

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 62 – 67

**THE STUDY OF THE POSSIBILITY OF THE PROCESSING
TAILINGS ORE SAND OF SATPAEV DEPOSITS
IN THE COMMERCIAL PRODUCT**

**A. A. Muchametzhanova¹, R. A. Shayachmetova², V. A. Kozlov²,
V. I. Kapralova¹, Sh. N. Kubekova¹**

¹Kazakh National Technical University after K. I. Satpaev, Almaty, Kazakhstan,

²National Center complex processing of mineral raw materials of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: vkapralova@mail.ru, kubekova_10@mail.ru

Keywords: ore, waste, enrichment, alum, alumina.

Abstract. In work the structure of the waste of the enrichment of the ilmenite sand of Satpayev's field is studied and it is established that the main productive components are silicon dioxide, oxides of aluminum, iron and potassium. The separated not magnetic part was processed the concentrated sulfuric acid, the sulphatic candle end was leached hot water. The silicic rest was separated a filtration from aluminum sulfate solution. This silicic rest can be used as a precursor in the processes of the obtaining silicaphosphative sorption materials. The filtrate was used as the initial raw materials for the synthesis of the double salt of Aluminum-Potassium sulfate. For synthesis added potassium sulfate to the filtrate in number of 80-120% from the stoichiometry ratio of K:Al = 1:1. It is shown that the heat treatment of the synthesized potassium alum it is possible to receive the aluminum oxide which is raw materials of the aluminum production, and also sulfate of potassium which can be used in agriculture as the fertilizer.

УДК622:622.7.669

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ
ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ РУДНЫХ ПЕСКОВ
САТПАЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ
НА ТОВАРНЫЕ ПРОДУКТЫ**

**А. А. Мухаметжанова¹, Р. А. Шаяхметова², В. А. Козлов²,
В. И. Капралова¹, Ш. Н. Кубекова¹**

¹Казахский национальный технический университет им. К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан,

²Национальный центр комплексной переработки минерального сырья РК, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: руда, отходы, обогащение, квасцы, глинозем.

Аннотация. Изучен состав отходов обогащения ильменитовых песков Сатпаевского месторождения и установлено, что основными продуктивными компонентами являются диоксид кремния, оксиды алюминия, железа и калия. Отделенную немагнитную часть обрабатывали концентрированной серной кислотой, сульфатный огарок выщелачивали горячей водой. Кремнеземистый остаток отделяли фильтрацией от раствора сульфата алюминия. Фильтрат использовали в качестве исходного сырья для синтеза двойной соли сульфата алюминия-калия, который вели путем добавления к фильтрату сульфата калия в количестве 80-120% от стехиометрического соотношения K:Al = 1:1. Показано, что термообработкой синтезированных алюмокалиевых квасцов можно получить оксид алюминия, являющийся сырьем алюминиевого производства, а также сульфат калия, который можно использовать в сельском хозяйстве в качестве удобрения.

Введение. Современные горно-металлургические комплексы Республики Казахстан, как правило, сформировались на базе крупных месторождений, таких как Жезказганское медное, Соколовское и Сарбайское железорудные, полиметаллические месторождения Восточного Казахстана и т.д. Однако запасы этих месторождений, а также подобных месторождений стран СНГ истощаются [1-5]. Учитывая, что действующие горно-металлургические предприятия в большинстве случаев являются градообразующими, с позиций учета социальных проблем, представляется целесообразным максимально продлить срок их службы. Кроме того, строительство новых крупных горно-обогащительных и горно-металлургических комбинатов в неосвоенных районах в современных условиях потребует огромных инвестиций. Поэтому восполнение и расширение сырьевой базы действующих горно-металлургических комбинатов в Казахстане в ближайшем будущем за счет вовлечения в обработку ранее не разрабатываемых средних и малых месторождений является важной актуальной задачей.

Особенностью средних и малых месторождений Казахстана является, помимо небольшого объема запасов, также многокомпонентность и относительно низкое содержание полезных компонентов, что требует разработки новых эффективных технологий переработки руд таких месторождений [6-11].

