

УДК 546.32+546.681+548.736.4

РАЗЛОЖЕНИЕ МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ ГОРНЫХ ПОРОД КИСЛОТНО-СОЛЕВЫМ МЕТОДОМ

II. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ОКСИ МАГНИЯ ИЗ МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ ГОРНЫХ ПОРОД СМЕСЬЮ РАСТВОРОВ ХЛОРИСТОГО КАЛЬЦИЯ И СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Г. О. ГРИГОРЯН, Е. М. ХЕЧУМЯН и Дж. И. АЛУМЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 II 1977

Исследован процесс разложения магнийсодержащих горных пород (в частности серпентинитов Севанского месторождения Арм.ССР) смесью соляной кислоты и хлористого кальция, получаемой при регенерации оборотных растворов. Преимущество исследуемого способа разложения обеспечивает цикличность процесса, при этом степень извлечения окиси магния увеличивается на 4—6%. Выявлено влияние хлористого кальция на процесс извлечения, найдены оптимальные параметры процесса. В исследуемом интервале температур (30—80°) рассчитаны кажущиеся константы скорости процесса выщелачивания, коэффициенты торможения, диффузии, а также энергии активации.

Рис. 5, табл. 5, библиограф. ссылок 14.

Магнезиты и доломиты, как легко перерабатываемые материалы, являются основным сырьем для получения окиси магния и ее солей. Однако запасов их мало. Изыскание новых сырьевых ресурсов часто приводит к получению их из серпентинитов, запасы которых неисчерпаемы. Высокое содержание магния в серпентините, безусловно, делает его перспективным сырьем, т. к. при его химической переработке имеется возможность получить, кроме окиси магния, и другие ценные продукты—активный кремнезем, концентраты никеля и кобальта и т. д. [1, 2].

В литературе имеются многочисленные работы по кислотной переработке силикатов и других солей магния. В работах Терпугова и др. [3] обработкой серпентина Азово-Черноморского края получены сернистый и хлористый магний. В лабораториях Бюро оф Майнс (США) [4] проведены работы по разработке метода получения хлористого магния обработкой серпентина соляной кислотой. В [5] изысканы методы переработки севанского магнезита, а также серпентина 20—30% соляной кислотой. Выход по $MgCl_2$ составил 65—70%.

В работе [6] предлагается метод карбонизации водной суспензии серпентинита. Известно [7], что обожженный при 650—800° серпентинит содержит свободную MgO , форстерит, неразложившийся серпен-

тин. Поэтому при применении карбонизации можно извлечь только свободную окись магния. Следовательно, степень извлечения не может быть высокой.

Из работ, относящихся к исследованию кислотной переработки серпентинитов, большой интерес представляют сернокислотное выщелачивание с использованием 10—20% серной кислоты [8], азотнокислотная переработка [9], а также переработка серпентинитов с применением смеси HCl и HNO_3 [10].

Однако в вышеуказанных работах не предусмотрена замкнутость технологического цикла и недостаточно изучены кинетика и механизм кислотного выщелачивания.

Целью настоящей работы было исследование кинетики и механизма процесса кислотного выщелачивания серпентинитов, изыскание путей высокой степени извлечения окиси магния и дальнейшей регенерации оборотных растворов с обеспечением цикличности процесса.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Исходная проба серпентинита подвергнута минералогическому, химическому, а также ситовому анализам, результаты которых приведены в табл. 1—3.

Таблица 1
Минералогический состав исходной пробы

Порода	Минералы	Содержание, %
Серпентинит	Серпентин	80
	Оливин	10
	Бастит	8
	Хромшпинелит и др.	2

Таблица 2
Химический состав исходной пробы, прокаленной при 700° в течение 2 час.

Порода	С о д е р ж а н и е, %							
	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	NiO	Cr ₂ O ₃	CoO	MnO
Серпентинит	0,7	41,2	48,14	7,55	0,38	0,438	0,127	0,129

Таблица 3
Ситовый анализ исходной пробы, прокаленной при 700° в течение 2 час.

