

УДК 669.721.553.543

## Исследование возможности использования хвостов обогащения вермикулитовых руд как сырья для получения соединений магния

Д.В. Макаров<sup>1,2</sup>, Е.П. Семенова<sup>2</sup>, И.В. Зоренко<sup>1</sup>, Ю.П. Меньшиков<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН*

<sup>2</sup> *Апатитский филиал МГТУ*

<sup>3</sup> *Геологический институт Кольского научного центра РАН*

**Аннотация.** С применением методов химического и рентгенофазового анализа исследовано взаимодействие хвостов обогащения вермикулитовых руд с солянокислыми растворами. Обоснована возможность использования хвостов в качестве сырья для получения гидроксидов магния и железа, а также аморфного кремнезема.

**Abstract.** The interaction of vermiculite ores reject material with hydrochloric acid solutions using chemical and XRD analysis has been investigated. The opportunity of using the tails as raw material for magnesium and iron hydroxide, and also amorphous silica has been proved.

### 1. Введение

Как известно, источники сырья магниальной отрасли в настоящее время в значительной степени истощены, что стимулировало исследования по получению магния и его соединений из нетрадиционного сырья, в том числе отходов горнопромышленного комплекса (Зырянова, Бердов, 2006; Кондаков, Данилов, 2007). Так, ранее была показана возможность использования хвостов обогащения вермикулитовых руд в качестве сырья для производства магниевого мелиоранта, при этом выщелачивание магния и железа проводили серной кислотой для получения труднорастворимой соли магния  $Mg_2(OH)_2SO_4$  (Манакова и др., 2003).

Извлечение магния в виде различных соединений из хвостов обогащения вермикулитовых руд позволит расширить сырьевую базу для получения металлического магния. Магниевая промышленность является динамично развивающейся отраслью со среднегодовым темпом прироста ~5 % (Скородумов, Никитина, 2008). В настоящее время рассматривается создание двух новых магниевых предприятий, для одного из которых, мощностью 70 тыс. т магния в год, сырьем служат подготовленные к использованию запасы серпентинита – отходы обогащения хризотил-асбеста (Скородумов, Никитина, 2008). Получаемые соединения могут быть использованы также как сырье для получения магниальных вяжущих веществ, пигментов, компонентов строительных материалов и т.д.

Перспективной технологией надежной иммобилизации отходов (в том числе и токсичных) является их включение в минеральные матрицы на основе магниально-минерально-солевых композиций (ММСК), приготавливаемых на основе широко распространенных минералов (Вайсберг и др., 2005). Основными компонентами ММСК являются каустический магнезит (или доломит), раствор хлористого магния (бишофита) и минеральный наполнитель (различные отходы производства и потребления). Полученные на основе ММСК материалы могут быть применены как для иммобилизации отходов, так и для строительства морских и иных сооружений (Вайсберг и др., 2005). Для широкого использования ММСК представляется актуальным получение каустического магнезита из хвостов обогащения различных руд.

Целью данной работы являлось изучение процессов выщелачивания магния и железа из хвостов обогащения вермикулитовых руд соляной кислотой, с последующим селективным выделением аморфного кремнезема, гидроксидов железа и магния.

### 2. Методика исследований

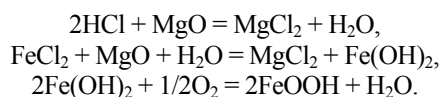
Химический состав хвостов обогащения вермикулитовых руд, мас. %: MgO 25.61-34.32; SiO<sub>2</sub> 33.51-35.34; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 4.52-5.62; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.08-5.81; FeO 3.36-4.25; CaO 14.04-15.63; MnO<sub>2</sub> 0.12-0.23; K<sub>2</sub>O 0.08-0.12; Na<sub>2</sub>O 0.01-0.26; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.92; TiO<sub>2</sub> 0.15-0.18. Хвосты подвергали предварительной классификации по крупности для выделения класса, содержащего наибольшее количество MgO. В экспериментах

использовали класс +0.125-3.0 мм, в неизмельченном и измельченном до -0.5 мм виде. Минеральный состав фракции приведен в таблице. Навеску материала 60 г заливали 200 мл раствора HCl, добавляли затравку в виде аморфного SiO<sub>2</sub> и порциями подавали исходное сырье, перемешивая пульпу и добавляя горячую дистиллированную воду. Процесс вели на водяной бане. Температуру варьировали от 60 до 90 °С, время обработки – от 2 до 6 часов, концентрацию кислоты от 15 до 30 %. Использовали два интервала дозирования сырья: 5 и 10 мин. Затравку брали в количестве 6.5-15 % от исходного сырья. Изменяли отношение Т:Ж от 1:2 до 1:4. Скорость перемешивания варьировали от 100 до 180 оборотов в минуту.

