

УДК 622.772

**СПОСОБ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ СЫННЫРИТА
С ПОЛУЧЕНИЕМ ГЛИНОЗЕМА И СУЛЬФАТА КАЛИЯ**

И. Г. Антропова, Е. Н. Алексеева, А. Д. Будаева

*Байкальский институт природопользования СО РАН,
E-mail: inan@binm.ru, ул. Сахьяновой, 6, 670047, г. Улан-Удэ, Россия*

Приведены результаты исследований по глубокой комплексной переработке упорного высококалиевого алюмосиликатного сырья Калюмного месторождения Сыннырского щелочного массива — сыннырита с получением глинозема и сульфатов калия, магния. Использование на стадии термохимического разложения кислотоупорных минералов исходного сырья (калиево-шпатовой группы) в качестве сырьевой добавки магнийсодержащего минерала — доломита позволяет повысить эффективность переработки за счет удешевления процесса спекания, увеличения выпуска товарных продуктов и сокращения образования твердых отходов. Установлено, что проведение выщелачивания активированного сыннырита 60%-й серной кислотой способствует осаждению кремниевого компонента в виде аморфного кремнезема, выделение которого облегчает дальнейшую переработку продуктивных калий-, магниевых и алюминийсодержащих сернокислотных растворов с получением готовых продуктов.

Сыннырит, комплексная переработка, термохимическое активирование, сернокислотное разложение, глинозем, сульфаты калия и магния

DOI: 10.15372/FTPRPI20190616

Для расширения сырьевой базы алюминиевой отрасли, агропромышленного комплекса и более равномерного размещения добывающих предприятий на территории Восточной Сибири и Дальнего Востока назрела необходимость вовлечения в переработку уникальных по содержанию калия (K_2O 18–21 %) и огромных по запасам кальсилитсодержащих плутонических пород Сыннырского (Республика Бурятия) и Сакунского (Забайкальский край) щелочных массивов, входящих в Байкало-Становую рифтогенную систему [1–4]. За рубежом подобные массивы, расположенные в Восточной Гренландии (комплекс Vatbjerg) и Марокко (массив Archean Awsard), также рассматриваются в качестве альтернативных источников получения калийных солей в качестве удобрений и глинозема [5].

Сыннырский массив находится в Север-Байкальском районе Республики Бурятия в междуречье рек Левая Мама и Большая Чуя к северу от трассы БАМа. В массиве выделены три крупных участка — Калюмный, Трехглавый и Верхнеушмунский. Каждый из них можно рассматривать как самостоятельное месторождение. Ресурсные запасы руды на Калюмном участке оценены в 2150 млн т, на Трехглавом — 300, на Верхнеушмунском — 150 млн т. Главными породобразующими минералами сынныритов являются калиевый полевой шпат (60–75 %) и природная калиевая разновидность нефелина — кальсилит (20–34 %) [6, 7]. Алюминиевые руды, содержащие минералы калиево-шпатовой группы невозможно разложить прямым кислотным и щелоч-

ным способами. В [8] удалось из калиево-полевого шпата методом выщелачивания смесью $H_2SO_4-CaF_2$ с применением ультразвука извлечь калий до 83 %; выделить алюминий в отдельный продукт не получилось. Эффективность использования такого типа сырья может быть достигнута при условии его комплексной глубокой переработки с извлечением всех ценных компонентов. Попутное получение глинозема и другой востребованной продукции позволит значительно снизить себестоимость производства бесхлорных калийных удобрений.

Необходимость поиска новых технологических решений или совершенствования существующих по переработке нетрадиционного алюмосиликатного сырья (сыннырита) обусловлена разными причинами: во-первых, переработка данного сырья по традиционной нефелиновой схеме невозможна из-за разности минерального состава и физико-химических свойств этих руд; во-вторых, существующие технологические приемы для вскрытия калиевых полевых шпатов подразумевают применение высоких температур, использование в качестве флюсующих добавок дорогих соединений (карбонаты кальция, калия, натрия, хлориды кальция, натрия и сульфаты натрия) и образование большого количества кальций- и кремнийсодержащих отходов [9 – 14].