Порода	Частные остатки (вес. %) на ситах с отверстиями, мм					
	0,63	0,32	0,2	0,1	0,05	прошло через сито 0,05
Серпентинит	0,4	3,2	10,4	47,0	28,0	11,0

Исходная порода подвергнута обжигу при 500, 600, 700° в течение 2 час. с целью установления режима термической обработки. Максимальная потеря в весе при 700° и 2-часовом обжиге составляет 11,8%. Снята кривая ДТА (рис. 1). При нагревании серпентинита удаление воды начинается при 400 и заканчивается около 700° с разрушением решетки серпентинита [11], что соответствует эндотермическому эффекту, наблюдаемому при 670°. Экзотермический эффект при 800° связан с образованием активного форстерита (оливин) согласно реакции

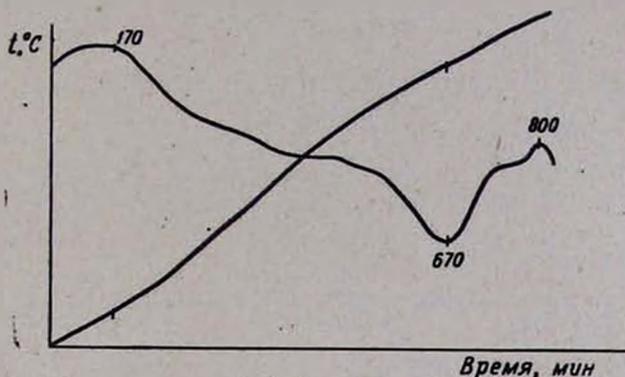
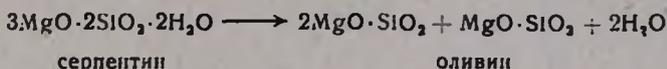


Рис. 1. Кривая ДТА исходной породы.

Образующийся активный форстерит разлагается кислотой.

Изучено влияние хлористого кальция, а также избытка кислоты на процент извлечения MgO, установлена кинетика процесса кислотного разложения.

Опыты проводили в 0,5 л стеклянном реакторе, помещенном в водяной термостат и снабженном лопастной мешалкой, $d=44$ мм, скорость вращения 100 об/мин. К определенному количеству раствора соляной кислоты концентрации 51,5 г/л добавляли стехиометрическое количество обожженной при 700° породы. Исследование вели при 40, 60, 80° в течение 60 мин.

Влияние хлористого кальция

Содержание хлористого кальция в исходном растворе соляной кислоты концентрации 51,5 г/л HCl меняли в пределах от 0 до 200 г/л. Полученную пульпу подвергали раздельному анализу (осадок и фильтрат). Навеску осадка (1,0 г) разлагали царской водкой [12], после чего содержание MgO в полученном фильтрате определяли комплексометрическим методом в присутствии индикатора «хромоген-черный» [13].

Как видно из рис. 2, повышение концентрации хлористого кальция в растворе соляной кислоты при 40 (кр. 1) и 80° (кр. 2) приводит к увеличению извлечения MgO на 4—6%.

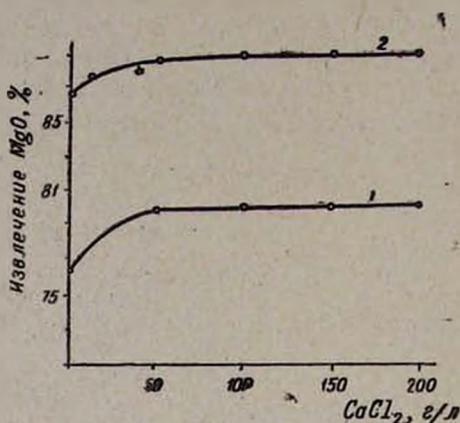


Рис. 2. Зависимость степени извлечения MgO (в %) от концентрации CaCl₂ при: 1 — 40, 2 — 80°.

Влияние избыточного количества кислоты

В опытах изменяли состав исходного раствора по HCl от 48,3 до 94,6 г/л при соблюдении стехиометрического соотношения HCl:MgO = 1:1 и 2:1 60° (табл. 4).

Таблица 4

Влияние избыточного количества кислоты на степень извлечения

HCl:MgO	Извлечение MgO (%) во времени, мин						
	5	10	20	30	40	60	90
1:1	75,6	78,0	79,5	81,2	82,0	83,3	83,3
2:1	80,0	81,4	82,0	84,0	86,5	—	—

Как видно из данных табл. 4, избыточное количество соляной кислоты незначительно влияет на процент извлечения окиси магния. Однако фильтрация пульпы ухудшается за счет перехода в фильтрат значительного количества железа и кремнезема. Исходя из сказанного для полного удаления окиси магния из руды необходимо брать соотношение HCl:MgO = 1:1.

