

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 553.1+621.791

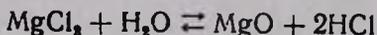
ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ХВОСТОВ СВАРАНЦСКОЙ  
ЖЕЛЕЗО-ОЛИВИНИТОВОЙ РУДЫ, ПОЛУЧЕННЫХ  
ОБОГАЩЕНИЕМ МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИЕЙV. ПЕРЕРАБОТКА СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ХВОСТОВ  
ГИДРОЛИЗНЫМ МЕТОДОМА. А. АЛЧУДЖАН, А. А. ГЮЛЬЗАДЯН, А. Г. САРКИСЯН,  
Л. А. АКОПЯН и Б. О. БУДАГЯН

Схема переработки солянокислых растворов „хвостов“, получающихся обогащением Сваранцской железо-оливинитовой руды магнитной сепарацией, предусматривает выделение бишофита с одновременным получением соляной кислоты, которая по схеме должна находиться в цикле. Получающаяся в процессе активная двуокись кремния, кроме многочисленных применений, может быть в частности использована для получения метасиликата натрия, что значительно удешевит конечные продукты. Рассматривается экономическая целесообразность процесса на основании предварительных технико-экономических расчетов.

В работах [1,2] нами указывалась целесообразность комплексной переработки Сваранцской (Арм. ССР) железо-оливинитовой руды, содержащей сравнительно небольшие количества железа и значительные количества магния. Такое же мнение высказывается в статье [3].

При магнитной сепарации руды основная часть магния и около 30% железа переходят в хвосты. Вместе с тем получают не очень богатые железом концентраты. Комплексная переработка этой руды сделала бы экономически более целесообразной эксплуатацию названного рудного месторождения.

Нами было начато изыскание методов химической переработки хвостов от обогащения сваранцской руды. Некоторые результаты опубликованы в статьях [2,4,5,6]. По описанным в этих статьях методам руда разлагается минеральными кислотами, полученные растворы, содержащие соли железа, магния, алюминия, никеля и других металлов, перерабатываются карбонатом аммония или поташом. При этом получают богатые железом концентраты, никель-кобальтовый концентрат, нерастворимый остаток, состоящий в основном из активной двуокиси кремния (уд. пов. 345 м<sup>2</sup>/г), окись магния (или соли магния), удобрения. Способы переработки хвостов, очевидно, следует связывать с масштабом проектируемого производства. При очень больших масштабах производства потребуются большие количества минеральных кислот, изыскание которых может представить проблему. Поэтому следует изучить пути химической переработки хвостов, не требующие больших количеств кислот, однако включающие кислотное разложение хвостов, обеспечивающее максимальное извлечение магния и других составных частей хвостов. Основа такого метода существует и заключается в гидролизе хлористого магния, протекающем по общему уравнению:



Гидролиз хлористого магния с целью получения окиси магния изучался Бергманом, Обуховым и др. [7], позднее Пельшем и другими авторами.

За рубежом существует промышленное производство окиси магния гидролизом хлористого магния [8, 9]; в одном случае хлористый магний получается разложением оливинитов соляной кислотой [9].

Так как хвосты Сваранцкой железо-оливинитовой руды в основном состоят из оливинитов, то вполне целесообразным может оказаться метод химической переработки этих хвостов по схеме:

- 1) разложение хвостов соляной кислотой;
- 2) дробное осаждение из полученного солянокислого раствора ионов железа (лучше с предварительным окислением  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ );
- 3) выделение никеля и кобальта при определенном pH раствора;
- 4) выпаривание раствора хлористого магния и выделение бишофита по существующей технологии или высаливание из раствора хлористого магния хлористым водородом по методу, разработанному Обуховым и Лавровым [7, стр. 81]
- 5) гидролиз бишофита в кипящем слое по методу ВНИГИ с целью получения металлургической окиси магния, а возможно и легких видов магнезии для резиновой промышленности, что требует специального изучения;

6) возврат соляной кислоты в цикл для растворения хвостов.

При такой схеме переработки хвостов потребуются лишь такие количества соляной кислоты, которые необходимы для возмещения производственных потерь.

Наряду с окисью магния при такой переработке 1) из хвостов извлекается все железо в виде богатых концентратов, содержащих 60 и выше процентов железа, а при обработке щелочью—даже 70%, 2) получают концентраты никеля и кобальта и 3) нерастворившийся в кислоте остаток, состоявший в основном из аморфной  $SiO_2$  [10, 11], которая найдет разнообразное применение.

Таким образом, по предлагаемой схеме все составные части хвостов практически полностью будут использованы. По сравнению с предыдущими вариантами, описанными в работах [4, 5], в этом случае не будут получаться удобрения.

Предлагаемый метод может значительно облегчить решение вопроса о целесообразной комплексной переработке сваранцкой руды и ее практического использования.

### Экспериментальная часть

Оптимальные условия растворения хвостов в соляной кислоте нами подробно изучены ранее, и полученные данные приведены в работе [2]. В таблице приведен состав получающихся фильтратов.

