

УДК 553.543

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ СЕРПЕНТИНИТОВ**

**С.А. Сагарунян, А.Г. Арустамян, Э.С. Агамян, Э.М. Назарян,  
А.С. Сагарунян**

*Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА*

Кислотно-щелочным комбинированным методом проведена переработка серпентинитов. Показано, что при обработке серпентинита растворами сильных минеральных кислот степень выщелачивания магния в раствор можно довести до 95 мас.%. После очистки полученного раствора от примесей металлов нейтрализацией его используют для получения соединения магния по существующим технологиям, а при обработке твердой фазы каустической щелочью около ~90 мас.%  $SiO_2$ , содержащегося в ней, переходит в раствор. Получается пульпа, содержащая щелочно-кремнеземистый раствор и твердую фазу. При обработке раствора получают силикаты различных металлов, кремнезем, кальцинированную и каустическую соду, а твердую фазу можно использовать для получения легированной стали, в качестве наполнителя, для производства магнезиальных кирпичей и в качестве компонента краски.

**Ключевые слова:** серпентинит, кислота, щелочь, кремнезем, магний.

**Введение.** Серпентинит является вмещающей породой многих полезных ископаемых, поэтому его относят к многотоннажным отходам добывающей и обогатительной промышленности. В частности, на асбестоперерабатывающих предприятиях ежегодно образуются десятки миллионов тонн отхода с высоким содержанием измельченного серпентинита, отвалы которого занимают значительную площадь и представляют экологическую опасность.

В РА находятся высококремнеземистые магниесодержащие горные породы, состоящие в основном из минералов группы серпентинита, таких как лизардит, хризотил, хризотил-асбест, антигорит и др.

Для получения высококачественного магнезита и других соединений магния из горных пород и указанных отходов возникает необходимость их комплексной переработки, что позволит извлекать из них все полезные компоненты, получать дешевые товарные продукты и, как следствие, приведет к снижению себестоимости производимых продуктов.

**Способы переработки серпентинитов.** Существует много способов переработки серпентинитов, однако наряду с преимуществами каждого способа в них имеются и недостатки, которые ограничивают их применение. Рассмотрим их в отдельности.

1. Переработка серпентинитов растворами серной кислоты концентрации 20...50 мас.%. Процесс ведут при постоянном перемешивании в течение 2...3 час. Получают осадок аморфного кремнезема с неразложившимися хромагнетитовыми минералами и жидкую фазу. Осадок подвергают электромагнитной сепарации, разделяют диоксид кремния от хромагнетитового концентрата. Для осаждения растворенных металлических примесей из жидкой фазы раствор нейтрализуют до pH=7...8,5, осаждают ионы хрома, никеля и железа в виде гидроксидов. После отделения осадка фильтрат карбонизируют кальцинированной содой с выделением осадка (карбоната магния), который разлагают при 700<sup>0</sup>C, в результате чего получают оксид магния. Жидкую фазу выпаривают, получают сульфат натрия [1]. Несмотря на то, что способ позволяет разлагать серпентинит, получать оксид магния, рудный концентрат и аморфный кремнезем, однако процесс переработки длительный и трудоемкий, а получаемый кремнезем имеет ограниченное применение.

2. Получение оксида магния из серпентинита. Согласно этому способу, сырье сплавляют с сульфатом аммония при 250...400 <sup>0</sup>C, сплав выщелачивают водой, раствор нейтрализуют, осаждают примеси металлов в виде гидроксидов и отделяют фильтрацией [2]. Из фильтрата аммиаком сначала осаждают  $Mg(OH)_2$  при pH=10,0...10,5, а затем при pH=11,0...11,5 карбонатом аммония осаждают карбонат магния. После этого оба осадка отмывают от сульфат-иона, далее подвергают термообработке при 750 <sup>0</sup>C, в результате чего получают оксид магния. Полученный на стадии осаждения гидроксида магния раствор сульфата аммония упаривают и направляют на стадию спекания с серпентинитом, а выделившийся на этой стадии аммиак улавливают и используют для осаждения  $Mg(OH)_2$ . Несмотря на то, что этот способ позволяет из сырья почти полностью извлекать магний в виде  $MgO$ , однако процесс переработки длительный, с большими энергетическими затратами. Кроме этого, отделенные примеси металлов и кремнезема не перерабатываются.