Влияние температуры на кинетику и механизм реакции кислотно-выщелачивания магнийсодержащих силикатных горных пород изучали в интервале 30—80°. Показано, что в зависимости от температуры процесс протекает по разным механизмам. При 30° процесс лимитирует-

ся диффузионной стадией и описывается уравнением, предложенным Дроздовым [14]:

$$M = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{100}{100-x} - \beta \frac{x}{\tau},$$

где M — суммарная константа скорости, β — коэффициент торможения, τ — время выщелачивания, x — степень извлечения.

Графически доказана применимость данного уравнения (рис. 3).

При высоких температурах в начале процесса наблюдается кинетическая стадия, затем постепенно скорость процесса лимитируется диффузионным фактором и на процессе вновь сказывается фактор самоторможения (рис. 4). Кинетические параметры процесса приведены в табл. 5.

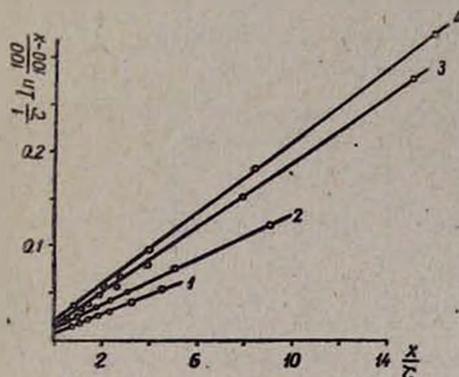


Рис. 3. Зависимость $\frac{1}{\tau} \ln \frac{100}{100-x}$ от $\frac{x}{\tau}$ при: 1 — 40, 2 — 30, 3 — 60, 4 — 80°.

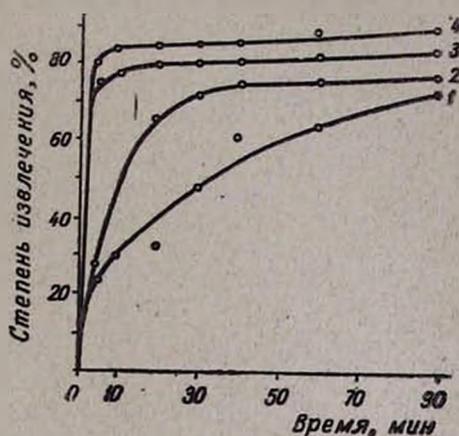


Рис. 4. Зависимость степени извлечения MgO (в %) от времени при: 1 — 30, 2 — 40, 3 — 60, 4 — 80°.

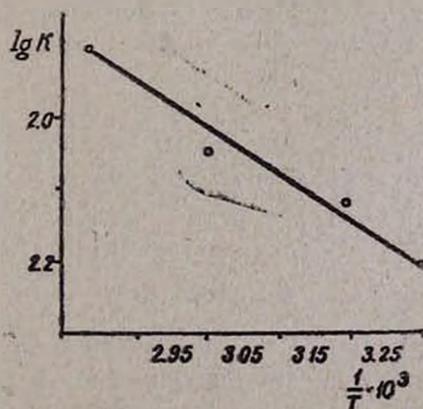


Рис. 5. Зависимость $\lg K$ от $\frac{1}{T}$.

Вычисленное значение эффективной энергии активации процесса составляет 2,657 ккал/моль (рис. 5), что вновь подтверждает диффузионный характер данного гетерогенного процесса.

Таблица 5

Влияние температуры выщелачивания на кинетику процесса

Извлечение MgO (%) во времени, мин								Кинетические параметры					
T, °C	5	10	20	30	40	60	90	β	K	$D = \frac{K}{\beta}$	lg K	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$\frac{E}{\text{моль}}$
30	25,0	30,0	32,0	48,0	61,0	64,0	72,8	0,0105	0,006	0,571	-2,2218	3,30	2,657
40	28,0	30,0	65,3	72,6	75,3	76,0	76,3	0,0131	0,0075	0,572	-2,1249	3,19	
60	75,6	78,0	79,5	81,2	82,0	83,3	83,3	0,0180	0,009	0,500	-2,0458	3,00	
80	80,5	84,5	84,2	84,6	85,5	89,6	89,6	0,0197	0,01125	0,571	-1,9489	2,83	

ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԼԵՌՆԱՅԻՆ ԱՊԱՐՆԵՐԻ ՔԱՅՔԱՑՈՒՄԸ ԹԹՎԱ-ԱՂԱՅԻՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

II. ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԼԵՌՆԱՅԻՆ ԱՊԱՐՆԵՐԻՑ ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ԿՈՐՋՈՒՄԸ ԱՂԱԹՔՈՒ ԵՎ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՔԼՈՐԻԴ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԼՈՒՄՈՒՅՔՈՎ

Գ. Հ. ԳՐԻԳՐՅԱՆ, Ե. Մ. ԽԵՉՈՒՄՅԱՆ և Ջ. Ի. ԱԼՈՒՄՅԱՆ

Ուսումնասիրված է Սևանի սերպենտինիտների քայքայման մի նոր սխեմա աղաթթու և կալցիումի քլորիդ պարունակող լուծույթով: Բացահայտված է կալցիումի քլորիդի որոշակի կոնցենտրացիայի դրական ազդեցությունը հանքի վերամշակման պրոցեսի վրա:

Ուսումնասիրման համապատասխան շերտատիճանների սահմաններում (30—80°) հաշված են ջրամշակման պրոցեսի անհրաժեշտ պարամետրերը՝ պրոցեսի արագության թվացող հաստատունը, արգելակման և դիֆուզիայի հաստատունները, ինչպես նաև ակտիվացման էներգիան: Առաջարկված մեթոդի առավելությունը կայանում է նրանում, որ ապահովում է հանքից արժեքավոր էլեմենտների կորզման բարձր տոկոս, ինչպես նաև փակ ցիկլով պրոցեսի առանց արտադրական թափոնների:

DECOMPOSITION OF MAGNESIUM CONTAINING ROCKS BY AN ACID-SALT METHOD

II. EXTRACTION OF MAGNESIUM OXIDE FROM MAGNESIUM CONTAINING ROCKS BY CALCIUM CHLORIDE AND HYDROCHLORIC ACID SOLUTIONS

G. H. GRIGORIAN, E. M. KHECHUMIAN and J. I. ALUMIAN

A new scheme of decomposition of Sevan serpentinites with solutions containing hydrochloric acid and calcium chloride has been investigated.

The advantage of this method consists in obtaining a high extraction degree of the expensive components and also in the recycling properties of the process.

Further the influence of calcium chloride upon the extraction process was investigated and the optimum parameters were found. The apparent rate constants of the leaching process, the hindering and diffusion coefficients, as well as the activation energy were estimated in the temperature range under investigation (30—80°C).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. А. Шойхет, Б. Ю. Ланге, Л. Е. Сологубенко, Сб. комплексного использования соляных ресурсов Сиваша и Перекопских озер, Киев, АН УССР, 1958, стр. 80.
2. Б. А. Шойхет, Укр. хим. ж., 25, 802 (1959).
3. М. В. Дарбинян, Изв. АН Арм. ССР, 4, 11 (1945).
4. Техническая информация и библиография, № 1, 39 (1943).
5. М. В. Дарбинян, Р. У. Погосян, Изв. АН Арм. ССР, 4, 19 (1945).
6. В. М. Какабадзе, З. Г. Николаишвили, Н. Г. Мивениерадзе, Тр. ин-та прикл. химии и эл. химии АН Груз. ССР, 4, 53 (1963).
7. Sakamoto Thaku, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Soc., 65, 157 (1962).
8. В. Н. Гаприндашвили, Д. Н. Киладзе, К. М. Курдеванидзе, Тр. ин-та прикл. химии и эл. химии АН Груз. ССР, 3, 73 (1962).
9. В. Н. Гаприндашвили, Л. С. Гогигадзе, Сообщ. АН Груз. ССР, 38, № 2, 295 (1965).
10. Яп. пат. кл. 15 F, 23, № 5609 (1964).
11. Г. В. Куколев, Химия кремния и физическая химия силикатов, Изд. «Высшая школа», М., 1966, стр. 178.
12. Ф. И. Кельман, Е. Б. Бруцкус, Р. Х. Ошегович, Госхимиздат, М., 1963.
13. А. И. Пономарев, Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород, Изд. АН СССР, М., 1961.
14. Б. В. Дросдов, Тр. II Всесоюзн. конференции по теор. и прикл. эл. химии, Киев, 1949, стр. 106.