К подобным малым месторождениям можно отнести Сатпаевское (бывшее Бектемировское) месторождение ильменитовых песков, содержащих небольшие запасы титана.

Экспериментальная часть

Рудные пески Сатпаевского месторождения представлены песчано-глинистыми отложениями с содержанием глинистой составляющей от 13,4% до 81,4%. Основными глинистыми минералами по результатам рентгенофазового анализа (ДРОН-4) являются тонкодисперсный каолинит (40,0%) и кальциево-железистый слюдоподобный монтмориллонит (2,2%). Песковая часть в основном содержит кварц (34,7%) и калиевый полевой шпат (11,3%). Промышленно ценным минералом рудных песков является ильменит (8,9%). Усредненный химический состав рудных песков представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Усредненный химический состав ильменитовых песков Сатпаевского месторождения

Содержание компонентов, масс.%										
TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	ZrO ₂	п.п.п.
4,5	61,5	15,8	8,8	1,1	0,9	1,3	0,7	0,2	0,1	5,1

Из результатов анализа следует, что основными продуктивными компонентами рудных песков являются диоксид кремния, оксиды алюминия и железа, диоксид титана и оксид калия.

В настоящее время рудные пески Сатпаевского месторождения в основном подвергают механическому обогащению с целью выделения ильменитового концентрата. Образующиеся отходы обогащения в виде отвальных шламов, состоящих в основном из соединений алюминия, кремния и калия, не утилизируются, а депонируются на специальных площадках. Так как эти отходы содержат такие ценные компоненты как соединения алюминия и калия, то на наш взгляд актуальной, перспективной задачей является исследование возможности их переработки на такой товарный продукт как алюмокалиевые квасцы, широко используемые в химической, бумажной, кожевенной, текстильной, пищевой и фармацевтической промышленности.

Известно [12-16], что алюмокалиевые квасцы могут быть выделены в процессе охлаждения растворов, полученных, например, при добавлении сульфата калия к концентрированному горячему раствору сульфата алюминия, однако чистые исходные соли являются довольно дорогостоящими, дефицитными продуктами.

Авторами [17] был разработан способ получения алюмокалиевых квасцов из остатков доманиковых образований (черносланцевых свит), обогащенных органическим веществом и содержащих кремний, алюминий, натрий, калий, ванадий и другие металлы. Способ заключается в обработке сырья раствором серной кислоты, отделении жидкой фазы, содержащей алюминий,

калий, натрий и редкие металлы, добавлении в нее солей калия и кристаллизации алюмокалиевых квасцов в процессе охлаждения.

Данный способ был взят нами за основу при переработке отходов обогащения рудных песков Сатпаевского месторождения.

На первой стадии переработки для отделения соединений железа твердые отходы подвергали электромагнитной сепарации. Отделенную немагнитную часть обрабатывали концентрированной серной кислотой при температуре не выше 250°C в течении часа. Далее сульфатный огарок выщелачивали горячей водой при Т:Ж = 1:2 в течение 30 мин при свободной кислотности 180 г/л H₂SO₄. Кремнеземистый остаток отделяли фильтрацией от раствора сульфата алюминия. Полученный фильтрат содержал сульфат алюминия в пересчете на оксид алюминия в количестве 20 гAl₂O₃/л, при остаточном содержании свободной серной кислоты - 150 г/л и рН на уровне 0,2. Данный фильтрат использовали в качестве исходного сырья для синтеза двойной соли сульфата алюминия-калия, который вели путем добавления к фильтрату сульфата калия в количестве 80-120% от стехиометрического соотношения К:Al = 1:1. Смешение проводили при температуре 70°C в течение 30 минут, затем образовавшуюся пульпу подвергали политермической кристаллизации до температуры 15°C. Выделившийся осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием и определяли содержание алюминия в пересчете на Al₂O₃ в твердой и жидкой фазах. Полученные результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Степень извлечения сульфата алюминия в алюмокалиевые квасцы в зависимости от расхода сульфата калия. Исходная концентрация сульфата алюминия 20 гAl₂O₃/л