3. Переработка серпентинита раствором соляной кислоты концентрации 25 мас.% при температуре 80...90<sup>0</sup>C [3]. Полученную суспензию фильтруют, получают хлормagneзевый раствор, загрязненный железом, никелем, хромом, и твердую фазу, содержащую в основном  $SiO_2$ . Раствор очищают от примесей нейтрализацией, осаждают примеси – гидроксиды железа, никеля и хрома.

Раствор перерабатывают с получением обезвоженного карналлита, из которого электролизом получают магний, анодный хлор и отработанный электролит. Из хлора получают хлористый водород. Несмотря на то, что процесс переработки серпентинита проводится комплексно, однако твердую фазу не перерабатывают, она имеет ограниченное применение.

4. Комплексная переработка магний-силикатсодержащего сырья. Согласно этому способу, обработку сырья проводят двухстадийным выщелачиванием серной кислотой [4]. Полученную пульпу фильтруют, раствор нейтрализуют аммиаком, разбавляют его 10...20 раз, вводят зародыши карбоната магния и проводят его карбонизацию газообразным углекислым газом при  $pH=9,5...11,0$ . Полученный  $MgCO_3$  сушат при  $105...200^{\circ}C$ , затем прокаливают при температуре  $480...650^{\circ}C$ , в результате чего получают  $MgO$ . Несмотря на то, что этот способ позволяет разлагать серпентинит, получать оксид магния, однако процесс переработки длительный, трудоемкий, с большими материальными и энергетическими затратами.

5. Способ переработки серпентинитов, согласно которому их прокаливают при температуре  $680...750^{\circ}C$ , после чего обрабатывают 4...8%-ным раствором соляной кислоты при соотношении серпентинит:соляная кислота=1:(15...40). Затем горячую пульпу декантируют и фильтруют. Осадок высушивают, получают кремнезем, загрязненный примесями, а фильтрат выпаривают и отделяют кремниевую кислоту в виде золь-геля. В раствор, содержащий хлориды магния и железа (III), добавляют соляную кислоту исходя из расчета получения 4...8%-ного раствора соляной кислоты. Полученный раствор используют для обработки новой порции серпентинита. Далее эту процедуру повторяют 3...5 раз, используя новые порции прокаленного серпентинита. Концентрированный таким способом раствор при температуре  $90^{\circ}C$  смешивают с серпентинитом, фильтруют, отделяют раствор хлорида магния от осадка, содержащего гидроксид железа (III). Осадок прокаливают при температуре  $350...400^{\circ}C$ , получают красный пигмент, в котором содержание  $Fe_2O_3$  доходит до 16 мас.% [5]. Несмотря на то, что предложенный способ переработки серпентинитов позволяет извлекать из них основную часть полезных компонентов, однако он имеет основной недостаток, ограничивающий его внедрение. Этот недостаток заключается в том, что проводят предварительную термообработку сырья при высоких температурах, а это с экономической и экологической точек зрения нецелесообразно.

6. Переработка серпентинитов соляной кислотой [6]. Установлено, что оптимальными являются следующие условия разложения: концентрация  $HCl$

19...20 мас.%, температура 95...100°C, время выщелачивания – 200 мин. Очистку раствора от примесей следует вести стехиометрическим количеством гидроксида магния при температуре не менее 80°C. В результате переработки серпентинита образуются товарный раствор хлорида магния, высокодисперсный кремнезем и концентрат, содержащий хром, никель, железо и др. Несмотря на то, что в работе проводится комплексная переработка серпентинита, однако процесс переработки длительный, полученный загрязненный примесями кремнезем будет иметь ограниченное применение.