Цель настоящей работы — исследование комплексной переработки сыннырита с использованием на стадии термохимического разложения кислотоупорных минералов исходного сырья (минералов калиево-шпатовой группы) в качестве сырьевой добавки дешевого магнийсодержащего минерала — доломита $CaMg(CO_3)_2$ — с получением глинозема и сульфатов калия, магния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Объектом исследования служила проба сыннырита Калюмного участка Сыннырского щелочного массива. По данным минералогического, рентгенофазового и химического анализов установлено, что основными минеральными составляющими сынныритов являются микроклин из группы калиевых полевых шпатов (64.2 %) с общей химической формулой $K[AlSi_3O_8]$ и калиевая разновидность нефелина $K[AlSiO_4]$ — кальсилит (23.6%). Кроме основных минералов в сыннырите присутствуют примесные минералы в виде биотита $K(Mg, Fe)_3[Si_3AlO_{10}][OH, F]_2$ и эгириндиопсида $Ca(Mg, Fe)Si_2O_6$. Определен химический состав технологической пробы сыннырита, % мас.: SiO_2 — 51.86; Al_2O_3 — 22.50; K_2O — 19.16; Fe_2O_3 — 2.60; P_2O_5 — 1.92; Na_2O — 1.00; CaO — 0.14; MgO — 0.11; TiO_2 — 0.09. В качестве сырьевой добавки использовали доломит Тарабукинского месторождения (Республика Бурятия) с массовой долей CaO — 37.63 и MgO — 23.13 %.

Рентгенофазовый анализ исходных веществ и твердых продуктов реакций в процессе глубокой переработки сыннырита осуществляли на порошковом автодифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (CuK_{α} -излучение) в интервале углов дифракции 10 – 70°.

Разложение исходных материалов и продуктов реакции для химического анализа проводили в системе микроволнового разложения проб MARS 6 (СЕМ, США). Анализ ионов калия в растворах выполняли потенциометрическим методом на рН-метре/иономере ИТАН (фирма Томьаналит, Россия) с ионселективным электродом (Элис-121К) в присутствии буферного раствора трис(оксиметил)аминометана [15]. Концентрацию ионов калия определяли по градуировочной зависимости электродного потенциала от значения отрицательного логарифма концентрации ионов калия pK . Концентрацию ионов калия вычисляли по формуле $pK = \lg[K^+]$.

Комплексонометрическое определение ионов магния проводили с помощью трилона Б (0.025 Н) в присутствии индикатора кислотный хром темно-синий по изменению окраски из розовой в синюю [16]. Содержание ионов алюминия в растворах определяли фотометрическим методом с алюминоном при длине волны 540 нм на спектрофотометре ПЭ-5300ВИ (ЭКОХИМ, Россия).

На основании изучения состава, физико-химических свойств сыннырита и термодинамической оценки взаимодействий $K[AlSi_3O_8]$ и $K[AlSiO_4]$ с $CaMg(CO_3)_2$ обоснован выбор дешевого и доступного для региона магнийсодержащего минерала доломита в качестве сырьевой добавки при термохимическом разложении основных кислотоупорных минеральных составляющих исходного сырья [17]. Установлены оптимальные условия процесса спекания сыннырита с доломитом, обеспечивающие направленное превращение калиевых полевых шпатов в кислоторастворимые соединения: массовое соотношение сыннырит : доломит 2 : 1, крупность шихты 0.071 мм, температура 1050–1100 °С. Показано, что наряду с лейцитом синтезируется акерманит $Ca_2Mg(Si_2O_7)$, а кислотовскрываемый кальсилит в этих условиях не вступает в реакцию с компонентами реакционной системы. Получаемые спеки обладают хорошей сыпучестью, не требуют последующего измельчения. Разработанный термохимический метод активирования сыннырита позволил снизить температуру термообработки с образованием кислоторастворимой формы лейцита на 150–250 °С относительно известных аналогов: спекание с карбонатом кальция — 1250–1300 °С [10]; термическое разложение без добавки — 1300–1350 °С [9].

