

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 69 – 74

DEVELOPMENT OF THE COMBINED TECHNOLOGY OF COMPLEX PROCESSING OF ORES OF COPPER-ALUMINOSILICATE

N. Zhumakynbay¹, V.A. Kozlov², M.Zh. Zhurinov³

¹JSC «Kazakh-British technical university» Almaty;

²RSE «National center on complex processing of mineral raw materials of the RK» Almaty;

³President of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan;

³JSC «D.V. Sokolskii Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry», Almaty

E-mail : nazyk999@mail.ru

Keywords: Combined technology, recycling, deposit Boschekul, potash alum, Extraction, Electrolysis

Abstract. The situation is the raw material base of Kazakhstan copper disturbing. In connection with this scientific assessment is undertaken of major copper deposits from the western to the eastern border of Kazakhstan. The combined technological scheme complex utilization the main of elements on process of the field Bozshakol is considered. The combined technological scheme includes hydrometallurgy and redistribution of ore dressing. Hydrometallurgical process includes sulfuric acid decomposition of sludge, crystallization of potash alum (PA), the neutralization of the acid solution productive sand, extraction, electrowinning.

УДК 622.7, 669.778

РАЗРАБОТКА КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДНО-АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД

Н. Жумақынбай¹, В.А. Козлов², М.Ж. Журинов³

¹АО «Казахстанско-Британский технический университет», Алматы;

²РГП «Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева», Алматы;

³Президент Национальной академии наук РК,

³Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы

Ключевые слова: комбинированная технология, утилизация, месторождения Бозшаколь, алюмокалиевых квасцов, экстракция, электролиз.

Аннотация. Ситуация сырьевой базы меди Казахстана тревожная. В связи с этим проделана научная оценка основных месторождений меди от западных до восточных границ Казахстана. Рассмотрена комбинированная технологическая схема комплексного утилизации основных элементов на процессе месторождения Бозшаколь. Комбинированная технологическая схема включает процесс гидрометаллургия и передел обогащения руд. Гидрометаллургический передел включает сернокислотное вскрытие шлама, кристаллизацию алюмокалиевых квасцов (АКК), нейтрализацию кислоты продуктивного раствора с песком, экстракцию, электролиз.

Развитие сырьевой базы медной отрасли в Казахстане связано с вовлечением в переработку бедных, сложных по составу, тонкодисперсных, труднообогатимых, упорных к вскрытию полиметаллических руд. Эти особенности определяются их вещественным составом, как смесью глинистых алюмосиликатов, скелетного (тетраэдрический) кремнезема, титаномагнетита,

карбоната и органического вещества. Все это затрудняет извлечение целевых металлов при переработке алюмосиликатной руды и обусловлено не столько присутствием алюминия (в виде щелочных алюмосиликатов), но и специфичным поведением кремния, находящегося в составе исходного сырья в многообразных формах, из которых можно выделить две формы (мономерный $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и полимерный SiO_2).

Основным сырьевым источником меди в Казахстане является алюмосиликатные руды, как видно из таблицы 1, с низким содержанием целевых металлов. Химический состав медьсодержащих алюмосиликатных руд месторождений Казахстана существенно изменяется от западных к восточным районам, повышается содержание глинозема, железа, титана, снижается содержание кремнезема, калия, меди и характеризуется склонностью вешающих пород к шламообразованию.

Таблица 1 - Химический состав медьсодержащих алюмосиликатных руд месторождений Казахстана [1]

Элементы и соединения	Месторождения				
	Коскольское Приаралье	Джезказган	Коктасжал	Бозшаколь	Актогай
SiO_2	75	70	65	55	55
Fe_2O_3	3.5	3.5	4.5	8.5	8.6
TiO_2	1.5	1.5	2.0	3.5	4.0
Al_2O_3	12	13	15	20	22
Cu	0.9	0.9	0.48	0.42	0.35
K_2O	4,0	3,5	2,3	2,6	1,5
Mo				0,02	0,01
Σ РЗМ	0.05	0.05	-	0.04	0.04
ОВ	2.5	3.0	2.5	6.0	-
Au	0.6 г/т	0.01 г/т	0.7 г/т	1.0 г/т	1.0 г/т
Ag	10 г/т	0.3 г/т	5 г/т	11.0 г/т	12.0 г/т
Re		1,0 г/т			0,24 г/т

