 150-250°C происходит практически полное извлечение щелочей за 1-2 часа, но при этом проявляется склонность шлама к набуханию, вплоть до образования пастообразной консистенции. Это обстоятельство вызывает большие затруднения в осуществлении способа.

Разложение НКГС содовым раствором описывается следующей реакцией:



Регенерация щелочи из НКГС обработкой содовыми растворами протекает при тех же режимных условиях, что и при обработке едкого натра: температура 100°C, продолжительность 10-12 часов, концентрация $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кб}}$ 60 г/л, отношение Т:Ж=1:6. Степень регенерации щелочи из шлама в этом случае составляет до 95,0 %.

НКГС интенсивно разлагается при карбонизации в водной и слабощелочной среде:

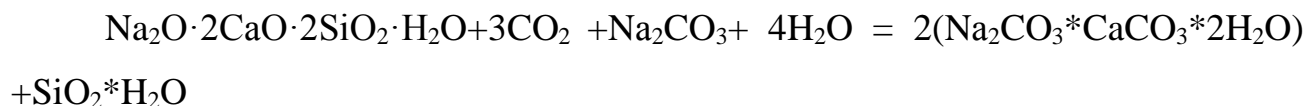


В водной среде при Т:Ж=1:4 и продолжительностью 1 час извлечение Na_2O составляет 94,0-96,0 %. Однако, в данном случае вся извлеченная щелочь переходит в карбонатную форму.

При комбинированном способе разложения НКГС, шлам обрабатывают сначала содовым раствором содержащим 60 г/л $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кб}}$ при 90°C в течение 2 часов при Т:Ж=1:6, затем карбонизируют в течение 1 часа.

На первой стадии происходит каустификация содового раствора оксидом кальция, содержащимся в НКГС, на второй – извлечение из шлама щелочи с образованием содового раствора, который направляют на первую стадию обработки. Регенерация автоклавного шлама комбинированным способом позволяет значительно уменьшить продолжительность процесса до 3 часов, однако в итоге получают карбонатные растворы.

Способ совместной регенерации оксидов натрия и кальция из НКГС основан на кристаллизации двойной карбонатной соли натрия и кальция – пирссонита $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в процессе карбонизации шлама в содовом растворе концентрацией 150-200 г/л $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кб}}$ при температуре 60-95°C по реакции:



Пирссонит разлагают водой с образованием раствора карбоната натрия.

Из всех рассмотренных способов разложения НКГС нами используется способ разложения содовым раствором, который позволяет осуществить процесс регенерации щелочи с получением оборотного каустического раствора.

В проведенных исследованиях полученный при обескремнивании осадок НКГС обработали содовым раствором с содержанием $60 \text{ г/л Na}_2\text{O}_{\text{кб}}$ при температуре 100°C в течение 10-12 часов при Т:Ж=1:6. Степень регенерации щелочи из шлама составила 93,0 %.

Состав шлама после регенерации щелочи, масс %: Na_2O 1,47; CaO 44,25; SiO_2 47,3.

Получен щелочной раствор с содержанием $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кв}}$ 89,5 г/л. Раствор направили на выпарку до содержания $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кв}}$ 250 г/л для получения оборотного раствора необходимого в технологии обогащения нефелиновой руды.

Разработанная технологическая схема обогащения исходной руды нефелинового сиенита с получением нефелинового концентрата представлена на Рис.4.1.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2

1. Вещественным составом установлено: высокое содержание кремнезема, низкое содержание глинозема, повышенное содержание калиевой щелочи, также содержание рубидия, галлия, ванадия, что требует разработки новых способов комплексной переработки нефелиновых сиенитов

2. Методом магнитной сепарации получена магнитная фракция состава: Fe_2O_3 - 61,796%, TiO_2 - 3,205%, V_2O_5 - 0,116%. Выход магнитной фракции составил 16,1 %. Фракция может служить сырьем для производства чугуна.

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

4. Разработан способ активации нефелиновой руды перед обогащением, включающая обработку содовым раствором с концентрацией Na_2CO_3 120 – 150 г/л при температуре 150°C в автоклаве при Т:Ж = 1:4, в результате получен нефелиновый концентрат, масс %: 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; Rb_2O 0,005; Ga 0,001; V_2O_5 0,009. Степень извлечения SiO_2 в раствор составила 72,0 %.

5. Для разделения натриевой и калиевой щелочей в растворе обогащения использован процесс образования НКГС при обескремнивании. Эффективное разделение щелочей достигается в растворе с молярным отношением $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1,0:1,0$ и составляет 92,9 % Na_2O , при этом степень обескремнивания раствора - 91,6 %.

ГЛАВА III. ГИДРОХИМИЧЕСКОЕ ОБОГАЩЕНИЕ РУД

3.1. Исследования процесса выщелачивания глинозема из нефелинового концентрата

Проведены исследования возможности применения гидрохимического способа при переработке обогащенного нефелинового концентрата с целью совместного извлечения в раствор оксидов кремния и алюминия.

3.1.1. Исследование влияния концентрации щелочи на извлечение глинозема

Химический состав нефелинового концентрата, масс, %: Na_2O 17,76; K_2O 0,65; Al_2O_3 27,4; SiO_2 15,4; Fe_2O_3 5,4; TiO_2 0,63; Rb_2O 0,005; Ga 0,001; V_2O_5 0,009.

Эксперименты проводили в воздушном термостате, в который помещали стальной автоклав со смесью сырья, оксида кальция и щелочного раствора при заданных технологических параметрах. Перемешивание пульпы осуществлялось при вращении крестовины термостата которой закреплялся автоклав.

Результаты экспериментов представлены на рис. 3.1 и табл. 3.1. Исследование влияния концентрации щелочи на извлечение Al_2O_3 в процессе выщелачивания при температуре 280°C и продолжительности 90 мин. позволили выявить, что с увеличением концентрации щелочного раствора извлечение глинозема увеличивается от 69,13 до 93,0%. Наиболее оптимальной концентрацией щелочного раствора является $C_{\text{Na}_2\text{O}} = 500,0$ г/л.

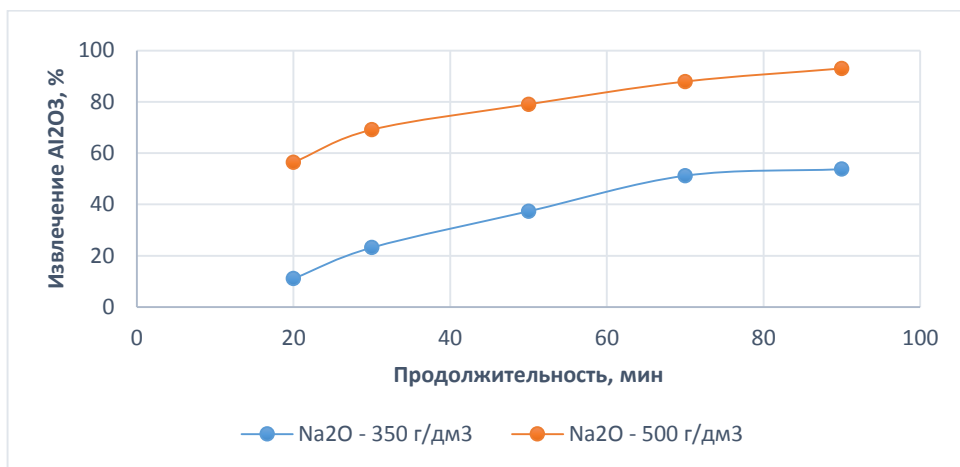


Рис. 3.1. Влияние концентрации раствора на извлечение глинозема

Таблица 3.1 - Влияние основных параметров на извлечение глинозема из нефелиновой руды

Т ^о С	τ, мин	Жидкая фаза, г/л				Твердая фаза, %							
		Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	α _к	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	μ _{Si}	ппп	Изв.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Исх раствор: Na ₂ O 350 г/л; Al ₂ O ₃ 17,1 г/л; CaO 1,5 г/л; α _к 32,9													
280	30	23,7	335,5	4,4	23,4	17,5	10,7	24,7	1,1	2,3	0,7	5,7	23,91
	60	40,8	347,2	3,1	14,0	7,3	12,1	29,2	0,2	2,1	0,25	3,7	65,3
	90	43,9	340,1	4,8	12,8	7,1	12,6	28,6	0,1	2,3	0,25	9,1	69,13
Исх раствор: Na ₂ O 400,0 г/л; Al ₂ O ₃ 24,64 г/л; CaO 1,1 г/л; α _к 28													
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
280	30	30,4	396,8	5,3	21,5	10,5	14,2	31,7	0,1	2,3	0,33	6,3	54,35
	60	42,3	390,3	3,8	15,2	8,5	15,0	31,9	0,12	2,3	0,27	6,0	63,04
	90	46,9	403,0	4,3	14,2	4,9	15,0	31,8	0,12	2,3	0,15	6,9	78,70
Исх раствор: Na ₂ O 400,0 г/л; Al ₂ O ₃ 24,64 г/л; CaO 1,5 г/л; α _к 30													
280	30	35,0	396,8	5,7	18,7	9,8	13,5	31,7	0,1	2,3	0,25	7,7	59,14
	60	49,1	392,2	3,7	13,2	6,2	13,2	33,2	0,12	2,3	0,19	7,6	73,04
	90	53,4	406,1	6,1	12,5	5,5	13,2	32,6	0,1	2,3	0,17	7,5	76,09
Исх раствор: Na ₂ O 500,0 г/л; Al ₂ O ₃ 26,5 г/л; CaO 1,1 г/л; α _к 30													

Т° С	τ, мин	Жидкая фаза, г/л				Твердая фаза, %							
		Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	α _к	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	μ _{Si}	ппп	Изв.
28 0	20	29,8	471,2	4,5	26,1	20,1	8,9	31,3	4,5	3,2	0,60	10,0	37,19
	40	39,4	449,5	5,0	18,8	11,9	16,3	30,2	0,3	3,2	0,40	6,9	62,81
	60	56,8	464,4	7,0	13,4	9,3	17,5	30,8	0,07	3,2	0,30	6,4	70,94
	90	68,9	434,0	8,5	10,4	2,6		31,9		2,1	0,08	6,7	87,62
Исх раствор: Na ₂ O 500,0 г/л; Al ₂ O ₃ 26,5 г/л; CaO 1,5 г/л; α _к 30													
28 0	20	34,0	468,1	8,0	22,7	15,1	7,5	23,5	3,5	2,6	0,60	15,2	41,92
	40	41,4	449,5	7,0	17,9	11,2	14,7	26,7	0,4	3,2	0,42	9,4	65,0
	60	57,5	446,4	7,4	12,8	8,4	15,8	29,4	0,03	3,2	0,29	8,0	73,75
	90	73,32	409,2	8,5	9,2	1,6	15,8	27,1		2,1	0,06	9,4	93,04
	120	71,11	427,8	2,0	9,9	2,9		26,0		2,1	0,11	8,4	86,20
	180	65,65	434,0	6,0	10,9	4,2		25,1		2,1	0,17	9,7	80,0
Исх раствор: Na ₂ O 500,0 г/л; Al ₂ O ₃ 24,64 г/л; CaO 1,5 г/л; α _к 28													
24 0	30	27,2	413,9	5,2	25	19,0	5,2	25,4	2,3	2,6	0,75	15,1	26,92
	50	30,0	403,0	3,0	22,2	15,1	12,5	26,5	0,5	2,3	0,57	9,6	34,35
	60	38,7	418,5	3,8	17,8	12,1	14,4	28,2	0,2	2,3	0,43	8,3	47,39
	90	42,0	403,0	6,3	15,8	6,7	14,5	29,4	0,1	2,3	0,23	7,6	70,87
	120	66,8	406,8	7,0	10,0	1,8		34,5		1,0	0,05	9,6	82,0
	180	58,11	384,4	6,8	11,0	1,9		33,0		1,0	0,06	6,5	81,0
Исх раствор: Na ₂ O 500,0 г/л; Al ₂ O ₃ 26,5 г/л; CaO 1,5 г/л; α _к 30													
28 0	90	73,32	409,2	5,0	9,2	1,6		27,1		1,6	0,06	9,4	93,04
26 0	90	70,03	421,6	7,8	9,9	3,1		29,5		2,1	0,11	8,0	86,52
24 0	90	67,60	437,0	7,0	10,7	5,5		29,6		2,6	0,19	8,4	76,09
22 0	90	53,30	440,2	4,0	13,6	7,0		25,4		2,6	0,28	9,2	69,57
20	90	40,33	455,4	3,0	18,6	7,3		24,9		2,3	0,30	9,7	68,26

Т° С	τ, мин	Жидкая фаза, г/л				Твердая фаза, %							
		Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	α _к	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	μ _{Si}	ппп	Изв.
0													
Исх раствор: Na ₂ O 500,0 г/л; Al ₂ O ₃ 26,5 г/л; CaO 1,3 г/л; α _к 30													
28 0	90	60,23	449,2	8,0	12,3	7,1		32,9		2,1	0,22	7,3	66,19
Исх раствор: Na ₂ O 500,0 г/л; Al ₂ O ₃ 26,5 г/л; CaO 1,4 г/л; α _к 30													
28 0	90	71,50	427,8	10,0	9,9	1,8		31		2,1	0,06	8,3	91,43
Исх раствор: Na ₂ O 500,0 г/л; Al ₂ O ₃ 26,5 г/л; CaO 1,5 г/л; α _к 30													
28 0	90	73,32	409,2	5,0	9,2	1,6		27,1		2,1	0,06	9,4	93,04
Исх раствор: Na ₂ O 500,0 г/л; Al ₂ O ₃ 26,5 г/л; CaO 1,6 г/л; α _к 30													
28 0	90	72,80	419,7	8,0	9,5	1,8		29,2		2,3	0,6	8,3	92,17
Исх раствор: Na ₂ O 500,0 г/л; Al ₂ O ₃ 26,5 г/л; CaO 2,0 г/л; α _к 30													
28 0	90	69,20	417,0	7,0	9,9	2,3		25,3		2,1	0,9	10,3	89,04

3.1.2. Исследование влияния дозировки оксида кальция на степень извлечения глинозема

Изучено влияние дозировки оксида кальция на степень извлечения глинозема из нефелинового концентрата. При изучении влияния количества оксида кальция на степень извлечения глинозема из нефелинового концентрата учитывали его активизирующую роль в гидрохимическом процессе.

Эксперименты проводили при постоянной температуре – 280°С, продолжительности 90 мин., концентрации исходного раствора – 500,0 г/л при м.о. CaO:SiO₂ = (1,0÷1,5) : 1,0.

Результаты представлены на рис. 3.2.

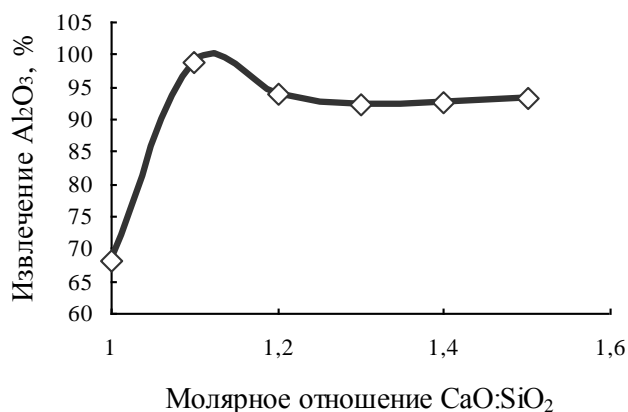


Рис. 3.2. Влияние дозировки оксида кальция на извлечение глинозема

Установлено, что при дозировке оксида кальция $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1,1 : 1,0$ выход глинозема в раствор составляет 71.11 г/л при степени извлечения глинозема – 98.86 % (рис. 3.2, табл. 3.1).