Таблица

Состав фильтратов, получающихся при растворении хвостов в соляной кислоте

Уд. вес в г/см <sup>3</sup>	Содержание ионов в г/л			Солевой состав							
				в г/л				в %			
	Fe <sup>++</sup>	Fe <sup>+++</sup>	Mg <sup>++</sup>	FeCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	MgCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	MgCl <sub>2</sub>
1,25	20,7	20,0	62,0	46,8	58,2	16,7	244	3,7	4,6	1,3	19,5
1,29	22,8	19,6	68,5	51,9	58,0	32,0	270	4,0	4,5	2,5	20,9
1,29	20,0	20,0	70,4*	46,0	58,0	20,0	278	3,6	4,6	1,9	21,5

\* В пересчете на MgO составляет 117,2 г/л.

Установлено, что в случае промывания нерастворившегося в кислоте остатка (Ж : Т = 6 : 1) объемом воды, равным объему фильтрата, 99% извлеченного железа и магния оказывается в фильтрате и промывных водах.

В работах [4,5] выделение ионов железа, алюминия и т. п. производилось карбонатом аммония или поташом. В предлагаемом варианте для выделения этих ионов, вероятно, целесообразно не применять подобные осадители, в частности, чтобы не завозить новое сырье, а вести осаждение окисью магния, получающейся в данном процессе [12]. Соответствующие опыты, описываемые ниже, дали положительные результаты.

В этом случае, по расчету применительно к растворам таблицы, около 30% получающейся окиси магния будет находиться в обращении (в случае, если двухвалентное железо будет окислено).

Для этих же целей можно использовать обожженные при 650°C хвосты, содержащие 8% несвязанной окиси магния. Нами проверен этот вариант. При этом, если для приготовления раствора использовались 10 г хвостов, то для выделения R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> расходуется 20 г хвостов. При обработке кипящего солянокислого раствора обожженным хвостом 96,3% железа из раствора выделяется в осадках. Количество MgO, остающейся в растворе, составляет 98%, в расчете на MgO, находившуюся в растворе, и 8% несвязанной MgO в обожженном хвосте.

Несомненно, значительно лучшие результаты получаются при использовании соответствующих сортов серпентинитов, которые после обжига содержат значительные количества несвязанной окиси магния (определяемой по извлечению хлористым аммонием).

В специальном опыте изучены возможности выделения ионов железа, алюминия и др. R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> действием MgO, без предварительного окисления и с предварительным окислением Fe<sup>++</sup> → Fe<sup>+++</sup>.

Результаты опытов приводятся ниже.

Опыт 1. Осаждение R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> без окисления Fe<sup>++</sup> → Fe<sup>+++</sup> В 100 мл раствора, содержащего ионы железа и др. R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (в количестве 53,21 г/л

в пересчете на  $R_2O_3$ ) при  $80^\circ C$  постепенно вводилась окись магния; все время определялись pH раствора и наличие  $Fe^{2+}$  в растворе. Еще при  $pH = 7,8$  в растворе обнаруживались следы  $Fe^{2+}$ . Таким образом, лишь при значительном расходе окиси магния удается выделить из раствора ионы железа, причем значительная часть окиси магния оказывается в осадке, вместе с  $R_2O_3$ .

Опыт 2. В этом случае осаждение  $R_2O_3$  производилось после предварительного окисления  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  перекисью водорода и очень небольшими количествами азотной кислоты. Окись магния вводилась в раствор при  $80^\circ C$  и тщательном перемешивании.

В различных опытах pH раствора доводился до 3,5; 4,5 и 6. Анализ фильтратов показал, что при  $pH = 3,5$  фильтрат еще содержит  $R_2O_3$ , а при доведении pH до 4,5 и 6  $R_2O_3$  в фильтрате отсутствует. Вместе с тем в фильтратах оказывается  $MgO$ , равная в расчете на исходное количество и вводимое для осаждения, соответственно 97,6%, ~100%; 97,4% и 85%. Следовательно, осаждение  $R_2O_3$  окисью магния следует производить в пределах  $pH = 3,5-4$ .

*Технологические показатели процесса переработки хвостов гидролизным методом.* На рис. приводится схема гидролизного метода переработки хвостов.

Произведены предварительные технологические расчеты показывающие, что себестоимость получающейся окиси магния, равняется:

1). 23—25 руб. за тонну без организации производства силиката натрия на базе получающейся активной двуокиси кремния, 2) во много раз дешевле при переработке получающейся активной двуокиси кремния в метасиликат натрия ( $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ ) или жидкое стекло.

### СХЕМА КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЖЕЛЕЗО-ОЛАНВИТОВОЙ РУДЫ

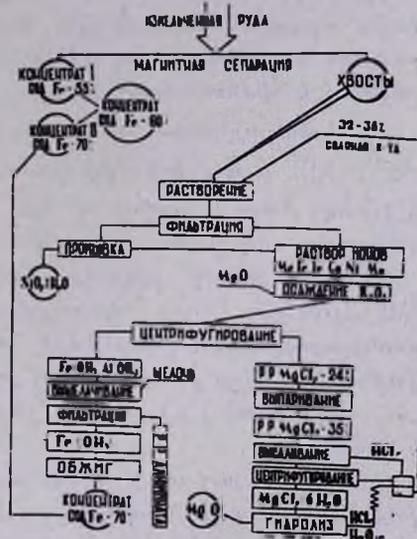


Рис.

