

ХИМИЯ

М. В. Дарбинян

Изыскание методов переработки серпентина

Сообщение I

Переработка Севанского серпентина соляной кислотой

На северо-восточном побережье высокогорного озера Севан (Арм. ССР), начиная от села Надеждино до Зондского перевала и дальше, среди ультраосновных пород расположено Севанское месторождение магнезита (1). Наряду с магнезитом, как вмещающая магнезит порода, находятся громадные, практически неисчерпаемые запасы серпентина (змеевик). Это месторождение известно давно, но оно разведано частично, только с точки зрения магнезитов (2 и 3). Геологическим-химическим и технологическим изучением и исследованием серпентина Севанского месторождения до сих пор никто не занимался.

Серпентин (змеевик)— $3 \text{ MgO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ силикат магния, теоретически содержащий 43,5% окиси магния. По сравнению с другими природными соединениями, по содержанию магния, серпентин занимает одно из первых мест. Столь высокое содержание магния в серпентине безусловно делает его очень интересным с точки зрения применения его для магниевой промышленности.

Серпентин широко распространен в природе, но до сего времени ему было уделено мало внимания, и в магниевой промышленности он пока не применяется. Это объясняется тем, что до последнего времени магниевая промышленность была развита слабо и имеющиеся изученные и более легко перерабатываемые сырьевые материалы, как магнезит, карнолит и др., вполне удовлетворяли потребности магниевой промышленности.

В предвоенные годы и уже в годы войны магниевая промышленность (а также промышленность других магниевых соединений и солей) начала развиваться гигантскими темпами.

Магний, будучи легким металлом, и его сплавы, электрон, дау-металл и др., нашли широкое применение во многих отраслях военной промышленности и народном хозяйстве.

В связи с этим спрос на высококачественное магниевое сырье возросло. При наличии хорошо разработанной технологии серпентин

Как видно из приведенных анализов, серпентин Севанского месторождения среднего качества.

Вопрос переработки серпентина кислотами не новый.

В своих работах Терпугов С. В. и др. (4) обработкой змеевика (серпентина) Азово-Черноморского края получили серноокислый и хлористый магний. В лабораториях Бюро оф Майнс США (5) проводятся работы по разработке метода получения хлористого магния обработкой серпентина соляной кислотой. Полученный хлористый магний намечается использовать для переработки на металлический магний.

В качестве сырья нами были взяты серпентин № 1 и 2 и техническая соляная кислота—отход завода № 742.

Серпентин измельчался и просеивался через сито с 900 отв./см². В некоторых опытах были взяты более тонкий и крупный помолы. Измельченный серпентин обрабатывался соляной кислотой. Соляная кислота была взята разных концентраций в таком количестве, чтобы растворилась только MgO. Переработка серпентина соляной кислотой проводилась аналогично нашей предыдущей работе (1) по переработке магнезита соляной кислотой. Для нейтрализации непрореагировавшей соляной кислоты и осаждения хлоридов алюминия, железа и др. к фильтрату постепенно добавлялся прокаленный (при 800°) магнезит до полного обесцвечивания раствора.

В осадке оставался остаток непрореагированного прокаленного магнезита и полуторных окислов в виде гидроокисей, а также гидроокись никеля и др.

За счет примесей раствор обогащается хлористым магнием.

Химизм реакции аналогичен предыдущему (1). Таким образом получается чистый раствор хлористого магния крепостью от 20 до 34° Вé следующего химического состава: Mg⁺⁺ 10,71%; Ca⁺⁺ 0,18%; Cl⁻ 33,15%; хлориды Fe⁺⁺⁺, Al⁺⁺⁺, K, Na, и др. следы; H₂O 56,50%.

В таблице № 3 (на стр. 14) сопоставлены результаты проведенных опытов по переработке серпентина соляной кислотой.

При вычислении выхода хлористого магния в расчет была принята как окись магния, содержащаяся в навеске взятого серпентина, так и окись магния, имеющаяся в прибавленном прокаленном магнезите. При таком расчете выход в среднем составляет 70%. Если вычисление выхода хлористого магния проводить на окись магния, содержащегося только в навеске взятого серпентина, то выход повышается до 90%.