7. Переработка серпентинитов азотной кислотой [7]. Согласно этому методу, измельченное сырье подвергают магнитной сепарации, разделяют магнитную часть от немагнитной. Немагнитную часть выщелачивают азотной кислотой, отделяют  $SiO_2$ . Раствор нейтрализуют, осаждают  $Fe$ ,  $Mn$ ,  $Cr$ ,  $Ni$  в виде гидроксидов, их промывают, смешивают с магнитной частью и используют для получения легирующей стали. Очищенный раствор нитрата магния упаривают, осаждают  $Mg(NO_3)_2 \cdot 8H_2O$ , который при 500...650°C подвергают термическому гидролизу перегретыми парами воды, получая  $MgO$  и азотную кислоту.

Несмотря на то, что данный метод позволяет извлекать из серпентинита почти все ценные компоненты, однако полученный этим способом кремнезем по чистоте находит ограниченное применение.

Известны также другие способы кислотного разложения серпентинитов, которые существенно не отличаются друг от друга, и каждый из них имеет некоторые недостатки, что ограничивает их массовое применение.

Исходя из вышеизложенного, целью настоящей работы является переработка серпентинитов по экономически выгодной, экологически чистой безотходной технологии.

**Экспериментальная часть и обсуждение результатов.** Из серпентинитов Севанского месторождения взята проба, среднее содержание компонентов которой приведено в табл.1.

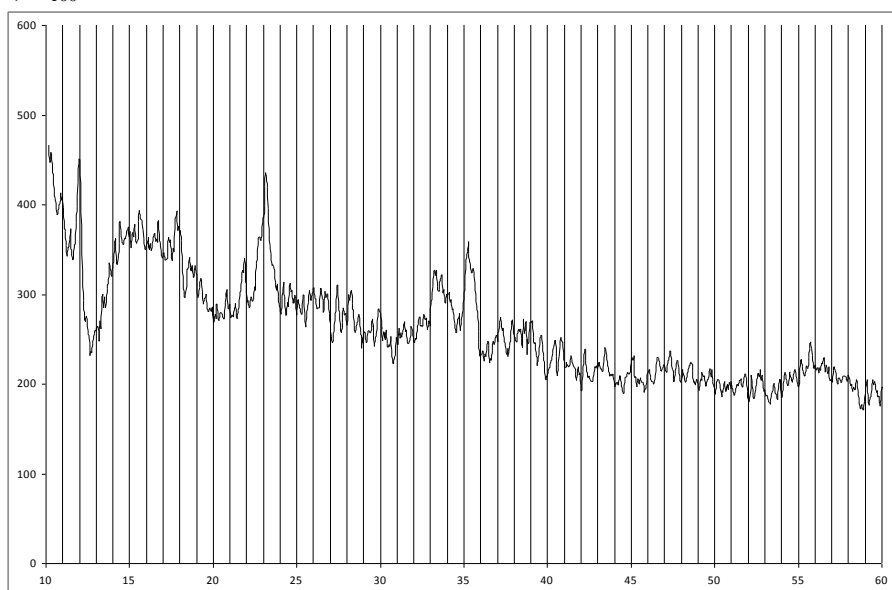
Таблица 1

Содержание компонентов в серпентините, мас.%

$MgO$	$SiO_2$	$Fe_2O_3$	$Cr_2O_3$	$Al_2O_3$	$CaO$	$NiO$	<i>n.n.n.</i>
36,20	36,07	7,27	2,70	0,60	0,20	–	16,80

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошкообразных образцов серпентинита проводился методом порошков на дифрактометре URD-63 с использованием  $Cu_{K\alpha}$  – излучения и никелевого фильтра. Идентификация линий дифрактограмм

проводилась по данным JCPDS-ICDD 2004. Результаты анализа пробы серпентинита, обработанные на компьютере, приведены на рисунке. Из рентгенограммы видно, что серпентинит в основном состоит из серпентина + лизардита ( $3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), карточка №86-0403;  $d/n=7,29_{100}$ ; тридимита ( $\text{SiO}_2$ ), карточка № 85-0419;  $d/n=3,86_{100}$  и гематита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), карточка № 86-0550;  $d/n=2,70_{100}$ .



