

А. А. Алчуджан, А. А. Гюльзаян, К. Г. Месропян и М. А. Ашикян

Химическая переработка хвостов сваранцкой железо-оливинитовой руды, полученных обогащением магнитной сепарацией

II. Изучение растворимости хвостов в серной и азотной кислотах

В предыдущей статье [1] приведены результаты изучения растворимости хвостов железо-оливинитовой руды в соляной кислоте. В настоящей работе приводятся результаты изучения растворимости хвостов в серной и азотной кислотах. Методика изучения растворимости хвостов в серной и азотной кислотах и фильтруемости нерастворяющихся остатков прежняя [1].

Количество серной кислоты бралось из расчета на перевод в раствор Fe^{++} , Fe^{+++} , Mg^{++} , Al^{+++} , Ca^{++} и т. п. без избытка. В этой серии пользовались пробой хвоста № 2*.

Данные по зависимости растворимости хвостов и фильтруемости нерастворяющихся остатков от концентрации серной кислоты приведены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что в приведенных условиях:

1. Растворение хвостов в серной кислоте происходит не вполне удовлетворительно. Фильтруемость нерастворившихся остатков, полученных при растворении в 25- и 35%-ной серной кислоте, очень плохая. Растворы отфильтровались в течение нескольких дней с большим трудом, причем после растворения в 35%-ном растворе серной кислоты фильтрование производилось как без предварительного разбавления раствора, так и после доведения первоначального объема раствора с 250 (не считая объема твердой части) до 650 мл; при этом уменьшалась также остаточная кислотность раствора, что, вообще говоря, влияет на фильтрование. Кроме того, перед фильтрованием рН раствора введением щелочи доводился до $4,5 \div 5$, т. е. до порога выпадения гидроокиси железа.

Во всех случаях фильтрование происходило совершенно неудовлетворительно.

2. Фильтруемость остатков, полученных при растворении хвостов в 15- и 20%-ной серной кислоте, удовлетворительна. Коэффициенты фильтрации в этих случаях, как видно из таблицы 1, составляют $0,34 \cdot 10^{-4}$ и $0,47 \cdot 10^{-4}$ см/сек соответственно.

* Здесь и далее хвост пробы № 2 (химический состав пробы см. в табл. 1 работы [1]).

Таблица 1

Растворимость хвостов в серной кислоте различных концентраций и фильтруемость нерастворяющихся остатков

Условия растворения: 100 г хвостов, температура растворения 80°, продолжительность растворения 60 минут

Концентрация серной кислоты в вес. %	Объем раствора в мл	Количество извлеченных составных частей в г				% извлечения		Коэффициент фильтрации в см/сек
		Fe ⁺⁺	Fe _{общ.}	MgO	R ₂ O ₃	Fe _{общ.}	MgO	
15	654	5,82	9,7	27,01	21,92	80,0	92,5	—
15	654	5,77	9,44	27,12	20,6	77,8	93,0	0,34·10 ⁻⁴
20	472	6,352	10,5	28,04	23,21	86,65	95,4	0,47·10 ⁻⁴
25,4	364	5,85	10,0	27,63	20,35	82,4	94,3	фильтруются
35	244	5,9	10,48	27,42	19,69	82,75	92,6	очень плохо

Данные о влиянии продолжительности растворения хвостов в серной кислоте на степень извлечения железа и магния и фильтруемость нерастворяющихся остатков приведены в таблице 2.

Таблица 2

Влияние продолжительности растворения хвостов в серной кислоте на степень извлечения железа и магния и фильтруемость нерастворяющихся остатков

Условия растворения: 100 г хвостов, 15%-ная серная кислота, объем раствора 654 мл; температура растворения 80°

Продолжительность растворения в минутах	Количество извлеченных составных частей в г			% извлечения		Коэффициент фильтрации в см/сек
	Fe _{общ.}	MgO	R ₂ O ₃	Fe _{общ.}	MgO	
40	9,6	27,23	20,71	79,0	93,0	0,51·10 ⁻⁴
60	9,82	27,47	21,3	81,0	93,8	0,34·10 ⁻⁴
60	9,44	27,12	20,6	77,8	93,0	0,34·10 ⁻⁴
80	9,82	28,09	21,42	81,0	95,9	1,02·10 ⁻⁴

