

Научная статья
УДК 661.846 + 546.88
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.020

СЕРНОКИСЛОТНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ СЕРПЕНТИНИТОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ СЕМИВОДНОГО СУЛЬФАТА МАГНИЯ

**Станислав Викторович Жуков¹, Андрей Валерьевич Нечаев², Андрей Михайлович Чемяков³,
Сергей Владимирович Шестаков⁴**

^{1, 2, 3, 4} «ГК «Русредмет», Санкт-Петербург, Россия

¹szhukov@rusredmet.ru

²anechaev@rusredmet.ru

³achemekov@rusredmet.ru

⁴secretar@rusredmet.ru

Аннотация

Приводится разработанная технология переработки серпентинита сернокислотным способом, которая предусматривает следующие операции: сернокислотное выщелачивание серпентинита, очистку от примесей магнийсодержащего раствора и выделение кристаллов сульфата магния. Также установлено влияние концентрации серной кислоты на степень вскрытия серпентинитового сырья.

Ключевые слова

серпентинит, серная кислота, выщелачивание, брусит, сульфат магния

Для цитирования:

Сернокислотная технология переработки серпентинитов с получением семиводного сульфата магния / С. В. Жуков [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 110–115. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.020

Original article

SULFURIC ACID TECHNOLOGY FOR PROCESSING SERPENTINITES WITH OBTAINING MAGNESIUM SULPHATE SEPTHYDRATE

Stanislav V. Zhukov¹, Andrey V. Nechaev², Andrey M. Chemekov³, Sergey V. Shestakov⁴

^{1, 2, 3, 4} GK "Rusredmet", Saint Petersburg, Russia

¹szhukov@rusredmet.ru

²anechaev@rusredmet.ru

³achemekov@rusredmet.ru

⁴secretar@rusredmet.ru

Abstract

The paper presents the developed technology for the processing of serpentinite by the sulfuric acid method. The technology provides for the following operations: sulfuric acid leaching of serpentinite, purification from impurities of a magnesium-containing solution and isolation of magnesium sulfate crystals. Also, the influence of the concentration of sulfuric acid on the degree of opening was established.

Keywords:

serpentinite, sulfuric acid, leaching, brucite, magnesium sulfate

For citation:

Sulfuric acid technology for processing serpentinites with obtaining magnesium sulphate septyhydrate / S. V. Zhukov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 110–115. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.020

Введение

Магниево-минералы и соли очень распространены в природе, поэтому обеспечение магнийсодержащим сырьем (карналлитом, доломитом, магнезитом, а также серпентинитом и бруситом) оценивается как высокое. К настоящему времени данные материалы значительно представлены на мировом и региональных рынках минерального сырья. Так, например, запасами более 100 млн т магнезита и брусита обладают такие страны, как Россия, Китай, Австралия, Северная Корея и др. Отмечается, что в мире наблюдается устойчивый спрос на магнийсодержащую продукцию. В связи с этим поиск источников сырья и их вовлечение в производство для получения магнийсодержащей продукции — весьма актуальная задача.

В настоящее время известны несколько вариантов технологической переработки серпентинита, предложенных в основном для кондиционного минерала, образующего самостоятельные месторождения. Большинство из этих вариантов направлено на выделение магнезиальной составляющей серпентинита путем кислотной обработки. Отличие известных схем друг от друга касается вида используемой кислоты [1–5], режимов проведения процесса и получаемых конечных продуктов.

Характеристика исходного сырья

В качестве исходного сырья использовался серпентинит, состав которого представлен в табл. 1. Также в табл. 2 приведен фазовый анализ, выполненный на порошковом дифрактометре Bruker D2 Phaser. Количество фаз рассчитано методом Ритвельда в специализированной программе Toras.

Анализ показывает, что данный серпентинит состоит из гидросиликатов (лизардита, талька, хлорита), а также в составе диагностируется магнетит (рис. 1).