Актогай – месторождение, находящейся на территории, прилегающей к югу-востоку озера Балхаш, состоит из двух рудных тела и по запасам меди занимает 4-ое место в мире. Медная руда месторождения Актогай представляет собой молибден- порфириновую минерализацию, а соотношение окисленных к сульфидным формам минералов меди составляет 1:10. Резервы окисленных руд составляют 119 млн. тонн с содержанием меди около 0,36-0,39%, а резервы сульфидных руд 1,27 млрд. тонн с содержанием 0,38-0,40% [2-3].

В руде установлено присутствие следующих минералов: многочисленные формы кремнезема, каолинита $\text{Al}_4[(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, полевого шпата типа альбита $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ и ортоклаза $\text{K}[(\text{SiAl})_4\text{O}_8]$. Их структура представляет собой бесконечный объемно – связанный каркас из тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$, в пустотах которого расположена иона Na, K, Ca. Сам же кремнезем – это вязь из кремнийкислородных тетраэдров, в котором все атомы кислорода мостиковые.

Бозшаколь - месторождение находится в Экибастузском районе Павлодарской области в 14 км к северу от одноименной железнодорожной станции. Оно относится к молибден-порфириovому типу и пригодно для открытой разработки. Месторождение характеризуется крупными запасами порядка 1,17 млрд. тонн руды, но низким содержанием меди (0,42 – 0,7). Наряду с медью, в этом месторождении содержится золото, серебро и присутствуют молибден и рений [2, 4].

В руде установлено присутствие следующих минералов: многочисленные формы кремнезема, каолинита $\text{Al}_4[(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, мусковита $\text{KAl}_2[(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$, ортоклаза $\text{K}[(\text{SiAl})_4\text{O}_8]$. Медь в руде представлена халькопиритом CuFeS_2 , халькозином Cu_2S , окисленными формами малахита $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, азурита $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, куприта Cu_2O и атакамита $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. Соотношение окисленных к сульфидным формам минералов меди составляет 1:1.

Коктасжал - месторождение находится в Егиндыбулакском районе Карагандинской области в 30 км к северо-западу от районного центра Егиндыбулак. Основные рудные минералы первичных

руд: халькопирит и борнит, второстепенные – пирит, молибденит, гематит, блеклая руда, магнетит, ильменит. Пирит развит за пределами основной зоны, в участках с повышенной концентрацией сульфидов меди он практически не встречается. До глубины 20-50 м отчетливо проявлена зона окисления, в которой развиты малахит, азурит, хризоколла, самородная медь, гетит. Зоны выщелачивания и вторичного сульфидного обогащения отсутствуют. Редко до 90-95 м отмечаются единичные зерна ковеллина и халькозина. Основным компонентом является медь (содержание до 2-3%, в среднем 0,76%). В рудах присутствуют золото (содержание до 5 г/т, в среднем 0,7-0,95 г/т), серебро (3,3 г/т), свинец, цинк, молибден. Месторождение разведано, запасы его (медь, золото и серебро) утверждены в ГКЗ, но отнесены к забалансовым [5].