3.1.3. Исследование влияния температуры на извлечение глинозема

Изучено влияние температуры на извлечение глинозема при концентрации $\text{C}_{\text{Na}_2\text{O}} - 500,0$ г/л и продолжительности процесса 90 минут (табл. 3.1, рис. 3.3).

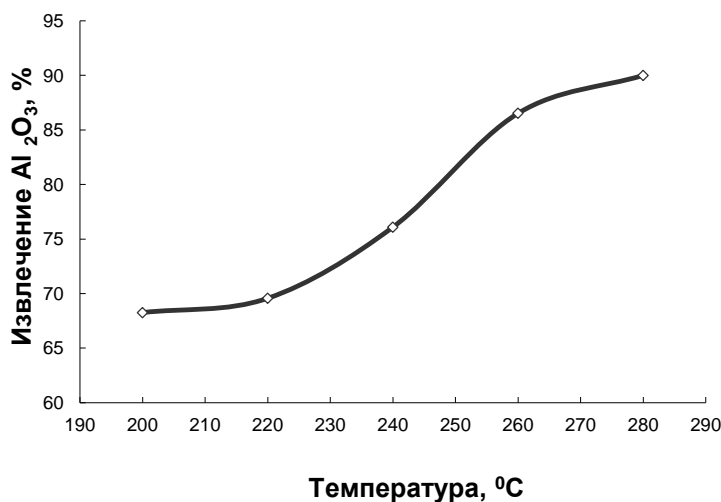


Рис. 3.3- Влияние температуры выщелачивания на извлечение глинозема

При температуре выщелачивания 280°С получено максимальное содержание алюминия в жидкой фазе - составило 73,32 г/л, при этом извлечение глинозема – 93.04 %.

3.1.4. Исследование влияния продолжительности процесса на извлечение глинозема

При исследовании влияния продолжительности на процесс извлечения глинозема максимальное извлечение глинозема происходит продолжительности 90 мин, дальнейшее увеличение времени приводит к снижению степени извлечения (рис. 3.4).



Рис. 3.4.-Зависимость извлечения глинозема от продолжительности

Проведенными исследованиями установлено, что оптимальным режимом для переработки нефелинового концентрата являются: температура – 280°С, концентрация щелочного раствора – 500,0 г/л, дозировка оксида кальция CaO :SiO₂ = 1,5 : 1,0, продолжительность 90 мин. В этих условиях извлечение глинозема в раствор составило 93,04 %.

3.1.5. Исследование вещественного состава шлама от выщелачивания нефелинового концентрата

Шлам от выщелачивания нефелинового концентрата исследован рентгенофазовым, ИК-спектроскопическим и кристаллооптическим методами анализа. На рис.3.5 и в табл.3.2 представлен рентгенофазовый анализ шлама от выщелачивания нефелинового концентрата.

Таблица 3.2- Полуколичественный рентгенофазовый анализ шлама от выщелачивания нефелинового концентрата

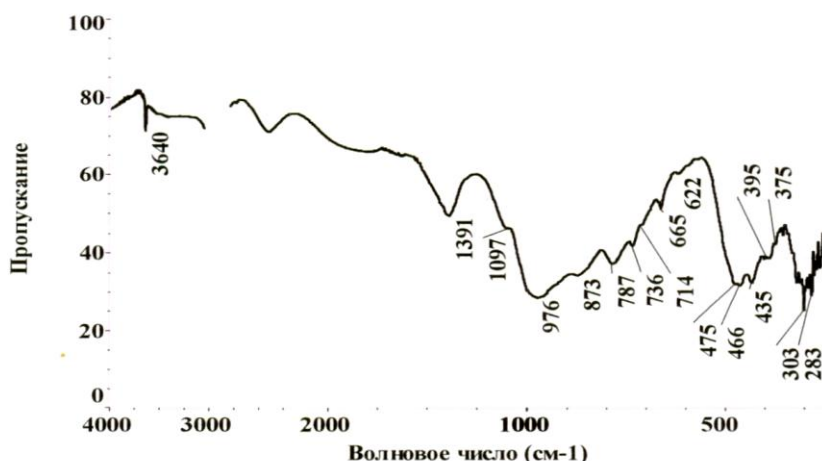


Рис. 3.6.-. ИК-спектр шлама после выщелачивания

Группа $[\text{CO}_3]$ – 1391, 873, 714 см^{-1} . Плечо при волновом числе 1097 см^{-1} может быть обусловлена деформационными колебаниями $\text{M} - \text{O} - \text{H}$.

В длинноволновой области спектра наблюдается проявление валентных колебаний $\text{Fe}^{2+} - \text{O} - 375\text{см}^{-1}$; $\text{Ca}-\text{O}, \text{Mg}-\text{O} - 303, 283\text{см}^{-1}$ и гидросиликата кальция $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 1097\text{п}, 787, 665, 622\text{см}^{-1}$. Возможно, присутствует железистый гидрогранат $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, тетраэдры $[\text{FeO}_4]$.

Результаты кристаллооптического анализа (рис. 3.7.) показывают следующий минералогический состав шлама: основная составляющая пробы $\text{Al}(\text{OH})_3$, одноосный отрицательный $\text{O}(-)$ показатель преломления $N \sim 1.583$. Зерна изометричной квадратной, прямоугольной формы, а также сростки-многоугольники.

Кроме того, шлам содержит: эгирин $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ – анизотропный, зеленовато-бурого цвета, форма зерен удлиненно-призматическая, плеохроизм в зеленых тонах, одноосный отрицательный $\text{O}(-)$, показатель преломления $N \sim 1,8$; шамозит $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg})_2\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{O})_8$ – минерал группы хлоритов, анизотропный, зеленого цвета, пластинчатый, плеохроизм в желто-зеленых тонах; мусковит $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ – в виде мелких пластинок.

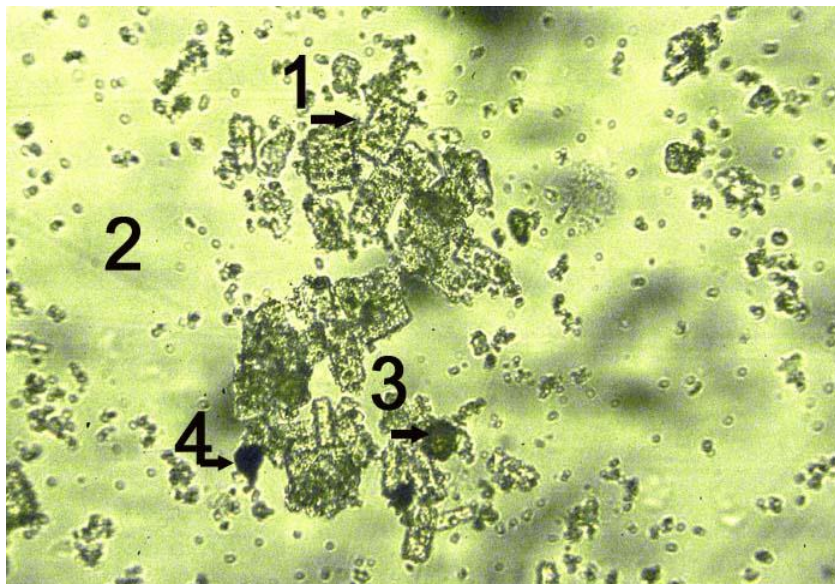


Рис. 3.7.. Минералогический состав шлама

1- $\text{Al}(\text{OH})_3$; 2 – иммерсионная среда; 3 – эгирин; 4 – магнетит.

В пробе присутствуют зерна черного цвета, вероятно, магнетит Fe_3O_4 ; Предположительно, минерал группы гранатов $\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3$, цвет буровато-коричневый, изотропный, излом раковистый, показатель преломления $N \sim 1,8$; анатаз $\beta\text{-TiO}_2$ одноосный отрицательный $O(-)$, показатель преломления $N \sim 2.4$.

Основными фазами шлама выщелачивания нефелинового концентрата являются: аннит ($\text{K}_{0.956}\text{Fe}_{2.918}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$), натриево-кальциевый силикат (NaCaHSiO_4), алюмосиликат и алюмокарбонат натрия ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), свободный оксид кремния (SiO_2), соединения железа – ферропаргазит ($\text{NaCa}_2\text{Fe}_4\text{Al}(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{22}(\text{OH})_2$), гематит (Fe_2O_3) и магнетит (Fe_3O_4), а также кальцит (CaCO_3).

Образовавшиеся фазы являются в некоторой степени источниками потерь щелочей и незначительного количества алюминия, что подтверждается химическими анализами.

Шлам, натриево-кальциевый гидросиликат, после отделения от алюминатного раствора промывается водой затем направляется на регенерацию щелочи.

Фильтрацию шлама, осуществляли на лабораторной рефрижераторной центрифуге типа К-23 с частотой вращения 2000 об/мин. С целью исключения

потерь алюминатного раствора и вместе с ним ценных компонентов, шлам промывали горячей водой.

Химический анализ шлама после промывки от щелочи и сушки (105°C) масс. %: Al_2O_3 - 1,6; Na_2O - 15,8; SiO_2 - 27,1; Fe_2O_3 - 12,9; CaO - 15,1; TiO_2 1,45; Rb_2O 0,01; Ga 0,0023; V_2O_5 0,021; \sum_{REO} 0,081.

Полученный промытый шлам может служить компонентом для производства высококачественного цемента.

Алюминатный раствор после гидрохимической переработки нефелинового концентрата имел следующий состав, г/л: Al_2O_3 - 73,32; Na_2O - 409,20; SiO_2 - 5,00; α_k - 9,2.

Извлечение алюминия в раствор при выщелачивании нефелинового концентрата составило – 93,04 %.

Для получения обратного высокомолекулярного, высокощелочного раствора его подвергали конверсии методом кристаллизации гидроалюмината натрия.

3.2. Кристаллизация гидроалюмината натрия

Выделение алюминия «выкручиванием» применяется в классическом способе Байера и обусловлено разложением пересыщенных алюминием растворов. Метод выделения алюминия из растворов карбонизацией применяется в способах переработки алюминий содержащих руд спеканием. В этом случае раствор обрабатывается газом, содержащим CO_2 , гидроксид натрия переходит в карбонат и, тем самым, создаются благоприятные условия для быстрого и более полного выделения алюминия в осадок в виде гидроксида.

Для разложения высококремнистого алюминиевого сырья гидрощелочным методом необходим большой избыток щелочи, с получением высокомолекулярных алюминатных растворов выщелачивания. Из высокомолекулярных растворов методом выкручивания алюминий не может быть выделен, так как самопроизвольное разложение раствора с выделением в твердую фазу гидроксида алюминия невозможно. Использование метода карбонизации для высокомолекулярных растворов не целесообразно.

Наиболее приемлемым к нашему методу разложения алюминий содержащего сырья является метод конверсии высокомолекулярных растворов из низкомолекулярных, через кристаллизацию гидроалюмината натрия. Поэтому методу из упаренных до 500-550 г/л растворов кристаллизуют гидроалюминат натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, после растворения которого получают растворы с α_k – 1.6-1.8 [39].

3.2.1. Обескремнивание раствора

Вредное действие кремнезема на процесс кристаллизации объясняется адсорбцией ионов кремнекислоты на активных участках поверхности кристаллов, в результате чего задерживается их дальнейший рост, поэтому алюминатный раствор после гидрощелочного вскрытия нефелинового концентрата состава, г/л: Al_2O_3 – 73.32; Na_2O – 409.20; SiO_2 – 5.00; α_k – 9.2. подвергали обескремниванию разбавленного до содержания $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кв}}$ – 245.0 г/л раствора оксидом кальция.

Основные технологические параметры обескремнивания: продолжительность (60, 90, 120, 150, 180 мин.), дозировка оксида кальция до м.о. $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = (3 \div 10) : 1$, температура 150 - 200°C.

Состав исходного раствора обескремнивания: Al_2O_3 – 46.1; Na_2O – 244.9; SiO_2 – 5,1; α_k – 8,8; μ_{Si} – 9,04.

Результаты исследований влияния дозировки оксида кальция и продолжительности на процесс обескремнивания представлены в табл. 3.3.

Таблица 3.3. –Результаты обескремнивания алюминатного раствора

CaO :SiO ₂	t°C	τ, мин	Состав раствора, г/л				Состав белого шлама, %				
			Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	μ _{Si}	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	п.п. п.	μ _{Si}
(3:1)	150	180	48.0	255.9	0.6	80.0					
(3:1)	200	180	36.9	251.1	1.6	23.1					
(3:1)	150	180	48.0	255.8	0.6	80.0					
(5:1)			42.2	257.3	0.15	281.0	21.3	н/м	9.3	20.2	2.2
(7:1)			36.9	251.1	0.16	230.6					

CaO :SiO ₂	t°С	τ, мин	Состав раствора, г/л				Состав белого шлама, %				
			Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	μ _{si}	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	п.п. п.	μ _{si}
(9:1)			36.9	257.3	0.18	205.0					
(10:1)			38.9	255.8	0.2	194.5					
(5:1)	150	60	37.9	268.2	0.08	474.0	17.1	0.1	5.6	19.0	3.0
(5:1)		90	38.9	263.5	0.09	432.0	18.7	0.17	10.0	19.3	1.9
(5:1)		120	38.9	263.5	0.11	353.6	16.1	0.17	7.6	17.7	2,1
(5:1)		150	39.0	262.0	0.13	300.0	20.8	0.05	8.3	20.4	2.5
(5:1)		180	42.2	257.3	0.15	281.0	21.3	н/м	9.3	20.2	2.2

Из табл. 3.3. видно, что при температуре 150°С и дозировке оксида кальция CaO:SiO₂ = 3,0:1,0 за 180 мин. алюминатный раствор обескремнивается до содержания SiO₂ в растворе 0,6 г/л. С повышением температуры до 200°С процесс несколько замедляется, содержание кремнезема в растворе увеличивается до 1,6 г/л. Следовательно, наиболее целесообразно проводить обескремнивание при температуре 150°С.

Исследовано влияние продолжительности (60; 90; 120; 150 и 180 мин.) на обескремнивание исходного раствора при постоянной температуре – 150°С и дозировке кальция CaO:SiO₂ = 5:1. Зависимость процесса обескремнивания от продолжительности представлена на рис. 3.8.

Определено, что за 60 мин. процесса обескремнивания содержание кремния в растворе уменьшилось до 0,08 г/л, кремневый модуль при этом составил 474,0.

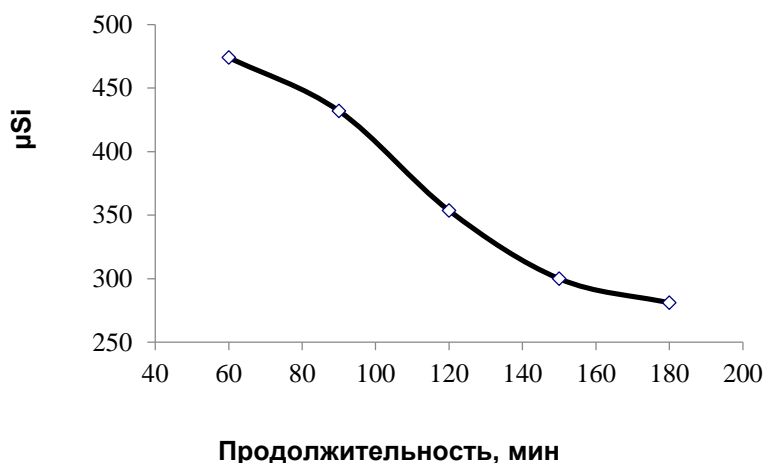


Рис. 3.8. Зависимость степени обескремнивания от продолжительности процесса

Установлено, что оптимальными условиями процесса обескремнивания алюминатного раствора оксидом кальция являются: температура - 150°C; дозировка оксида кальция $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 5 : 1$; продолжительность 60 мин.

