

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина»
Институт новых материалов и технологий

Научная лаборатория перспективных технологий комплексной
переработки минерального и техногенного сырья цветных и черных металлов

Кафедра «Металлургия цветных металлов»

На правах рукописи

Мохирева Наталья Леонидовна

**Разработка технологии получения
железооксидного пигмента из шламов кислотного
разложения серпентинитов**

Специальность 2.6.2. – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор,
Логинова Ирина Викторовна

Екатеринбург – 2025

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР	9
1.1 Технология кислотного разложения серпентинита	9
1.2 Опыт внедрения технологии кислотного разложения серпентинита.....	15
1.3 Получение пигментов из техногенного железосодержащего сырья.....	18
1.4 Выводы.....	24
2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ	26
2.1 Методика определения состава исследуемых материалов.....	26
2.2 Методика получения полиметаллического шлама.....	27
2.3 Методика экспериментов по выщелачиванию полиметаллического шлама.....	28
2.4 Методика экспериментов по разделению пульпы выщелоченного полиметаллического шлама.....	29
2.5 Методика экспериментов по сушке, прокатке и размолу твердого остатка после выщелачивания полиметаллического шлама.....	31
2.6 Методика сравнительной оценки свойств строительных и лакокрасочных композиций на основе полученного пигмента.....	32
3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО ШЛАМА ПОЛУЧЕННОГО ИЗ СЕРПЕНТИНИТА БАЖЕНОВСКОГО И КИЕМБАЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ.....	34
3.1 Химический состав полиметаллического шлама и его зависимость от параметров процесса кислотного разложения серпентинита.....	34
3.2 Фазовый состав полиметаллического шлама.....	40
3.3 Дисперсный состав полиметаллического шлама.....	44
3.4 Выводы.....	46
4 ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЖЕЛЕЗООКСИДНОГО ПИГМЕНТА И НИКЕЛЕВОГО КОНЦЕНТРАТА ИЗ ШЛАМА КИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СЕРПЕНТИНИТА	48
4.1 Физико-химические основы технологии получения железоксидного пигмента и никелевого концентрата из шламов кислотного разложения серпентинита.....	48
4.2 Выщелачивание полиметаллического шлама.....	55
4.3 Разделение суспензии и промывка осадка.....	62
4.4 Сушка и высокотемпературная обработка железоксидного пигмента.....	69
4.5 Выводы.....	74

5 ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ И ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЕ ОПРОБОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ.....	77
5.1 Подбор фильтровального оборудования для разделения суспензии после выщелачивания полиметаллического шлама.....	77
5.2 Выбор оборудования для измельчения пигмента.....	84
5.3 Опытнo-промышленное опробование технологии получения железоксидного пигмента и никелевого концентрата из шламов кислотного разложения серпентинита.....	90
5.4 Техничeско-экономические показатели предложенной технологии.....	95
5.5 Выводы.....	103
6 ПРИМЕНЕНИЕ ЖЕЛЕЗОКСИДНОГО ПИГМЕНТА В СОСТАВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ И ЛАКОКРАСОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ	105
6.1 Характеристика железоксидного пигмента, полученного из шламов кислотного разложения серпентинита.....	105
6.2 Исследование характеристик грунтовки ГФ-021 на основе железоксидного пигмента.....	108
6.3 Исследование прочностных и эксплуатационных характеристик окрашенных бетонов на основе железоксидного пигмента.....	114
6.4 Выводы.....	118
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	120
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	123
ПРИЛОЖЕНИЕ А	138
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	142

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

В 2021 году в России была создана рабочая группа по программе «Агрессивного развития инфраструктуры», которая сформулировала 16 инициатив для фронтальной стратегии, среди которых следует отметить инициативу «Развитие экономики замкнутого цикла» с бюджетом 949 млрд руб, предусматривающую поощрение предприятий, занимающихся вовлечением в технологию вторичных ресурсов.

Разрабатывающие месторождения асбестосодержащих серпентинитовых пород предприятия с целью производства асбеста – ОАО «Ураласбест», ОАО «Оренбургские минералы», ОАО «Туваасбест» за годы эксплуатации накопили и продолжают отправлять в отвалы миллионы тонн серпентинита. Отходы асбодобывающих предприятий значительно дешевле традиционного сырья, так как они уже не требуют затрат на добычу, поэтому их применение даст большой экономический эффект и позволит решить ряд острых экологических проблем в регионах добычи и переработки, что согласуется с инициативами, формулируемыми государством.

Интерес отечественной науки к вопросу комплексного использования серпентинита помимо экономической привлекательности и экологических аспектов вызван наличием факторов эффективного функционирования моногородов, которыми, как правило, являются населенные пункты, где расположены предприятия по добыче и обогащению асбеста из асбестосодержащих серпентинитовых руд. Примерами моногородов являются г. Асбест (ОАО «Ураласбест»), г. Ясный (ОАО «Оренбургские минералы»), г. Ак-Довурак (ООО ГОК «Туваасбест»).

С учетом большого объема отвалов и несомненной экономической привлекательности технологии комплексной переработки серпентинитов, задача ее разработки остается актуальной по настоящее время и является предметом деятельности многочисленных квалифицированных коллективов исследователей под началом Гаприндашвили В.Н., Эфендиева Г.Х., Дербиняна М.В., Кобжасова А.К., Ашимова У.Б., Хуснутдинова В.А., Каминского Ю.П., Калининченко И.И. и др.

При выщелачивании 1 т серпентинита с целью получения раствора соли магния образуется 200–300 кг влажного трудно утилизируемого полиметаллического шлама. Вопросы практического применения полиметаллического шлама изучены не широко и в основном сводятся к подготовке шлама для использования на металлургических предприятиях, занимающихся производством металла, что, по сути, является перемещением шлама из одного отвала в другой. Рациональное использование полиметаллического шлама

позволит улучшить финансовую привлекательность проекта по извлечению магния и соединений кремния из серпентинита за счет возврата в технологию потерь магния и получения ликвидной товарной продукции – железоксидного пигмента и никелевого концентрата.