Расход сульфата калия K ₂ SO ₄ , % от стехиометрии	Содержание Al ₂ O ₃ в твердой фазе, %	Степень извлечения сульфата алюминия по маточному раствору, %	Остаточное содержание сульфата алюминия в маточном растворе, гAl ₂ O ₃ /л	рН маточного раствора
80	10,4	66,5	6,7	0,25
100	10,5	81,1	3,8	0,30
120	10,7	91,1	1,8	0,36

Из полученных результатов и исходя из требований межгосударственного стандарта [18] полученный нами продукт по содержанию Al₂O₃ соответствует товарному продукту - квасцам алюмокалиевым, сорт первый. Выделенный кремнеземистый остаток может быть использован в качестве прекурсора при синтезе силикофосфатных сорбционных материалов.

Так как в процессе вышеописанного синтеза алюмокалиевые квасцы кристаллизуются в виде кристаллогидрата, то далее нами была изучена кинетика их обезвоживания для выявления оптимальных параметров процесса дегидратации. Обезвоживание проводили в температурном интервале 300–450°C. Результаты исследований показаны в таблице 3.

Таблица 3 – Кинетика процесса дегидратации алюмокалиевых квасцов

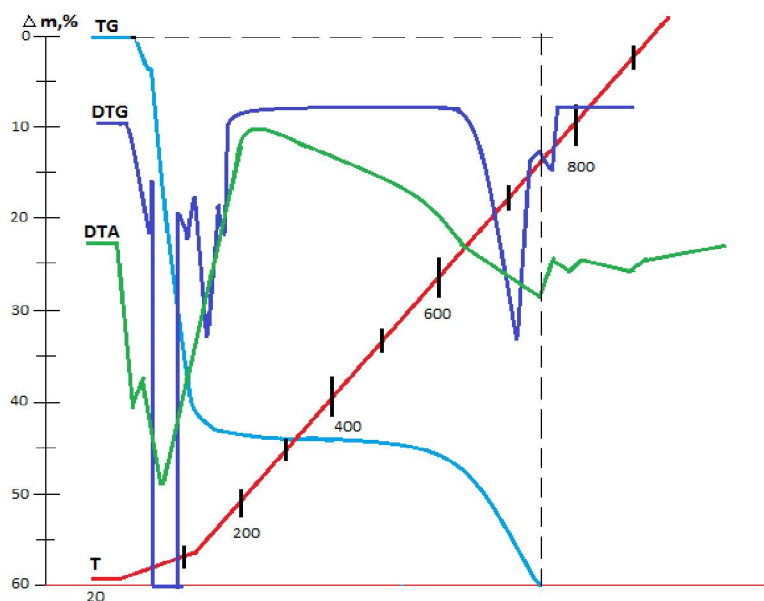
Температура процесса, °C	Масса исходных образцов, г	Изменение массы исследуемых образцов во времени до полного обезвоживания, г			
		30 мин	60 мин	90 мин	120 мин
300	100,0	76,3	69,6	61,2	55,8
350	100,0	61,4	54,5	54,3	54,3
400	100,0	54,6	54,6	54,5	54,5
450	100,0	54,4	54,2	54,2	54,2

Из полученных данных следует, что оптимальными параметрами процесса обезвоживания алюмокалиевых квасцов, синтезированных на основе отходов обогащения рудных песков Сатпаевского месторождения, являются температура 400°C и время процесса 30 минут. После такого режима обезвоживания алюмокалиевые квасцы теряют свою способность вновь гидратироваться, что говорит о стабилизации состава обезвоженных образцов.

Также нами были изучены термические превращения синтезированного продукта с ростом температуры до 1000°C. Термический анализ образцов был выполнен на дериватографе Q-1000/D системы F.Paulik, J.Paulik и L.Erdey фирмы «MOM», (Будапешт).