Термохимическим обогащением сыннырита с доломитом получен искусственный кальций- и магнийсодержащий кальсилит-лейцитовый концентрат, пригодный для дальнейшей кислотной обработки. Устойчивый дефицит в стране и мире калиевых бесхлорных удобрений (сульфат калия и калимагнезия) и высокая их стоимость определили использование сернокислотного способа разложения активированного сыннырита для получения сульфата калия, глинозема и попутно сульфата магния (за счет использования магнийсодержащей добавки).

При выщелачивании алюмосиликатного сырья серной кислотой с концентрацией 40–50 % температура сульфатной массы поднимается до 75–90 °С, при которой большая часть кремнезема переходит в раствор и увеличивает ее вязкость; при концентрации серной кислоты 50–75 % происходит дегидратация кремниевой кислоты и меньший переход в раствор кремнезема в коллоидной форме. Увеличение концентрации кислоты выше 75 % замедляет скорость взаимодействия в связи с образованием пленки безводной кремнекислоты, труднопроницаемой для серной кислоты [18].

На основании литературных данных и ранее проведенных исследований для выщелачивания использовали 60 %-ю серную кислоту плотностью 1.498 г/см³. Обработка кислотой проводилась методом затворения тестообразной массы в фарфоровой ступке при комнатной температуре [10]. Данный метод выбран в качестве прототипа. Время выщелачивания варьировало от 1 до 5 ч, отношение Т : Ж составляло 1 : 1–1 : 3. Кек отмывали последовательной репульпацией (разбавление дистиллированной водой) в течение 30 мин и отделяли осадок центрифугированием. Фильтрат после промывки осадка анализировали на содержание остаточной кислоты раствором щелочи. Твердая фаза после выщелачивания по данным рентгенофазового анализа представлена фазой $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (рис. 1). Выделяющийся аморфный кремнезем на рентгенограмме не идентифицируется.

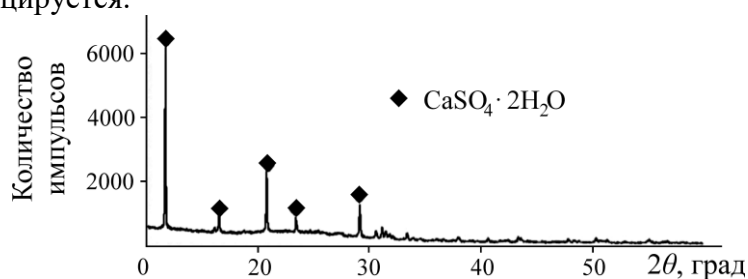


Рис. 1. Рентгенограмма твердого остатка после выщелачивания 60 %-й серной кислотой

Проведение выщелачивания 60 %-й серной кислотой во вращающемся реакторе с фарфоровыми шарами позволило интенсифицировать процесс. По данным химического анализа извлечение CaO и аморфного SiO₂ в кек составило 98 %, что на 10–13 % выше, чем при использовании метода затворения тестообразной массы в фарфоровой чашке. Потери кремния менее 2 % связаны с недоразложившимися алюмосиликатами. Извлечение Al₂O₃ и K₂O в раствор составило 90 и 94 % соответственно, что на 11 и 23 % выше прототипа (рис. 2). Специального нагрева пульпы не проводили, так как в условиях эксперимента взаимодействие активированного сырья с 60 %-й серной кислотой протекает с выделением тепла, благоприятно влияющего на процесс разложения, температура массы поднималась до 65–70 °С.

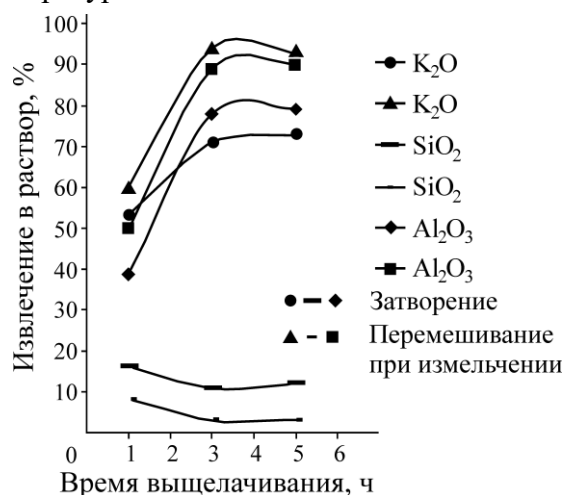


Рис. 2. Зависимость извлечения K₂O, SiO₂, Al₂O₃ от времени и метода выщелачивания