Российский рынок железоксидных пигментов по данным аналитического агентства на 2020 год составляет около 18–20 тыс. тонн, из которых красного и коричневого пигментов около 8–10 тыс. тонн. Российский потребитель испытывает импортозависимость, причем доля импорта составляет не менее 90%. Около 80% импортированного в Россию железоксидного пигмента поставляется из Китая.

Строительная отрасль, предъявляя достаточно сдержанные с точки зрения качества требования к пигменту, вынуждена приобретать китайские пигменты, обеспечивая их столь высокий импорт, ввиду отсутствия более дешёвой альтернативы, способной уверенно закрыть потребность в суммарном объеме около 10 тыс. тонн в год.

Синтез железоксидных пигментов на основе техногенных железосодержащих материалов является решением, призванным обеспечить железоксидными пигментами отечественную промышленность и попутно решить экологические проблемы предприятий, накапливающих железосодержащие отходы. Существенный вклад в решение данной задачи внесли Индейкин Е.А., Епихин А.Н., Лазарева И.В., Никоненко Е.А., Лотов В. А., Степин С.Н.

Перспективным направлением исследований является получение пигмента из железосодержащих отходов с концентрацией основного компонента (общего железа) в пересчете на прокаленный продукт не менее 55 % масс. по технологии, отвечающей критериям практической реализуемости, синтеза продукта с нормативными характеристиками и комплексности использования сырья для обеспечения экономического и экологического интереса.

Таким образом, технология получения железоксидного пигмента и никелевого концентрата из полиметаллического шлама отхода кислотного вскрытия серпентинита позволяет решить комплекс проблем: обеспечить отечественную строительную и лакокрасочную отрасль дешевым железоксидным пигментом, повысить экономическую эффективность проекта кислотного вскрытия серпентинита, преследующего цель получения соединений магния и кремния, за счет возврата в основную технологию теряемых хлормagneвых шелоков и выделения из шлама соединений никеля в виде побочного продукта, а также благотворно повлиять на экологическую составляющую проекта за счет исключения накопления полиметаллического шлама в отвалах.

Объект исследования – технология переработки шламов кислотного разложения серпентинитов.

Предмет исследования – состав и свойства шламов кислотного разложения серпентинитов, физико-химические процессы, протекающие в ходе переработки шламов, взаимосвязь состава и свойств сырья, продуктов переработки с параметрами, показателями, аппаратурным оформлением технологических переделов.

Цель работы – разработать безотходную технологию получения железоксидного пигмента и никелевого концентрата из шламов кислотного разложения серпентинита.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Изучить разработанные и внедренные технологии кислотного разложения серпентинита и способы получения железоксидных пигментов из железосодержащего техногенного сырья.

2. Исследовать полиметаллический шлам, полученный при кислотном разложении серпентинита Баженовского и Кiemбаевского месторождения и факторы, оказывающие влияние на его характеристики.

3. Определить и обосновать оптимальные технологические параметры для получения железоксидного пигмента и никелевого концентрата из шламов кислотного разложения серпентинита.

4. Сформулировать практические рекомендации по технологии синтеза железоксидного пигмента и никелевого концентрата из шламов кислотного разложения серпентинита.

5. Дать сравнительную оценку эффективности разработанной технологии и сравнительную оценку применения, полученного железоксидного пигмента.

Методология и методы исследования

Методологической основой исследования являются моделирование, эксперимент, анализ, создание опытно-промышленного образца и сравнение. Для решения сформулированных целей и задач применены методы рентгенофазового, химического анализов, лазерной дифракции, электронной сканирующей микроскопии, адсорбции-десорбции по азоту, атомно-абсорбционной спектрофотометрии, атомно-эмиссионной и рентгенофлуоресцентной спектрометрии, наблюдения и весового анализа.

Научная новизна

1. С применением современных методов анализа (лазерная дифракция, СЭМ с локальным зондированием, РФА, ААС, ОЭС, РФС) установлены закономерности фазового и химического состава полиметаллических шламов в зависимости от способа переработки серпентинитов двух месторождений (Баженовского и Кiemбаевского).

2. Установлены кинетические закономерности (включая явление «ферритного осаждения») процесса выщелачивания никеля (II) и железа (III) из полиметаллического шлама, что позволило обосновать возможность применения селективного кислотного извлечения для их разделения.

3. Разработана новая методика оценки влажности осадков, предусматривающая учет влаги, связывающейся с остаточным $MgCl_2$ в ходе сушки, которая позволяет объединить противоречивые данные по влажности полиметаллического шлама, приведённые в разных источниках.

4. Разработаны и научно обоснованы параметры эффективного разделения и промывки высокоагрессивной, тонкодисперсной и склонной к коагуляции пульпы, полученной после выщелачивания полиметаллического шлама.

5. Впервые показано влияние способа сушки на крупность железоксидного порошка, применение распылительной сушки позволило получить продукт с контролируемым гранулометрическим составом ($d_{90} < 30$ мкм).

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Разработана технология комплексной переработки серпентинита. Определен химический и фазовый состав полиметаллического шлама, образующегося в ходе кислотного разложения серпентинита Баженовского и Кiemбаевского месторождения. Подобраны и обоснованы условия для селективного выщелачивания полиметаллического шлама, позволяющие добиться 99 % извлечения никеля и не более 7 % железа в раствор.