Таблица 1

Химический состав серпентинита

Характеристика пробы	Содержание компонента, % мас.								ППП (900 °C)	Влага, %
	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	NiO	MnO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃		
Серпентинит	33,8	36,0	7,09	2,14	0,23	0,1	0,39	1,53	11,8	0,2

Таблица 2

Фазовый состав серпентинитов по данным исполнителя

Фаза	Брутто формула	C, %
Лизардит	H ₄ Mg ₃ O ₉ Si ₂	16,8
Лизардит 1Т	H ₄ Mg ₃ O ₉ Si ₂	17,8
Тальк	H ₂ Mg ₃ O ₁₂ Si ₄	25,4
Хлорит IIb	H ₄ Mg ₃ O ₉ Si ₂	28,2
Магнетит	Fe ₃ O ₄	11,8

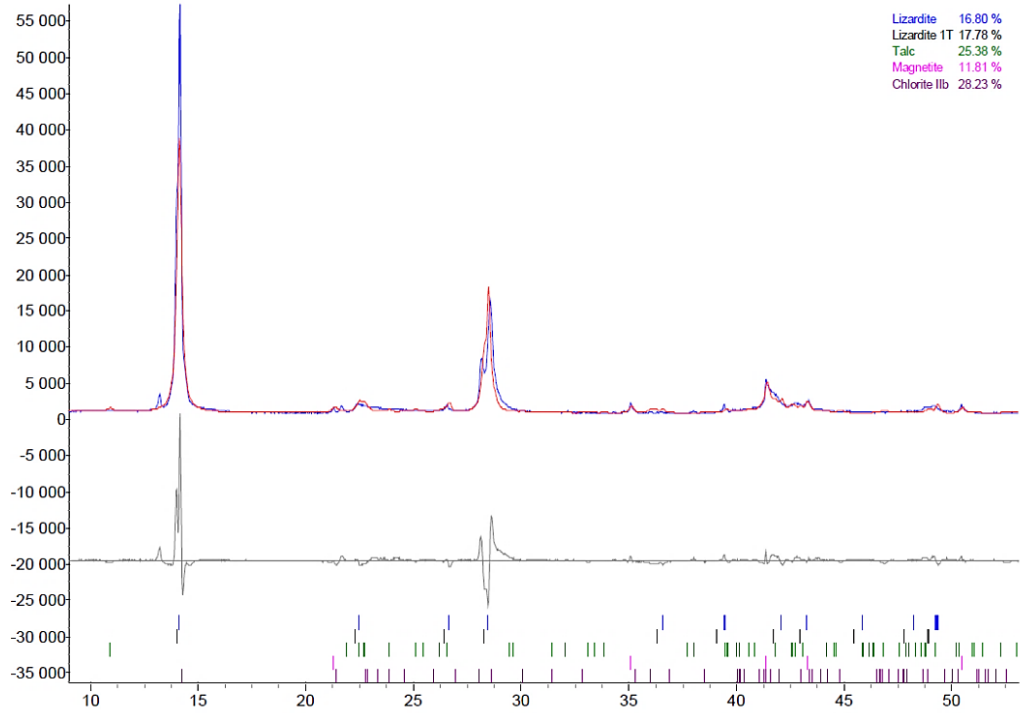


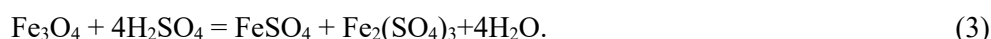
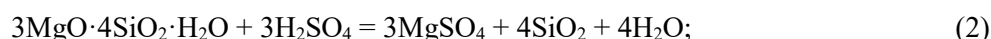
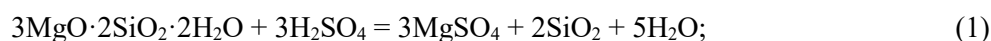
Рис. 1. Дифрактограмма серпентинита

Результаты

Сернокислотное выщелачивание

Одним из основных продуктов разработанной технологии является семиводный сульфат магния $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Поэтому в качестве вскрывающего реагента выбрана серная кислота.