В опытах № 1 и 4 (таблица № 3) обработка серпентина проведена соляной кислотой различных концентраций, с целью подбора оптимальной концентрации кислоты. Опыты показали, что для повышения выхода хлористого магния концентрация кислоты существенного значения не имеет. В опыте № 5 взята большая навеска (2 кг) серпентина. Опыт проведен в тех же условиях. В результате получен раствор хлористого магния крепостью 34° Вé. Выход 72,4%.

Таблица 3

№ п/п	С ы р ь е	Навеска гр.	Израсходо- вано соля- ной кислоты		Для нейтрализации и осажд. израсходовано				Выход MgCl ₂		
			в мл.	Удельн. вес	Магне- зит гр.	Серпен- тин гр.	Прок. магн. гр.	Сода кальц. гр.			
1	Серпентин 1	50	130	1,12	—	—	12,0	—	61,3	Среднее из 3 опытов	
2	•	•	120	1,13	—	—	12,0	—	65,5		•
3	•	•	111	1,14	—	—	19,0	—	66,2		•
4	•	•	102	1,15	—	—	9,5	—	72,7	•	
5	•	2000	4050	•	—	—	32,•	—	72,4	•	
6	• прокал.	50	188	1,13	—	—	17,2	—	64,8	Среднее из 2 опытов	
7	• 2	5	102	1,15	—	—	8,3	—	66,0		•
8	•	100	276	1,13	—	—	33,5	—	74,•		•
9	•	•	240	•	—	—	26,0	—	74,1	•	
10	•	•	•	•	—	—	26,0	—	70,4	•	
11	•	•	•	•	—	—	4,0	—	73,4	•	
12	•	•	•	•	—	—	28,0	—	77,3	•	
13	•	50	102	1,15	13,4	—	3,3	—	63,3	•	
14	•	50	•	•	12,9	—	—	4,6	65,3	•	
15	•	25	60	1,13	—	16,5	2,5	—	57,0	•	
16	•	•	•	•	—	10,0	6,0	—	56,2	•	

В опыте № 6 для обработки взят прокаленный серпентин. При применении прокаленного серпентина выход не увеличивается.

Опыт № 7 проведен с тонко измельченным серпентином (6400 отв./см²)

В опыте № 8 для обработки взят избыток соляной кислоты с расчетом на растворение MgO и R_2O_3 , при этом выход повышается до 74,5%. При обработке серпентина соляной кислотой во всех опытах, вследствие экзотермичности реакции, замечается повышение температуры до 70—75° С.

Опыты № 9, 10, 11 проведены без нагрева. Опыт № 9 с применением механической мешалки—в течение 1,5 часа и отстаиванием в течение одних суток. Опыт № 10 без отстаивания и опыт № 11 без механического помешивания, с отстаиванием на 1 сутки. При применении механического помешивания выход повышается.

В опыте № 12 соляная кислота прибавлена в 2 приема: в первый раз к навеске серпентина было прибавлено $\frac{2}{3}$ кислоты. После отстаивания и фильтрации к осадку была прибавлена $\frac{1}{3}$ кислоты. Масса была оставлена стоять на сутки и отфильтрована. Дальнейшая обработка прокаленным магнезитом была проведена аналогично предыдущим опытам. При таком способе переработки выход повышается до 77,3%. Для нейтрализации непрореагированной соляной кислоты и для осаждения хлоридов железа алюминия и др. в опыте № 13 применен не прокаленный магнезит и немного прокаленного магнезита, в опыте № 14 непрокаленный магнезит и сода, в опытах № 15 и 16 серпентин и прокаленный магнезит. Результаты ясны из таблицы.

При обработке серпентина технической соляной кислотой, наряду с раствором хлористого магния, получается два осадка отхода: № 1 и 2.

Ниже приведен их средний химический состав и результаты спектральных анализов этих остатков.

Осадок № 1

п. п. п.	= 23,98%
SiO ₂	= 65,54%
R ₂ O ₃	= 2,65%
MgO	= 7,27%
CaO	= следы

Осадок № 2

п. п. п.	= 19,46%
SiO ₂	= 24,85%
R ₂ O ₃	= 28,90%
MgO	= 26,40%
CaO	= нет

Осадок № 2 содержит довольно высокий процент никеля (включен в состав R₂O₃), иногда от 2 до 5% и больше.

