

Sergey F. Katyshev,
ScD (Doctor of Chemistry), Full Professor;

Alfred N. Gabdullin,
Postgraduate;

Evgeniya A. Nikonenko,
ScD, Associate Professor;

Dilshat F. Rakipov,
ScD, Associate Professor,
Ural Federal University n.a.
the first President of Russia B.N. Yeltsin

Conditions Investigation of Nitric Acid Leaching of Serpentinite

Key words: *serpentinite, nitric acid, leaching, silica-containing residue.*

Annotation: *Chemical and mineralogical composition of serpentinite was determined by physical-chemical methods. During investigations the optimal conditions of nitric acid leaching was defined. There is shown chemical analysis of silica-containing residue and magnesium nitrate acid solution.*



Рис. 1

Серпентинит – отход асбестообогатительной промышленности, миллионы тонн которого отправляются в отвалы и представляют опасность для окружающей среды (см. Рис. 1). Как ультраосновной гидросиликат магния он является привлекательным сырьем для комплексной переработки с получением оксида соединений магния и диоксида кремния. Для вскрытия силикатных пород используют кислоты (серную, соляную, азотную и др.) (1–4). В результате получают раствор соли магния и кремнеземистый остаток, содержащий диоксид кремния, нерастворимые в кислотах силикаты и оксиды металлов. Выбор оптимальных условий процесса выщелачивания сырья кислотой определяет эффективность данной стадии в технологическом цикле и, следовательно, реализуемость проекта по организации соответствующего промышленного производства.

Авторы считают, что азотнокислотная технология переработки данного отхода является наиболее перспективной, т.к. азотная кислота – менее агрессивна по

отношению к стальному оборудованию по сравнению с соляной и серной кислотами. Особенности предлагаемого способа представлены в патенте (4). В качестве исходного сырья использовали серпентинит Баженовского месторождения (г. Асбест) со следующим химическим составом, (% масс.): SiO₂– 42; MgO – 38–40; Fe₂O₃– 3–5; FeO– 1,0; Cr₂O₃– 0,28; NiO – 0,23; MnO– 0,25; Al₂O₃– 1,9; CaO– 1,95; п.п.п. – 10–12. Результаты рентгенофазового анализа представлены в Таблице 1.

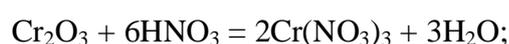
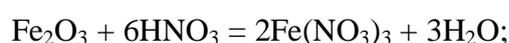
Таблица 1

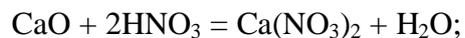
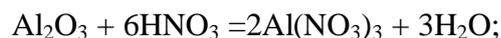
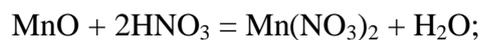
Минерал	Формула	m, % масс
Нимит	(Ni,Mg,Al) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈	13
Анортит	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	5
Флогопит	K ₂ Mg ₆ (Si _{0,75} Al _{0,25}) ₈ O ₂₀ (OH) _{1,8} F _{2,2}	5
Форстерит	Mg ₂ SiO ₄	14
Шабазит	Ca _{1,85} (Al _{3,7} Si _{8,3} O ₂₄)	2
Бементит	Mn ₅ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₆	11
Магнетит	Fe ⁺² Fe ⁺³ O ₄	2
Марганца (IV) хрома (IV) оксид	MnCrO ₄	4
Диопсид	(Ca _{0,959} Ti _{0,041})(Mg _{0,987} Al _{0,013})(Si _{1,905} Al _{0,095} O ₆)	2
Лизардит-1Т	(Mg,Al) ₃ [(Si,Fe) ₂ O ₅](OH) ₄	42
Цеолит А (Са)	Ca _{5,6} Al _{12,3} Si ₁₂ O ₄₈	1

Почти все указанные в составе серпентинита силикаты (кроме диопсида) взаимодействуют с кислотами с выделением аморфного кремнезема. Магнетит с азотной кислотой практически не взаимодействует.

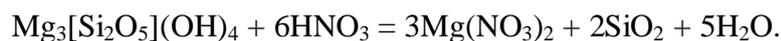
В ходе исследований определяли влияние на процесс выщелачивания серпентинита азотной кислотой следующих параметров: температуры, времени протекания процесса и количества азотной кислоты.

Необходимое количество азотной кислоты рассчитывали, исходя из содержания соответствующих компонентов в данном сырье и стехиометрии уравнений следующих реакций:





При этом минералы группы серпентина (хризотил, лизардит и антигорит) разлагаются предположительно по следующей реакции:



Для определения количества ионов магния и кальция в растворе азотнокислотного выщелачивания серпентинита проводили ряд операций:

- из анализируемого раствора пипеткой в мерную колбу на 100 мл отбирали аликвоту объемом 50,0 мл и разбавляли водой до 100 мл;
- из полученного раствора аликвоту объемом 50,0 мл переносили в стаканчик на 100 мл;
- в раствор погружали электроды рН-метра;
- титрование раствора осуществляли 1 М раствором NaOH до $\text{pH} \approx 7,5$.