Сульфатный раствор, содержащий ионы калия, алюминия и магния, упаривали до определенного объема и охлаждали до 4 °С. Из раствора выделяли кристаллы алюмокалиевых квасцов. Полученные кристаллы промывали холодной водой и перекристаллизовывали. В таблице представлен химический состав алюмокалиевых квасцов после двухкратной перекристаллизации. Раствор после осаждения квасцов, содержащий MgSO₄, выпаривали при температуре 40–50 °С и подвергали трехкратной очистке.

Химический состав, %

Стадия перекристаллизации	Al ₂ O ₃	K ₂ O / KAl(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	MgO	Продукт KAl(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O / MgSO ₄ · 6H ₂ O
Алюмокалиевые квасцы после двухкратной перекристаллизации				
I	9.8	9.0	2.0	90.6
II	10.0	9.2	1.0	93.6
MgSO ₄ после трехкратной перекристаллизации				
I	6.0	15.8	8.1	44.2
II	1.1	10.2	17.1	89.8
III	0.8	1.4	17.3	98.6

Данные химического анализа показали, что перекристаллизация в две стадии позволяет получить квасцы чистотой до 94 %, а сульфат магния 6-водный до 98 % чистоты удается получить после трехкратной очистки (см. таблицу). По данным рентгенофазового анализа, выпаренный осадок представлен гексагидратом сульфата магния $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ (рис. 3).

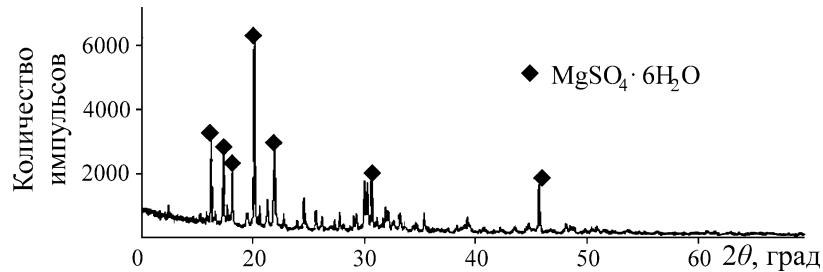
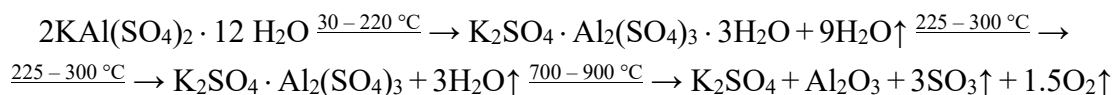


Рис. 3. Рентгенограмма твердого осадка после выделения квасцов из раствора

Разложение очищенных алюмокалиевых квасцов на отдельные продукты проводили прокаливанием при $900^\circ C$ (традиционный метод). Из литературных данных известно, что при нагревании алюмокалиевых квасцов процесс обезвоживания начинается по достижении $150^\circ C$ [19]. Далее при $700 - 750^\circ C$ начинают разлагаться безводные квасцы, а при $800 - 900^\circ C$ образуется сернокислый калий K_2SO_4 и низкотемпературный глинозем Al_2O_3 . Термическое разложение алюмокалиевых квасцов запишем схематически:



По данным анализов, отожженные квасцы при температуре $900^\circ C$ в течение 3 ч представлены фазами сульфата калия и глинозема (рис. 4а). Далее эти спеки выщелачивали водой для отделения сульфата калия от глинозема. Полученный осадок, по данным рентгенофазового анализа, полностью представлен глиноземом Al_2O_3 (рис. 4б).