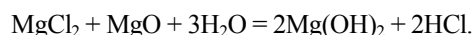
Таблица. Минеральный состав хвостов обогащения фракции +0.125-3 мм

Содержание минералов, %					
Оливин	Вермикулит	Апатит	Диопсид	Магнетит	Слюды
45.3	12.65	10.04	21.17	8.66	0.8

Твердую фазу от жидкой отделяли фильтрацией. Осадок промывали горячей дистиллированной водой. Раствор анализировали химически. Осадок кремнезема высушивали. Для селективного осаждения железа раствор подвергали нейтрализации обожженным при 800 °С доломитом до pH = 7. При этом обеспечивались нейтрализация непрореагировавшей кислоты и осаждение гидроксидов железа, а осаждение основных хлоридов магния не происходило:



Гидроксиды железа отделяли от раствора фильтрацией. Далее к оставшемуся раствору дополнительно добавляли частично обожженный доломит для осаждения гидроксида магния:



Полученные продукты анализировали рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре ДРОН-2 (излучение CuK $\alpha$ ).

Необходимость ведения процесса с добавлением затравки кремнезема обусловлена тем, что наряду с кислотным вскрытием оливина наблюдается обратный процесс – образование гидросиликатов магния с серпентиноподобной структурой (Манакова и др., 2003). Затравку получали по методике описанной в работе Манаковой с сотрудниками (Манакова и др., 2003).

### 3. Результаты и их обсуждение

Как известно, дифференциация вещества по крупности начинается на стадии измельчения руды. В этом процессе ведущую роль играют такие параметры, как твердость минералов, их хрупкость, наличие и совершенство спайности, размеры кристаллических индивидов и агрегатное состояние (Макаров В., Макаров Д., 2002). Следствием различий в свойствах минералов является неравномерное их распределение по классам крупности. В процессе транспортировки, складирования и хранения происходит дальнейшая дифференциация вещества по крупности и плотности. На рис. 1 представлены дифрактограммы различных фракций хвостов обогащения вермикулитовых руд. Типичные зерна крупнее 3 мм представлены кальцитом и лизардитом (рис. 1а), диопсидом и флогопитом (рис. 1б). Состав

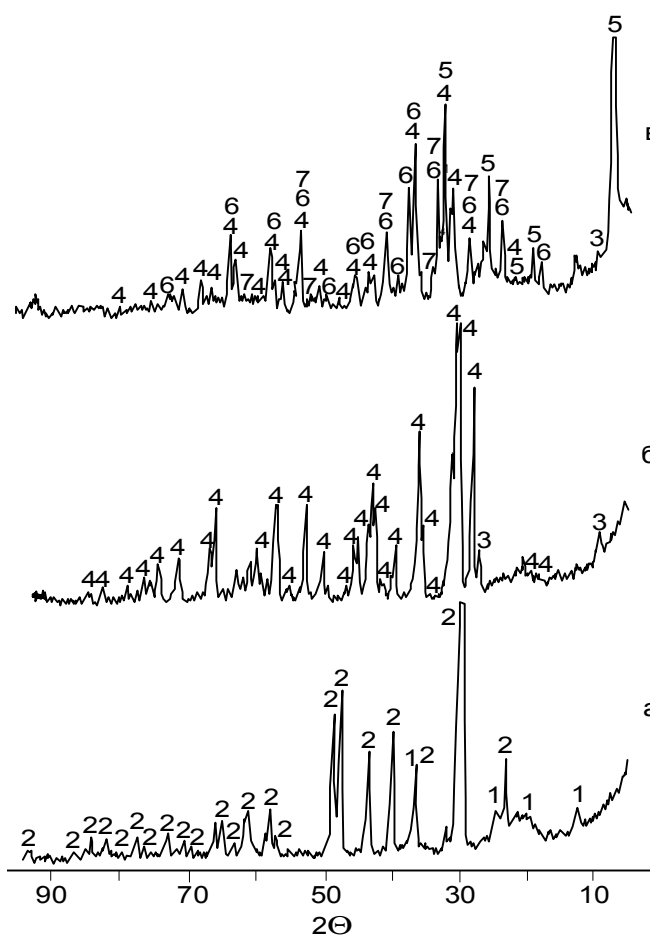


Рис. 1. Дифрактограммы хвостов обогащения вермикулитовых руд.

Фракции +3 мм (а, б) и +0.125-3 мм (в).