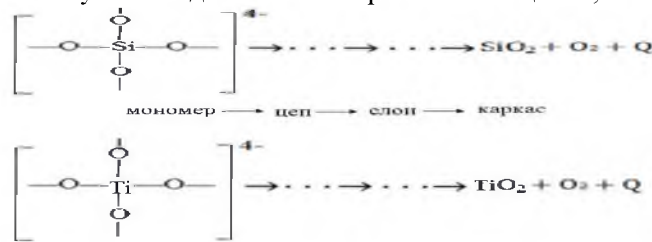
Жезказган - месторождение расположено в юго-западной части Центрального Казахстана в Жезказганской области в 30 км к западу от г. Жезказгана и в 9 км к западу от города Сатпаев. Площадь месторождения около 120 км² и ограничена координатами 67022г - 67032г восточной долготы и 47050г - 47055г северной широты. Минеральный состав руд сравнительно прост. Основная масса меди сконцентрирована в трех широко- распространенных минералах - халькопирите, борните и халькозине. Добыча составляет около 17 млн. тонн руды в год. Содержанием меди 0,9%, запасы руды составляют 350 млн. тонн [6].

Коскольское рудное поле находится в между озера Арал и Муходжирские возвышенности. Общая площадь окварцевания с медной минерализацией рудного поля около 100 кв.км, характеризуется запасами порядка 250 млн. тонн руды, с содержанием меди до 0,5-0,8%. В качестве сопутствующих минералов установлены цинк до 1%, серебро 1-20 г/т, золото до 0,6 г/т, ванадий, кобальт, никель, барий.

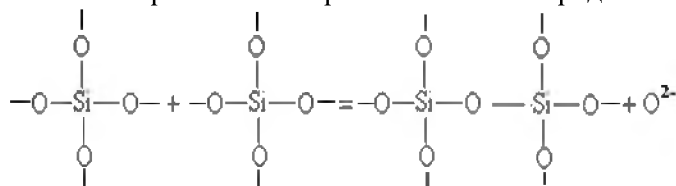
Основа характеристики руды вышеуказанных медных месторождений - химический состав руд существенно изменяется от западных к восточным районам, снижается содержание кремния, меди, калия, возрастает содержанию алюминия, железа, титана, и повышается склонность вмещающих пород к шламообразованию. Все решения этой проблемы связывали со сверхтонким измельчением сырья.

Алюмосиликаты – это пространственные, увязанные кремниеслородные тетраэдра (ККТ) - $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и алюмокислородные структуры из тетраэдров и октаэдров [7], заряд которых компенсирован катионами, а **титанамгнетиты** - пространственные увязанные титанкислородные тетраэдре (ТКТ)- $[\text{TiO}_4]^{4-}$ с железокислородными структурами типа гематита Fe_2O_3 и вюстита FeO .

По структурному составу система $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-TiO}_2$ неустойчивы, эволюция которых приводит к последовательному взаимодействию с образованием цепей, слоев и каркаса по схеме.

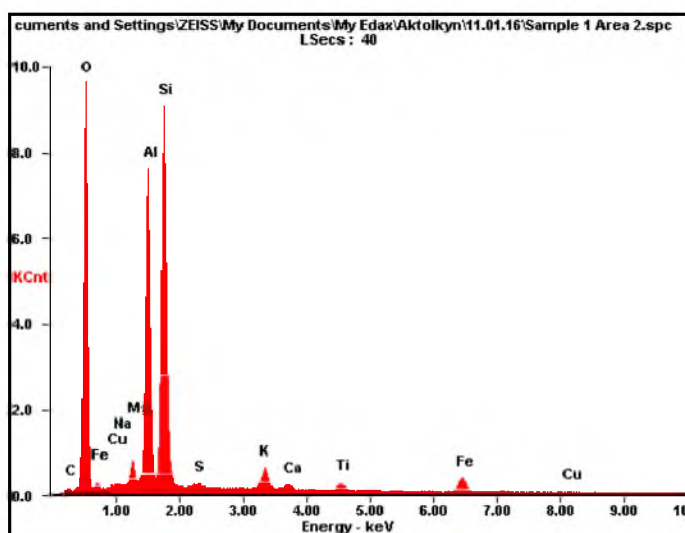


Изолированный кремний-кислородный радикал $[\text{SiO}_4]^{4-}$ - это насыщенный кислородом кремний с высокой избыточной энергией, «антивещество» земной коры, который переходит в инертный радикал SiO_2 с выделением кислорода и энергии. Избыточная энергия радикала расходуется в бесконечных полимерных связях кремнезема и кислорода по схеме.