3.2.2. Выпарка и кристаллизация гидроалюминат натрия (ГАН)

Для дальнейших исследований был наработан обескремненный алюминатный раствор состава, г/л: SiO_2 - 0,27; Al_2O_3 - 40,96; Na_2O - 269,7; α_k - 10,9; μ_{Si} - 151,7. Алюминатный раствор подвергался упариванию до концентрации щелочи ~ 500 г/л. В результате получена необходимая концентрация щелочного раствора Na_2O - 563,6 г/л для кристаллизации гидроалюмината натрия (ГАН).

Упаренный раствор охлаждали до температуры 40 – 42 °С, при которой осуществляли кристаллизацию. Для ускорения процесса кристаллизации в раствор ввели свежесожденную затравку алюмината натрия, в количестве - 2,5 % от веса раствора затравки.

Определены технологические режимы процесса кристаллизации гидроалюмината натрия (ГАН): температура – 40-42 °С; затравка (2,5 % от веса раствора), продолжительность - 50 ч.

После кристаллизации получена твердая фаза – гидроалюминат натрия состава, %: 22,3 Al_2O_3 ; 42,0 Na_2O ; 3,6 SiO_2 , и 32,1 п.п.п. и маточный раствор, г/л: Al_2O_3 - 16,1; Na_2O - 490; SiO_2 - 0,12.

3.2.3. Получение гидроксида алюминия

Полученный ГАН растворили в воде до получения алюминатного раствора с $\alpha_k = 1,6$. Алюминатный раствор состава, г/л: Na_2O - 96,1; Al_2O_3 - 98,9; $\alpha_k = 1,6$ подвергали выкручиванию с введением затравки $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Технологические параметры выкручивания: продолжительность 48 час., скорость перемешивания пульпы ~ 70 об/мин; начальная температура 62°C с постепенным снижением до 44°C .

Выкручивание проводили с введением затравки гидроксида алюминия с различным затравочным отношением. Пробы гидратной пульпы отбирали через 24 и 48 часов. Результаты исследований разложения щелочно-алюминатного раствора в зависимости от количества введенной затравки представлены в табл. 3.4. и на рис. 3.9.

Таблица 3.4. - Зависимость разложения раствора от количества затравки

Затравочное отношение (з:о)	Время отбора	Состав раствора, г/л		α_k	Степень разложения, %
		Na_2O	Al_2O_3		
0,1	24	97.5	77.0	2.08	23.1
0,1	48	99.2	48.0	3.4	52.9
0,3	24	97.3	60.5	2.65	39.6
0,3	48	101.7	43.9	3.8	57.9

Из полученных данных следует, что степень разложения алюминатного раствора с затравочным отношением гидроксида алюминия 0,1 через 24 ч составила 23,1 %, через 48 ч степень разложения достигла 52,9 %. Увеличение затравочного отношения до 0,3 способствует повышению выхода глинозема в твердую фазу. Степень разложения через 24 ч составила 39,6 %, через 48 ч – 57,9 %. Следовательно, глубина разложения раствора с увеличением количества затравки возрастает. В данном случае степень разложения увеличилась через 48 ч на 5 %.

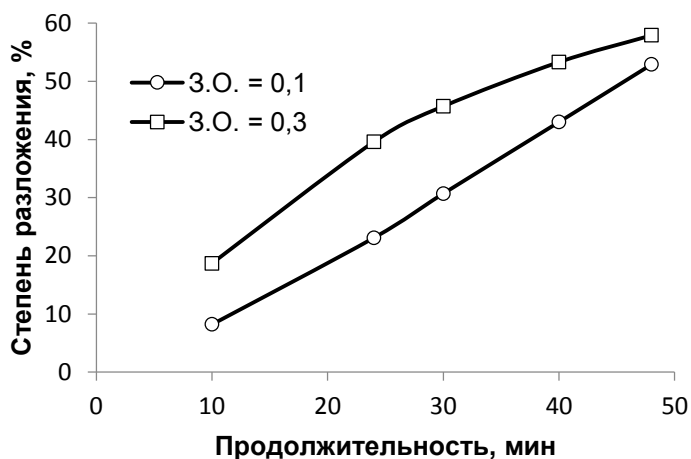
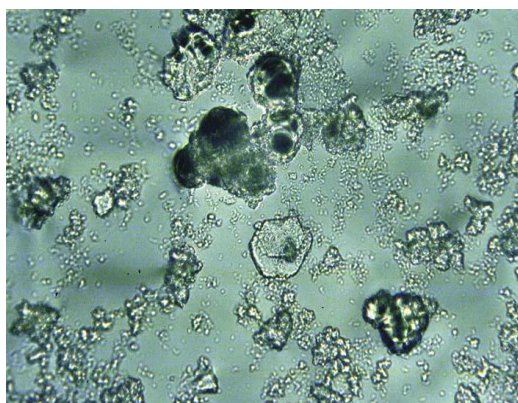
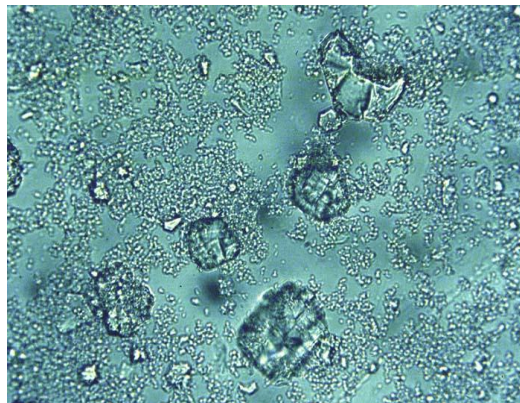


Рис. 3.9. Разложение алюминатного раствора

Кристаллооптическим анализом определено, что полученные осадки гидроксида алюминия аналогичны друг другу (рис. 3.10). Монофаза гидроксида бесцветная, двуосная положительная $2V(+)$, $N \sim 1,587$. В гидроксиде много зерен размером от 20 до 50 мкм. Реже встречаются крупные непрозрачные зерна размером 100 – 120 мкм.



а



б

Рис. 3.10. Микрофотография гидроксида алюминия; увеличение – 320

а) з:о - 0,1;

б) з:о - 0,3

При затравочном отношении (0,1) получен гидроксид алюминия следующего состава, %: Al_2O_3 - 56,10; Na_2O - 0,30; п.п.п. – 34,40, а при затравочном отношении (0,3) - Al_2O_3 60,30; Na_2O 0,25; п.п.п. 33,75.

Рентгенофазовый анализ полученных осадков гидроксида алюминия показал их идентичность – основная фаза представлена гиббситом (рис. 3.11).

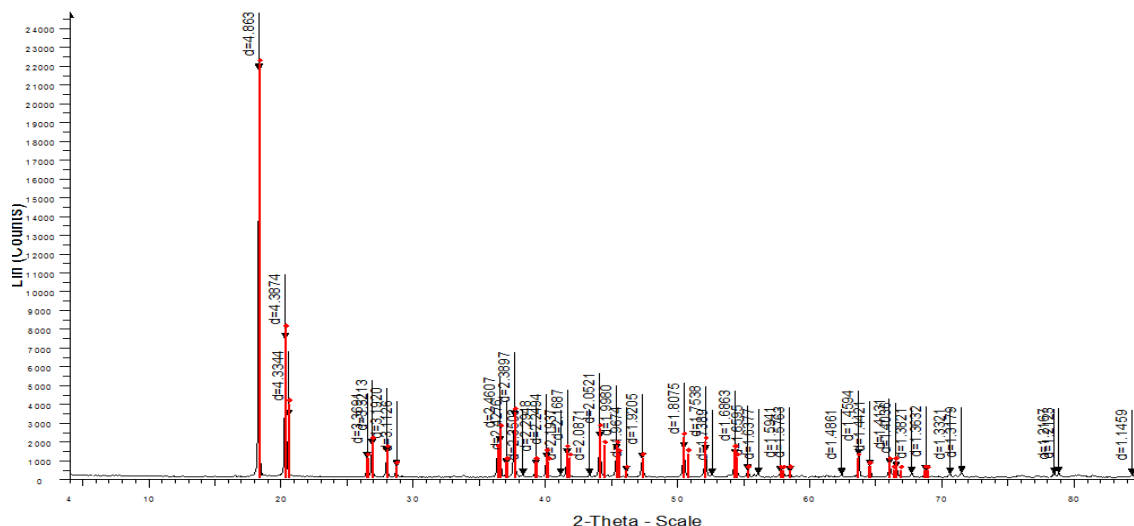


Рис. 3.11. Дифрактограмма гидроксида алюминия

Выделившийся гидроксид алюминия представляет собой монофазу гиббсита с мелкими размерами зерен от 20 до 50 мкм.

3.2.4. Кальцинация гидроксида алюминия

Кальцинацию гидроксида алюминия проводили в трубчатой вращающейся печи при температуре 1050°C, продолжительность процесса 1 час.

В табл. 3.5. приведен химический состав полученного глинозема.

Таблица 3.5. Химический состав полученного глинозема

Товарный продукт	Содержание, %							
	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	Ti+V+ Gr+Mn	ZnO	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Потеря массы, %
глинозем (3:O 0.1)	97.85	0.88	0.022	0.01	0.01	0.002	0.026	1.2
глинозем (3:O 0.3)	98.18	0.55	0.022	0.01	0.01	0.002	0.025	1.2

Результаты кристаллооптического анализа глинозема показали идентичность состава (рис. 3.12).

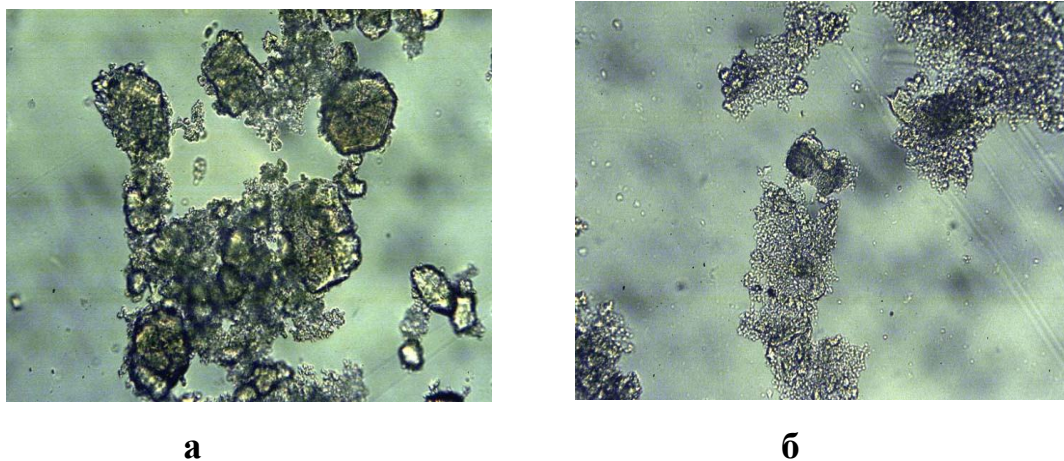


Рис. 3.12. . Микрофотография глинозема; увеличение - 320

а) глинозем (3:O - 0,1)

б) глинозем (3:O - 0,3)

Рентгенофазовый анализ полученного глинозема приведен на рис. 3.13.

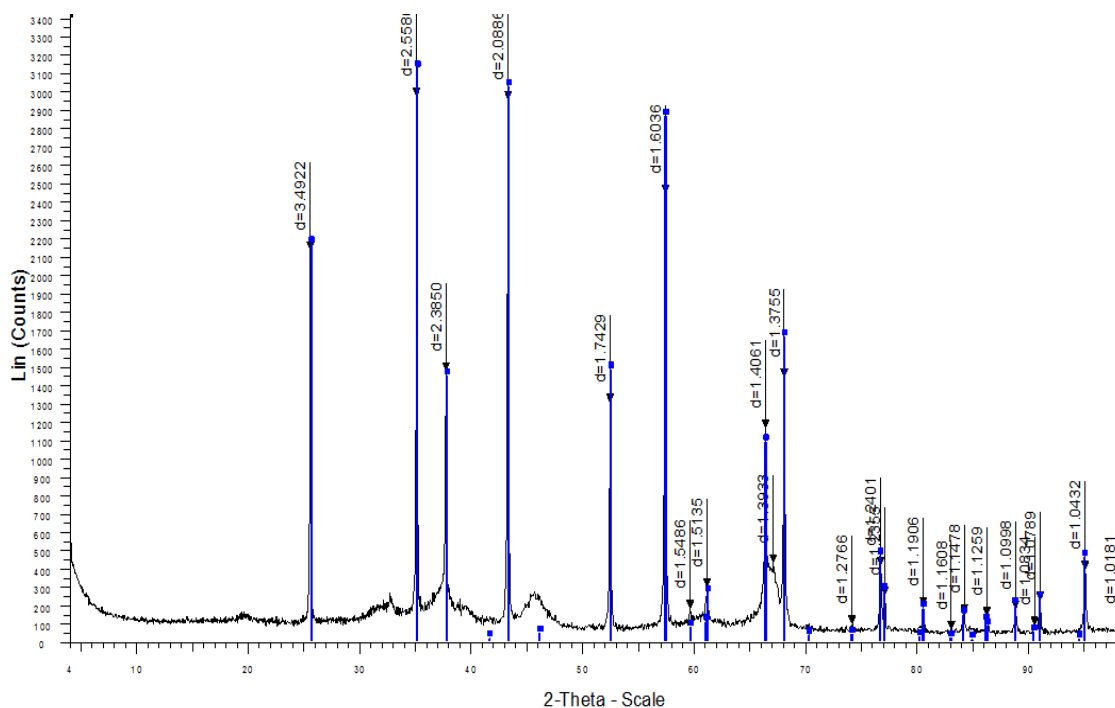


Рис. 3.13. Дифрактограмма глинозема

3.3.Разработка способа получения концентратов галлия и ванадия

Для выделения из раствора осадка, содержащего редкие металлы, провели одностадийную карбонизацию, предварительно обескремненный раствор подвергли концентрирующей выпарке до получения раствора с концентрацией щелочей 150 г/л, необходимой для эффективного проведения карбонизации. Состав силикатного раствора после обескремнивания, г/л: Na₂O 11,1; K₂O 46,8; Al₂O₃ 0,75; SiO₂ 1,1; Rb₂O 0,85; Ga 0,0023; V₂O₅ 0,04.

В результате концентрирующей выпарки получили раствор, состава, г/л: Na_2O 29,9; K_2O 126,4; Al_2O_3 2,0; SiO_2 2,5; Rb_2O 2,3; Ga 0,0062; V_2O_5 0,11.

Карбонизацию проводили газом, содержащим 10-12% CO_2 при температуре 70°C в течение 7 часов при перемешивании. В результате карбонизации получили содо-бикарбонатный раствор, состава, г/л: $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кб}}$ 27,0; $\text{Na}_2\text{O}_{\text{бкб}}$ 2,9; $\text{K}_2\text{O}_{\text{кб}}$ 120,4; $\text{K}_2\text{O}_{\text{бкб}}$ 6,0; Al_2O_3 0,2; SiO_2 1,8; Rb_2O 2,3; Ga 0,0009; V_2O_5 0,0165 и галлий-ванадийсодержащий алюмокарбонатный осадок (АКО) состава, масс %: Na_2O 8,1; K_2O 23,9; Al_2O_3 30,0; SiO_2 5,3; Ga 0,09; V_2O_5 1,56.