*Рис. Рентгенограмма пробы исходного серпентинита*

Переработка серпентинита вышеуказанного состава проводится предложенным нами кислотно-щелочным комбинированным способом [8]. Согласно предложенному способу, переработка серпентинита проводится в две стадии. На первой стадии процесс разложения серпентинита проводится растворами сильных минеральных кислот (соляной, серной, азотной) концентрации 15...20% при температуре 80...90<sup>0</sup>С. Процесс переработки ведется при постоянном перемешивании в течение 40 мин соляной кислотой. Кислота подается исходя из расчета растворения всех металлов, находящихся в серпентините. После кислотной обработки полученную суспензию фильтруют, твердую фазу промывают. В этом процессе примерно 57% исходного сырья переходит в раствор. Выход компонентов в жидкую фазу составляет (в мас. %):  $\text{MgO}$ - 94;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - 97;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -100;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - 2,01. Количество свободной соляной кислоты в растворе составляет ~6,1% от её исходного количества. В

твердой фазе остаются в основном аморфный кремнезем и неразложившаяся часть сырья.

С целью очистки раствора хлористого магния от примесей металлов в него подают исходный серпентинит, примерно в полтора раза превышающий необходимое его количество, нужное для нейтрализации свободной кислоты и цементации металлических примесей. Процесс ведут при постоянном перемешивании при температуре  $80^{\circ}\text{C}$  в течение 30 мин. В этом процессе свободная соляная кислота вступает в реакцию с серпентинитом, образуя хлорид магния в жидкой фазе и аморфный кремнезем в твердой фазе. При этом хлориды железа и хрома вступают в реакцию с серпентинитом, образуя гидроксиды трехвалентных железа, хрома и смесь  $\text{MgO}$  и  $\text{SiO}_2$  в твердой фазе, а также  $\text{MgCl}_2$  в жидкой фазе.

О получении трехвалентного гидроксида железа свидетельствовало также окрашивание пульпы в красно-коричневый цвет.

Несмотря на то, что в этом процессе рН пульпы доходит до 4...5, однако химический анализ раствора показал, что после переработки 100 г серпентинита, дальнейшего выщелачивания и промывки осадка остаточное количество железа в фильтрате в пересчете на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  составляло ~1,5 г. При дальнейшем увеличении количества подаваемого для осаждения железа серпентинита его остаточное содержание в растворе не менялось. По всей вероятности, указанное количество железа в растворе находилось в двухвалентном состоянии, которое при данном значении рН среды не осаждалось. Для конечной очистки раствора хлористого магния в условиях опыта в него подавали  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в количестве, эквивалентном хлористому железу и хрому. Полученный очищенный раствор хлористого магния можно перерабатывать по существующим технологиям.

Содержание компонентов промытой твердой фазы, образованной после проведения вышеприведенных реакций, приведено в табл. 2.

Таблица 2

Содержание компонентов в осадке, мас.%

$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	п.п.п.
35,57	13,00	31,20	1,60	2,50	-	13,00

Данные таблицы показывают, что полученный остаток по составу близок к серпентиниту, поэтому рекомендуется его отправлять в процесс переработки серпентинитов растворами кислот.

На второй стадии после кислотной обработки серпентинита с целью выщелачивания из остатка кремнезема его обрабатывают каустической содой концентрации  $\text{Na}_2\text{O}=180\text{...}220 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ , исходя из расчета сохранения

соотношения  $Na_2O : SiO_2 = 1,5:1,0$ . Процесс ведут при температуре  $40...45\text{ }^{\circ}C$ , постоянном перемешивании в течение  $40...45\text{ мин}$ .