2. Определены оптимальные условия для разделения пульпы после выщелачивания полиметаллического шлама, достигнута степень отмывки от $MgCl_2$ 96 % при соотношении массы влажного осадка к объему промывных вод 1:1, осуществлено сдерживание гидролиза солей железа (III) в поровом пространстве осадка за счет применения подкисленной воды с pH 1,5. Раствор после промывки с содержанием не менее 70 г/дм³ $MgCl_2$ может быть возвращен в основную технологию.

3. Получен железоксидный пигмент, соответствующий ТУ 6-10-602-86 марка К. Даны рекомендации по выбору основных технологических узлов и решений, оценена их работоспособность в ходе опытно-промышленного опробования технологии с наработкой товарной продукции.

4. Пробные партии железоксидного пигмента и никелевого концентрата испытаны для применения в технологии ОАО «Ключевский Завод Ферросплавов», ООО «Бергауф Строительные Технологии», ООО «Камышловский Завод Мозаичных плит», получены положительные отзывы. Утвержден Акт внедрения результатов научного исследования в производство.

Положения, выносимые на защиту

1. Необходимость и практическая целесообразность переработки шламов кислотного вскрытия серпентинитов.
2. Универсальная методика селективного извлечения железосодержащего осадка и обогащенного по никелю раствора с одновременным возвратом оборотного хлормagneйевого щелока.
3. Аппаратурное оформление и технологический режим работы узла фильтрования полиметаллической пульпы.
4. Оптимизация гранулометрических характеристик железоксидного пигмента методами распылительной сушки и размола.
5. Аппаратурно-технологическая схема переработки шламов кислотного вскрытия серпентинитов на железоксидный пигмент и никелевый концентрат.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов работы основывается на применении стандартизированных, современных физико-химических методов исследования и поверенных приборов, воспроизводимости и сходимости широкого набора экспериментальных данных в пределах заданной точности анализа и отсутствии противоречий с современными научными представлениями технологии неорганических веществ.

Публикации. По результатам исследований, проведенных в рамках данной работы, опубликовано 17 научных работ: 5 статей в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ, две из которых опубликованы в издании, индексируемом в международной базе данных Scopus, одна статья – в базах данных Scopus и WoS; 1 патент РФ на изобретение; 1 научная статья и 10 тезисов в сборниках докладов конференций.

Личный вклад автора состоит в обосновании цели и задач исследования, планировании и выполнении экспериментов, обработке и анализе полученных результатов, обсуждении основных положений научного исследования и подготовке публикаций.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав и заключения, изложена на 143 страницах машинописного текста, содержит 32 рисунка, 33 таблицы, 2 приложения, список использованных источников включает 156 наименований.

1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1 Технология кислотного разложения серпентинита

Обязательным критерием современных проектных решений в области ресурсных технологий является минимизация вмешательства в природные экосистемы, соответствие которому может быть достигнуто при творческом и критичном подходе к уже существующим и разрабатываемым технологиям.

Разрабатывающие месторождения асбестосодержащих серпентинитовых пород предприятия с целью производства асбеста – ОАО «Ураласбест», ОАО «Оренбургские минералы», ОАО «Туваасбест», ОАО «Кустанайасбест» (Казахстан) ежегодно отправляют в отвалы миллионы тонн серпентинита. Отходы асбодобывающих предприятий значительно дешевле традиционного сырья, так как они уже не требуют затрат на добычу, поэтому их применение даст большой экономический эффект и позволит решить ряд острых экологических проблем в регионах добычи и переработки.

С учетом большого объема отвалов и несомненной экономической привлекательности технологии комплексной переработки серпентинитов, задача ее разработки остается актуальной по настоящее время и является предметом деятельности многочисленных квалифицированных коллективов исследователей.

Поскольку серпентинит относится к окисленным породам [1], то большинство способов его комплексной переработки подразумевает кислотное выщелачивание с переводом металлической составляющей в раствор. Известные технологии кислотного разложения серпентинитов характеризуются следующей последовательностью операций:

- подготовка сырья (магнитная сепарация, термическая обработка, доизмельчение, классификация);
- базовым переделом, определяющим показатели всей технологии, является выщелачивание серпентинита раствором кислоты, с последующим разделением пульпы для получения неочищенного раствора соли магния и осадка кремнезема;
- кремнезем используется для производства жидкого стекла, «белой сажи», пирогенного кремнезема, силикагеля, тетрахлорида кремния и других кремнийсодержащих материалов;
- раствор соли магния подвергается очистке методом осаждения примесей в виде труднорастворимых соединений; образованная пульпа подвергается

фильтрованию с получением полиметаллического шлама, условный состав которого представлен преимущественно гидроксидами и оксид-гидроксидами железа, магния, алюминия, хрома, марганца, никеля и кобальта;

- очищенный раствор соли магния используется для получения металлического магния и оксида магния.

Минералогический состав серпентинита главным образом представлен серпентитовыми минералами, магнетитом ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$) и оливином ($(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$). Кроме них встречаются пироксен (энстатит, лиопсид), брусит, хромшпинелиды, клинохлор (хлорит), гематит, сульфиды железа (пирит), кварц, тальк, везувиан [2].

Химический состав серпентинита в основном представлен оксидом магния (35–40 %), диоксидом кремния (35–41 %), оксидом железа (III) (8–10 %), оксидом никеля (0,1–0,4 %), а также оксидами алюминия, марганца, кобальта, хрома и др. [2].