Рентгенофазовый анализ АКО представлен на рис. 3.14

Фаза $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$ находится в рентгеноаморфном состоянии.

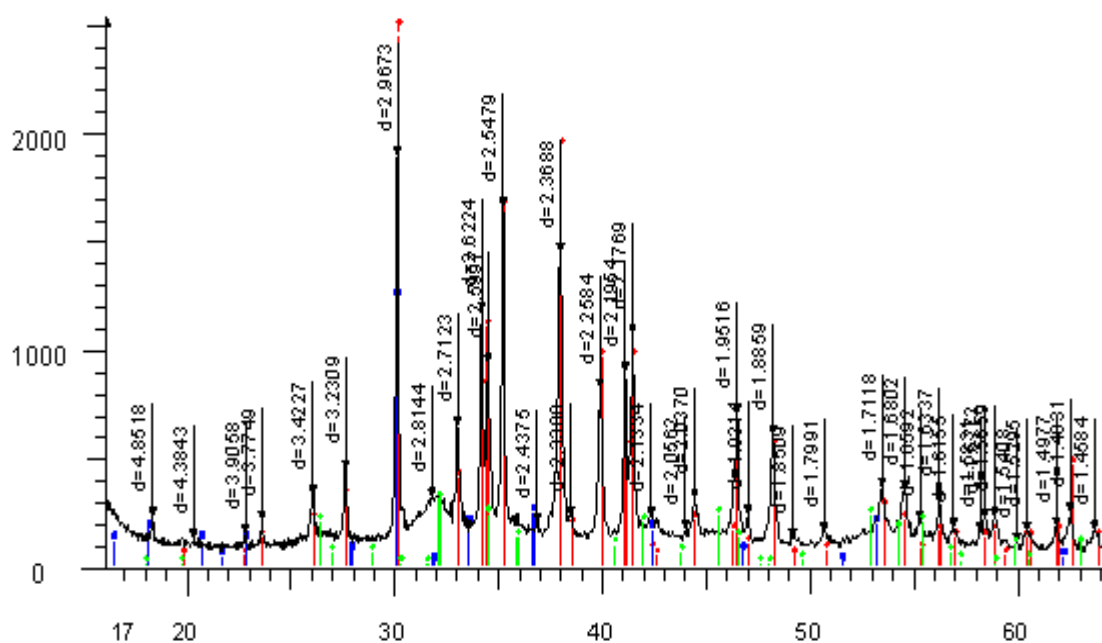


Рис. 3.14.. Дифрактограмма алюмокарбонатного осадка

АКО подвергли дальнейшей переработке для получения концентратов галлия и ванадия.

Нами разработан способ переработки АКО карбонизацией в три стадии с попутным выделением гидроксида алюминия. На первой стадии исходный осадок обрабатывают алюминатным раствором до концентрации $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$ в растворе 25 – 40 г/л и осаждают ~ 40 % от общей массы гидроксида (в известном способе 70 – 90 %). Этот прием обеспечивает условия, препятствующие выделению в осадок алюмосиликата натрия и других малых

примесей, что обеспечивает чистоту получаемого гидроксида алюминия. Вредность малых примесей (Fe, Cu, Pb, Zn) определяется не только требованиями, предъявляемыми к чистоте гидроксида алюминия, сортности глинозема, но и тем, что они отрицательно влияют на развитие зерен гидроксида алюминия в процессе кристаллизации. В разработанном способе содержание примесей в гидроксиде алюминия, получаемом на первой стадии, не превышает, %: SiO₂ 0,009; Fe 0,0015; Pb 0,0015; Zn 0,006 и этот продукт является товарным.

На второй стадии осаждают ~ 50 % массы гидроксида алюминия карбонизацией фильтрата I –й стадии газом, содержащим CO₂, до Na₂O_{ку} 4 – 10 г/л. Этот осадок в наибольшей степени загрязнен кремнеземом и в нем же концентрируется основное количество малых примесей. Полученный гидроксид может быть использован для производства неметаллургического глинозема. На третьей стадии, после отделения основной массы гидроксида алюминия (примерно 90 %) выделяют галлий и ванадий в концентрат карбонизацией при достижении в растворе концентрации Na₂O_{общ} 20 – 25 г/л.

Таким образом, разработанный способ переработки галлий-ванадийсодержащего АКО позволяет получать 20 – 40 % товарного гидроксида алюминия и уменьшить содержание вредных примесей.

В результате переработки АКО после третьей стадии карбонизации был получен осадок, масс %: 30,0 Al₂O₃ 0,96 Ga и 18,5 V₂O₅. Этот осадок является концентратом для получения галлия и пентаоксида ванадия.

Для отделения ванадиевого концентрата и получения галлий содержащего раствора провели вскрытие концентрата в щелочном растворе с содержанием 240,0 г/л Na₂O_{ку} при Ж : Т = 3 : 1, температуре 90°C в течение 1 часа. Получили содощелочной раствор, следующего состава, г/л: 150,9 Na₂O_{общ}; 2,8 Ga; 55,5 V₂O₅.

Из раствора от выщелачивания концентрата при его охлаждении до 15 – 20°C кристаллизовали ванадиевый кек, пригодный для дальнейшей переработки в пентаоксид ванадия.

Химический состав ванадиевого кека, масс %: V_2O_5 34,3; Al_2O_3 1,44; Na_2O 30,0; Na_2CO_3 35,6; CaO 0,5.

В полученном растворе содержание галлия 2,8 г/л и он, после отделения ванадиевого кека, будет удовлетворять требованиям для эффективного электроосаждения металлического галлия. В проведенных исследованиях по электроосаждению галлия использовали электролизер с вращающейся галлированной поверхностью.

Извлечение галлия из алюмощелочных растворов с содержанием 0,4 – 1,0 г/л произведено в электролизере, представленной на рис. 35 [43]. Катодная основа электролизера выполнена из серии вертикальных дисков, расположенных на валу. Поверхность катодов подготовлена специальным образом и постоянно обновляется при вращении дисков. Вертикальные аноды расположены между катодными дисками и прикреплены к крышке электролизера. Ванна электролизера внутри электроизолирована. Электролиз ведут при температуре 50 – 70°C, плотности тока 50 мА/см², скорости вращения катодных дисков 1 м/сек.

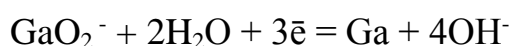
Электролизер может работать в периодическом и непрерывном режимах при проток растворов.

Электроосаждение галлия из полученного галлийсодержащего раствора на опытном электролизере с дисковым вращающимся галлированным катодом (рис. 3.15) с площадью поверхности 30см² провели при температуре 50 – 70°C, плотности тока 50 мА/см², скорости вращения катодных дисков 1 м/сек. В результате получена степень извлечения галлия в металл 98,2 %, при выходе по току 23,4 % и расходе электроэнергии 54 кВт/кг.



Рисунок 3.15. Электролизер для восстановления галлия

Процесс восстановления галлия в электролизере проходит по реакции:



Установлено, что эффективное извлечение галлия проходит из растворов с содержанием Ga от 0,4 г/л и выше. Для получения растворов с такой концентрацией сначала выделяют галлиевый концентрат способом карбонизации, а затем его перерабатывают с получением растворов с требуемой концентрацией галлия.

3.4 Исследование получения пентаоксида ванадия и металлического галлия из концентратов

В наших исследованиях для получения пентаоксида ванадия был использован аммиачный метод переработки ванадиевого кека, выделенного из раствора от вскрытия галлий-ванадийсодержащего концентрата.

Состав ванадиевого кека, масс %: V_2O_5 34,3; Al_2O_3 1,44; Na_2O 30,0; Na_2CO_3 35,6; CaO 0,5.

Рентгенофазовый анализ ванадиевого кека приведен в таблице 3.6. и на рис. 3.16.

Таблица 3.6. Полуколичественный рентгенофазовый анализ ванадиевого кека

Наименование	Формула	%
Титаномагнетит	$\text{NaV}+5\text{O}_3$	17.1
Фтор ванадат натрия	$\text{Na}_7(\text{VO}_4)_2\text{F}\cdot 19\text{H}_2\text{O}$	34.4
Карнотит	$\text{K}_{1.11}\text{V}_3\text{O}_8$	31.5
Алюмосиликат натрия	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}$	2.2
Алюмогидрид натрия	Na_3AlH_x	4.3
Ванадит	$\text{Na}_{10}\text{V}_{24}\text{O}_{64}$	4
Бикарбонат натрия	$\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	6.5

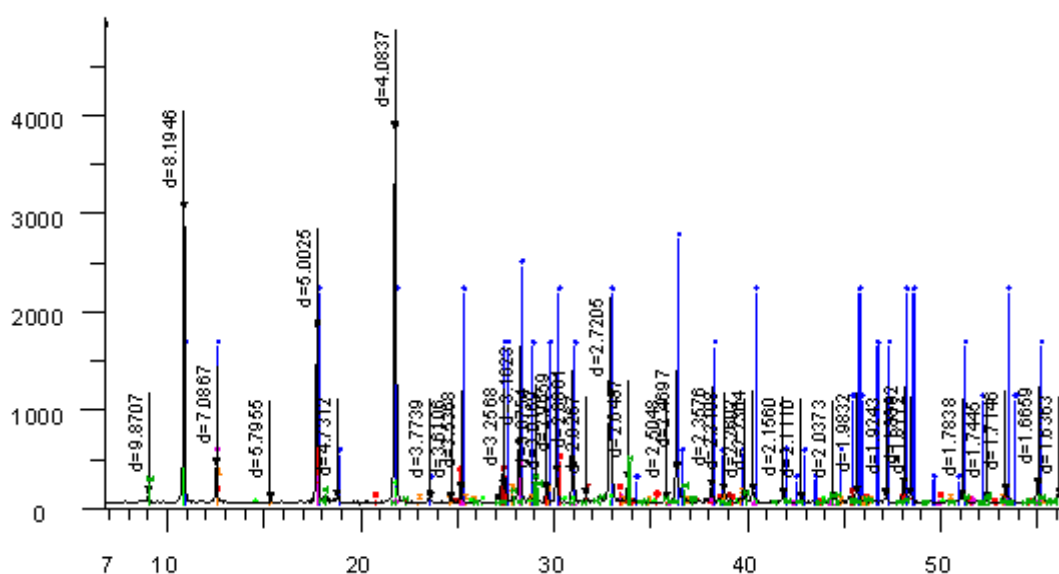


Рис. 3.16. . Рентгенограмма ванадиевого кеча

Ванадиевый кек растворили в дистиллированной воде при температуре 90–95°C из расчета получения в растворе концентрации V_2O_5 30-35,0 г/л. Указанная концентрация является оптимальной для процесса выделения ванадиевых соединений [47].

Растворы охлаждали до температуры 35-45°C, нейтрализовали концентрированной серной кислотой до pH 8,0-9,0 и вводили необходимое количество сульфата аммония из расчета 2,5 – 3,0 моля $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ на 1,0 моль V_2O_5 . Затем раствор охлаждали до температуры кристаллизации 15-20°C и выдерживали при этой температуре 4-7 часов.

Из раствора выделялся осадок метаванадата аммония (NH_4VO_3). Осадок отделяли от раствора, промывали холодной водой и использовали для переработки на поливанадат аммония. Остаточное содержание пентаоксида ванадия в растворе составило 0,33 г/л. Результаты опытов по получению метаванадата аммония приведены в таблице 3.7..

Таблица 3.7. Кристаллизация метаванадата аммония

Раствор на осаждение метаванадата аммония,		Условия кристаллизации метаванадата аммония			Содержание в р-ре V_2O_5 , после кристаллизации, г/л	Степень извлечения V_2O_5 метаванадата аммония, %
V_2O_5 , г/л	рН	Расход $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ г/г V_2O_5	Температура, °С	Продолжительность, τ		
34,3	7,2	2,2	19	6	0,84	97,7
34,3	7,5	2,7	21	6	0,42	98,8
34,3	7,6	3,0	21	7	0,22	99,3

Для получения поливанадата аммония метаванадат репульпировали в горячей дистиллированной воде из расчета получения концентрации V_2O_5 в пульпе 50,0 – 65,0 г/л, после чего пульпу нейтрализовали серной кислотой при температуре 90-95°С до рН равное 2. В этих условиях происходила реакция гидролиза метаванадата аммония:



Гидролиз проводили в присутствии затравки, которая представляет собой часть поливанадата аммония от предыдущего опыта. Остаточное содержание пентаоксида ванадия составляло 0,12 – 0,24 г/л.

Результаты опытов по получению поливанадата аммония приведены в табл. 3.8..

Осадок поливанадата аммония фильтровали, промывали дистиллированной водой и прокаливали при 560°С для получения пентаоксида ванадия. Химический состав полученного пентаоксида ванадия, масс %: 98,9 V_2O_5 ; 0,8 V_2O_4 ; 0,11 Na_2O ; 0,005 NH_4^+ ; п.п.п 0,145.

Таблица 3.8. – Переработка пульпы метаванадата аммония с осаждением поливанадатов

Содержание V_2O_5 , г/л	Условия переработки NH_4VO_3				Сод-е V_2O_5 в р-ре после осажд. г/л	Сод-е V_2O_5 в пром-водах., г/л	Извлечен-ие V_2O_5 в поли-ванадат, %
	Температура, °С	Продолжительность, мин.	Расход H_2SO_4 , г на 1 г V_2O_5 в пульпе	рН после нейтрализации			
50,0	90	120	0,4	2,3	0,12	0,12	96,8
55,1	95	90	0,5	2,2	0,18	0,11	98,9
64,4	85	120	0,38	3,0	0,24	0,1	99,7

Рентгенофазовый анализ полученного пентаоксида ванадия представлен на рис. 3.17 и в табл. 3.9.

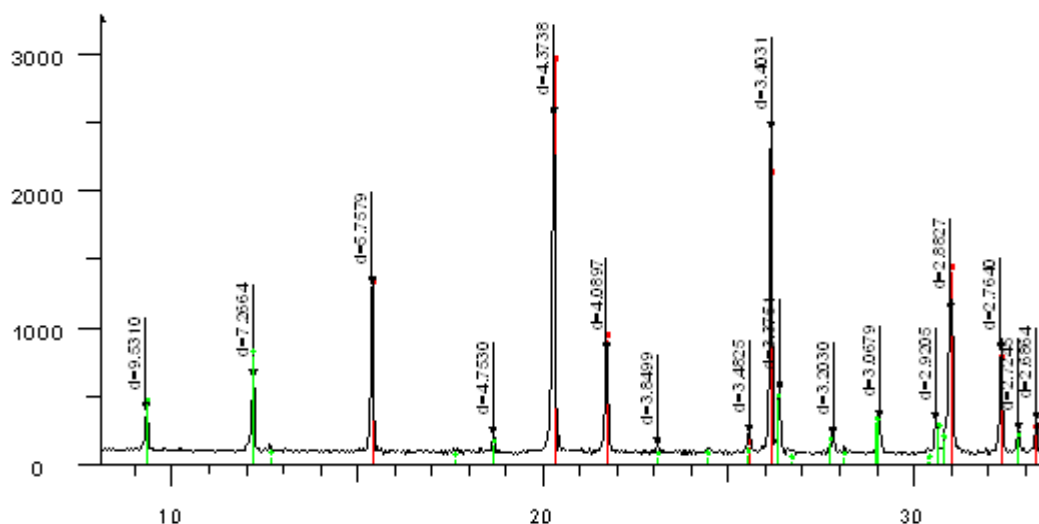


Рисунок . 3.17. – Рентгенограмма пентаоксида ванадия

Таблица 3.9 – Рентгенофазовый анализ пентаоксида ванадия

Наименование	Формула
Оксид ванадия	V_2O_5
Ванадат натрия	$NaO.76V_6O_{15}$

Условиями для выделения метаванадата аммония являются концентрация в растворе V_2O_5 30,0 – 35,0 г/л, температура 15-20°С, рН 7-8, выдержка в течение 4-7 часов, расход сульфата аммония из расчета 2,5 – 3,0 моля $(NH_4)_2SO_4$

на 1,0 моль V_2O_5 . Степень осаждения ванадия в осадок метаванадата составила 94,2 - 96,9 %.