Цифрами обозначены рефлексы минералов:

1 – лизардит; 2 – кальцит; 3 – флогопит; 4 – диопсид; 5 – вермикулит; 6 – оливин; 7 – апатит

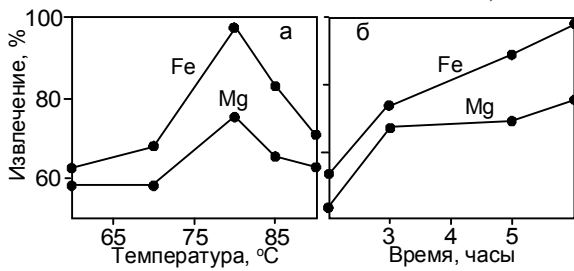


Рис. 2. Зависимость извлечения в раствор магния и железа от температуры (а) и длительности обработки при 80°C (б) фракции +0.125-3 мм хвостов обогащения вермикулитовых руд

фракций -3+0.125 мм и -0.125 мм более выдержан и качественно схож (рис. 1в). Состав фракции -0.1 мм отличается присутствием кальцита, который относится к наиболее легко измельчаемым минералам.

На рис. 2а представлены зависимости извлечения магния и железа в раствор от температуры для фракции хвостов +0.125-3 мм. Как видно, при 60 °C процесс протекает медленно: по истечении 6 часов извлечение магния составило 58 %. При повышении температуры до 80 °C степень вскрытия хвостов увеличивается. Дальнейшее повышение температуры

нецелесообразно, т.к. хотя процесс вскрытия хвостов продолжается, происходит снижение извлечения магния и железа, по-видимому, связанное с тем, что они вступают в реакцию с активным кремнеземом с образованием слоистых гидросиликатов (Манакова и др., 2003).

С увеличением времени обработки степень выщелачивания увеличивается, наибольшее извлечение магния и железа наблюдается после шестичасового взаимодействия (рис. 2б).

Эксперименты показали, что наиболее высокое извлечение металлов в раствор наблюдается при использовании HCl концентрации 25 %. При концентрациях 15 и 30 % получали плохо фильтруемые растворы, вследствие как малого вскрытия оливина, так и образования гидросиликатов магния.

Интервал дозирования сырья не должен быть слишком большим или малым, в первом случае вскрытие минералов будет неполным из-за снижения времени взаимодействия минерала с растворителем, во втором случае смачиваемость сырья будет недостаточной. Экспериментально установлено, что оптимальный интервал составляет 5 мин.

Для исключения обратного процесса – связывания растворенного магния активным кремнеземом – необходимо добавление затравки в количестве не менее 10 % от массы исходного сырья, дальнейшее увеличение количества затравки повышает количество твердой фазы и затрудняет перемешивание.

На рис. 3 представлены результаты РФА твердой фазы после выщелачивания хвостов 25 %-ной HCl при 80 °C в течение 6 часов. Полного извлечения магния в раствор не наблюдалось (рис. 2а). Как следствие, на фоне гало аморфного кремнезема на дифрактограмме фиксируются рефлексы непрореагировавших магнезиальных силикатов: диопсида и оливина.

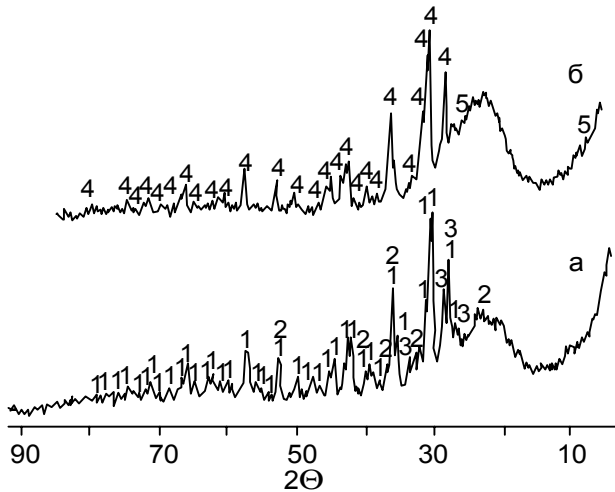


Рис. 3. Дифрактограммы осадков, полученных после фильтрации растворов.

Условия опыта: температура 80°C, время 6 часов, концентрация кислоты 25 %, отношение Т:Ж = 1:3, скорость перемешивания 180 оборотов в минуту, неизмельченная фракция +0.125-3 мм хвостов (а) и измельченная до -0.5 мм (б).

Цифрами обозначены рефлексы минералов:

- 1 – диопсид; 2 – оливин; 3 – рихтерит;
- 4 – диопсид; 5 – флогопит

В целом проведенные эксперименты показали, что при работе с неизмельченной фракцией +0.125-3 мм полного извлечения магния в раствор не происходит. Дальнейшие эксперименты проводили с дополнительно измельченной до -0.5 мм фракцией.