Полученную при этом пульпу фильтруют, твердую фазу промывают и прокаливают. Получают обогащенный металлами концентрат, в котором содержание полезных компонентов составляет (мас. %):  $MgO$  - 23,0;  $Fe_2O_3$  - 48,76;  $SiO_2$  - 15,82;  $Cr_2O_3$  - 12,75. Этот концентрат можно использовать для получения легированной стали, в качестве наполнителя, для производства магнезиальных кирпичей и в качестве компонента краски (охры). В этом процессе выход  $SiO_2$  в раствор составляет примерно 90 мас. %.

Полученный в этом процессе щелочно-кремнеземистый раствор охлаждают при постоянном перемешивании до  $15...20\text{ }^{\circ}C$ , получают пульпу, содержащую кристаллический девятиводный метасиликат натрия. Ее фильтруют на центрифуге, твердый остаток упаковывают как товарный продукт. Полученный фильтрат (фугат), в котором содержание  $Na_2O$  находится в пределах  $120...130\text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ , а  $SiO_2$  -  $25...30\text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ , частично используют для выщелачивания осадка, полученного на первой стадии процесса, а остальную часть подвергают выпарке, корректируют, получают щелочно-кремнеземистый раствор, пригодный для получения девятиводного метасиликата натрия.

Из полученного щелочно-кремнеземистого раствора и аморфного кремнезема можно получить также жидкое стекло. С этой целью готовят пульпу, состоящую из метасиликата натрия и аморфного кремнезема при их необходимом модуле. Процесс ведут при температуре  $45...60\text{ }^{\circ}C$ , постоянном перемешивании в течение  $35...40\text{ мин}$ .

С целью получения кремнезема (белой сажи) из полученного отфильтрованного щелочно-кремнеземистого раствора его подвергают карбонизации. Процесс ведут при постоянном перемешивании при температуре  $70...80\text{ }^{\circ}C$  газовой смеси, содержащей 12%  $CO_2$ . В этом процессе получают твердую фазу - белую сажу и жидкую фазу - кальцинированную соду. Каустификацией кальцинированной соды известковым молоком получают каустическую соду, которую возвращают в процесс.

**Выводы.** Разработаны и экспериментально обоснованы новые технологические направления кислотно-щелочной переработки серпентинитов с получением полезных продуктов.

Разработанная технология переработки серпентинитов, по сравнению с существующими, имеет следующие преимущества с экологической и экономической точек зрения:

- не проводится предварительная термообработка сырья;
- обработка сырья проводится более концентрированными растворами кислот и в короткий срок;
- для очистки раствора хлористого магния от примесей металлов в основном используется исходный серпентинит;
- технология позволяет восстановить использованную каустическую соду и вернуть ее в процесс;
- технология позволяет получать продукты высокой чистоты;
- разработанная технология является безотходной.

Новизна проведенных исследований подтверждается тем, что практически все технологические процессы разработанных способов защищены авторским свидетельством.