Степень осаждения ванадия в осадок поливанадата аммония из раствора метаванадата с содержанием V_2O_5 в пульпе 50,0-65,0 г/л при температуре 90 – 95°C и pH 2 составило 97,7 – 99,3 %.

3.5 Выделение рубидия из маточных поташных растворов и получение соды и поташа

В результате карбонизации обескремненного силикатного раствора после обогащения нефелиновой руды получили содо-бикарбонатный рубидийсодержащий раствор, состава, г/л: $Na_2O_{кб}$ 27,0; $Na_2O_{бкб}$ 2,9; $K_2O_{кб}$ 120,4; $K_2O_{бкб}$ 6,0; Al_2O_3 0,2; SiO_2 1,8; Rb_2O 2,3; Ga 0,0009; V_2O_5 0,0165, плотность 1,14 г/л. Раствор может служить перспективным сырьем для получения рубидия. Нами исследована возможность концентрирования рубидия в растворе.

Технология переработки обогащенных рубидием растворов весьма длительна и характеризуется большим числом перекристаллизации [48,50].

В работе [49] приведена технология концентрирования рубидия применительно к производственным поташным растворам, из которых выделены галлий и алюминий. Технология заключается в отделении соды и поташа из маточного поташного раствора путем стадийной выпарки и нейтрализации раствора с выделением бедных рубидиевых квасцов и их стадийной перекристаллизации для обогащения.

В проведенных исследованиях для получения маточного поташного раствора, концентрированного по содержанию рубидия и пригодного для получения солей рубидия исходный бикарбонатный раствор выпаривали с выделением соды и поташа.

Бикарбонатную щелочь исходного раствора нейтрализовали каустиком до pH 7,0 и провели концентрирующую выпарку до получения плотности раствора 1,3 г/л, затем провели содовую выпарку до плотности 1,48-1,5 г/л без снижения температуры и первое сгущение с отделением моногидрата соды, далее провели

второе сгущение со снижением температуры до 35°C с выделением в осадок безводной соды.

Химический состав раствора после выделения соды, г/л: $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кб}}$ 5,9; $\text{K}_2\text{O}_{\text{кб}}$ 126,4; Al_2O_3 0,2; SiO_2 1,8; Rb_2O 2,3.

В результате из раствора выделили 81,3 % соды в пересчете на $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кб}}$. Раствор после отделения соды выпаривали до плотности 1,63 – 1,68 г/л с отделением осадка двойной содопоташной соли $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$.

Химический состав раствора после выделения двойной содопоташной соли, г/л: $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кб}}$ 0,9; $\text{K}_2\text{O}_{\text{кб}}$ 121,4; Al_2O_3 0,2; SiO_2 1,8; Rb_2O 2,3.

Выделенный осадок двойной соли направили на содовую выпарку. Фильтрат направили на выпарку до плотности 1,63-1,68 г/л и кристаллизацию поташа после охлаждения раствора до 50°C.

В результате, после отделения поташа получили маточный поташный раствор, состава, г/л: $\text{K}_2\text{O}_{\text{кб}}$ 18,1; Rb_2O 5,9, в котором процентное отношение $\text{K}_2\text{O} : \text{Rb}_2\text{O} \sim 3,0$. Проведенные в [50] исследования показали, что дальнейшее концентрирование рубидия при кристаллизации карбонатов затрудняется, так как рубидий в маточных растворах накапливается вместе с сопутствующими примесями. Полученный раствор может служить исходным сырьем для получения рубидиевых квасцов.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

1. Установлено, что оптимальным режимом выщелачивания глинозема из нефелиновых концентратов являются: температура – 280°C, концентрация щелочного раствора – 500,0 г/л, дозировка оксида кальция $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1,5 : 1,0$, продолжительность 90 мин. Извлечение глинозема в раствор составило 93,04 %

2. Оптимальными условиями процесса обескремнивания алюминатного раствора оксидом кальция являются: температура - 150 °С; дозировка оксида кальция $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 5 : 1$; продолжительность 60 мин.

3. Определены технологические режимы процесса кристаллизации гидроалюмината натрия (ГАН): температура – 40-42 °С; затравка (2,5 % от веса раствора), продолжительность - 50 ч.

4. Разработан способ трехстадийной переработки галлий-ванадийсодержащего АКО. В результате получен товарный гидроксид алюминия в количестве 40 % от содержащегося в АКО и осадок, масс %: 30,0 Al_2O_3 0,96 Ga и 18,5 V_2O_5 , который является концентратом для получения галлия и ванадия.

5. Проведено электроосаждение галлия на электролизере с дисковым вращающимся галлированным катодом с площадью поверхности 30 cm^2 при температуре 50 – 70 °С, плотности тока 50 mA/cm^2 , скорости вращения катодных дисков 1 м/сек. В результате получена степень извлечения галлия в металл 98,2 %, при выходе по току 23,4 % и расходе электроэнергии 54 кВт/кг.

6. Методом аммиачной технологии из ванадиевого кека получен метаванадат при этом степень осаждения ванадия в осадок метаванадата составила 94,2 - 96,9 %, степень осаждения ванадия в осадок поливанадата аммония из раствора метаванадата с содержанием V_2O_5 в пульпе 50,0-65,0 г/л при температуре 90 – 95°C и pH 2 составило 97,7 – 99,3 %. После обжига поливанадата аммония получен пентаоксид ванадия состава, масс %: 98,9 V_2O_5 ; 0,8 V_2O_4 ; 0,11 Na_2O ; 0,005 NH_4^+ ; п.п.п 0,145.

7. Исследована возможность концентрирования рубидия в маточный поташный раствор. Получен раствор состава, г/л: $K_2O_{кб}$ 18,1; Rb_2O 5,9 который может служить перспективным сырьем для получения рубидия.

ГЛАВА IV РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ

4.1 Технологическая схема комплексной переработки нефелиновых сиенитов

На основании проведенных исследований разработана технологическая схема комплексной переработки нефелиновых сиенитов (рис. 4.1.), которая состоит из следующих основных операций:

1. Активация нефелиновой руды в содовом растворе.
2. Химическое обогащение с получением силикатного раствора и нефелинового концентрата.
3. Обескремнивание силикатного раствора с получением натриево кальциевый гидросиликат (НКГС).
4. Производство соды и поташа, концентратов рубидия, галлия и ванадия из раствора обескремнивания.
5. Разложение НКГС с получением после выпарки оборотного щелочного раствора 250 г/л Na_2O .
6. Гидрохимическое вскрытие нефелинового концентрата в щелочном растворе 500 г/л Na_2O в присутствии извести с получением алюминатного раствора.
7. Обескремнивание алюминатного раствора выщелачивания нефелинового концентрата.
8. Кристаллизация гидроалюмината натрия – гидроалюминат натрия.
9. Получение гидроксида алюминия методом выкручивания.
10. Кальцинация гидроксида алюминия с получением глинозема.

Активация нефелиновой руды включает обработку содовым раствором с концентрацией Na_2CO_3 120 – 150 г/л при температуре 150°C в автоклаве при Ж:Т = 4,0:1,0.

Обогащение нефелиновой руды после активации производится раствором, содержащим 250 г/л $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$, при температуре 240°C и продолжительности 90 мин. с получением силикатного раствора и нефелинового концентрата.

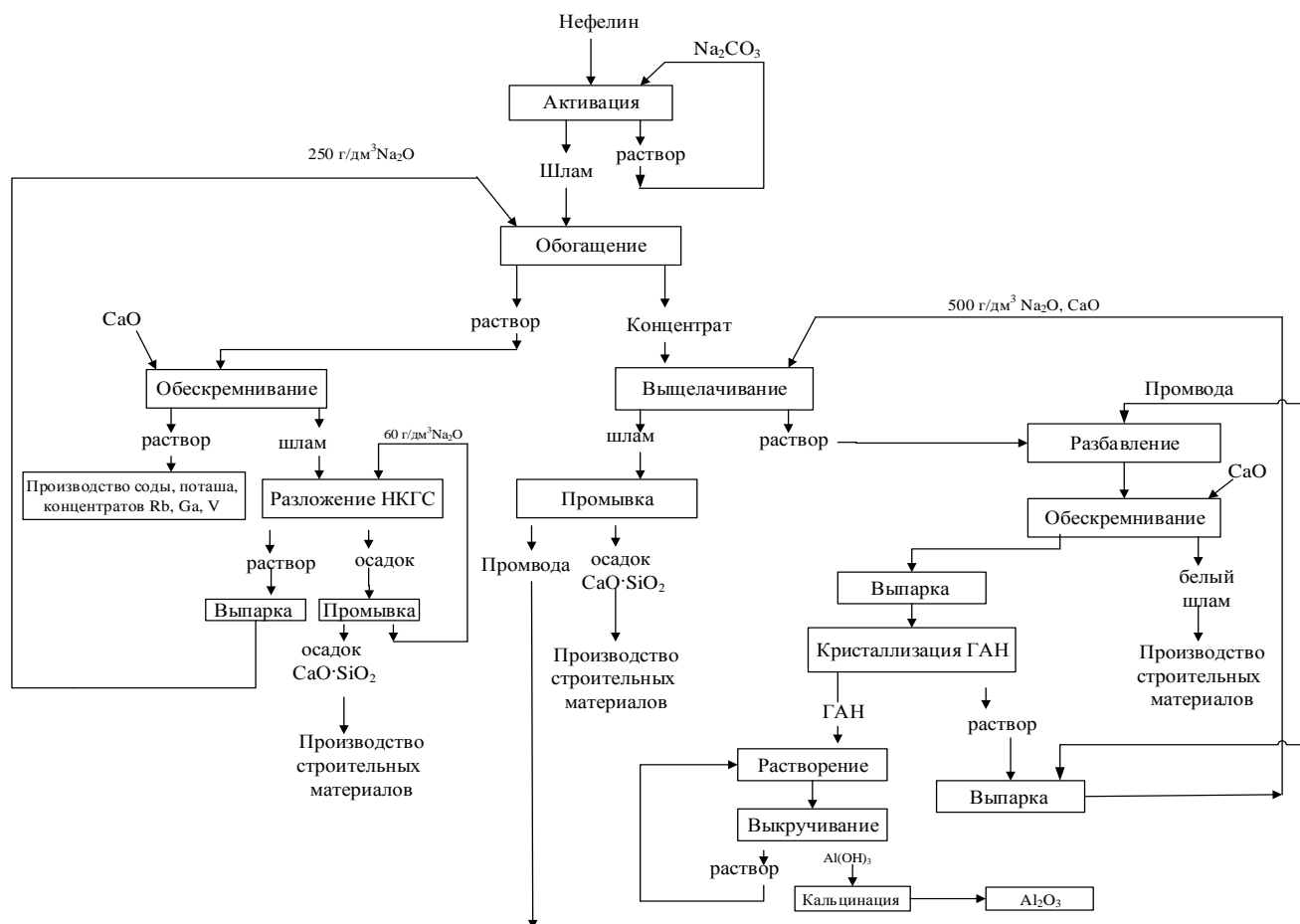


Рис. 4.1. Технологическая схема комплексной переработки нефелиновых СИЕНИТОВ

Для разделения натриевой и калиевой щелочей в растворе обогащения использован процесс образования НКГС при обескремнивании. Для получения эффективного разделения щелочей получают силикатный раствор с молярным отношением $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1,0:1,0$. Разделение натриевой и калиевой щелочей в растворе происходит при обескремнивании с выделением в осадок НКГС.

Разложение осадка НКГС проводят содовым раствором с содержанием 60 г/л $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кб}}$ при температуре 100°C в течение 10-12 часов при Ж:Т=6:1. Раствор от разложения НКГС упаривают до содержания 250 г/л Na_2O .

Гидрохимическое вскрытие нефелинового концентрата проводят при температуре -280°C , концентрации щелочного раствора $-500,0$ г/л, дозировки оксида кальция $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1,5 : 1,0$, продолжительности 90 мин.

Обескремнивания алюминатного раствора проводят оксидом кальция при температуре -150°C ; дозировке оксида кальция $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 5 : 1$; продолжительности 60 мин.

Кристаллизацию гидроалюмината натрия (ГАН) проводят при температуре $-40-42^\circ\text{C}$, затравочном отношении 2,5 % от веса раствора и продолжительности -50 ч.

Выкручивание алюминатного раствора проводят с затравочным отношением гидроксида алюминия 0,1 в течение 48 ч. при скорости перемешивания пульпы ~ 70 об/мин, с начальной температурой 62°C с постепенным снижением до 44°C .

Кальцинацию гидроксида алюминия проводят при температуре 1050°C , продолжительности 1 ч.

4.2. Технологическая схема производства концентратов галлия и ванадия из обескремненного силикатного раствора

Технологическая схема производства концентратов состоит из следующих операции:

1. Концентрирующая выпарка до получения раствора с концентрацией щелочей 150 г/л.
2. Карбонизация упаренного обескремненного раствора.

3. Выщелачивание АКО.
4. Первая стадия карбонизации раствора от выщелачивания АКО.
5. Вторая стадия карбонизации раствора от выщелачивания АКО.
6. Третья стадия карбонизации раствора от выщелачивания АКО.
7. Выщелачивание осадка третьей стадии карбонизации.
8. Кристаллизация ванадиевого кека.
9. Электроосаждение галлия.

Концентрирующую выпарку обескремненного силикатного раствора проводят до концентрации щелочей 150 г/л.

Карбонизацию упаренного обескремненного раствора проводят газом, содержащим 10-12% CO_2 при температуре 70°C в течение 7 часов при перемешивании.

Выщелачивание АКО проводят раствором, содержащим 25 – 40 г/л $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$.

Первую стадию карбонизации раствора от выщелачивания АКО проводят до концентрации $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$ в растворе 25 – 40 г/л при температуре 70°C в течение 3 часов.

Вторую стадию карбонизации проводят до концентрации $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$ в растворе 4 – 10 г/л при температуре 70°C в течение 3 часов.

Третью стадию карбонизации проводят до концентрации $\text{Na}_2\text{O}_{\text{бкб}}$ 20 – 25 г/л при температуре 70°C в течение 3 часов.

Выщелачивание концентрата галлия и ванадия проводят в щелочном растворе с содержанием 240,0 г/л $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$ при Ж : Т = 3 : 1, температуре 90°C в течение 1 часа.

Кристаллизацию ванадиевого кека проводят при охлаждении раствора выщелачивания до $15 - 20^\circ\text{C}$.

Электроосаждение галлия проводят на электролизере с дисковым вращающимся галлированным катодом при температуре $50 - 70^\circ\text{C}$, плотности тока 50 mA/cm^2 , скорости вращения катодных дисков 1 м/сек.