Таблица 4

Элементы		Be	As	Te	P	Sb	Pb	Sn	Cu	Ag	Zn	Cd	Co	Ni	Zr	Mo	Ta	Nb	Bi
Руда																			
Серпентин остаток № 1													Слабые линии	Средние линии					
Серпентин остаток № 2									Слабые линии Очень слабые линии				Средние линии Линии выше редних						
In	Ge	W	Ga	Tl	Cr	V	Na	K	Zi	Ba	Sr	Ca	Al	Mg	Mn	Fe	Ti	Si	Sc
					Сильные линии							Слабые линии Слабые линии +		×	Оч нь слабые Очень сильные	Следы	Очень сильные		
					Средние линии									×	Слабые линии Очень сильные		Средние линии		

При сравнении этих данных с анализами необработанного естественного серпентина (таблица № 2, см. стр. 12) замечаем, что больших изменений в составе не замечается, только в остатке № 2 появились слабые линии серебра, а концентрация кобальта увеличилась (взамен слабых линий кобальта в исходном продукте появились средние линии). Осадки-отходы можно использовать в ряде отраслей.

Осадок № 1 содержит высокий процент активного кремнезема и успешно можно использовать как адсорбирующий материал, наполнитель и пр. По нашему предложению лаборатория товароведения Ереванского Гос. университета им. В. М. Молотова научным сотрудником Р. Г. Мхитарян были опробованы адсорбирующие свойства полученного нами осадка № 1 на дифузионном соке (из свеклы). Опыты показали, что этот остаток имеет прекрасные обесцвечивающие свойства и его можно успешно применять как фильтрующий материал в сахарном производстве (6).

Осадок № 2 содержит много полуторных окислов и успешно может быть применен как минеральная краска. Из этого осадка была приготовлена краска; в смеси с олифой получается тонкая высококачественная краска желто-кирпичного цвета с хорошо красящей способностью. Осадок можно применять еще как никелевый концентрат. Опыты по выделению никеля из осадка нами не были проведены.

Из полученного раствора хлористого магния можно получить как кристаллический шестиводный $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, так и безводный хлористый магний по ранее описанному нами способу (1).

Для получения 1 т $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ необходимо:

(на основании опыта № 18)

1. Серпентина 0,470 т;
2. Прок. магнезита 0,153 т;
3. Соляной кислоты 1,122 т, удельный вес 1,13 (при пересчете на конц. соляную кислоту уд. веса 1,19=0,776 т).

Побочно получается:

1. Осадок № 1 0,25 т;
2. Осадок № 2 минеральная краска 0,18.

На основании проделанных опытов можно сделать следующие выводы:

1. Получение чистого раствора хлористого магния переработкой севанского серпентина соляной кислотой вполне возможно.
2. Наряду с хлористым магнием получается два осадка-отхода, которые можно применять в некоторых отраслях промышленности.
3. Концентрация кислоты в определенных пределах существенного значения не имеет для повышения выхода хлористого магния.
4. Переработкой серпентина соляной кислотой в среднем можно получить в растворе, в виде хлорида, 70—75% имеющейся окиси магния, считая и MgO , употребленная для нейтрализации и осаждения. Концентрация полученного раствора $MgCl_2$ высокая 25—31° Вэ.
5. При употреблении избытка соляной кислоты выход немного увеличивается (опыт № 8).

6. При обработке серпентина соляной кислотой, раствор разогревается до 70—75° С и обработку можно вести без нагрева (опыты №№ 9, 10, 11). Размешивание обрабатываемой массы механической мешалкой и продолжительное отстаивание повышает выход $MgCl_2$ (опыты 10 и 11).

Химический Институт
Академии Наук Арм. ССР

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дарбинян М. В. и Погосян Р. У.—Переработка Севанского магнезита соляной кислотой и получение безводного хлористого магния и окиси магния. Печатается в „Известиях“ Ак. Наук Арм. ССР за 1945 год.
2. Арутюнян А. М.—По геолого-разведочным работам на магнезиты в Багареcharском и Калининском районах Арм. ССР* 1938 г. фонд Геологического Управления Арм. ССР, отчет работы.
3. Арутюнян А. М.—По поисковым работам на магнезиты на северо-восточном побережье озера Севан* 1940 г. фонд Геологического Управления Арм. ССР, отчет работы.
4. Терпугов С. В. и др. Ж. Х. П. № 9, стр. 9—11, 1938 г. и № 5, стр. 332—337, 1937 г.
5. Техническая информация и библиография № 1, 1943 г., стр. 39 Наркомцветмета ССР.
6. Мхитарян Р. Г.—Адсорбция диффузионного сока на некоторых силикатных и др. породах*, рукопись.