Такой подход позволил также определить теоретически необходимое количество щелочного реагента для осаждения гидроксидов тяжелых металлов.

Далее:

- к нейтрализованному раствору прибавляли 5 г уротропина;
- нагревали до 80°C на водяной бане и оставляли в теплом месте на 15 минут;
- вносили 1 г диэтилдитиокарбамината натрия для осаждения марганца;
- смесь энергично встряхивали в течение 5 минут и оставляли в состоянии покоя на 1 час;
- раствор отделяли от осадка фильтрованием (без отсоса и промывки) в сухую колбу;
- затем в мерную колбу объемом 100 мл пипеткой отбирали 25 мл раствора и разбавляли водой до 100 мл.

Определение ионов кальция и магния проводили титриметрическим способом по методике (5).

Содержание ионов железа (III) в растворе определяли титрованием трилоном Б в присутствии сульфосалициловой кислоты.

Для определения влияния длительности процесса вскрытия сырья, серпентинит с размером частиц $< 0,25$ мм подвергали выщелачиванию 40 %-м раствором азотной кислоты. Процесс проводили в трехгорлой колбе с гидрозатвором при перемешивании и температуре $110 - 116$ °С.

При достижении в системе температуры 90 °С засекали время. Для определения оптимального времени выщелачивания через 30, 60, 90, 120, 150, 180 и 210 минут проводили отбор проб. Азотнокислый раствор отделяли от нерастворяющегося кремнеземистого остатка фильтрованием и подвергали химическому анализу по методике, указанной выше. Полученные данные представлены на Рис. 2

Из Рис. 2 следует, что оптимальное время азотнокислотного выщелачивания серпентинита составляет 180 минут (3 часа). При этом в растворе количество MgO достигает $153,8$ г/л, $Fe_2O_3 - 20,6$ г/л.

Далее определяли оптимальное количество азотной кислоты, необходимое для вскрытия серпентинита. Время выщелачивания – 180 минут.

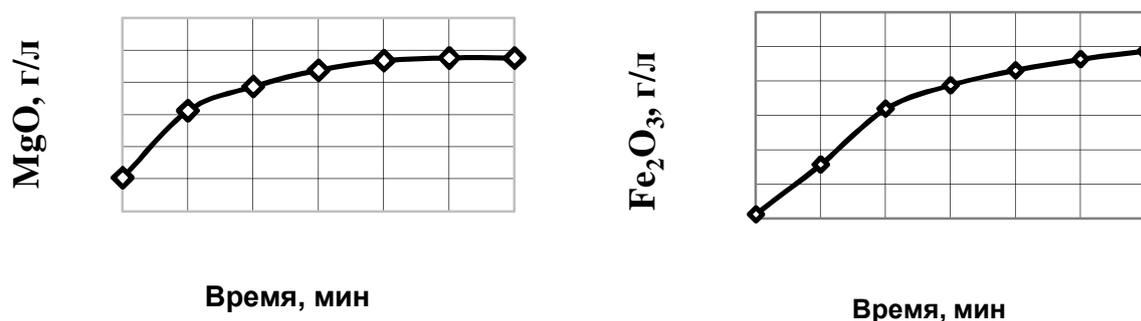


Рис. 2 – Зависимость степени извлечения оксида магния и оксида железа (III) от времени протекания процесса

Из Рис. 3 следует, что оптимальным и достаточным является стехиометрическое количество азотной кислоты. При этом в раствор переходит MgO – $81,68$ %, $Fe_2O_3 - 71,9$ %.

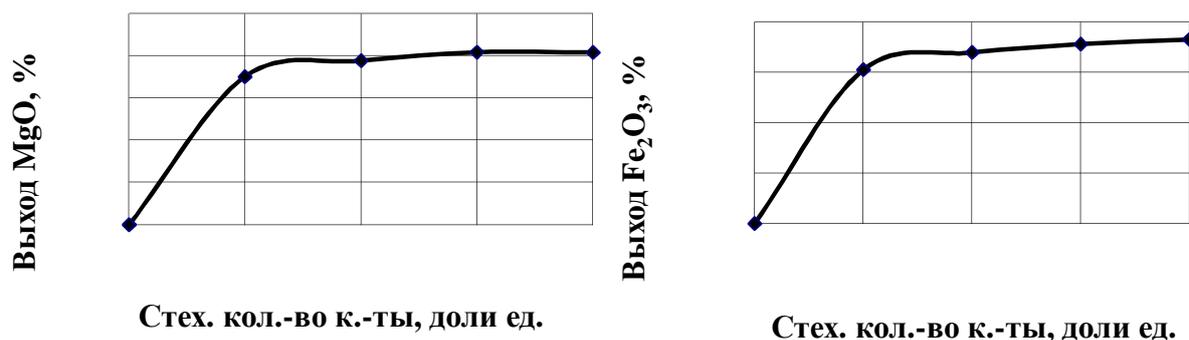


Рис. 3 – Влияние количества азотной кислоты на степень извлечения оксида магния и оксида железа (III)

Для выбора оптимальной температуры выщелачивания опыты проводили при температурах: 60, 70, 80, 90, 100 и 116 °С. Последнее значение соответствует температуре кипения системы. Время процесса – 180 минут.