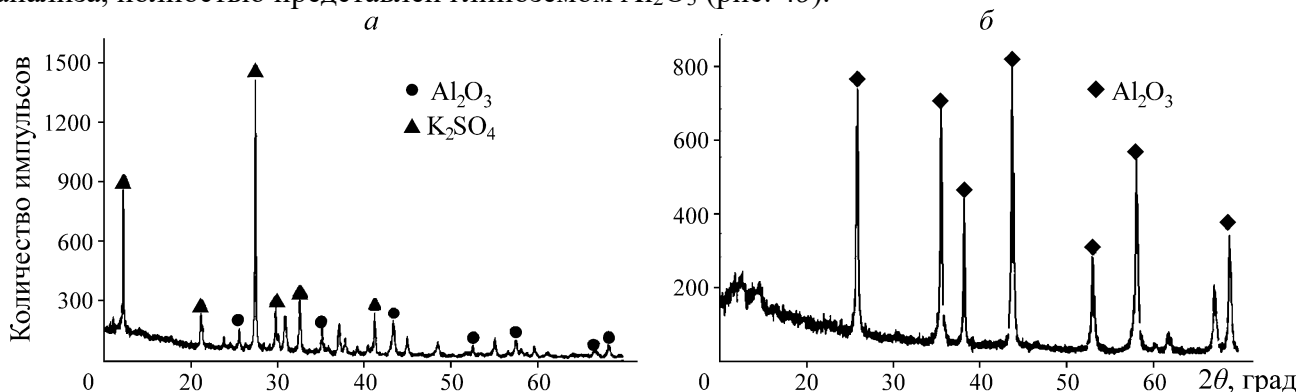


Рис. 4. Рентгенограммы: а — спека после прокаливания алюмокалиевых квасцов при $900^\circ C$; б — кека после выщелачивания K_2SO_4 (фаза Al_2O_3)

ВЫВОДЫ

Установлены технологические параметры комплексной переработки искусственного магний- и кальцийсодержащего кальсилит-лейцитового концентрата, полученного термохимическим обогащением сыннырита с доломитом, с получением глинозема, сульфатов калия и магния. На первом этапе гидрометаллургической переработки определены оптимальные условия выщелачивания активированного сыннырита серной кислотой с получением аморфного

кремнезема и раствора, содержащего алюминий, калий, магний ($T : Ж = 1 : 3$, концентрация кислоты 60 %, плотность 1.498 г/см³, время обработки 2–3 ч). Проведение выщелачивания 60 %-й серной кислотой во вращающемся реакторе с фарфоровыми шарами позволило интенсифицировать процесс. Определены условия кристаллизации из продуктивных сернокислотных растворов алюмокалиевых квасцов состава $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и гексагидрата сульфата магния $MgSO_4 \cdot 6H_2O$. Полученные алюмокалиевые квасцы являются самостоятельным товарным продуктом; также они могут быть переработаны на сульфат калия и глинозем.