Съемка осуществлялась в воздушной среде, в диапазоне температур 20-1000°C, режим нагрева – динамический ($dT/dt = 10$ град/мин), эталонное вещество – прокаленный Al_2O_3 , навеска образца – 150 мг. Чувствительность измерительных систем прибора для всех проб устанавливалась одинаковой: TG = 100 мг = 500 μV , DTA = 250 μV , DTG = 500 μV , T = 500 μV .

Идентифицирование минералов исследуемых проб проводилось по морфологиям термических кривых и численных значений интенсивностей эндо- и экзотермических эффектов с использованием сопряженных с ними термогравиметрических показаний TG-линий. Результаты исследований показаны на рисунке.



Дериватограмма алюмокалиевых квасцов, синтезированных на основе отходов обогащения рудных песков Сатпаевского месторождения

Результаты анализа сравнивались с данными приведенных в атласах термических кривых минералов и горных пород [19-20] и сопоставлялись с описаниями термического поведения мономинеральных проб, изложенных в других справочных источниках и накопленных в банке данных лаборатории НЦ КПМС РК, проводившей эти исследования. Из полученных данных следует, что дегидратация системы протекает в пределах 80-300°C и сопровождается потерей массы пробы $\Delta m[H_2O]=44\%$, что подтверждает достоверность вышепредставленных результатов.

В температурном диапазоне 590–760°C наблюдается интенсивная десульфуризация образца, сопровождаемая потерей массы $\Delta m[SO_n] = 24.75\%$, которая заканчивается плавной остановкой в области 890°C. Полная деструкция квасцов завершается двумя эндотермическими эффектами, природа которых, может быть связана с полиморфными превращениями.

Рентгенофазовый анализ продуктов термообработки алюмокалиевых квасцов при 700°C в течение часа, показал наличие на дифрактограмме интенсивных линий, соответствующих сульфату калия. На дифрактограмме образца, прокаленного при 900°C рефлексы, отвечающие алюмокалиевым квасцам исчезают и появляются линии альфа-оксида алюминия. Исходя из полученных результатов, можно считать, что безводные алюмокалиевые квасцы в окислительной среде разлагаются по следующей схеме:



и содержат сульфат калия и оксид алюминия.

Заключение. Таким образом, проведенные исследования показали возможность переработки немагнитной части твердых отходов обогащения ильменитовых песков Сатпаевского месторождения на товарный продукт – квасцы алюмокалиевые, термообработкой которых можно полу-