Взаимодействие серной кислоты с основными компонентами серпентинитового сырья описывается следующим уравнением реакции:



Условия проведения экспериментов и извлечение компонентов в сульфатный раствор представлены в табл. 3, график зависимости извлечения компонентов от концентрации серной кислоты представлен на рис. 2.

Таблица 3

Извлечения компонентов в ходе исследований влияния концентрации серной кислоты при вскрытии серпентинитового сырья

Условия				Извлечение компонентов, %							
$C(\text{H}_2\text{SO}_4)$, г/л	T : Ж	t, °C	τ, ч	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	NiO	MnO
250	1:3,5	90	5	73,3	0,1	43,0	38,5	40,2	46,1	54,4	33,8
300	1:3,5	90	5	78,7	0,1	46,9	41,8	44,0	50,0	61,0	39,2
350	1:3,5	90	5	87,3	0,1	64,3	31,2	50,0	50,5	59,0	49,4
400	1:3,5	90	5	89,4	0,1	70,2	13,5	50,1	51,3	63,4	58,3
450	1:3,5	90	5	93,8	0,1	85,3	12,9	50,9	50,9	64,5	62,5

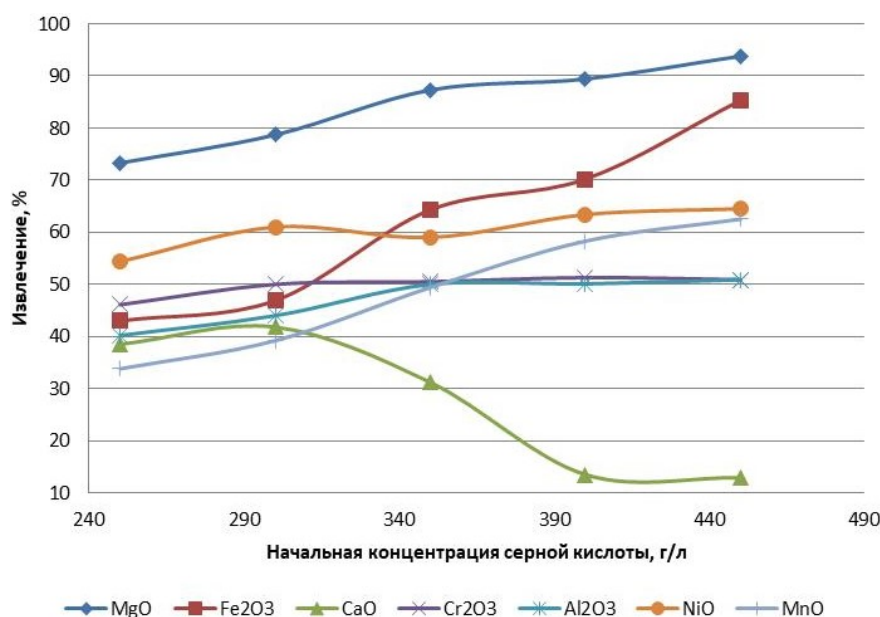


Рис. 2. Зависимость степени извлечения основных и примесных компонентов от концентрации серной кислоты при выщелачивании серпентинита

Из таблицы 3 и графиков на рис. 2 видно, что при увеличении концентрации серной кислоты степень извлечения в раствор магния, железа, марганца, алюминия увеличивается, при этом степень извлечения хрома начиная с концентрации 300 г/л остается постоянной, тогда как степень перехода кальция в раствор снижается при увеличении концентрации серной кислоты, что объясняется снижением растворимости гипса в растворах серной кислоты.