Из таблицы 2 видно, что изменение продолжительности растворения хвостов от 40 до 80 минут на извлечение железа существенно не влияет, извлечение же магния несколько улучшается. Это можно объяснить тем, что после растворения основной массы железа и магния и тем самым разбавления раствора серной кислоты дальнейшее разложение минералов разбавленной серной кислотой при данной температуре практически прекращается.

Данные по влиянию температуры на растворимость хвостов в серной кислоте и фильтруемость нерастворяющихся остатков приведены в таблице 3.

Из таблицы 3 видно, что растворением хвостов при 95—100° достигается практически полное извлечение магния и почти 90%-ное извлечение железа. Этот результат для технических целей вполне удовлетворителен. Однако фильтруемость получающихся при 95° нерастворившихся остатков удовлетворительна, а фильтруемость остатков, полученных при 100° (кипячение), значительно хуже.

Таблица 3

Влияние температуры на растворимость хвостов в серной кислоте и фильтруемость нерастворяющихся остатков
Условия растворения: 100 г хвостов, 20%-ная серная кислота, объем раствора 472 мл, продолжительность растворения 60 минут

Т. растворения хвостов в °С	Количество извлеченных составных частей в г			% извлечения		Коэффициент фильтрации в см/сек
	Fe _{общ}	MgO	R ₂ O ₃	Fe _{общ}	MgO	
80	10,50	28,04	23,21	86,5	95,4	0,47·10 ⁻⁴
95	10,91	29,55	22,78	90,5	100,9	0,34·10 ⁻⁴
при кипении (100)	11,09	29,26	10,11	91,0	99,9	0,35·10 ⁻⁵

Данные по изучению растворимости в серной кислоте предварительно обожженных хвостов приведены в таблице 4. Хвосты подвергнуты обжигу и растворены в серной кислоте. Как и в случае растворения в соляной кислоте [1], растворение обожженных при 500 и 720° хвостов в серной кислоте происходит значительно хуже, чем необожженного образца. Обжиг при 300° на растворимость хвоста существенно не влияет.

Таблица 4

Растворимость обожженных хвостов в серной кислоте
Условия растворения: 100 г хвостов, 25,4%-ная серная кислота, объем раствора 364 мл, продолжительность растворения 60 минут

Т. обжига хвостов в °С	Продолжительность обжига в минутах	Коэффициент фильтрации в см/сек	Количество извлеченных составных частей в г				% извлечения	
			Fe ⁺⁺	Fe _{общ}	R ₂ O ₃	MgO	Fe _{общ}	MgO
300	120	0,34·10 ⁻⁴	4,9	9,84	19,94	27,13	81,0	92,6
500	120	фильтруется очень трудно	2,5	7,5	14,57	21,16	61,7	72,3
720	120	.	1,4	7,25	14,2	25,21	59,5	86,1

Из таблицы 4 видно, что растворимость обожженных хвостов в серной кислоте, как и в соляной [1], и степень извлечения железа, магния и др. значительно ухудшаются.

По нашим данным, оптимальными для растворения хвостов от обогащения Сваранцкой железной руды в H₂SO₄ являются следующие

условия: 20%-ная концентрация серной кислоты, взятой в количестве, необходимом для растворения составных частей хвостов без избытка, температура 95°, продолжительность растворения — 60 минут.

Получающиеся нерастворимые остатки обладают хорошей фильтруемостью. Железо и магний извлекаются примерно на 90 и 100% соответственно.

Примерный состав получающихся фильтратов приведен в таблице 5*.