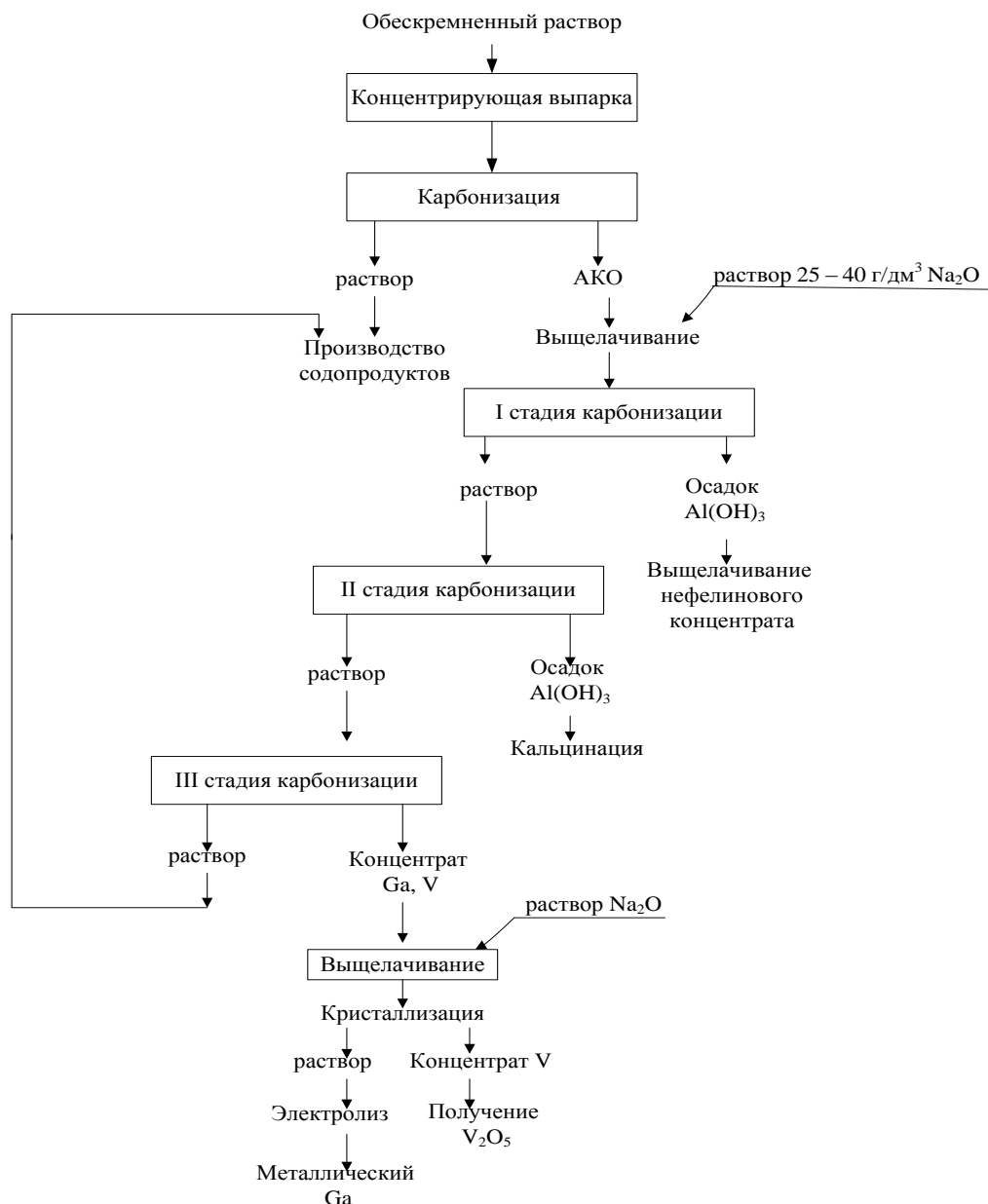


Рис. 4.2. Технологическая схема получения концентратов галлия и ванадия

4.3 Технологическая схема получения пентаоксида ванадия

Технологическая схема получения пентаоксида ванадия состоит из следующих операций (рис. 4.3.):

1. Выщелачивание ванадиевого кека
2. Нейтрализация пульпы.
3. Кристаллизация метаванадата аммония.
4. Репульпация метаванадата аммония.
5. Гидролиз.

6. Прокалка поливанадата аммония.

Выщелачивание ванадиевого кека проводят в дистиллированной воде при температуре 90 – 95°C .

Нейтрализацию пульпы проводят концентрированной серной кислотой до рН 7,0.

Кристаллизацию метаванадата аммония проводят при введении сульфата аммония из расчета 2,5 – 3,0 моля $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ на 1,0 моль V_2O_5 при температуре 15-20°C в течение 4-7 часов.

Репульпацию метаванадата аммония проводят в горячей дистиллированной воде из расчета получения концентрации V_2O_5 в пульпе 50,0 – 65,0 г/л.

Гидролиз осуществляют при нейтрализации раствора серной кислотой при температуре 90-95°C до рН равное 2.

Прокалку осадка поливанадата аммония проводят при температуре 560°C.

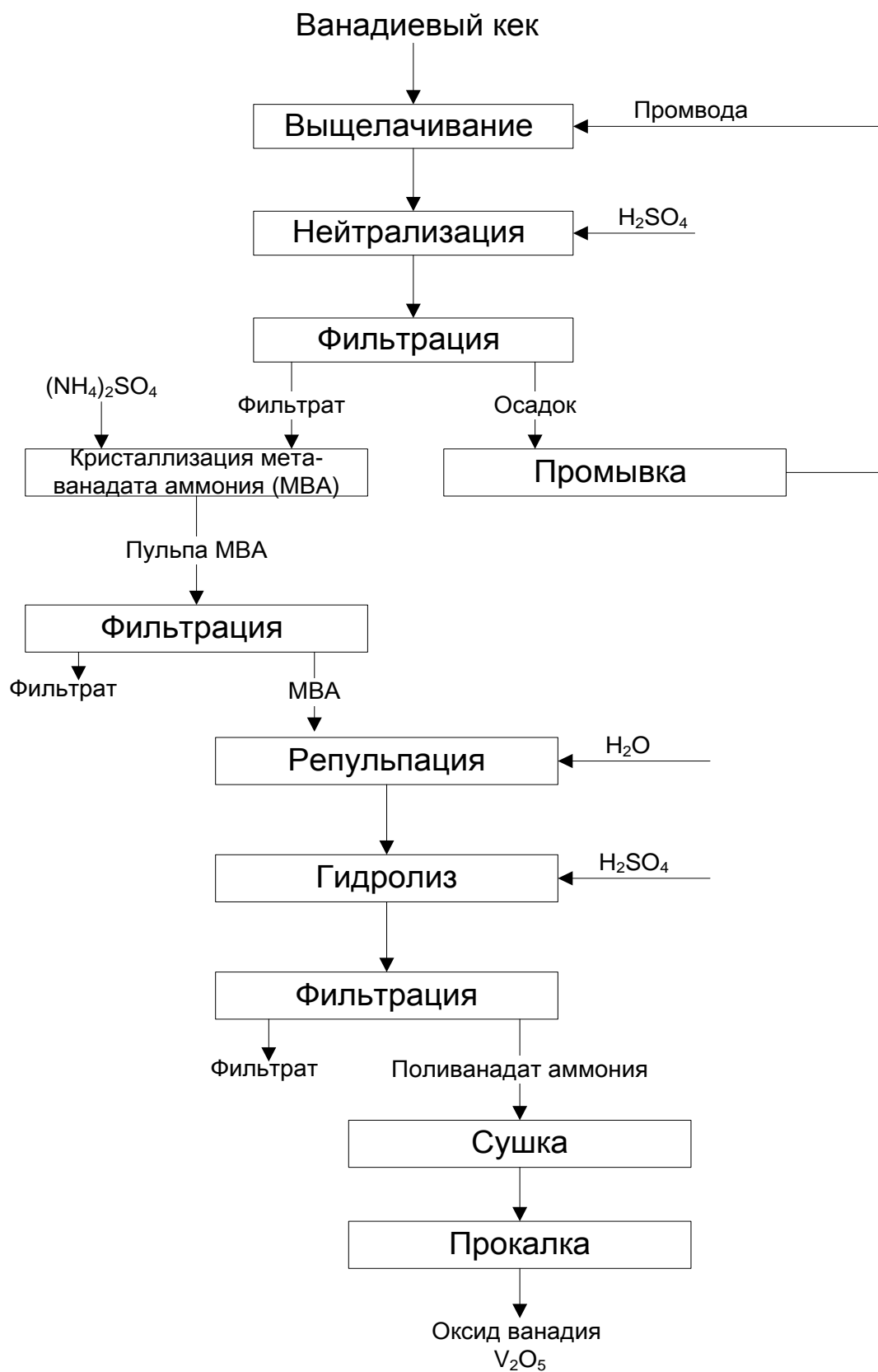


Рис. 4.3. Технологическая схема получения пентаоксида ванадия

4.4. Технологическая схема концентрирования рубидия

Технологическая схема концентрирования рубидия из обескремненного раствора обогащения нефелиновой руды состоит из следующих основных операции (рисунок 4.4.):

1. Нейтрализация бикарбонатного раствора.
2. Концентрирующая выпарка.
3. Содовая выпарка.
4. I Сгущение с отделением $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
5. II Сгущение с выделением Na_2CO_3
6. Выпарка с отделением Na_2CO_3 K_2CO_3
7. Выпарка с выделением K_2CO_3 и получение маточно-поташного раствора.

Бикарбонатную щелочь карбонизации обескремненного силикатного раствора нейтрализуют каустиком до pH 7,0 и проводят концентрирующую выпарку до получения плотности раствора 1,3 г/л, затем проводят содовую выпарку до плотности 1,48-1,5 г/л без снижения температуры и первое сгущение с отделением моногидрата соды, далее проводят второе сгущение со снижением температуры до 35°C с выделением в осадок безводной соды. Раствор выпаривают до плотности 1,63 – 1,68 г/л с отделением осадка двойной содопоташной соли $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$. Выделенный осадок двойной соли направляют на содовую выпарку. Фильтрат направляют на выпарку до плотности 1,63-1,68 г/л и кристаллизацию поташа после охлаждения раствора до 50°C. Полученный раствор служит исходным сырьем для получения рубидиевых квасцов.

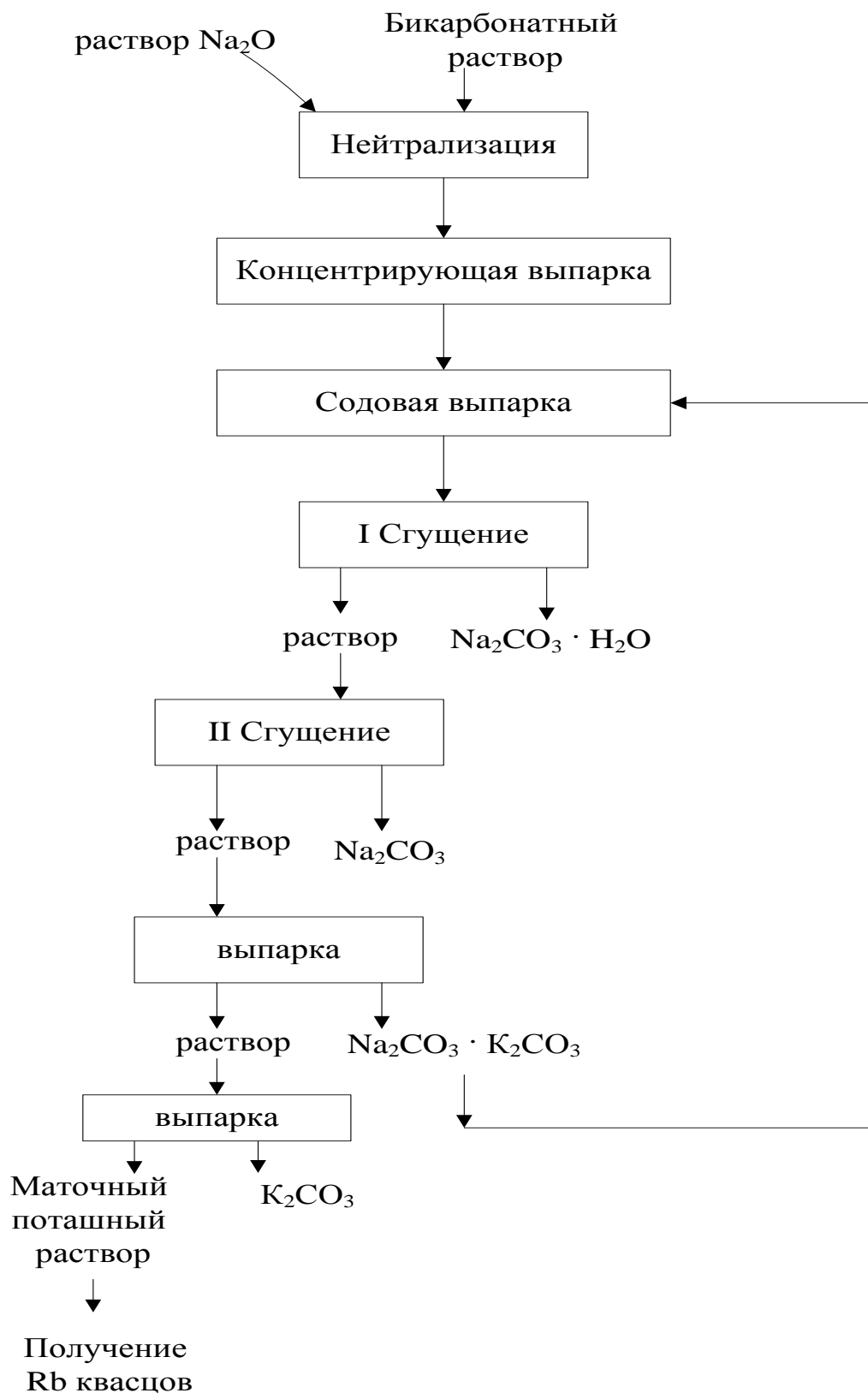


Рис. 4.4. Технологическая схема концентрирования рубидия из обескремненного раствора обогащения нефелиновой руды

4.5 Укрупненно-лабораторные испытания разработанных технологий

На укрупненно-лабораторном оборудовании научно-исследовательского института АО «ИМиО» г. Алматы Республики Казахстан проведены испытания химического обогащения руды нефелиновых сиенитов при комплексной технологии переработки (рисунок 38). Схема обогащения включает: проведение операции активации руды в содовом растворе, химическое обогащение с получением силикатного раствора и нефелинового концентрата, отделение натриевой щелочи от калиевой при обескремнивании силикатного раствора, регенерации натриевой щелочи из осадка обескремнивания.

В ходе испытаний была переработана проба нефелино-сиенитовой руды месторождения Сандык в количестве 200 кг.

Химический состав нефелиновой руды, масс %: 54,5 SiO₂; 19,0 Al₂O₃; 2,3 Na₂O; 7,6 K₂O; 0,005 Ga; 0,02 V₂O₅; 1,6 CaO; 0,55 TiO₂.

Химическую активацию руды проводили в содовом растворе концентрацией Na₂CO₃ 150 г/л при температуре 150°C в течение 90 мин. при Ж:Т = 4,0:1,0 в двух автоклавах из нержавеющей стали объемом 15 л.

Автоклавы позволяют поднимать температуру до 300°C с помощью электрического нагревателя мощностью 5 кВт (рис.43). Конструкция автоклава позволяет проводить отбор проб в процессе эксперимента, вводить твердую фазу при заданной температуре и проводить перемешивание падающей мешалкой с частотой 0,1 – 1 Гц.