Разработана [8] комплексная технологическая схема направленного концентрирования меди, рения, редкоземельных и благородных металлов путем механического и химического активирования процесса полимеризации алюмосиликатного и титаномагнетитового сырья, с выделением флотоконцентрата металлов и дезактивированного кремнезема. Гидрометаллургический передел включает сернокислотное вскрытие шлама, кристаллизацию алюмокалиевых квасцов (АКК), нейтрализацию кислоты коллективного раствора дезактивированным кремнеземом, экстракцию, электролиз.

Эксперимент проведен на руде Бозшакольские месторождения, общая характеристика приведена на рисунке 1.



Element	Wt%	At%
C	01.75	03.04
O	45.42	59.18
Na	00.28	00.25
Mg	01.55	01.33
Al	18.54	14.32
Si	25.13	18.65
S	00.31	00.20
K	01.96	01.04
Ca	00.38	00.20
Ti	00.84	00.36
Fe	03.48	01.30
Cu	00.38	00.12
Matrix	Correction	ZAF

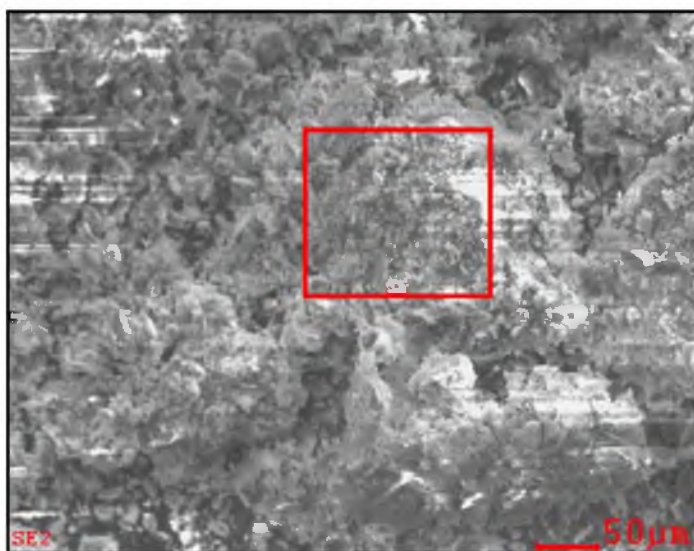


Рисунок 1- микроанализ в SEM микроскопе на пробе месторождения Бозшаколь

Взяли 1000г полиметаллического алюмосиликатного сырья с содержанием, %: Al_2O_3 -21,1; SiO_2 -55; Fe_2O_3 -8,5; $Na_2O + K_2O$ -3,1; Cu -0,62; $\Sigma PЗЭ$ -0,05; OB -8,0; Ag ,г/т - 0,22; Au ,г/т -6,0.

Сырье подвергали дезинтеграции и грохочению до крупности 100% класса -0,2 мм, провели центробежную инерционную классификацию с разделением на слоистые и каркасные силикаты. В слоистые силикаты выделено 300 г от исходного сырья (рисунок 2). Соотношение слоистых и каркасных силикатов из сырья должно быть таким, чтобы на завершающих этапах технологии кислотность продуктивных растворов находилась в пределах pH 1,0-1,5.