Таблица 5

Уд. вес в г/см ³	в г/л							в %			
	Fe ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	Mg ⁺⁺	FeSO ₄	Fe ₂ (SO ₄) ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃	MgSO ₄	FeSO ₄	Fe ₂ (SO ₄) ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃	MgSO ₄
1,17	11,9	9,4	53,2	32,3	33,6	51,8	160	2,8	2,9	4,4	13,7
1,20	13,0	9,6	61,6	35,2	34,2	42,2	185	2,9	2,9	3,5	15,4

В фильтрат переходит 86—90% извлеченного железа и 90—91% извлеченного магния. По предварительным данным, при смешении промывных вод с фильтратом концентрация раствора снижается в 1,5 раза.

Данные по зависимости растворимости хвостов и фильтруемости нерастворяющихся остатков от концентрации азотной кислоты приведены в таблице 6.

Таблица 6

Растворимость хвостов в азотной кислоте различных концентраций и фильтруемость нерастворяющихся остатков

Условия растворения: 100 г хвоста, температура растворения 90°, продолжительность растворения 60 минут, количество азотной кислоты взято по расчету (без избытка), как в предыдущих случаях, но с учетом окисления Fe⁺⁺ → Fe⁺⁺⁺

Концентрация азотной кислоты в вес. %	Объем раствора в мл	Количество извлеченных составных частей в г			% извлечения		Коэффициент фильтрации в см/сек
		Fe _{общ.}	R ₂ O ₃	MgO	Fe _{общ.}	MgO	
25	514	8,75	17,92	26,94	72,0	92,0	0,2 · 10 ⁻⁴
32	390	9,8	20,03	28,466	80,6	97,2	0,18 · 10 ⁻⁵
32	470	в 1,2 раза больше расчетного количества фильтрация не происходит					
40	312	9,23	18,22	29,32	76,0	100,0	0,21 · 10 ⁻⁶
40	312	9,64	17,42	29,26	79,5	100,0	0,21 · 10 ⁻⁶
45	225,2	9,64	19,53	27,10	79,5	92,9	0,95 · 10 ⁻⁶
48	236	9,64	18,43	28,00	79,5	95,6	0,13 · 10 ⁻⁵

* Растворы содержат также небольшие количества MnSO₄, NiSO₄, CoSO₄ и др.

Из данных таблицы 6 видно, что:

1. При растворении хвостов в азотной кислоте прошедшее в раствор железо оказывается полностью в трехвалентном состоянии. Это упрощает дальнейшую переработку растворов, т. к. облегчает отделение ионов железа от ионов магния.

2. Независимо от концентрации азотной кислоты (в пределах 32—48%) железо извлекается в практически одинаковой степени (~ 80%).

3. Извлечение магния является достаточно полным (97 + 100%); степень извлечения не зависит существенно от исходной концентрации азотной кислоты (в пределах 32 ÷ 40%).

Из данных таблицы 6 и кривой рисунка 1 видно, что скорость фильтрования с изменением концентрации исходной азотной кислоты проходит через минимум. Фильтруемость нерастворившихся остатков, полученных при растворении хвостов в 32-, 45- и 48%-ной азотной кислоте, лучше, чем полученных при растворении в 40%-ной азотной кислоте.

С целью выяснения возможности более полного извлечения железа в одном опыте для растворения хвостов 32%-ная азотная кислота бралась в количестве, большем расчетного (табл. 6). Однако в этом случае получавшаяся после растворения масса фильтровалась настолько неудовлетворительно, что дальнейшее изучение было прекращено.

Данные о влиянии продолжительности растворения хвостов в азотной кислоте на степень извлечения железа и магния приведены в таблице 7.

Из таблицы 7 видно, что:

1. При 30-минутном растворении степень извлечения магния заметно меньше, чем при 60- и 90-минутном растворении, когда магний извлекается практически полностью (97—100%).

2. Как и в предыдущих случаях, железо извлекается не вполне удовлетворительно и степень извлечения не превышает 80% независимо от продолжительности растворения или концентрации азотной кислоты (см. табл. 6).

Данные по влиянию температуры на растворимость хвостов в азотной кислоте сведены в таблице 8.