Рис. 4.5. Автоклавная установка

После активации руду от содового раствора отделяли на рамном фильтр-прессе с девятью фильтрующими пластинами, размером 20x20 см (рис.4.6.). Фильтрующий материал – диагональ. Площадь фильтрующей поверхности 7200 см².



Рис.4.6. Фильтр-пресс XNS 200 – 10

Химическое обогащение руды после активации проводили путем выщелачивания в щелочном растворе с концентрацией $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кв}}$ 250 г/л при температуре 150°C при Ж:Т=3,0:1,0 в течение 90 мин. в автоклаве.

При проведении одной операции химического обогащения руды в автоклав залили 10 л щелочного раствора и внесли 3,3 кг нефелиновой руды. Получили 3,0 кг нефелинового концентрата и 8,5 л раствора.

Химический состав нефелинового концентрата, масс %: 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; Rb_2O 0,005; Ga 0,001; V_2O_5 0,009.

Химический состав раствора обогащения нефелиновой руды, г/л: Na_2O 183,6; K_2O 21,2; Al_2O_3 0,85; SiO_2 117,9; Rb_2O 0,38; Ga 0,0015; V_2O_5 0,027.

Получена степень извлечения SiO_2 в раствор 70,1 %. Раствор упарили до содержания $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 250$ г/л, конечный объем раствора составил 6,9 л. Упаривание проводили в реакторе объемом 15 л (рис.4.7.).



Рис. 4.7. Термостатированный реактор

Реактор-мешалка представляет собой металлическую цилиндрическую емкость из нержавеющей стали.

В упаренный раствор внесли 3,0 кг новой порции нефелиновой руды и провели операцию обогащения в тех же условиях. Получили раствор состава, г/л: Na_2O 156,0; K_2O 48,76; Al_2O_3 0,8; SiO_2 303,9; Rb_2O 0,87; Ga 0,0023; V_2O_5 0,04. Получено извлечение в раствор SiO_2 72,0 %. Раствор направили на обескремнивание для отделения натриевой щелочи в осадок натриево-кальциевого силиката.

Обескремнивание проводили в автоклаве при температуре 150°C в течение 2 часов путем внесения в раствор CaO – в количестве необходимом до получения в пульпе молярного отношения $\text{CaO}:\text{SiO}_2=1,0$. В 6,9 л раствора внесли 970 г CaO . После обескремнивания получили 4640 г осадка, состава,

масс %: Na_2O 19,9; CaO 35,4; SiO_2 37,9. С этим осадком из раствора при обескремнивании выделено 92,9 % Na_2O и 91,6 % SiO_2 . После отделения твердой фазы на фильтр-прессе получили 4,3 л раствора. Состав раствора после обескремнивания, г/л: Na_2O 11,1; K_2O 46,8; Al_2O_3 0,75; SiO_2 1,1; Rb_2O 0,85; GaO , 0,023; V_2O_5 0,04. Раствор направили на карбонизацию для получения концентратов галлия и ванадия.

Всего при переработке 200 кг нефелиновой руды при использовании 2 автоклавов было проведено 16 опытов по обогащению в результате которых наработано 170 кг нефелинового концентрата и 110,4 л раствора.

После обескремнивания получили 69,0 л раствора и 74,24 кг осадка натриево-кальциевого гидросиликата. Для регенерации щелочи осадок после обескремнивания обрабатывали содовым раствором с содержанием 60 г/л $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кб}}$ при температуре 100°C в течение 10 часов при Ж:Т = 6,0:1,0. Обработку содовым раствором проводили в термостатированном реакторе (рис.45). Для разложения всего осадка проведено 5 операции, в результате которых получено 59,4 кг шлама, состава, масс %: Na_2O 1,47; CaO 44,25; SiO_2 47,3. Степень регенерации щелочи составило 93,0 %. Раствор выпарили в реакторе до содержания $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кв}}$ 250 г/л. Всего получено упаренного раствора 159 л. Раствор может быть использован для обогащения новой порции нефелиновой руды.

4.6 Предварительный технико-экономический расчет комплексной технологии переработки нефелиновых сиенитов

В предварительном технико-экономическом расчете комплексной технологии переработки нефелиновых сиенитов месторождения Сандык определена стоимость возможного получения готовой продукции в виде глинозема, соды, поташа, металлического галлия, пентаоксида ванадия и цемента из расчета производительности предприятия 1 млн. тонн нефелиновой руды в год.

Исходная нефелиново-сиенитовая руда месторождения Сандык содержит, масс %: 54,5 SiO_2 ; 19,0 Al_2O_3 ; 2,3 Na_2O ; 7,6 K_2O ; 0,005 Ga ; 0,02 V_2O_5 .

Себестоимость 1 тонны глинозема включает расходы на добычу сырья, общую энергию, другие виды сырья и затраты на оплату труда и текущий ремонт, а также учитывает величину списываемых капитальных затрат. Сумма первых четырех позиций представляет собой "оперативную стоимость" производства, или цеховые расходы. "Оперативная стоимость", которая является аналогом цеховой себестоимости в среднем составляет 156,6 \$ / т готовой продукции.

Капитальные затраты, по сути, отражают приведенную сумму денежных средств, расходуемых на модернизацию технологии, замену оборудования, расширение производства, усовершенствование сырьевой базы, на автоматизацию и т.д.

После суммирования величины оперативной стоимости и капитальных затрат получается полная себестоимость 1 тонны готовой продукции. В среднем она составляет 282,4\$.

Структура полной себестоимости 1 тонны готовой продукции, представляющая собой относительную долю составляющих затрат, характеризуется следующим образом: полная себестоимость - 100 %; добыча сырья - 24,28; энергетические расходы - 24,31; другие виды сырья - 8,79; оплата труда и текущий ремонт - 16,87; капитальные затраты, в форме условно-постоянных расходов, - 25,75 %.

Инвестиционные удельные вложения на 1 т глинозема на строительство заводов в регионах мира изменяются по среднему значению в незначительных пределах - от 700 до 930 \$ / тонну глинозема.

При производительности предприятия 1 млн. тонн нефелиновой руды в год она содержит, тонн: Al_2O_3 190000,0; Na_2O 23000,0; K_2O 76000,0; Ga 50,0; V_2O_5 200,0.

В проведенных исследованиях извлечение Al_2O_3 при гидрохимической переработке составило 93,04 %. Отсюда, количество получаемого Al_2O_3 в год будет составлять $190000,0 \cdot 0,9304 = 176,776$

При цене оксид алюминия на мировом рынке 800\$/т, стоимость полученного глинозема в год:

$$176,776 \cdot 800 = 141420 \text{ тыс. \$ США}$$

При цене галлия на мировом рынке 205\$/кг, стоимость полученного галлия в год:

$$\text{Ga} = 20.25 \cdot 205 \cdot 1000 = 4151.25 \text{ тыс. \$ США}$$

Количество соды (Na_2CO_3) и поташа (K_2CO_3) получаемых в год определяется из количества Na_2O и K_2O в перерабатываемой руде. Отсюда стоимость соды и поташа, производимых в год будет составлять:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 - 23000 \cdot 1,7 = 39,100$$

$$\text{K}_2\text{CO}_3 - 70000 \cdot 1,47 = 102,900$$

где 1,7 и 1,47 коэффициенты пересчета количества Na_2O и K_2O в Na_2CO_3 и K_2CO_3 соответственно.

При цене соды (Na_2CO_3) 260\$/тн и поташа (K_2CO_3) на мировом рынке 420\$/тн, стоимость полученного продукта в год:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 - 39,100 \cdot 260 = 10116 \text{ тыс. \$ США}$$

$$\text{K}_2\text{CO}_3 - 102,900 \cdot 420 = 43218 \text{ тыс. \$ США}$$

Извлечение галлия и ванадия в силикатный раствор при обогащении нефелиновой руды составило 60,0 %.

Извлечение галлия и ванадия в АКО при карбонизации силикатного раствора составило 75,0 %.

Извлечение галлия при электролизе 90,0 %.

Извлечение V_2O_5 по аммиачной технологии составляет 99,1 %.

Количество полученного металлического галлия в год составит:

$$50000,0 \cdot 0,6 \cdot 0,75 \cdot 0,9 = 20,250 \text{ тн}$$

При цене галлия на мировом рынке 205\$/кг, стоимость полученного галлия в год:

$$\text{Ga} = 20.25 \cdot 205 \cdot 1000 = 4151.25 \text{ тыс. \$ США}$$

Количество полученного V_2O_5 в год составит:

$$200000,0 \cdot 0,6 \cdot 0,75 \cdot 0,991 = 89,190 \text{ тн}$$

При цене пентаоксида ванадия на мировом рынке 61\$/кг, стоимость полученного пентаоксида ванадия в год:

$$V_2O_5 = 89.19 * 61 * 1000 = 1159 \text{ тыс. \$ США.}$$

При переработке одной тонны нефелиновой руды возможно получить 2,4 тонны цемента [51].

Сводный технико-экономический расчет приведен в табл. 4.1.

Таблица 4.1. Техничко-экономические показатели переработки руды месторождения САНДЫК

ГОДЫ ЭКСПЛУАТАЦИИ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	ВСЕГО :
Производительность предприятия, тыс. тонн	500	1 000	1 000	1 000	1 000	1 000	1 000	1 000	1 000	1 000	1 000	1 000	1 000	12 500
Содержание Al ₂ O ₃ , %	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0
Содержание K ₂ O, %	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
Содержание Na ₂ O, %	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6
Содержание Ca, %	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
Содержание V ₂ O ₅ , %	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Количество Al ₂ O ₃ , тонн (E1=93,04%)	88 388	176 776	176 776	176 776	176 776	176 776	176 776	176 776	176 776	176 776	176 776	176 776	176 776	2 209 700
Количество K ₂ CO ₃ (1,47*K ₂ O), тонн	16,9	33,8	33,8	33,8	33,8	33,8	33,8	33,8	33,8	33,8	33,8	33,8	33,8	423
Количество Na ₂ CO ₃ (1,7*Na ₂ O), тонн	65	129	129	129	129	129	129	129	129	129	129	129	129	1 615
Количество Ca, тонн (извлечение 40,5%)	10,1	20,3	20,3	20,3	20,3	20,3	20,3	20,3	20,3	20,3	20,3	20,3	20,3	253
Количество V ₂ O ₅ , тонн (Извлечение 44,6%)	44,6	89,2	89,2	89,2	89,2	89,2	89,2	89,2	89,2	89,2	89,2	89,2	89,2	1 115
Итого, тонн	88 524	177 048	177 048	177 048	177 048	177 048	177 048	177 048	177 048	177 048	177 048	177 048	177 048	2 213 106
Доход от реализации, тыс. \$	68393,242	136786,48	136786,48	136786,48	136786,48	136786,48	136786,48	136786,48	136786,48	136786,48	136786,48	136786,48	136786,48	1709831,043
Al ₂ O ₃ , тыс. \$ (цена 750\$/тн)	66291	132582	132582	132582	132582	132582	132582	132582	132582	132582	132582	132582	132582	1657275
K ₂ CO ₃ , тыс. \$ (цена 420\$/тн)	7,10	14,20	14,20	14,20	14,20	14,20	14,20	14,20	14,20	14,20	14,20	14,20	14,20	177,5025
Na ₂ CO ₃ , тыс. \$ (цена 260\$/тн)	16,80	33,59	33,59	33,59	33,59	33,59	33,59	33,59	33,59	33,59	33,59	33,59	33,59	419,9
Ca, тыс. \$ (цена 205\$/кг)	2 076	4 151	4 151	4 151	4 151	4 151	4 151	4 151	4 151	4 151	4 151	4 151	4 151	51890,625
V ₂ O ₅ , тыс. \$ (цена 61\$/кг)	2,721	5,441	5,441	5,441	5,441	5,441	5,441	5,441	5,441	5,441	5,441	5,441	5,441	68,015
Всего издержки, \$/тн	156,6	156,6	156,6	156,6	156,6	156,6	156,6	156,6	156,6	156,6	156,6	156,6	156,6	156,6
Полная себестоимость, тыс. \$	13 862,9	27 725,8	27 725,8	27 725,8	27 725,8	27 725,8	27 725,8	27 725,8	27 725,8	27 725,8	27 725,8	27 725,8	27 725,8	346 572,4
Прибыль для налогообложения, тыс. \$	54 530	109 061	109 061	109 061	109 061	109 061	109 061	109 061	109 061	109 061	109 061	109 061	109 061	1 363 259

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4.

1. Разработана технологическая схема обогащения нефелиновой руды с предварительной активацией в содовом растворе и получением нефелинового концентрата и обескремненного раствора содержащего галлия, ванадия и рубидия.

2. Разработана технологическая схема получения концентратов галлия и ванадия из обескремненного силикатного раствора методом трехстадийной карбонизации, включающая: концентрирующую выпарку до получения раствора содержащего 150 г/л Na_2O ; трехстадийную карбонизацию раствора с получением галлий-ванадийсодержащего АКО и товарного гидроксида алюминия; выщелачивание АКО с получением галлийсодержащего раствора; кристаллизацию ванадиевого кека; электроосаждение галлия на электролизере с галлированным катодом.

3. Разработана аммиачная технология получения пентаоксида ванадия из ванадиевого кека, включающая операций получения метаванадата аммония, поливанадата аммония и пентаоксида ванадия.

4. Разработана возможность концентрирования рубидия в маточном поташном растворе методами упаривания и стадийной кристаллизации соды и поташа. Получен маточный поташный раствор с содержанием, г/л: $\text{K}_2\text{O}_{\text{кб}}$ 18,1; Rb_2O 5,9, в котором процентное отношение $\text{K}_2\text{O} : \text{Rb}_2\text{O} \sim 3,0$. Полученный раствор может служить исходным сырьем для получения рубидиевых квасцов.

5. Проведены укрупненно-лабораторные испытания обогащения руды нефелиновых сиенитов по разработанной комплексной технологии. Схема испытаний обогащения включала проведение операции: агитация руды в содовом растворе; химическое обогащение; отделение натриевой щелочи от калиевой при обескремнивании раствора обогащения и регенерации натриевой щелочи из осадка обескремнивания содовым раствором.

6. В результате укрупненно-лабораторных испытаний обогащение нефелиновой руды переработано 200 кг руды, получено 170 кг нефелинового концентрата и 110,4 л раствора обогащения. После обескремнивания получено

69 л раствора и 74,24 кг осадка натриево-кальциевого гидросиликата. Извлечение SiO_2 при обогащении нефелиновой руды в раствор составило 72,0 %. При обескремнивании получено разделение натриевой и калиевой щелочей с выделением в осадок 92,9 % Na_2O . Степень регенерации натриевой щелочи при обработке осадка натриево-кальциевого гидросиликата содовым раствором составила 93,0 %.

7. Проведен предварительный технико-экономический расчет технологии комплексной переработки нефелиновых сиенитов месторождения Сандык, где определена производительность предприятия, которая может перерабатывать 1 млн. тонн нефелиновой руды в год, содержащей следующую продукцию в тоннах: Al_2O_3 190000,0; Na_2O 23000,0; K_2O 76000,0; Ga 50,0; V_2O_5 200,0. Это может служить основанием для разработки проекта по переработке нефелиновых сиенитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе анализа известных способов переработки глиноземсодержащих материалов выбран щелочной гидрохимический способ для переработки нефелиновых сиенитов месторождения Сандык, участка Чечекты которые характеризуются повышенным содержанием кремнезема - 54,5%, низким содержанием оксида алюминия -19.0% и щелочей 7,5% (с преобладанием калиевой щелочи – 5,6).

2. Разработаны способы химического обогащения нефелинов с предварительной активацией руды путем термической обработки паровоздушной смесью при температуре 350-500°C и путем обработки руды содовым раствором с концентрацией Na_2CO_3 120 – 150 г/л при температуре 150°C в автоклаве при Ж:Т = 4,0:1,0.