## ՍՎԱՐԱՆՑԻ ԵՐԿԱԹ-ՕԼԻՎԻՆԻՏԱՑԻՆ ՀԱՆՔԱՔԱՐԻ ՄԱԳՆԵՍԱԿԱՆ ՋՏՄԱՄԲ ՀԱՐՍՍԱՑՎԱԾ ՊՈԶԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՎԵՐԱՄՇԿԱԿՈՒՄ

V. ՊՈԶԵՐԻ ԱՂԱԹՔՎԱՅԻՆ ԼՈՒՄԻՆՔՆԵՐԻ ՎԵՐԱՄՇԿԱԿՈՒՄԸ ՀԻՐՈՒՂԻ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Ա. Հ. ԱԼՉՈՒՋՅԱՆ, Ա. Ա. ԳՅՈՒԶԱԴՅԱՆ, Ա. Գ. ՍԱՐԿՅԱՆ,  
Լ. Ա. ՀԱԿՈՔՅԱՆ և Բ. Հ. ԲՈՒԴԱԴՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ո լ մ

Առաջներում մենք ցույց էինք տվել, որ Սվարանցի երկաթօլիվինիտալին հանքաքարի մագնիսական զտմամբ հարստացված պոչերը աղաթթվում լուծելիս ստացվում է երկաթի, ալյումինիումի և մագնեզիումի քլորիդների լուծույթ և միաժամանակ թթվում չլուծվող մնացորդ, որն իրենից ներկայացնում է հիմնականում  $\text{SiO}_2$ :

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ վերոհիշյալ լուծույթից  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$  և այլ իոններից լուծույթը մաքրվում է, երբ այն մշակվում է  $\text{MgO}$ -ով: Թույլ է տրված որ  $\text{Fe}^{++}$  մաքրելու համար ավելի հարմար է այն նախապես օքսիդացնել, այնուհետև մշակել մագնեզիումի օքսիդով:

Մագնեզիումի քլորիդի մաքուր լուծույթից ստացվում է բիշոֆիտ ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), որի հիդրոլիզով ստացվում է մագնեզիումի օքսիդ, մետալուրգիական նպատակների համար և խիտ աղաթթու, որը վերադարձվում է ցիկլ, նոր բաժին պոչեր լուծելու համար:

Անջատված  $\text{R}_2\text{O}_3$ -ի մեջ (չոր վիճակի վրա հաշված) երկաթը կազմում է  $\sim 63\%$ :

Թթվում անլուծելի մնացորդը ( $\text{SiO}_2$ ) լուծվում է հիմքերում և ստացվում է նատրիումի մետասիլիկատ ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), հեղուկ ապակի, որը հանդիսանում է հումք՝ ապակու արտադրության համար, լցանյութ բարձր որակի ցեմենտների արտադրության համար և այլն: Մշակված է համապատասխան տեխնոլոգիական սխեմա և ցույց է տված նրա տնտեսական շահավետությունը:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Алчуджан, Б. О. Будагян, А. А. Гюльзадян, Науч. техн. сборник. Госуд. комитета по координации научно-исследовательских работ при Совете Министров АрмССР (серия геология, горное дело и металлургия) 1, 29 (1962).
2. А. А. Алчуджан, А. А. Гюльзадян, Б. О. Будагян, К. Г. Месропян, М. А. Ашикян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 577 (1964).
3. Ջ. Հ. Ալվիրդյան. «Հայաստանի ժողովրդական տնտեսություն», № 4, 32 (1964).
4. А. А. Алчуджан, А. А. Гюльзадян, К. Г. Месропян, М. А. Ашикян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 315 (1965).
5. А. А. Алчуджан, А. А. Гюльзадян, М. А. Ашикян, Арм. хим. ж., 19, 298 (1966).
6. А. А. Алчуджан, А. А. Гюльзадян, К. Г. Месропян, М. А. Ашикян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 96 (1965).

7. Использование хлористого магния. сборник работ лаборатории ГИПХ, вып. 25, 1934 г. под редакцией А. Г. Бергмана и А. П. Обухова.
8. R. V. Norden, *Chemical Engineering*, 63, 346 (1956).
9. V. George, W. Pawel, *J. Am. Cer. Soc.*, 28, 360 (1945).
10. М. К. Курдеванидзе, Кандидатская диссертация, Тбилиси, 1965 г.
11. С. В. Терпугов, А. М. Тиктина, *ЖХП*, 14, 332 (1937).
12. М. В. Дарбинян, Р. У. Погосян, *Изв. АН АрмССР, Естест. науки*, № 4, 19—30 (1945).