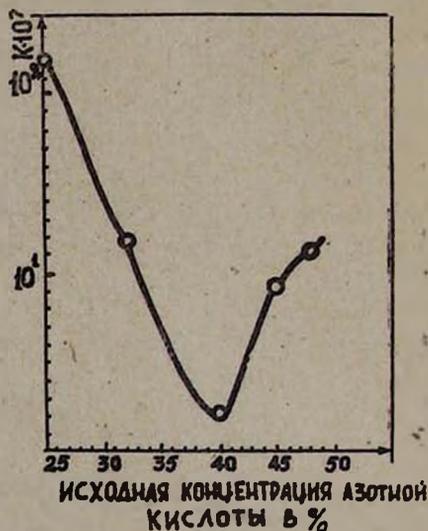


Рис. 1.

Таблица 7

Влияние продолжительности растворения хвостов в азотной кислоте
на степень извлечения магния и железа

Условия растворения: 100 г хвостов, 32%-ая азотная кислота,
объем раствора 390 мл, температура растворения 90°

Продолжи- тельность растворения в минутах	Количество извлеченных составных частей в г			% извлечения		Коэффициент фильтрации в см/сек
	Fe _{общ.}	MgO	R ₂ O ₃	Fe _{общ.}	MgO	
30	9,42	26,08	21,26	77,5	89,1	0,35·10 ⁻⁵
60	9,80	28,466	20,03	80,6	97,2	0,18·10 ⁻⁵
90	9,73	29,40	18,64	80,1	100,4	0,15·10 ⁻⁵

Таблица 8

Влияние температуры на растворимость хвостов
в азотной кислоте

Условия растворения: 100 г хвостов, 32%-ая азотная
кислота, объем раствора 390 мл; продолжительность
растворения 60 минут

Т. раство- рения хво- стов в °С	Количество извлеченных составных частей в г			% извлечения	
	Fe _{общ.}	R ₂ O ₃	MgO	Fe _{общ.}	MgO
20	3,56	6,98	9,81	29,3	33,5
80	9,6	18,13	26,73	79,3	91,3
95	9,8	21,0	28,3	80,6	96,5

Данные таблицы 8, как и следовало ожидать, показывают, что:

1. При 20° растворение хвостов в азотной кислоте происходит медленно и в небольшой степени.

3. Повышение температуры ускоряет реакцию, но при 80° извлечение магния происходит лишь на 91%, в то время как при 95° (по данным предыдущих таблиц, также при 90°) оно приближается к 100%.

3. Извлечение железа из хвостов азотной кислотой в изученных нами условиях не превышает 80%.

Данные по изучению растворимости в азотной кислоте предварительно обожженных хвостов приведены в таблице 9. Растворение произведено в 32%-ной азотной кислоте в течение 60 минут. Масса, полученная после растворения предварительно обожженного при 300° хвоста, не поддавалась фильтрованию и потому не анализировалась. Растворение предварительно обожженных при 500° и 720° хвостов происходило значительно хуже, чем растворение необожженных хвостов.

Таблица 9

Растворимость обожженных хвостов в азотной кислоте
Условия растворения: 100 г хвостов, 32%-ная азотная кислота, объем раствора
390 мл, продолжительность растворения 60 минут

Т. обжига хвостов в °С	Продолжит. обжига хвостов в минутах	Кoeffициент фильтрации в см/сек	Количество извлеченных составных частей в г					% извлечения		Примечание
			Fe _{общ.}	R ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	Fe _{общ.}	MgO	
300	120	—	—	—	—	—	—	—	—	не поддается фильтрации
500	120	$0,41 \cdot 10^{-5}$	7,48	13,9	2,44	23,84	0,80	60,0	81,4	
775	120	$0,32 \cdot 10^{-5}$	5,79	9,92	1,69	23,21	0,174	46,6	79,2	

В результате изучения растворимости хвостов Сваранцкой железной руды в азотной кислоте установлены оптимальные условия растворения: 32%-ная концентрация кислоты, взятой в количестве, необходимом для растворения составных частей хвостов и окисления $Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++}$ без избытка; температура растворения $\sim 90^\circ$, продолжительность растворения 60—90 минут. Одновременно получающиеся нерастворяющиеся остатки обладают удовлетворительной фильтруемостью. Железо извлекается на 80—81%, магний на 97—100%.