В работе [3] проведена оценка серпентинитов, как перспективного сырья для производства магния. Установлено, что вскрытие серпентинитов зависит от природы кислоты, гранулометрического состава, температуры, интенсивности перемешивания и продолжительности процесса. Авторы [4, 5] показали, что процесс выщелачивания протекает в две стадии. На первом этапе разложение протекает в подвижной легко перемешиваемой пульпе, лимитирующей стадией является химическая реакция. При этом достигается степень извлечения MgO в раствор 60–70 %. На этом этапе в результате процесса выщелачивания на поверхности частиц происходит образование пористого слоя SiO_2 , через который должен произойти транспорт кислоты до серпентинита, не вступившего в реакцию. На втором этапе диффузия кислоты через слой SiO_2 становится лимитирующей стадией. На первой стадии выщелачивание протекает быстрее, чем на второй, так как первая стадия лимитируется химической реакцией, а вторая – диффузией продуктов реакций из сетчатой структуры силиката магния.

Авторы работы [6] также предполагают, что процесс выщелачивания серпентинита лимитируется внутренней диффузией. В начале процесса идет полное растворение гидроксида магния (II), являющегося примесью в исходном сырье. Одновременно происходит растворение серпентинита с образованием соли магния и кремниевой кислоты, по мере снижения кислотности реакционной смеси ускоряется процесс образования золя кремниевой кислоты в растворе, который постепенно коагулирует с получением аморфного осадка, происходит загустевание реакционной массы. Осадок кремнегеля обволакивает частицы серпентинита, блокируя его поверхность, и дальнейшее извлечение магния протекает, вероятно, за счет диффузии протонов внутрь частицы серпентинита и ионов магния в раствор через слой аморфной фазы кремнегеля.

В институте общей и неорганической химии Армении особое внимание уделено вопросам воздействия на кристаллические решетки серпентинитов с целью выявления закономерностей, позволяющих управлять степенью извлечения целевых компонентов [7–9]. Установлено, что определяющим фактором характера разрушения силикатных сеток серпентинита и причиной разной степени извлечения продуктов из породы при химической обработке является количественное соотношение гидратированных орто- и метасиликатных анионов и распределение этих анионов в силикатных сетках серпентинита [8]. Соотношение данных анионов определяется генетикой серпентинита и может быть изменено путем механической активации и термообработки породы [9].

В институтах Сибирского отделения РАН широко изучен вопрос комплексного использования отходов комбината «Туваасбест» [10–17]. Установлено, что серпентинит Ак-Довуракского месторождения по химическому составу близок с составом серпентинитов уральских месторождений (Киембаевского и Баженовского) за исключением количества оксида магния и щелочных оксидов в исследуемых серпентинитах [13]. Данный факт чрезвычайно важен для установления единой технологической схемы комплексной переработки серпентинитов.

Известные технологии комплексной переработки серпентинитов предполагают кислотное выщелачивание:

- азотной кислотой [18–23];
- серной кислотной [24, 25];
- соляной кислотной [26–28].

Отмечается [24], что при использовании для выщелачивания соляной кислоты сокращается количество операций в общей технологической схеме производства металлического магния, но появляются ограничения в выборе осадителя и выборе материалов для аппаратного оформления процесса.

Известны схемы организации прямоточного и противоточного выщелачивания серпентинита. Балансовые опыты, проведенные как в лабораторных, так и в опытно-промышленных условиях [29] неоспоримо доказывают возможность достижения высоких значений коэффициентов извлечения по всем ценным компонентам серпентинита, что позволяет превратить технологию кислотного разложения серпентинита в комплексную технологию производства линейки товарных продуктов с широкой областью их реализации.

При выщелачивании серпентинита образуется кислый магниевый раствор, содержащий смесь солей соли железа (II) и (III), кальция, алюминия, никеля, марганца (II) и т.д., а также некоторое количество свободной кислоты. Как известно, растворы хлорида магния перед их использованием в производстве синтетического карналлита и оксида магния

должны быть близкими к нейтральным по показателю pH и соответствовать строгим требованиям по содержанию примесей [30].

Из литературных данных известно, что в большинстве случаев при очистке растворов солей магния, полученных в процессе кислотного разложения серпентинита, приоритет отдается методу химического осаждения с одновременным окислением примесных ионов, находящихся в низших валентных состояниях.

Нейтрализация кислых растворов, содержащих катионы металлов, протекает в две стадии. На первой нейтрализуется свободная кислота, а на второй стадии происходит осаждение гидроксидов металлов. В основу метода фракционного осаждения гидроксидов металлов заложено свойство металлов в определённых пределах концентрации водородных ионов образовывать малорастворимые гидроксиды или основные соли [31].

Образование гидроксидов происходит в несколько стадий: сначала образуются полиядерные гидроксокомплексы, которые постепенно полимеризуются, что сопровождается их дегидратацией и мицеллообразованием, а затем наступает флокуляция [32].

Для осаждения железа, алюминия и марганца из солянокислых растворов хлорида магния при температуре 60–110 °С добавляют технические продукты – магнезит, гашеную и негашеную известь, брусит дополнительно проводят интенсивную аэрацию воздухом и/или кислородом при pH 3,0–5,2. При этом происходит осаждение железа в виде гетита FeOOH , марганца – в виде $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ совместно с гидроксидом алюминия и кремниевой кислотой [33].

Аналогичная технология для выделения примесей железа, алюминия и марганца представлена в работах [34–36], но для осаждения марганца проводят окисление Mn^{2+} хлором при $\text{pH} > 4,5$.

Для очистки растворов после выщелачивания серпентинита, содержащих ионы тяжелых металлов, иногда применяют растворы едкого натра и соды [24,37]. Однако отмечается, что дозирование растворов NaOH необходимо проводить при строгом контроле величины pH обрабатываемого раствора, чтобы не создать условий для растворения амфотерных гидроксидов.

Известно [38], что до начала осаждения целесообразно перевести железо (II) в железо (III), поскольку гидроксид железа (II) имеет коллоидную природу и легко проходит через фильтрующую ткань. Показатель pH осаждения гидроксида железа (III) около 2, а железа (II) – около 7. Селективность осаждения гидроксида железа (III) выше, т.к. при $\text{pH}=2$ гидроксиды Al, Cr, Ni, Mn, Mg не осаждаются.