При спекании 1 кг сыннырита с 0.5 кг доломита при температуре 1100 °С и последующем выщелачивании 60 %-й серной кислотой можно получить 2.17 кг алюмокалиевых квасцов, 0.27 кг гексагидрата сульфата магния, 0.39 кг гипса и 0.55 кг аморфного кремнезема.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Калиевый щелочной магматизм Байкало-Становой рифтогенной системы** / В. П. Костюк, Л. И. Панина, А. Я. Жидков, М. П. Орлова, Т. Ю. Базарова. — Новосибирск: Наука, 1990. — 238 с.
2. **Ageeva O. A. and Borutzky B. Y.** Kalsilite in the rocks of the Khibiny Massif: morphology, paragenesis, genetic conditions, *New Data on Minerals*, 2004, Vol. 29. — P. 40–49.
3. **Ageeva O. A., Abart R., Habler G., Borutzky B., and Trubkin N. V.** Oriented feldspar-feldspathoid intergrowths in rocks of the Khibiny massif: genetic implications, *Mineralogy and Petrology*, 2012, Vol. 106, Issue. 1–2. — P. 1–17. doi: 10.1007/s00710-012-0216-8
4. **Склярова Г. Ф., Архипова Ю. А.** К вопросу освоения месторождений алунитовых руд Амурской области // ФТПРПИ. — 2018. — № 1. — С. 178–185.
5. **Bea F., Montero P., Haissen F., Rjimati E., Molina J. F., and Scarrow J. H.** Kalsilite-bearing plutonic rocks: The deep-seated Archean Awsard massif of the Reguibat Rise, South Morocco, West African Craton, *Earth-Science Reviews*, 2014, Vol. 138. — P. 1–24. doi: 10.1016/j.earscirev.2014.08.003.
6. **Архангельская В. В.** Месторождения сынныритов России // Разведка и охрана недр. — 2014. — № 6. — С. 20–24.
7. **Жидков А. Я., Ушаков А. А., Хрусталеv В. К.** Калюминское месторождение сынныритов — первое месторождение ультракалиевого глиноземного сырья Сыннырского массива // Проблемы хозяйственного освоения зоны БАМа. — 1981. — С. 66–72.
8. **Jiayu Ma, Yuanhang Qin, Zaikun Wu, Tielin Wang, and Cunwen Wang.** The leaching kinetics of K-feldspar in sulfuric acid with the aid of ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry*, 2016, Vol. 35, Part A. — P. 304–312. doi: 10.1016/j.ultsonch.2016.10.006.
9. **А. с. 1761671 СССР, МКИ⁵ С 01 F 7/26.** Способ получения сульфата калия и глинозема из сыннырита / Ю. С. Сафрыгин, Н. И. Степанова, Л. А. Филоненко, В. Я. Поляковский, В. И. Захаров // Оpubл в БИ. — 1992. — № 34. — 3 с.
10. **А. с. 1421693 СССР, МКИ⁵ С 01 F 7/26.** Способ переработки сыннырита / К. К. Константинова, К. А. Никифоров, М. В. Мохосоев // Оpubл в БИ. — 1988. — № 33. — 2 с.
11. **Tan D. J., Ma H. W., Li G., Liu H., and Zou D.** Sintering reaction of pseudoleucite syenite: Thermodynamic analysis and process evaluation, *Frontiers in Earth Sci.*, 2009, Vol. 16, Issue 4. — P. 269–276. doi: 10.1016/S1872-5791(08)60084-6.
12. **Yuan B., Li C., Liang B., Lü L., Yue H. R., Sheng H. Y., Ye L. P., and Xie H. P.** Extraction of potassium from K-feldspar via the $CaCl_2$ calcination route, *Chinese J. of Chemical Eng.*, 2015, Vol. 23, Issue 5. — P. 1557–1564. doi: 10.1016/j.cjche.2015.06.012.

- 13. Jena S. K., Dhawan N., Misra P.K., Mishra B. K., and Das B.** Studies on extraction of potassium values from nepheline syenite, *Int. J. Min. Proc.*, 2014, Vol. 133. — P. 13–22. doi: 10.1016/j.minpro.2014.09.006.
- 14. Jia-nan Liu, Yu-chun Zhai, Yan Wu, Jun Zhang, Xiao-yi Shen.** Kinetics of roasting potash feldspar in presence of sodium carbonate, *J. Central South University*, 2017, Vol. 24, Issue 7. — P. 1544–1550. doi: 10.1007/s11771-017-3559-9.
- 15. РД 52.24.415-2007.** Массовая концентрация ионов калия в водах. Методика выполнения измерений потенциометрическим методом с ионселективным электродом. — Ростов Н/Д, 2007. — 34 с.
- 16. Тихонов В. Н.** Аналитическая химия магнезия. — М.: Наука, 1973. — 256 с.
- 17. Антропова И. Г., Алексеева Е. Н., Будаева А. Д., Доржиева О. У.** Термохимическое обогащение ультракалиевого алюмосиликатного сырья (сыннырита) с использованием магнийсодержащих добавок природного происхождения // *Обогащение руд.* — 2018. — № 6. — С. 14–19. doi: 10.17580/or.2018.06.03.
- 18. Лайнер Ю. А.** Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами. — М.: Наука, 1982. — 208 с.
- 19. Адамян В. Л., Сергеева Г. А., Кондратенко Н. В., Тоцкий Д. В., Бойко В. О.** Кинетика разложения и термической диссоциации алюмокалиевых квасцов в составе огнетушащих порошков // *Перспективы науки.* — 2016. — Т. 85. — № 10. — С. 7–9.

*Поступила в редакцию 09/X 2019
После доработки 31/X 2019
Принята к публикации 27/XI 2019*