Մ. Վ. Դարբինյան

ՍԵՐՊԵՆՏԻՆԻ ՎԵՐԱՄՇԱԿՄԱՆ ՄԵԹՈԴՆԵՐԻ ՓՆՏՈՒՄ

Հաղորդում I

Սեփական սերպենտինի վերամշակումն աղաթթվով

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Սեփական լճի (ՀՍՍՌ) հյուսիս-արևելյան ափին, ուլտրահիմնային ապառների մեջ, տեղավորված է Սեփականի մագնեզիտի հանքավայրը (1): Մագնեզիտի հետ միասին, իբրև մագնեզիտը իր մեջ կրող ապառ, գտնվում են սերպենտինի հսկայական անսպառ պաշարներ:

Այս աշխատանքով մենք սկսում ենք սերպենտինի քիմիո-տեխնոլոգիական ուսումնասիրությունները՝ նպատակ ունենալով կիրառել այն ինչպես մագնեզիտումի միացությունների ու աղերի, այնպես էլ մետաղական մագնեզիտումի ստացման համար:

Այս հաղորդման մեջ նկարագրված են սերպենտինը աղաթթվով մերմշակելու փորձերի արդյունքները:

1. Սեփականի սերպենտինը աղաթթվով վերամշակելով հնարավոր է ստանալ մաքուր մագնեզիտումի քլորիդ ($MgCl_2$):

2. Մագնեզիտումի քլորիդի հետ միասին, իբրև կողմնակի նյութ ստացվում են

երկու նստվածքներ, որոնք կարելի է կիրառել մի շարք նպատակների համար:

3. Թթվի կոնցենտրացիան $MgCl_2$ -ի ելքի վերաբերյալ հիմնական նշանակություն չունի:

4. Սերպենտինը աղաթթվով վերամշակելիս $MgCl_2$ -ի ելքը հասնում է 70—75% (հաշված սերպենտինի և գործածած շիկացրած մագնեզիտի մեջ եղած MgO -ի քանակի վրա):

Ստացվում է բարձր կոնցենտրացիայի մագնեզիումի քլորիդ 25—34° Be:

5. Եթե գործ է ածված աղաթթվի ավելցուկ, $MgCl_2$ -ի ելքը մի քիչ բարձրանում է (փորձ № 8):

6. Սերպենտինը աղաթթվով վերամշակելիս լուծույթի ջերմաստիճանը բարձրանում է մինչև 70—75° և մշակումը կարելի է տանել առանց տաքացման (փորձ № 9, 10 և 11): Մշակվող մասսայի խառնումը մեխանիկական խառնիչով բարձրացնում է $MgCl_2$ -ի ելքը (փորձ № 10 և 11):

M. V. Darbinian

Investigation of treating serpentine methods

I Report

Treating Sevan serpentine with hydrochloric acid

S u m m a r y

1. It is quite possible to obtain a pure solution of magnesium chloride by treating Sevan serpentine with hydrochloric acid.

2. Together with magnesium chloride, two precipitation wastes are obtained, which may be used in some industrial branches.

3. The acid concentration within certain limits is of no great importance for increasing the yield of magnesium chloride.

4. By treating serpentine with hydrochloric acid, it is possible to obtain in solution as chloride at average 70—75% of the available MgO , including also the quantity of MgO used for neutralisation and precipitation. The concentration of the obtained $MgCl_2$ solution is high 25—34° Be.

5. By using an excess of hydrochloric acid, the yield is slightly increased (Exp. № 8).

6. The solution heats at the treatment of serpentine with hydrochloric acid to 70—75° C, so that the treatment may be carried out without heating (Exp. № 9, 10 and 11). The yield of $MgCl_2$ may be increased (Exp. № 10 and 11) by mixing the material to be treated in using a machine-mixer followed by a long time standing.