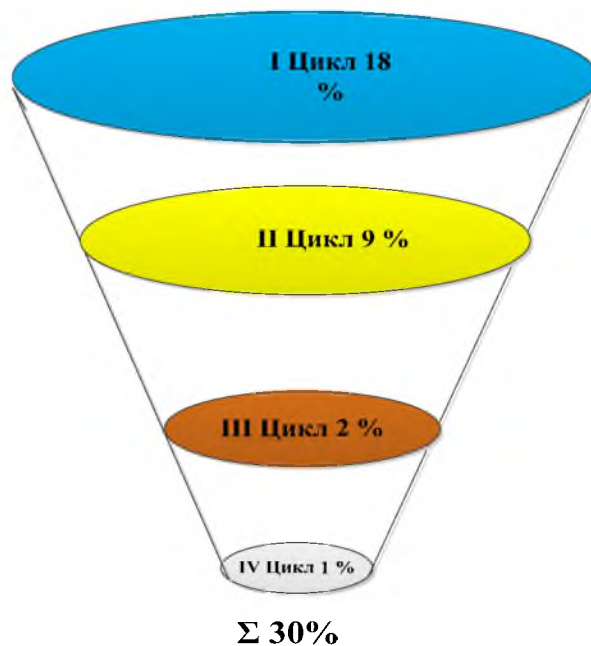


Рисунок 2 – Цикл разделения слоистых и полимерных структур медьсодержащих алюмосиликатов руд Бозшаколь

Полученные слоистые силикаты сульфатизировали в избытке серной кислоты из расчета 140 % от стехиометрии на оксид алюминия при температуре 190 °С и проводили выщелачивание водой при Т:Ж=1:2 при температуре 80 °С в течение 2 часов. Осадок промывают на фильтре горячей водой и промывку объединяют с основным раствором. При Т:Ж ниже 2 замедляется процесс фильтрации, а при Т:Ж выше 2 объем технологического потока раствора увеличивается, что приводит технологию экономически нерентабельной.

В 600 мл раствора сульфата алюминия, переходных, редкоземельных и цветных металлов ($[Cu]=3,5$ г/л, $[Al_2O_3]=50$ г/л, $[H_2SO_4]=170$ г/л) вводят 49,24 г сульфат калия из расчета на связывание сульфата алюминия по стехиометрии 100 % на двойную соль сульфатов алюминия и калия. Синтезируют комплексную соль при температуре 70-90 °С. Процесс охлаждения раствора двойной соли сульфата алюминия и калия ведут до температуры 25 °С в течение 8 часов с выделением 320 г кристаллогидрата алюмокалиевых квасцов ($K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$). После осаждения алюмокалиевых квасцов повышается концентрация меди и кислотность раствора ($[Cu]=4,5$ г/л, $[H_2SO_4]=250$ г/л).

Алюмокалиевые квасцы обезвоживают при температуре 400 °С и подвергают термической обработке сульфат алюминия при температуре 800-950 °С до технического глинозема. Из огарка 94,02 г выщелачивают водой сульфат калия при температуре 80-90 °С и при Т:Ж = 1:2 в течение 30 минут. Отделяется технический глинозем 34,2 г, раствор сульфата калия упаривают до выделения кристаллического сульфата калия 53,58 г.

Каркасные силикаты в количестве 700 г подвергают магнитной сепарации при напряженности магнитного поля 1500 эрстд. для отделения железного концентрата. Хвосты подвергают флотации.

Флотацию сульфидов переходных металлов проводят на обескислороженной пульпе при рН 7,0. Получено 80 г концентрата, содержащего Cu 4,6 %, извлечение меди от исходной массы составляет 59,3%. Хвосты флотации отправляют на гравитацию. Гравитацию тяжелых минералов, переходных и самородных, благородных металлов, проводят на сифонном гидроциклоне. Хвостами гравитации нейтрализуют маточный раствор после выделения алюмокалиевых квасцов.

Выщелачивание - нейтрализацию каркасного силиката проводили при температуре 80 °С, при соотношении Т:Ж=1:1,3 в течение часа, где соблюдалась кислотность раствора, которая расходовалась на извлечение переходных и редкоземельных металлов из каркасного силиката. После выщелачивания раствор содержит РЗМ 0,42 г/л, Cu 4,7 г/л, а остаточное содержание серной кислоты в растворе составляет 25-30 г/л.