Окисление железа (II) в кислых и нейтральных растворах может быть осуществлено различными окислителями: перманганатом калия, двуокисью марганца, азотной и хромовой

кислотами, перекисью водорода, кислородом воздуха [39, 40]. Все перечисленные окислители были испытаны в работе [38] и, за исключением диоксида марганца, дали удовлетворительные результаты.

Известен способ комплексной переработки серпентинита [18–23], когда раствор, полученный при выщелачивании серпентинита азотной кислотой, нейтрализуют до pH 8 суспензией оксида магния в растворе нитрата магния. Полученную пульпу разделяют и промывают на автоматизированном фильтр-прессе с горизонтальным расположением камер. Маточный раствор упаривают, кристаллизуют гексагидрат нитрата магния и подвергают его термогидролизу с получением чистого оксида магния, нитрозные газы улавливают с целью регенерации азотной кислоты. Осадок гидроксидов тяжелых металлов и алюминия, состав которого приведен в таблице 1.1 с влажностью 25 % объединяют с магнитной фракцией и прокаливают в барабанной печи при температуре 600–650 °С. Полученную смесь оксидов предлагается использовать для получения красно-коричневых неорганических пигментов, строительных материалов, а также легированных сталей.

Таблица 1.1 – Состав осадка гидроксидов металлов после очистки раствора нитрата магния методом осаждения по данным [18]

№ пп	Определяемый параметр	Результат анализа, % масс.	
		Образец №1	Образец №2
1	Al	3,154	5,437
2	B	0,050	0,022
3	Ca	0,037	0,008
4	Co	0,029	0,073
5	Cr	0,513	0,620
6	Cu	0,013	0,025
7	Fe	15,530	24,730
8	Mg	40,000	11,060
9	Mn	0,351	0,536
10	Ni	0,778	1,212
11	P	0,021	0,036
12	S	0,058	0,106
13	Si	0,197	0,215
14	Ti	0,028	0,103
15	V	0,013	0,023
16	Zn	0,015	0,038

В работе [26] предлагается метод двухступенчатого фракционного осаждения катионов металлов в виде гидроксидов. Осветленный раствор хлорида магния обрабатывают кислородом воздуха для окисления ионов железа (II) до железа (III). В качестве реагента-

осадителя на стадии очистки раствора хлорида магния используется гидроксид магния. На первой стадии (рН 2,9–3,0) осаждают гидроксид железа в количестве 85–90 % от его содержания в растворе. На второй стадии отделяют (рН 7,0–8,0) железо-никель-марганцевый концентрат. В обоих случаях осадки предварительно сгущают и фильтруют на автоматизированном фильтр-прессе с горизонтальным расположением камер. Осадки промывают горячей водой Ж:Т=4:1. Характеристика осадков представлена в таблице 1.2. Отмечается, что железный концентрат может быть использован для получения коагулянта и пигмента, а хром-никель-марганцевый концентрат для получения соответствующих солей. Суммарно на стадии очистки образуется 8,34 % шлама от массы серпентинита, при этом в его составе может содержаться до 44 % масс. $Mg(OH)_2$, что влечет ощутимые потери целевого компонента при комплексной переработке серпентинита с получением металлического магния.

Таблица 1.2 – Характеристика осадков после двухступенчатой очистки раствора хлорида магния методом осаждения по данным [26]

Наименование осадка	Содержание веществ в пересчете на соединения условного состава, %			
	$Fe(OH)_3$	$Ni(OH)_2$	$Mn(OH)_2$	$Mg(OH)_2$
Железный концентрат	77,16	0,19	0,10	6,60
Железо-никель-марганцевый концентрат	19,55	2,02	1,33	44,97

Данные химического состава шламов, образованных на стадии очистки раствора нитрата магния (таблица 1.1) согласуются с характеристикой осадков, полученных при солянокислотной переработке серпентинита (таблица 1.2) по содержанию соединений магния, что свидетельствует о существовании проблемы потери одного из целевых компонентов. Использование полиметаллических шламов, представленного химического состава, вопреки рекомендациям авторов [18, 26], в качестве неорганических пигментов затруднено ввиду высокого содержания примесей, которые существенно сужают функциональную принадлежность пигмента, а содержание железа в пересчете на оксид не согласуется с требованиями отечественной нормативной документации для железооксидных пигментов.

Большинство исследователей, занимающихся вопросами комплексной переработки серпентинита, отмечают необходимость эффективного использования побочных продуктов (оксида железа, никель-кобальтового концентрата, аморфного кремнезема) для обеспечения финансовой привлекательности реализуемой технологии.

Вопросы применения аморфного кремнезема – осадка, образующегося на этапе разделения суспензии после выщелачивания серпентинита, изучены довольно широко [41, 42].

Так авторы работ [26, 43, 44] разработали технологию получения из аморфного кремнезема жидкого стекла «мокрым» способом позволяющую синтезировать высокочистые калиевые, натриевые, литиевые стекла и их смеси с разными силикатными модулями, что является затруднительным в случае технологии спекания с получением силикатной глыбы.

Известны способы синтеза «белой сажи», легкого кремнезема, тетрахлорида кремния, кремниевой кислоты на основе аморфного кремнезема [43–45, 26, 28], собственное производство которых в России не развито, а потребление, восполняемое импортом, достаточно высокое.

В работах [25, 45] исследованы возможности применения аморфного кремнезема в качестве заполнителя для мелкозернистых бетонов и адсорбента.