чить оксид алюминия – глинозем, являющийся сырьем алюминиевого производства, а также сульфат калия, который можно использовать в сельском хозяйстве в качестве удобрения. Разработанная на основе проведенных исследований технология позволит комплексно перерабатывать рудные пески на целый ряд экономически важных продуктов: ильменитовый концентрат, алюмокалиевые квасцы, глинозем и удобрительные материалы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Чантурия В.А., Вигдергауз В.Е., Шрадер Э.А., Данильченко Л.М., Марченкова Т.Г., Саркисова Л.М., Кунилова И.В. Прогрессивные (экологически значимые) технологии переработки медно-цинкового минерального сырья техногенных месторождений: проблемы и решения // Инженерная экология. – 2004. – № 5. – С. 3-11.
- [2] Митрофанов С.И., Барский Л.А., Самыгин В.Д. Исследование полезных ископаемых на обогатимость. – М.: Недра, 1974. – 277 с.
- [3] Абишев Д.Н., Еремин Ю.П. Обогащение тонковкрашенных руд – приоритетное направление горно-металлургического комплекса // Промышленность Казахстана. – 2000. – № 2. – С. 96.
- [4] Чантурия В.А. Состояние и перспективы обогащения руд в России // Цветные металлы. – 2002. – № 2. – С. 15.
- [5] Абишев Д.Н., Еремин Ю.П., Петров А.А. Пути развития научных исследований в области обогащения минерального сырья // Комплексное использование минерального сырья. – 1994. – № 2. – С. 30.
- [6] Вигдергауз В.Е., Данильченко Л.М., Саркисова Л.М. Ресурсная ценность, физико-химические особенности и методы переработки техногенного медьсодержащего сырья // Цветная металлургия. – 1999. – № 1. – С. 25-31.
- [7] Фуки И.В., Бронизкая Е.С., Материкова А.М. Технологические свойства вольфрамоносной коры выветривания месторождения Коктенколь // Исследования по развитию схем и процессов обогащения руд олова, вольфрама и алюминия: Сб. науч. тр. – М., 1978. – С. 47-53.
- [8] Анкинович С.Г., Анкинович Е.А. Условия накопления и формирования рудоносных сланцев нижнего палеозоя в южном Казахстане // Геохимия осадочных пород и руд. – М.: Наука, 1968. – С. 356-375.
- [9] Бейсембаев Б.Б. Физико-химические основы технологий комплексной переработки забалансовых руд цветных и редких металлов. – Алматы, 2000.
- [10] Баранов В.Ф. Обзор мировых достижений в проектах рудоподготовки новейших зарубежных фабрик // Обогащение руд. – 2008. – № 1. – С. 8-12.
- [11] Борисенко Л.Ф., Слотвинский-Сидак Н.П. Минерально-сырьевые ресурсы ванадия и способы получения его соединений. М., 1991. – 63 с.
- [12] Позин М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). – Л.: Химия, 1974. – Ч. 1. – С. 655-657.
- [13] Вассерман И.М. Производство минеральных солей. – М.: Химия. 1962. – 438 с.
- [14] Кашкаров О.Д., Соколов И.Д. Технология калийных удобрений. – М.-Л.: Химия, 1978. – 364 с.
- [15] А. с. СССР № 1677023. Способ получения алюмокалиевых квасцов (Рябуха А.А., Гришаева Л.А., Ткаченко Е.Г.) Оpubл. 15.09.91, бюл. №34.
- [16] Патент РФ №2013373. Способ переработки алунитовой руды на алюмокалиевые квасцы и сульфат алюминия (Насыров Г.Ф., Немец Н.В.) оpubл. 30.05.94, бюл. № 9.
- [17] Патент РК №27377. Способ получения алюмокалиевых квасцов (Школьник В.С., Жарменов А.А., Козлов В.А., Кузнецов А.Ю., Бриджен Николас, Яшин С.А.) Оpubл. 16.09.2013, бюл. №9.
- [18] Межгосударственный стандарт ГОСТ 4329-77. Квасцы алюмокалиевые. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002.
- [19] Иванов В.П. Термический анализ минералов и горных пород. – Л., 1974. – 398 с.
- [20] Фекличев В.Г. Диагностические константы минералов. – М.: Недра, 1989. – 479 с.

REFERENCES

- [1] Chanturiya V.A., Vigdergauz V.E., Shrader E.A., Danilchenko L.M., Marchenkova T.G., Sarkisova L.M., Kunilova I.V. *Inzhenernaya ekologiya*, **2004**, 5, 3-11 (in Rus).
- [2] Mitrofanov S.I., Barcky L.A., Samygin V.D. Research of the minerals on enrichment. *M.: Nedra*, 1974. 277 p.
- [3] Abishev D.N, Eremin U.P. *Promyshlenosty Kazachstana* **2000**, 2,96.
- [4] Chanturiya V.A. *Zvetyne metally* **2002**, 2, 15.
- [5] Abishev D.N, Eremin U.P., Petrov A.A. *Kompleksnoe ispolzovanie mineralnogo syriya* **1994**, 2, 30.
- [6] Vigdergauz V.E., Danilchenko L.M., Sarkisova L.M. *Zvetynaya metallurgiya*, **1999**, 1, 25-31
- [7] Fuki I.V, Bronizkaya E.S., Materikova A.M. Researches on development of schemes and processes of enrichment of ores of tin, tungsten and aluminum: Sb. nach. tr., *M.*, **1978**, 47-53.
- [8] Ankinovich S.G., Ankinovich E.A. Geochemistry of sedimentary breeds and ores. *M. : Nauka*, **1968**, 356-375.
- [9] Beisembaev B.B. Physical and chemical bases of technologies of complex processing of off-balance ores of non-ferrous and rare metals. *Almaty*, **2000**.
- [10] Baranov V.F. *Obogachenie rud*, **2008**, 1, 8-12.
- [11] Borisenko L.F., Slotvinskyi-Sidak N.P. Mineral raw material resources of vanadium and ways of receiving its connections. *M.*, **1991**, 63 p.
- [12] Pozin M.E. Technology of mineral salts (fertilizers, pesticides, industrial salts, oxides and acids). *L.: Chimiya*, **1974**, ch.1, 655-657.