Полученный после нейтрализации продуктивный раствор отправляют на сорбцию РЗМ известными способами. После этого медь извлекается экстракцией, рекстракцию проводит отработанным электролитом, а рафинат используется в обороте для приготовления серной кислоты.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности комплексной переработки сложного алюмосиликатного сырья с достижением сквозного извлечения в соответствующие товарные продукты алюминия на 56 %, железа 52 %, медь 92,7 %, Σ РЗМ 55 %, сульфат калий 93 %, МПГ 55-80 %.

Выводы

1. Дана обобщенная оценка химического, вещественного и структурного составов медьсодержащих руд Казахстана, выделены основные порообразующие минералы: алюмосиликаты, титаномагнетиты и каркасный кремнезем.

2. Показано, что физические методы отделения слоистых алюмосиликатов и железотитановых концентратов от исходного сырья позволяют повысить извлечение меди, молибдена и редкоземельных металлов в комбинированной технологии. Общее извлечение меди составляет не менее 92%, редкоземельных металлов - 56%.

REFERENCES

- [1] Kozlov V.A., Zhumakynbai N., Saisanova G.R., Sapargaliev G.S., Zhunusova G.Z. (2015) Scientific development and creation technologies of directed concentration of copper from aluminosilicate raw materials, Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences (ISSN: 0975-8585), № 6(2). p. 1308
- [2] The reference book of fields of Kazakhstan (2014) (In Russian)
- [3] Aktogay deposit // Kazakhstan. National Encyclopedia.-Almaty: "Kazakh entsiklopediyasy", (2004) (In Russian)
- [4] Kushakova L., Reznichenko A., Pugachev O., (2013) The Industry of Kazakhstan Features of enrichment of copper ores of the field "Bozshakol" //The Industry of Kazakhstan, - No. 12. (In Russian)
- [5] The report, about research work: "Development of technology of extraction of copper, gold from the oxidized copper ore of the field "Koktaszhal", (2010) Almaty, Kazmekhanobor (In Russian)
- [6] Bitimbayev M.Zh., (2012) Method of extraction copper from security tselik of the field Zhezkazgan//the Bulletin of the National RK engineering academy.No. 2. p 120-124. (In Russian)
- [7] Schulz M. M., (1997) Silicates in the nature and practice of the person//the Sorosovsky educational magazine, No. 8. - p. 48. (In Russian)
- [8] Alimzhanova A.M., Kozlov V.A., Maldybayev G.K., Akbarov M.S., Martyanov Y.A., (2015) A way of a Ore preparation sulphidic oxidized copper the alyumosilikatnykh of ores for leaching. №:29776 (In Russian)

МЫСТЫ-АЛЮМОСИЛИКАТТЫ КЕНДЕРДІҢ КЕШЕНДІ ӨНДЕУ ТЕХНОЛОГИЯСЫН ӘЗІРЛЕУ

¹Н. Жумақынбай, ²В.А. Козлов, ³М.Ж. Жұрынов

¹Қазақстан-Британ Техникалық университеті, Алматы;

²Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті» Алматы;

³Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясының президенті;

Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан

Түйін сөздер: аралас технология, кәдеге жарату, Бозшакөл кенорны, алюмокалийлы ашудас, экстракция, электролиз.

Аннотация. Қазақстанның мыс пикізат базасының жағдайы қауіпті. Соған байланысты Қазақстанның шығыс шекарасынан батысына дейінгі негізгі ірі мыс кен орындарына ғылыми тұрғыда баға берілді. Бозшакөл кенінің басты элементтерін бөліп алудың кешенді өңдеу процессінің комбинирленген технологиялық схемасы қарастырылды. Комбинирленген технология гидрометаллургиялық процесстермен кен байытуы бөлісуін қамтиды. Гидрометаллургиялық бөлісуі сазбалшық бөлімін күкірт қышқылымен өңдеу, алюмокалийлы ашудасты бөліп алу, құмды бөлікпен өнім ерітіндісін бейтараптау және экстракция электролиз процесстерін қамтиды.

Поступила 23.05.2016 г.