При кислотном выщелачивании серпентинита серной, азотной, соляной кислотами все примеси в той или иной степени переходят в раствор, в виде соответствующих солей. Наличие примесей при электролитическом способе производства магния резко снижает показатели электролиза и качество получаемого металла, высокие требования к сырью предъявляются и в случае синтеза оксида магния. В связи с этим, растворы солей магния, применяемые, для синтеза карналлита и оксида магния подвергают глубокой очистке от примесей, в результате которой образуется трудно утилизируемый полиметаллический шлам. Вопросы практического применения полиметаллического шлама изучены не широко и в основном сводятся к подготовке шлама для использования на металлургических предприятиях, занимающихся производством металла [46], что, по сути, является перемещением шлама из одного отвала в другой.

1.2 Опыт внедрения технологии кислотного разложения серпентинита

Интерес отечественной науки к вопросу комплексного использования серпентинита помимо вышеупомянутой экономической привлекательности и экологических аспектов вызван наличием факторов эффективного функционирования моногородов, которыми, как правило, являются населенные пункты, где расположены предприятия по добыче и обогащению асбеста из асбестосодержащих серпентинитовых руд. Примерами моногородов являются г. Асбест (ОАО «Ураласбест»), г. Ясный (ОАО «Оренбургские минералы»), г. Ак-Довурак (ООО ГОК «Туваасбест») градообразующие предприятия которых стремятся

диверсифицировать свое производства ввиду угроз, вызванных активностью общественных движений, направленных на запрещение производства и применение асбосодержащих изделий в европейских странах, и как итог, снижающих его потребление во всем мире.

В г. Асбест в период с 2003 по 2012 год было организовано предприятие ОАО «Русский магний», где в опытно-промышленных условиях в сотрудничестве с научно-исследовательскими и проектными институтами России и Украины была разработана и запатентована технология комплексного использования серпентинита [47–52]. Испытано оборудование по всем технологическим переделам, произведены и переданы потенциальным потребителям на опробование опытные партии готовой продукции, получены положительные заключения и отзывы [29, 53–56]. Образцы произведенных промышленных изделий демонстрировались на выставках, а научные и практические результаты докладывались на конференциях и симпозиумах, в том числе на Международном форуме по нанотехнологиям [54].

Предприятие работало по принципу солянокислотного выщелачивания серпентинита с последующим синтезом раствора хлорида магния, карналлита, металлического магния и оксида магния, а также «белой сажи» для шинной промышленности, [48–55]. Однако полномасштабный завод не был построен ввиду отсутствия инвестиционного интереса со стороны отечественного бизнеса.

После проведения комплекса исследований и испытаний [57–59] инициатором строительства химического завода по производству сверхчистого оксида кремния, оксида магния, гипса, железистого продукта из серпентинитовых отходов ГОК «Туваасбест» стал Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов Сибирского отделения РАН.

Внедрение технологии комплексной переработки серпентинита за рубежом, аргументируется, прежде всего, коммерческим интересом, сокращением затрат на меры по поддержке благополучной экологической обстановки в населенных пунктах, где сосредоточены отвалы серпентинита, и уменьшением площадей, занятых техногенными отходами.

Среди зарубежных фирм необходимо отметить канадскую “Noranda” и норвежскую «Norsk Hydro», которые испытали технологию переработки серпентинитсодержащих отходов в опытном и промышленном производстве.

Технологический процесс проекта «Magnola» [60–70] первоначально разрабатывался в течение десяти лет, с 1986 по 1996 гг., в технологическом центре компании «Noranda» с привлечением широкого круга индивидуальных специалистов и организаций. Создание технологии потребовало больших усилий в проведении исследований и испытаний.

Разработка включала: лабораторные стендовые испытания, пробную эксплуатацию оборудования, процесс компьютерного моделирования, экологические исследования сточных вод с определением их состава, обследование местности на предмет размещения опытного и промышленного заводов, лицензирование, инженерно-технические расчёты и определение затрат опытного и промышленного производства.

В первой половине 1996 г. в Канадской провинции Квебек был построен опытный завод производительностью 200 тонн магния в год. Численный персонал завода составил 50 человек, работающих в две смены по 12 часов. Исходным сырьем являлись отходы производства асбеста.

В сентябре 1996 – январе 1997 на заводе проводились пуско-наладочные работы, а в период с февраля по апрель 1997 года – отработка режимов отдельных элементов технологии, включающих: выщелачивание, нейтрализацию, фильтрацию, выпарку, сушку, окончательное обезвоживание в расплаве, электролиз, получение из анодного хлоргаза соляной кислоты. В апреле производство магния было сдано в эксплуатацию полностью, и в течение одного месяца завод работал по схеме «выщелачивание магния из серпентинита - получение магния электролизом».

Всего на заводе было переработано 530 т серпентинитсодержащих отходов. В результате выщелачивания получено 735 м³ хлормagneиевого раствора с концентрацией MgCl_2 86,5 г/л. Из растворов в процессе сушки произведено 344,1 т гранулированного хлорида магния. Выпуск металлического магния составил 18,5 т или 15,7 % от количества переработанного сырья.

В июне 1997 года завод был остановлен, оборудование демонтировано. Из-за недопустимо малого срока работы (1 месяц вместо 10) не были выявлены и учтены многие недостатки в технологии и используемом оборудовании.

Главные причины, по которым проект «Magnola» дал отрицательные результаты:

- использование оборудования с малым сроком эксплуатации в коррозионной среде;
- ориентированность проекта только на выпуск металлического магния;
- отсутствие комплексной переработки, позволяющей диверсифицировать производство;
- проблемы фильтрования хлормagneиевых пульп;
- отсутствие опыта работы по новой технологии.

В настоящее время технология комплексной переработки серпентинита с использованием соляной кислоты, которая находится в замкнутом производственном цикле, реализована компанией «Alliance Magnesium Inc.» в Канадской провинции Квебек.