- [13] Vasserman I.M. Production of mineral salts. *M.: Chimiya*, 1962, 438 p.
- [14] Kashkarov O.D., Sokolov I.D. Technology of potash fertilizers. *M.-L.: Chimiya*, 1978, 364 p.
- [15] A.s. SSSR № 1677023. Sposob polucheniya alumokalievykh kvaszov (Riyabucha A.A., Grishaeva L.A., Tkachenko E.G.) Opubl. **15.09.91**, bull.№34.
- [16] Patent RF №2013373. Sposob pererabotki alunitovoyi rudy na alumokalievye kvaszy i sulfat aluminiya (Nasyrov G.F., Nemez N.V.) opubl. **30.05.94**, bull.№ 9.
- [17] Patent RK №27377. Sposobpolucheniyaalumokalievichkvasov (Shkolnik V.S., Garmenov A.A., Kozlov V.A., Kuznetsov A.U., Bridgen Nikolas, Yashin S.A.) Opubl.**16.09.2013**, bul. №9.
- [18] Mezgosudarstvenniy standart GOST 4329-77. Kvasci alumokalievie. M.: IPK Izdatelstvostandardov, **2002**.
- [19] Ivanova.V.P. Thermal analysis of minerals and rocks. *L.*, **1974**, 398 p.
- [20] Feklichev V. G. Diagnostic constants of minerals. *M.: Nedra*, **1989**, 479 p.

СӘТБАЕВ КЕН ОРНЫНЫҢ КЕНДІК ҚҰМДАРЫНЫҢ БАЙЫТУ КЕЗІНДЕГІ ҚАЛДЫҚТАРЫН ТАУАРЛЫ ӨНІМДЕРГЕ ҚАЙТА ӨНДЕУДІ ЗЕРТТЕУ

А. А. Мұхаметжанова¹, Р. Ф. Шаяхметова², В. А. Козлов²,
В. И. Капралова¹, Ш.Н. Көбекова¹

¹Қ. И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университеті, Алматы, Қазақстан,

²ҚР Минералды шикізатты кешенді қайта өңдеудің Ұлттық орталығы, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: кен, қалдықтар, байыту, ашудастар, глинозем.

Аннотация. Сәтбаев кен орнының ильмениттік құмдарды байыту кезіндегі қалдықтарының құрамы анықталған және негізгі өнімділік құрамдастары – кремний қос тотығы, алюминий, темір және калий тотықтары болып табылатыны дәлелденген. Бөліп алынған магнитсіз бөлігін шоғырлы күкірт қышқылымен өңделіп, сульфаттық тұғылды ыстық сумен шайған. Кремнеземді қалдығын алюминий сульфатының ерітіндісінен сүзу арқылы бөліп алған. Сүзіндіні қос тұзы алюминий-калий сульфатын синтездеу үшін бастапқы шикізат ретінде қолданылған. Ол үшін калий сульфатын сүзіндіге К:Al = 1:1 стехиометриялық қатынастан 80-120 % артық мөлшерде енгізген. Синтезделген алюмокалий ашудастарды термиялық өңдеумен алюминий өндіріске негізгі шикізат болып келетін – алюминий тотығын, сонымен қатар ауылшаруашылығында тыңайтқыш ретінде пайдаланылатын калий сульфатын алу мүмкіндіктері көрсетілген.