Очистка от примесей

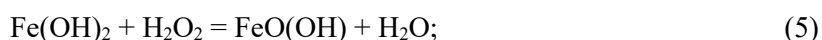
Для получения готового продукта — семиводного сульфата магния — фильтраты после выщелачивания серной кислотой подвергаются нейтрализации и очистке от основных примесей. Фильтраты вскрытия серпентинита представляют собой раствор сульфата магния с примесями железа, хрома, никеля, марганца, алюминия, кальция и свободную серную кислоту (усредненный состав раствора представлен в табл. 4). В качестве реагента-осадителя использовали природный гидроксид магния — брусит. При нейтрализации компоненты растворов вскрытия серпентинита взаимодействуют с реагентом-осадителем, образуя соответствующие гидроксиды. Свободная серная кислота нейтрализуется с образованием сульфата магния.

Таблица 4

Усредненный химический состав фильтрата после выщелачивания серпентинита

Содержание компонента, г/л									
MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	NiO	MnO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	H ₂ SO ₄	ρ, г/см ³
95,3	< 0,1	19,3	0,34	0,47	0,21	0,44	2,42	156,5	1,332

Учитывая рН гидратообразования указанных выше элементов, необходимо нейтрализовать раствор до рН = 10,0–11,0 для количественного осаждения всех примесей. Однако при этом начинает осаждаться Mg(OH)₂ (рН⁰_{гидр.} = 8,4), что приведет к значительным потерям магния с железистым осадком. Поэтому в процессе нейтрализации необходимо поддерживать рН = 7,0–8,0. В данном интервале рН количественно осаждаются гидроксиды железа (III), хрома (III), алюминия (III), никеля (II), тогда как гидроксиды железа (II) и марганца (II) осаждаются частично. Поэтому необходимо окислить образующиеся в результате нейтрализации гидроксиды железа (II) и марганца (II) до легкоосаждаемых форм. При добавлении окислителя (H₂O₂) протекают следующие химические реакции:



Химический состав фильтрата после выщелачивания серпентинита, поступающий на очистку от примесей, представлен в табл. 4.

Очистку проводили следующим образом. Фильтрат после выщелачивания нагревали до 80 °С и затем при интенсивном перемешивании дозировали суспензию брусита 300 г/л по твердому до рН = 6,8–7,0. Далее приливали пероксид водорода для окисления железа и марганца. Полученную пульпу выдерживали в течение 30 мин. По окончании выдержки отделяли железистый осадок от раствора фильтрацией на нутч-филт্রে. Очищенный от примесей раствор (состав представлен в табл. 5) направляется на упаривание и кристаллизацию с выделением кристаллов MgSO₄·7H₂O.

Из таблицы 5 видно, что все примеси кроме кальция количественно переходят в железистый осадок. Степень очистки раствора сульфата магния от примесей более 99 %.

Таблица 5

Состав раствора после очистки от примесей

Содержание компонента, г/л									
MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	NiO	MnO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	pH	ρ, г/см ³
108,6	< 0,01	< 0,01	0,28	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	7,33	1,275

Выделение MgSO₄·7H₂O

В системе MgSO₄-H₂O насчитывается восемь гидратов сульфата магния с содержанием кристаллизационной воды 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 и 12. При комнатной температуре из водных растворов кристаллизуется эпсомит MgSO₄·7H₂O, а выше 48 °С — сакиит MgSO₄·6H₂O, который в интервале

87–92 °С плавится инконгруэнтно с образованием метастабильных $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Твердый $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при 106 °С переходит в $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, последний — в $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 122–124 °С. От 161 до 169 °С $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ переходит в $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — кизерит. Из водных растворов стабильный кизерит кристаллизуется при температурах выше 67,5 °С [6].

Выделение кристаллов $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ проводили следующим образом. Очищенный от примесей раствор упаривали до 400 г/л по сульфату магния, затем охлаждали при перемешивании до температуры окружающей среды. Химический состав полученных кристаллов семиводного сульфата магния представлен в табл. 6.