Технология предполагает получение металлического магния и кремнезема для строительной промышленности. Открытым остается вопрос применения полиметаллического шлама, образующегося на стадии очистки раствора хлорида магния. Проект предусматривает последовательный запуск трех заводов: демонстрационный завод с производительностью 4 т/год металлического магния (запущен и функционирует), первый коммерческий завод с производительностью до 10000 т/год магния находится (на стадии строительства), второй коммерческий завод – до 50000 т/год магния (в проекте) [71].

На Урале функционируют небольшие предприятия, занимающиеся кислотным разложением серпентинита с целью получения соединений магния и кремния. В г. Асбест ООО «Горно-химическая Компания «Ультра Си» (суммарный объем выпускаемой продукции 20 т/год) [72], в г. Новотроицк ООО «Партнёр» (суммарный объем выпускаемой продукции 200 т/год) [73]. Оба предприятия складировать полиметаллический шлам, образующийся на этапе очистки растворов солей магния, в отвалы.

1.3 Получение пигментов из техногенного железосодержащего сырья

Синтетические железоксидные пигменты характеризуются высокой окрашивающей способностью, хорошей химической стойкостью и термической стабильностью [74], благодаря чему находят широкое применение во многих отраслях промышленного производства. Наиболее востребованными являются красные железоксидные пигменты, по химическому составу которые представляют собой оксид железа Fe_2O_3 кристаллической структуры α -формы – гематита.

В настоящее время основная часть железоксидных пигментов, используемых в России, ввозится из Китая, Германии и Чехии, поскольку наблюдается постоянная нехватка пигментов отечественного производства.

В отечественной и зарубежной литературе описаны многообразные способы получения железоксидных пигментов на основе железосодержащих отходов [75–81]. Популярность данного решения объясняется возможностью производить дефицитную продукцию, тем самым значительно увеличить экономическую эффективность производства и попутно решить проблемы экологии, однако использование техногенных отходов в качестве сырья для железоксидных пигментов имеет ряд особенностей.

Проблемы синтеза пигментов на основе техногенного железосодержащего сырья часто заключаются в ограниченных возможностях получения пигментов приемлемой чистоты и с высокой концентрацией оксида железа (III), сужающих функциональную принадлежность материала. Имеет смысл рассмотреть известные технологии в ключе

способов повышения показателей качества и примеров синтеза пигментов с дополнительными функциональными характеристиками на основе комплексных железосодержащих отходов

Независимо от разнообразия технологий используемых для получения цветных металлов, большая часть железа, повсеместно сопутствующего в рудах, выбрасывается в виде хвостов, шлаков или гидрометаллургических отходов. В кислотно-щелочном гидрометаллургическом цикле значительная часть железа растворяется, и на некотором этапе процесса растворенное железо должно удаляться, чтобы исключить взаимодействие с целевым продуктом. С этой точки зрения, в таблице 1.3 показано количество растворов железа, образующихся в процессе производства никеля, меди и цинка в ходе кислотного выщелачивания руд.

Таблица 1.3 – Оценочное количество растворов сульфатов и хлоридов железа, образующихся в гидрометаллургии цветных металлов по данным [82]

Металлургическая промышленность	Объем производства металла, т/год	Количество образующихся растворов железа, т/год
Медь	10 000 000	3 000 000
Цинк	6 000 000	1 000 000
Никель	500 000	2 500 000

С экологической точки зрения железо должно быть выделено из металлургических отходов и утилизировано, что позволит уменьшить объемы жидких стоков и одновременно сократить разработку новых месторождений железной руды. Примерами полезного или потенциально полезного использования растворов хлорида и сульфата железа являются получение коагулянтов для очистки сточных вод, электролитического железа и α -модификации оксида железа – гематита. Особый интерес вызывает гематит, поскольку он является сырьем для производства пигментов, ферритов и сталей. Поскольку, пигменты должны удовлетворять ряду требований, параметры их осаждения, в частности гематита, играют важную роль.

Исследователи из Канады провели эксперименты по осаждению гематита из растворов хлорида железа, варьируя такие параметры, как температура, количество затравочных кристаллов, время и концентрация исходного раствора [82]. В итоге была предложена технология синтеза гематита, пригодного для получения пигмента, путем гидролиза 0,3 М растворов хлорида железа при температуре 100 °С, контролируемой величине pH, в присутствии 15 г/л затравочных кристаллов.

В научной и патентной литературе описаны способы переработки отходов глинозема

с получением железоксидных пигментов [83–85]. Например, известен способ [83], по которому красный шлам предварительно разделяют по классам крупности с отбором фракции частиц не крупнее 0,02 мм, и прокаливают эту фракцию при 290–850 °С. Получаются пигменты красного цвета [83]. В Казахстане проведены исследования по получению железоксидного пигмента из железистых песков, отделяемых от боксита на этапе подготовки сырья [86]. Установлено, что термическая обработка железистого песка, содержание общего железа в котором может достигать 60 % мас., позволяет удалить из песка примесные составляющие (CO_2 и серу) и перевести двухвалентное железо в трехвалентное с получением фазы гетита. Известен [87] способ, по которому из гидрогранатового шлама – продукта автоклавного выщелачивания красного шлама, выделяют мелкодисперсную фракцию красно-коричневого цвета с размером частиц 0,17 мкм, при выходе 54%, пригодную для использования в качестве железоксидного пигмента [87].

Качество пигментов, полученных из отходов глиноземистого производства по представленным способам, во многом определяется входящими характеристиками шлама, поскольку предложенные технологии не подразумевают вмешательства в химический состав отхода глиноземистого производства, что сказывается на качестве и стабильности характеристик готового продукта от партии к партии.