Анализ показал, что максимальные количества оксидов магния и железа (III) в растворе наблюдаются при температуре выщелачивания 116 °С: MgO – 81,68 %, Fe₂O₃ – 71,9 %, потеря массы исходной пробы составляет 48,50 % (Рис.4).

Выводы

Проведены исследования процесса выщелачивания серпентинита растворами азотной кислоты. Определены оптимальные условия проведения процесса выщелачивания: длительность – 3 часа; стехиометрическое количество азотной кислоты в отношении всех оксидов металлов, температура – 100–116 °. Установлено, что при этих условиях в раствор переходит оксида магния 81,68 %, оксида железа (III) – 71,9 %. Кремнеземистый остаток содержит 84,02 % диоксида кремния.

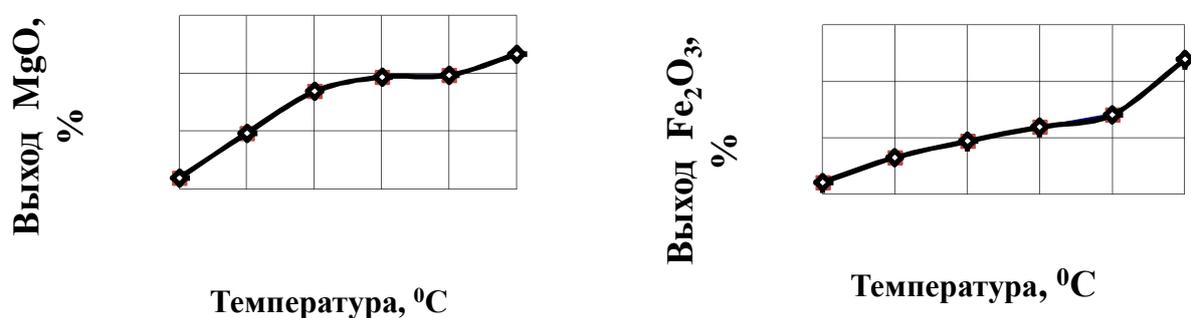


Рис. 4 – Влияние температуры на степень извлечения оксида магния и оксида железа (III)

Химический анализ полученных в процессе азотнокислотного вскрытия серпентинита и кремнеземистого остатка и азотнокислого раствора представлен в Таблице 2.

Таблица 2

Кремнеземистый остаток		Азотнокислый раствор	
Определяемый параметр	Результат анализа, % масс.	Определяемый параметр	Результат анализа, г/л
Al ₂ O ₃	1,91992	Al ₂ O ₃	1,285
CaO	1,62120	CaO	1,360
CoO	0,00718	CoO	0,006
Cr ₂ O ₃	0,23751	Cr ₂ O ₃	0,119
Fe ₂ O ₃	6,09338	Fe ₂ O ₃	4,484 (71,9 %)
K ₂ O	0,06188	K ₂ O	0,141
MgO	4,23785	MgO	32,077 (81,68 %)
Mn ₂ O ₃	0,05181	Mn ₂ O ₃	0,098
Na ₂ O	0,58921	Na ₂ O	0,012
NiO	0,07424	NiO	0,229
SO ₃	0,51114	SO ₃	0,104
SiO ₂	84,01992	SiO ₂	0,005
TiO ₂	0,10555	TiO ₂	0,006

References:

1. Patent RU 2097322 C01 F 5/06. A mode for receipt of magnesia: Velinskiy VV, Gusev GM. 5028576/25; application 27.02.1992; date of publication 27.11.1997. Bull. 5; 3.
2. Nazharova LN. Hydrochloric acid recycling of serpentinite: abstract on scientific degree of candidate of technical sciences. Kazan, 1999; 16.
3. Gaprindashvili VN, Gogichadze LK. Nitric acid recycling of Georgian serpentinites: Communications Georgian Academy of Science. 1965. №2; 295–300.
4. Patent RU 2292300 C 01 F 5/02. Method of serpentinite recycling: Kalinichenko II, Gabdullin AN.: 2005122242/15; application 13.07.2005; date of publication 27.01.2007. Bull. №3; 10.

5. *MH-0212-99. Methods of quantitative chemical analysis. Slag. Determination of the mass fraction of calcium oxide and magnesium oxide. Titrimetric method. 1999; 10.*