Таблица 6

Химический состав полученного семиводного сульфата магния

Содержание компонента, %									
MgO	SO ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	NiO	MnO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	ППП
16,34	32,45	< 0,01	< 0,01	< 0,1	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	51,11

На основании проведенных экспериментов разработана и опробована технологическая схема переработки серпентинита сернокислотным способом (рис. 4) с получением семиводного сульфата магния. Серпентинитовое сырье поступает на подготовку (дробление, измельчение и классификация), затем водно-серпентинитовая пульпа поступает на выщелачивание серной кислотой. После выщелачивания отделяется остаток, а сернокислый раствор поступает на очистку от примесей гидролитическим методом. Далее очищенный от примесей раствор поступает на упаривание и кристаллизацию с выделением семиводного сульфата магния, маточный раствор при этом возвращается в оборот на стадию упаривания.

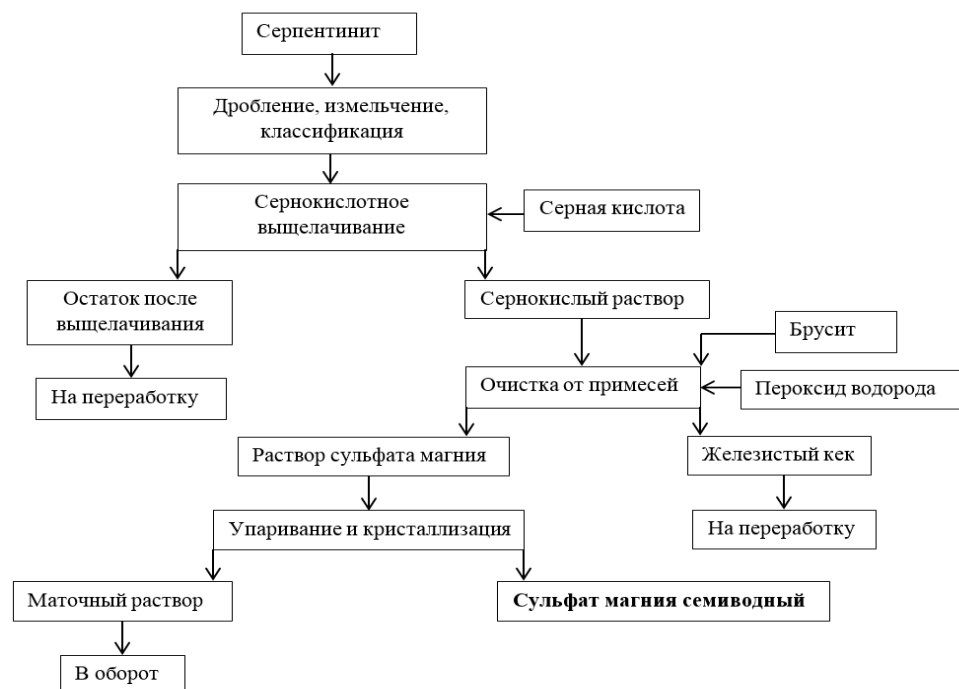


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема переработки серпентинита сернокислотным способом

Выводы

Установлено влияние концентрации серной кислоты при выщелачивании серпентинита на переход основных и примесных элементов в раствор. При увеличении концентрации серной кислоты возрастает степень извлечения основных и примесных компонентов, кроме кальция. Также стоит отметить, что кремний полностью остается в остатке после выщелачивания.

Гидролитическая очистка раствора выщелачивания с применением природного брусита и пероксида водорода позволяет получить чистый раствор сульфата магния, пригодный для выделения целевого продукта с содержанием основного вещества не менее 99,9 %.