#### Литература

1. Патент РФ №2097322, С01 В33/142, С01 F 5/02. Способ комплексной переработки серпентинита / **В.В. Велинский, Г.М. Гусев.** – Оpubл. 1997.
2. Патент РФ №2011638, С01F5/06. Способ получения оксида магния из серпентинита / **Т.В. Кузнецова, Е.М. Иоффе, В.М. Колбасов, А.А. Чертков, Ю.Д. Сагалаевич и др.** – Оpubл. 1994.
3. Патент РФ №2241670, С01 F 5/30, С01В 7/01. Способ переработки серпентинита / **А.А. Шелконогов, В.И. Мулиев, А.И. Гулякин, Ю.А. Козлов, В.А. Кочелаев, И.А. Каримов, Р.Г. Фрейдлина.** - Оpubл. 2004.
4. Патент РФ №2285666, С1. Способ комплексной переработки магнии-силикатосодержащего сырья /**М.Г. Григорович, Л.И. Иванович, Р.В. Кузьмина.** – Оpubл. 2006.
5. Патент РФ №2407704, С2. Способ комплексной обработки серпентинитов / **Н.О. Зулумян, А.Р. Исаакян, Т.А. Овсепян, А.М. Казанчян, А.М. Терзян.** - Оpubл. 2007.
6. **Нажарова Л.Н.** Солянокислая переработка серпентинита: Автореферат дис. ... к.т.н./ КГТУ. – Казань, 1999. – 152 с.
7. Патент РФ №2292300, С01F. Способ переработки серпентинита /**И.И. Каличенко, А.Н. Габдуллин.** – Оpubл. 2005.
8. Արտոնագիր № 2953 А, С01 В33/00, С09 С1/00. Սերպենտինիտների համալիր մշակման եղանակ / **Ս.Ա. Սահարունյան, Ա.Գ. Առուստամյան, Է.Ս. Աղամյան, Ա.Մ. Առաքելյան, Ա.Ս. Սահարունյան.** – 2014:

*Поступила в редакцию 12.05.2015.  
Принята к опубликованию 17.12.2015.*



## ՍԵՐՊԵՆՏԻՆԻՏՆԵՐԻ ՎԵՐԱՄՇԱԿՄԱՆ ԴՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա.Ա. Սահարունյան, Ա.Գ. Առուստամյան, Է.Ս. Աղամյան, Է.Մ. Նազարյան,  
Ա.Ս. Սահարունյան

Սերպենտինիտների համալիր վերամշակումը կատարվել է թթվա-հիմնային համակցված եղանակով: Ցույց է տրվել, որ երբ սերպենտինիտները վերամշակում են ուժեղ հանքային թթուների լուծույթներով, մազնեզիումի լուծահանման աստիճանը կարելի է հասցնել մոտ 95 զանգվ. %: Ստացված լուծույթը մետաղների խառնուրդներից չեզոքացումով մաքրելուց հետո օգտագործում են գոյություն ունեցող եղանակներով մազնեզիումի տարբեր միացություններ ստանալու համար: Անջատված պինդ զանգվածը կաուստիկ հիմքով լուծագատելիս նրանում պարունակվող  $\text{SiO}_2$ -ի մոտ 90%-ն անցնում է հեղուկ ֆազ: Ստացվում է խյուս, որը պարունակում է հիմնասիլիկահողային լուծույթ և պինդ զանգված: Լուծույթի վերամշակմամբ ստացվում են տարբեր մետաղների սիլիկատներ, սիլիկահող, կալցինացված և կաուստիկ սոդա, իսկ մնացած պինդ զանգվածը կարելի է օգտագործել լեզիրացված պողպատի, մազնեզիումային աղյուսների արտադրություններում որպես լցանյութ և ներկանյութի բաղադրամաս:

**Առանցքային բաներ.** սերպենտինիտ, թթու, հիմք, սիլիկագել, մազնեզիում:

## INVESTIGATING PROCESSES OF RECYCLING SERPENTINITES

S.A. Saharunyan, A.G. Arustamyan, E.S. Aghamyan, E.M. Nazaryan, A.S. Saharunyan

A complex processing of serpentinites is conducted by the acid-base combined method. It has been shown that the treatment of serpentinite solutions of strong mineral acids, the magnesium leaching degree in the solution can be adjusted to 95 wt%. After purification from metal impurities by neutralization, the resulting solution is used to obtain the magnesium compound by the existing technologies, while at processing the solid phase by caustic alkali ~ 90 wt%  $\text{SiO}_2$  contained in it goes into the liquid phase. A pulp is obtained containing an alkaline-siliceous solution and a solid phase. When processing the solution, various metal silicates, silica, soda and caustic soda are obtained, and the solid phase can be used to produce alloyed steel, as a filler for the production of magnesia bricks and as a component of a paint.

**Keywords:** serpentinite, acid, alkali, silica, magnesium.