3. Для разделения натриевой и калиевой щелочей в растворе обогащения использован процесс образования НКГС при обескремнивании известью. Разделение натриевой и калиевой щелочей в растворе с молярным отношением $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1,0:1,0$ с выделением в осадок НКГС, составило 92,9 % Na_2O , при степени обескремнивания раствора - 91,6 %.

4. Установлено, что оптимальным режимом для переработки нефелинового концентрата являются: температура – 280°C, концентрация щелочного раствора – 500,0 г/л, дозировка оксида кальция $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1,5 : 1,0$, продолжительность 90 мин. Извлечение глинозема в раствор составило 93,04 %.

5. Разработан способ переработки галлий-ванадийсодержащего АКО методом трехстадийной карбонизации.

6. Исследованы возможность концентрирования рубидия в маточный поташный раствор и извлечения РЗЭ при обработке нефелинового сырья растворами различных кислот (соляной, серной и азотной).

Разработана технологическая схема комплексной переработки нефелиновых сиенитов, включающая предварительное обогащение нефелиновой руды после активации, гидрометаллургическую щелочную переработку

7. нефелинового концентрата с получением концентратов редких металлов из промпродуктов. Проведены укрупненно-лабораторные испытания обогащения руды нефелиновых сиенитов по разработанной комплексной технологии.

8. Проведен предварительный технико-экономический расчет технологии комплексной переработки нефелиновых сиенитов месторождения Сандык, где определена производительность предприятия, которая может перерабатывать 1 млн. тонн нефелиновой руды в год, содержащей следующую продукцию в тоннах: Al_2O_3 190000,0; Na_2O 23000,0; K_2O 76000,0; Ga 50,0; V_2O_5 200,0. Это может служить основанием для разработки проекта по переработке нефелиновых сиенитов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Семин В.Д.** Пути вовлечения в производство низкокачественных алюмосиликатных руд[Текст] /Семин В.Д., Медведев Г.П., Семина З.Ф. -Изв. Вузов. Цв. Metallургия, 1983. № 4. С.43-46.
2. **Снурников А.П.** Комплексное использование сырья в цветной металлургии[Текст] / Снурников А.П. -М.: Metallургия,1977,-272с.
3. **Турсунгазиев Б.Т.** Минерально – сырьевая база Кыргызской Республики на рубеже перехода к рыночной экономике[Текст] /Турсунгазиев Б.Т., Зубков В.П., Конюхов А.Г. и др. –Бишкек: 1998. -231с.
4. **Данциг С.Я.** Отчет по теме №1-1961 г. «Изучение вещественного состава технологическое опробование 4-х проб нефелиновых пород Сандыкского месторождения» [Текст] / Данциг С.Я., Заболотская Н.К. - Ленинград, 1961г., Фонды Госгеолагенства, 4823.
5. **Ярушевский Г.А.** Справка Кыргызской методической экспедиции геолого-экономических исследований государственное агентство по геологии и минеральным ресурсам при правительстве Кыргызской Республики/[Текст] Ярушевский Г.А., Малухин И.И., Такенов Н.– Бишкек: 2011. С.35-42.
6. **Абрамов В.Я.** Комплексная переработка нефелино-апатитового сырья/[Текст] Абрамов В.Я., Алексеев А.И., Бадалянц Х.А. -М.: Metallургия, 1990, С.37-45.
7. **Патент РФ №2340559**, кл. C01F7/38, заявл. 09.06.07, опубл. 10.12.08.
8. **Патент РФ №2225357**, кл. C01F7/04, заявл. 25.09.02, опубл. 10.03.04.
9. **Мальц Н.С.** Создание и совершенствование химико-технологических основ производства глинозема из низкокачественных бокситов. Научные исследования и опыт проектирования металлургии легких металлов /[Текст] Мальц Н.С. Прокопов И.В., Шморгуненко Н.С. - М.: 1981. С.47-53.
10. **Безукладников А.Б.** Новые способы получения алюминия. Научные исследования и опыт проектирования металлургии легких металлов/[Текст] Безукладников А.Б., Останин Ю.Д., Татакин А.Н. -М.: 1981. С.105-106.

11. Зайцев М.И. Современное состояние и основные направления развития отечественной технологии производства глинозема. Научные исследования и опыт проектирования металлургии легких металлов/[Текст] Зайцев М.И., Сизяков В.М., Стяжкин А.К. -М.:1981. С.25-31.

12. Еремин Н.И. Технология комплексной переработки бесщелочного алюмосиликатного сырья на глинозем и цемент. «Новые не бокситовые виды глиноземного сырья»/ [Текст] Еремин Н.И., Насыров Г.З., Петелько П.С. - М.: 1982. С.20-31.

13. Манвелян М.Г. Обескремнивание щелочных алюминатных растворов/[Текст] Манвелян М.Г., Ханамирова А.А. - Ереван, Армения: 1973. – 300с.

14. Авторское свидетельство № 467580 (СССР) способ обогащения высококремнистых алюмосиликатных пород, Республика Казахстан. Оpubл. Б.И., 1977. № 41.

15. А.С. № 331664 (СССР) способ обогащения высококремнистых алюмосиликатных пород. Оpubл. Б.И., 1979.

16. А.С. № 939387 (СССР) способ обогащения высококремнистых алюмосиликатных пород. Оpubл. Б.И., 1982. № 24.

17. А.С.Медведев.Теория гидрометаллургических процессов. / [Текст] Медведев А.С., Богатырева Е.В. - М.: - Издат. Дом МИСиС, 2009. -102с.

18. Х.Р. Исмагов. Алюминийсодержащее сырье Узбекистана и пути его переработки // Кислотная переработка алюминийсодержащего сырья на глинозем/ [Текст] Исмагов Х.Р. – Ташкент: 1974. С.3-8.

19. Никифоров К.А. Сернокислотное выщелачивание сыньиритов. Комплексное использование минерального сырья/[Текст] Никифоров К.А., Константинова К.К., Турунхаева М.И. и др. – Новосибирск: 1984. №9.С.40-43.

20. Данцик С.Я. Новые перспективные источники глиноземсодержащего сырья Сибири. «Повышение эффективности технологии производства глинозема и попутных продуктов»/ [Текст] Данцик С.Я., Пивоваров В.В., Яшунин П.В.– Ленинград: 1984. С. 5-12.

- 21. Сажин В.С.** Новые гидрохимические способы получения глинозема/[Текст]Сажин В.С. –Киев: Наукова думка. 1979. -203с.
- 22. Ни Л.П.** Щелочные гидрохимические способы переработки высококремнистых бокситов/ [Текст] Ни Л.П. - Алма-Ата: Наука. 1967. -140с.
- 23. Сажин В.С.** Разработка и исследование гидрохимического щелочного метода переработки алюмосиликатов/[Текст] Сажин В.С.- Киев: 1965. – 386с.
- 24. Райзман В.Л.** Термохимическая оценка технологических схем переработки алюминийсодержащего сырья. Комплексное использование минерального сырья / [Текст] Райзман В.Л //1985. №2.С.51-55.
- 25. Ни Л.П.** Щелочные гидрохимические способы переработки высококремнистых бокситов/[Текст] Ни Л.П. - Алма-Ата: Наука. 1967. -140с.
- 26. Ни Л.П.** Переработка высокожелезистых бокситов/[Текст] Ни Л.П., Гольдман М.М., Соленко Т.В. - М.: Металлургия. 1979. -247с.
- 27. Ни Л.П.** Физико - химия гидрощелочных способов производства глинозема/[Текст] Ни Л.П., Романов Л.Г. - Алма-Ата: Наука. 1975. -236с.
- 28. Тастанов Е.А.**Гидрохимическая переработка нефелиновых сиенитов //21st Internanional Mining Congress and Exhibition of Turkey» / [Текст] Тастанов Е.А., Мылтыкбаева Л.А., Едилова Б.Х.– Antalya: May 06-08, 2009. - P. 265-274.
- 29. Источник**
http://www.krugosvet.ru/enc/nauka_i_tehnika/himiya/RUBIDI.html?page=0,1.
- 30. Источник** - <http://www.cmmarket.ru/>.
- 31.** «Обзор промышленности редкоземельных металлов Китая 2013-2016» (China Rare Earth Industry Report, 2013-2016).
- 32. Перов В.А.** Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых/[Текст]Перов В.А., Андреев С.Е., Биленко Л.Ф. - М.: Недра, 1990. - 301с.
- 33. Леонов С.Б.** Исследование полезных ископаемых на обогатимость / [Текст] Леонов С.Б, Белькова О.Н.– М.: «Интермет инжиниринг», 2001. -632с.
- 34. Манвелян М.Г.** и др. Изв. АН Арм. ССР, сер.хим. наук, Т. 10, №1 Ереван, 1957. – 21с.

35. Ковзаленко В.А. Переработка алюмосиликатного сырья гидрохимическим способом с предварительным химическим обогащением/[Текст]Ковзаленко В.А., Мылтыкбаева Л.А., Тастанов Е.А // Журнал «Энерготехнологии и ресурсосбережение». Научно-технический журнал НАН Украины № 6, 2009г. С.13-17.

36. Садыралиева У. Ж. Заключение о выдаче положительного решения по заявке № 2014/0698.1 РК от 10 февраля 2015 г.: «Способ химического обогащения нефелинов». Тастанов Е.А., Абдулвалиев Р.А., Садыралиева У. Ж. и др.

37. Сажин.С. Новые гидрохимические способы комплексной переработки алюмосиликатов и высококремнистых бокситов/[Текст] Сажин. В.С. – М: Металлургия. 1988. С.64-69.

38. Лайнер А.И. Производство глинозема/[Текст] Лайнер А.И., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А. и др. - М.: 1978. -344с.

39. Пономарев В.Д.Гидрохимический щелочной способ переработки алюмосиликатов/ [Текст] Пономарев В.Д., Сажин В.С., Ни Л.П. – М.: Металлургия, 1964. –105с.

40. Пред. патент РК № 18453 от 2006.01. Способ совместной переработки бокситовых и нефелиновых руд на глинозем и содопродукты. /Опубл. бюл. № 5. 15.05.2007.

41. Насекан Ю.П. Кристаллизация гидроалюминатов натрия из оборотных растворов глиноземного производства/[Текст] Насекан Ю.П., Колесник Н.Ф., Ерыгина Т.В. // Труды Запорожского гос.инж. академии /Сб. научн. тр. -М.: 2001. С. 39-43.

42. Садыралиева У. Ж. Заключение о выдаче положительного решения по заявке № 2014/0603.1 РК от 20 января 2015 г «Способ переработки алюмокарбонатного галлийсодержащего осадка»/[Текст] Тастанов Е.А., Абдулвалиев Р.А., Садыралиева У. Ж. и др.

43. Патент инновационный № 26396, Бюл. № 11, опубл. 15.11.2012 г. Способ электроосаждения галлия из щелочных растворов. Абдулвалиев Р.А., Гладышев С.В., Ковзаленко В.А.

44. Патент инновационный № 27751 Бюл. № 12 от 18.12.2013 г. Бектурганов Н.С., Мылтыкбаева Л.А., Абдулвалиев Р.А., Гладышев С.В. и др. Электролизер для извлечения галлия из алюмощелочных растворов.

45. Ибрагимов А.Т. Развитие технологии производства глинозема из бокситов Казахстана / [Текст] Ибрагимов А.Т., Будон С.В. – Павлодар: 2010. -299с.

46. Лях С.И. О возможности выделения рубидия из поташных маточных растворов при комплексной переработке нефелинов // Второй международный конгресс «Цветные металлы» / [Текст] Лях С.И. Сизяков В.М., Зайцев Ю.А. - Красноярск. 2010. С. 437-440.

47. Скиба Г.С. Исследования и разработка технологии извлечения соединений рубидия из поташных маточников глиноземного производства. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. МВ и ССО РСФСР. / [Текст] Скиба Г.С. - Ленинград. 1979. -17с.

48. Скиба Г.С. № 109066 от 10.02.1975. Скиба Г.С., Воскобойников Н.Б., Стешенко Е.М., Бусыгин Ю.Н. и др. Способ концентрирования рубидия.

49. Сизяков В.М. Эффективные способы комплексной переработки не бокситового алюминиевого сырья на глинозем и попутные продукты/[Текст] Сизяков В.М., Насыров Г.З. // Цветные металлы. 2001. № 12. С. 63-69.

50. Сажин В.С. Комплексная переработка высококремнистых алюминиевых руд комбинированными способами / [Текст] Сажин В.С., Павленко В.М.// Цветные металлы. 1985. № 1. С.42-44.

51. Румшицкий Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента. Справочное пособие. –М,: Наука, 1971. –192 с.

52. Рузинов Л.П., Слободчикова Р.И. Планирование эксперимента в химии и химической технологии. –М.:Химия, 1980. –280 с.

- 53.** Рузинов Л.П. Статистические методы оптимизации химических процессов. –М.: Химия, 1972. –200 с.
- 54.** Садыралиева У.Ж., Гидрохимическое вскрытие нефелиновых сиенитов Сандыкского месторождения КР /Ногаева К.А., Тастанов Е.А.// Успехи современной науки. Белгород 2017. Том2. №6. С.86-90.
- 55.** Садыралиева У.Ж. Физико-химическое исследование нефелиновых сиенитов Кыргызстана (на примере Сандыкского месторождения)/ Ногаева К.А.,Орозова Г.Т// Иновации и инвестиции. – Москва 2017.№8. С.130-131.
- 56.** Садыралиева У.Ж. Изучение гранулометрического состава нефелино-сиенитовых руд / Тастанов Е.А., Акматова М.Р // Известия КГТУ, №23, Бишкек. 2011. С.228-231.
- 57.** Садыралиева У.Ж. Исследование целесообразности комплексной переработки нефелино-сиенитовых руд месторождения Сандык// Технические науки – от теории к практике. Новосибирск 2016.№12.(60). С.41-45.
- 58.** Садыралиева У.Ж. Изучение возможности выщелачивания редкоземельных элементов из нефелиновых сиенитов различными кислотами / Ногаева К.А // Технические науки – от теории к практике. Новосибирск 2016.№12.(60). С.45-51.
- 59.** Садыралиева У.Ж. Выщелачивание нефелиновых сиенитов с получением концентрата редкоземельных элементов // Известия КГТУ, №32, Бишкек 2014, С.191-194.
- 60.** Садыралиева У.Ж.Магнитная сепарация твердой фазы химического обогащения нефелиновых сиенитов /Ногаева К.А., Дуйшонбаев Н.П. // Стратегии и тренды развития науки в современных условиях. Уфа 2016. С.99-103.
- 61.** Садыралиева У.Ж. Химическое обогащение нефелиновых сиенитов с получением концентрата редкоземельных элементов // Известия Вузов, №2, Бишкек 2015, С. 45-47.

62. Садыралиева У.Ж. Переработка продуктов кристаллизации нефелинового сырья для глинозема /Ногаева К.А //Наука и новые технологии. Бишкек 2014. №5, С. 32-34.

63. Садыралиева У.Ж. Химическое обогащение нефелиновых сиенитов Сандыкского месторождения КР / Ногаева К.А., Дуйшонбаев Н.П// Стратегии и тренды развития науки в современных условиях. Уфа 2016. С.103-109.

64. Садыралиева У.Ж. Исследования влияния различных параметров на щелочное выщелачивание глинозема из нефелиновых сиенитов /Ногаева К.А.// Наука и новые технологии. Бишкек 2014. №5, С. 29-31.

Приложение