Список источников

1. Широаян Д. С., Громова И. В., Элжиркаев Р. А. Изучение возможности переработки серпентинито-магнезитового сырья Халиловского месторождения на сульфат магния // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. XXVIII, № 5. С. 122–125.
2. Сагарунян С. А., Арустамян А. Г., Агамян Э. С., Назарян Э. М., Сагарунян А. С. Исследование процессов комплексной переработки серпентинитов // Труды КНЦ РАН. 2018. Вып. 9. С. 187–191.
3. Габдуллин А. Н., Калинин И. И., Печерских Е. Г., Семенищев В. С. Получение высокодисперсного кремнезема методом азотнокислотной переработки серпентинита // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология, химия». 2011. Т. 24 (63), № 3. С. 44–47.
4. Пат. RU 2292300 C1. Способ переработки серпентинита / Калинин И. И., Габдуллин А. Н.; опубл. 2005.
5. Зулумян Н. О., Оганесян Э. Б., Оганесян З. Г. О термокислотной обработке серпентинитов северо-восточного побережья озера Севан // Доклады НАН РА. Неорганическая химия. 2002. Т. 102, № 3. С. 55.
6. Позин М. Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). Изд. 4-е, испр. Л.: Химия, 1974. Ч. 1. 792 с.

References

1. Shiroyan D. S., Gromova I. V., Elzhirkaev R. A. Izuchenie vozmozhnosti pererabotki serpentinito-magnezitovogo syr'ya Halilovskogo mestorozhdeniya na sul'fat magniya [Studying the possibility of processing serpentinite-magnesite raw materials of the Khalilovsk deposit into magnesium sulfate]. *Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii* [Advances in chemistry and chemical technology], 2014, Vol. XXVIII, No. 5, pp. 122–125. (In Russ.).
2. Sagarunyan S. A., Arustamyan A. G., Agamyan E. S., Nazaryan E. M., Sagarunyan A. S. Issledovanie processov kompleksnoy pererabotki serpentinitov [Investigation of the processes of complex processing of serpentinites]. *Trudy KNC RAN* [Proceedings of the KSC RAS], 2018, no. 9, pp. 187–191. (In Russ.).
3. Gabdullin A. N., Kalinichenko I. I., Pecherskikh E. G., Semenishchev V. S. Poluchenie vysokodispersnogo kremnezema metodom azotnokislotnoy pererabotki serpentinita [Obtaining highly dispersed silica by the method of nitric acid processing of serpentinite]. *Uchenye zapiski Tavricheskogo nacional'nogo universiteta im. V. I. Vernadskogo. Seriya "Biologiya, himiya"* [Scientific notes of the Taurida National University named after V.I. Vernadsky. Series "Biology, chemistry"], 2011, V. 24 (63), No. 3, pp. 44–47. (In Russ.).
4. Pat RU 2292300 C1. *Sposob pererabotki serpentinita* [Method for processing serpentinite]. Kalinichenko I. I., Gabdullin A. N. (In Russ.).
5. Zulumyan N. O., Oganessian E. B., Oganessian Z. G. O termokislotnoy obrabotke serpentinitov severo-vostochnogo poberezh'ya ozera Sevan [On the thermal acid treatment of serpentinites of the northeastern coast of lake Sevan]. *Doklady NAN RA. Neorganicheskaya himiya* [Reports of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia. Inorganic chemistry], 2002, Vol. 102, No. 3, pp. 55. (In Russ.).
6. Pozin M. E. *Tekhnologiya mineral'nyh soley (udobrenij, pesticidov, promyshlennyh soley, okislov i kislot)* [Technology of mineral salts (fertilizers, pesticides, industrial salts, oxides and acids)]. Leningrad, Chemistry, 1974, part 1, 792 p. (In Russ.).

Информация об авторах

С. В. Жуков — кандидат технических наук, заместитель руководителя НИЦ;
А. В. Нечаев — кандидат технических наук, генеральный директор;
А. М. Чемяков — заместитель начальника аналитической лаборатории;
С. В. Шестаков — главный технолог.

Information about the authors

S. V. Zhukov — PhD (Engineering), Deputy Head of R & D;
A. V. Nechaev — PhD (Engineering), CEO;
A. M. Chemekov — Deputy Head of analytical laboratory;
S. V. Shestakov — chief technologist.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.