Примерный состав получающихся растворов (фильтрат + промывные воды) приведен в таблице 10.

Таблица 10

Уд. вес в г/см ³	в г/л						в %		
	Fe ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	Mg ⁺⁺	Fe(NO ₃) ₃	Al(NO ₃) ₃	Mg(NO ₃) ₂	Fe(NO ₃) ₃	Al(NO ₃) ₃	Mg(NO ₃) ₂
1,258	нет	25,0	62,3	10,4	21,0	215,0	8,2	1,7	17,1

В таблице 11 приведены сравнительные данные по растворимости хвостов сваранцкой железо-оливинитовой руды в соляной [1], серной и азотной кислотах, показывающие, что наилучшим растворителем является соляная кислота.

Таблица 11

Растворимость отходов сваранцкой железной руды в соляной, серной и азотной кислотах

Кислота	Концен. в вес. %	Кол-во кислоты в г на 100 г хвостов	Т. растворения в °С	Продолж. растворения в минутах	% извлечения		Кoeffициент фильтрации в см/сек
					Fe	MgO	
HCl	35	246	95÷100	60	100	100	$0,29 \cdot 10^{-4}$
H ₂ SO ₄	20	472	95	60	90	100	$0,34 \cdot 10^{-4}$
HNO ₃	32	390	90	60—90	80—81	97—100	$0,16 \cdot 10^{-5}$

Выводы

Изучены и установлены оптимальные условия растворимости хвостов сваряницкой железо-оливинятовой руды в серной и азотной кислотах.

Показано, что наилучшим растворителем хвостов является соляная кислота.

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса
Кафедра общей химии

Поступило 6 II 1964

Ս. Հ. Ալուշյան, Ս. Ս. Գյուլզադյան, Կ. Գ. Մեսրոպյան
և Մ. Ա. Մախչյան

ՍՎԱՐԱՆՑԻ ԵՐԿԱԹԱ-ՕԼԻՎԻՆԻՏԱՅԻՆ ՀԱՆՔԱՔԱՐԻ
ՄԱԳՆԵՍԱԿԱՆ ԶՏՄԱՆ ՄԻՋՈՑՈՎ ՀԱՐՍՏԱՑՄԱՄԲ ՍՏԱՑՎԱԾ
ՊՈԶԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՎԵՐԱՄՇԱԿՈՒՄԸ

11. Իրմբական և ազոտական բրուներում պոչերի լուծելիության ուսումնասիրությունը

Ա մ փ ն փ ո ռ ս

Մեր նախորդ աշխատանքում ուսումնասիրել ենք սվարանցի երկաթա-օլիվինիտալին հանքաքարի մագնիսական զտման միջոցով հարստացմամբ ստացված պոչերի լուծելիությունը աղաթթվում: Տվյալ աշխատանքում ուսումնասիրել ենք պոչերի լուծելիությունը ծծմբական և ազոտական թթուներում: Յուրյ է տրված, որ լուծելիության օպտիմալ պայմաններն են՝ ա) ծծմբական թթվում՝ թթվի կոնցենտրացիան 20%₀, ջերմաստիճանը 95°C, տեղումնությունը 60 րոպե, երկաթի ելքը 90%₀, մագնեզիումինը՝ 100%₀, լուծվող մնացորդն ունի լավ ֆիլտրող ունակություն, բ) ազոտական թթվում՝ թթվի կոնցենտրացիան 32%₀, ջերմաստիճանը 90°, տեղումնությունը 60—90 րոպե, երկաթի ելքը 80—81%₀, մագնեզիումինը՝ 97—100%₀, չլուծվող մնացորդներն ունեն բավարար ֆիլտրող ունակություն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

А. А. Алчуджан, А. А. Гюльзаян, Б. И. Будагян, К. Г. Месропян, М. А. Ашикян,
Изв. АН АрмССР, ХН 17, 577 (1964).