Измельчение сырья до фракции -0.5 мм позволяет достичь практически полного извлечения магния в раствор в течение 6 часов (рис. 4а). На рис. 3б показаны результаты РФА твердого остатка после выщелачивания измельченных до -0.5 мм хвостов. Гало аморфного кремнезема выражено значительно более сильно, чем в экспериментах с фракцией +0.125-3 мм (рис. 3а). Несмотря на то, что извлечение магния в раствор превышает 97 %, на дифрактограмме зафиксированы рефлексы диопсида и флогопита.

Как известно, соотношение Т:Ж определяется крупностью и пористостью сырья. При крупности -0.5 мм обработку хвостов 25 %-ной HCl целесообразно вести при соотношении 1:3. В этих условиях поверхность обрабатываемого сырья полностью смачивается раствором. При уменьшении

соотношения Т:Ж не достигается полного смачивания и погружения сырья. Увеличение соотношения Т:Ж приводит к неоправданному расходу кислоты.

Рис. 46 иллюстрирует зависимость извлечения компонентов в раствор от скорости перемешивания раствора. Закономерно, что наилучшие результаты были достигнуты при скорости 180 оборотов в минуту.

После перевода магния и железа в раствор и отделения осадка аморфного кремнезема проводили двухстадийную нейтрализацию раствора обожженным доломитом. Известно, что декарбонизация доломита протекает в две стадии, при этом на первой разлагается  $MgCO_3$ . Образовавшийся оксид магния при дальнейшем нагревании спекается и рекристаллизуется, в значительной степени теряя способность к гидратации. Поэтому обжиг вели при  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .

Нейтрализацию раствора вели в две стадии. На первой осаждали железо в виде гидроксида. При расходе доломита  $70\text{ г/л}$  раствора, температуре  $80\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 30 минут  $99.9\%$  железа перешло в осадок. По данным РФА, осадок представлял собой смесь аморфных гидроксидов железа. Вторая стадия – осаждение оксида магния в виде брусита  $Mg(OH)_2$  путем добавления доломита к остаточному раствору. Извлечение магния в твердую фазу при  $80\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 30 минут составило  $98.6\%$ . По результатам РФА, осадок состоит из брусита и кальцита, зафиксированы также рефлексы кварца (вероятно, примесь в доломите).

#### 4. Заключение

Таким образом, показана возможность использования хвостов обогащения вермикулитовых руд в качестве сырья для получения гидроксидов магния и железа, а также аморфного кремнезема. Практически полное извлечение магния в раствор достигнуто при использовании  $25\%$ -ной соляной кислоты, температуре  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , времени взаимодействия 6 часов и соотношении Т:Ж = 1:3. Целесообразны предварительная классификация хвостов с выделением фракции  $+0.125-3\text{ мм}$  и ее последующее измельчение до  $-0.5\text{ мм}$ .

#### Литература

- Вайсберг Л.А., Арсентьев В.А., Зарогатский Л.П., Сафронов А.Н., Степанян А.С. Новые технологии переработки твердых промышленных и бытовых отходов. *Современные проблемы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения). Материалы международного совещания, СПб., Роза мира, с.17-18, 2005.*
- Зырянова В.Н., Бердов Г.И. Магнезиальные вяжущие вещества из отходов обогащения брусита. *Строительные материалы*, № 4, с.61-64, 2006.
- Кондаков Д.Ф., Данилов В.П. Получение гидроксида магния из природного хлоридно-магниевого сырья. *Химическая технология*, т.8, № 1, с.2-6, 2007.
- Макаров В.Н., Макаров Д.В. Техногенные системы и экологический риск. Курс лекций. *Апатиты, КНЦ РАН, 232 с., 2002.*
- Манакова Н.К., Макаров В.Н., Васильева Т.Н., Беляевский А.Т. Оптимизация процесса вскрытия оливина для получения магниевого мелиоранта. *Журнал прикладной химии*, т.76, № 2, с.181-184, 2003.
- Скородумов В.А., Никитина Т.И. Состояние и тенденции развития российской и зарубежной магниевой промышленности. *Цветная металлургия*, № 8, с.3-11, 2008.

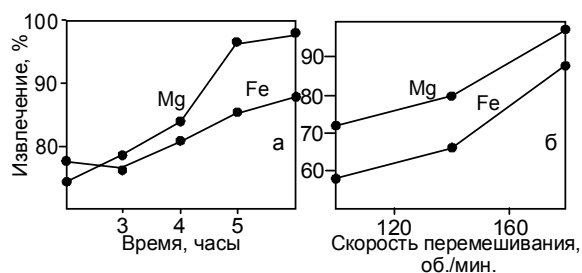


Рис. 4. Зависимость извлечения в раствор магния и железа от длительности обработки при  $80\text{ }^\circ\text{C}$  (а) и скорости перемешивания раствора (б) фракции  $+0.125-3\text{ мм}$  хвостов обогащения вермикулитовых руд измельченной до  $-0.5\text{ мм}$