Известен способ получения пигментов с повышенными антикоррозионными свойствами на основе красного шлама за счет дополнительного отбора фракции от 20 до 45 мкм, содержащей более высокое количество соединений кальция и алюминия. Для придания пигментам антикоррозионных свойств отделяемые фракции обрабатывают ортофосфорной кислотой, чтобы получить фосфаты кальция и алюминия [85]. В данном случае невысокие, в сравнении с нормативными требованиями, характеристики пигмента, полученного на основе красного шлама, компенсируются приданием ему дополнительных функциональных свойств.

Определенный интерес вызывает переработка стальной окалины с получением пигмента, потому что данная проблема характерна для всех индустриальных стран. Например, исследователи из Греции предлагают перерабатывать прокатную окалину в железоксидный пигмент путем термической обработки [88]. Железосодержащие отходы от холодной прокатки стали направляются в бак смешения, где удаляется масло и эмульсии с поверхности частиц. Затем окалина транспортируется в нейтрализационный бак, куда подается гидроксид кальция, чтобы нейтрализовать кислоту и достичь величину pH в интервале 9,5–10,5. После корректировки pH, суспензию фильтруют на вакуум-фильтре. Полученный осадок сушат и прокаливают. Таким образом, проковка предварительно обработанной окалины при 850 °С позволяет получить материал, в котором отсутствуют органические примеси, карбонаты, хлориды и сульфаты, на 45% масс. состоящий из

гематита. Полученный материал – красный железоксидный пигмент, несмотря на низкое содержание гематита, обладает высокой укрывистостью. Существенным недостатком пигментов на основе стальной окалины является жесткость частиц, особенно нежелательная для производства лакокрасочной продукции.

Существуют способы синтеза железоксидных пигментов из железного купороса, полученного высаливанием из растворов травления с помощью разбавленной серной кислоты [89, 90]. Железный купорос защелачивают водным аммиаком до pH 9,0–9,2. Полученный осадок отделяют фильтрованием и проводят термоокисление при температуре 400–1000 °С для получения пигмента требуемого цвета. Способ позволяет получить пигменты широкой цветовой гаммы, удовлетворительного дисперсного состава, однако не предотвращает попадания примесей, унесенных с железным купоросом из растворов травления, в пигмент.

Распространенным решением утилизации пиритного огарка является возможность получения на его основе железоксидных пигментов [91–93]. Как правило, технология переработки пиритного огарка включает смешение пиритного огарка, содержащего 46 % Fe_2O_3 и 24 % FeO , с хлоридом аммония, его хлорирование, выщелачивание растворимых хлоридов металлов, выделение цементацией медного порошка, осаждение и отделение фильтрованием гидроксида железа (III), его термоокисление прокаливанием с получением железоксидных пигментов широкой цветовой гаммы. Недостатком способа является высокое содержание серы в огарке, удаление которой затруднено, что негативно сказывается на эксплуатационных характеристиках пигмента.

В работе [93] описан бактериальный способ удаления серы из пиритного огарка, как альтернативный метод флотационному, ультразвуковому, обжиговому и гравитационному.

В отечественной и зарубежной литературе имеются сведения о возможности получения железоксидных пигментов разных цветов из шламов водоочистных сооружений и гальванического производства [94–103].

Авторы [98] отмечают, что использование шламов водоочистки в качестве альтернативного сырья для производства пигментов имеет ряд преимуществ, таких как высокодисперсное состояние материала и гетит FeOOH как основной компонент шламов.

В общем виде технология производства пигментов на основе шламов водоподготовки включает стадию обезвоживания шлама на фильтр-прессе, сушку, прокаливание железосодержащего шлама и измельчение пигмента.

Известен способ получения железоксидных пигментов, при котором шахтные воды пропускают через реактор, заполненный инертным волокном, заселенным железooksисляющими бактериями. Через реактор барботируют воздух. Полученный

гидроксид железа (III) термообработывают в автоклаве при 180–260 °С или на воздухе при 500–1000°С [102].

Результаты практического внедрения технологии переработки шахтных вод, описание в работе [103], реализованы в США. Отмечается, что в технологии немаловажную роль играет процесс фильтрации и отжима железосодержащего осадка из-за его высокой дисперсности и оводненности, а также аппаратное оформление. Поскольку шлам водоочистки после термической обработки не может выступать самостоятельным продуктом ввиду присутствия большого количества примесей, было предложено подмешивать его к товарному пигменту, снижая тем самым себестоимость последнего. Дополнительная прибыль оказалась достаточной, чтобы компенсировать затраты на организацию линии переработки шлама водоочистки, и с помощью этого улучшить экологическую обстановку в районе.

В работах [98, 99] изучены закономерности поведения строительных мелкозернистых бетонов, окрашенных железоксидным пигментом, который был получен из шламов водоочистных сооружений. Экспериментальная проверка пигмента в составе образцов тротуарной плитки показала, что введение пигмента кирпично-красного цвета в количестве 4–5 % в цементно-песчаную смесь на основе серого цемента позволяет получить образцы, имеющие насыщенный цвет и удовлетворяющие нормативным требованиям прочность и морозостойкость. Отмечается, что в пигменте помимо гематита содержится оксид кальция.

На водоочистных сооружениях часто применяется схема: коагуляция –известкование с последующей фильтрацией полученной суспензии на механических фильтрах [104]. Известковое молоко, которое вводится в избытке, впоследствии попадает в железосодержащий шлам. После высокотемпературной обработки шлама в материале (пигменте) обнаруживается свободной окись кальция. В составе композиций на основе минеральных вяжущих веществ свободная окись кальция способна взаимодействовать с водой уже в затвердевшей массе, вызывая неравномерное изменение объема, сопровождающееся образованием трещин и других подобных дефектов. В связи с этим использование железоксидных пигментов, полученных на основе шламов водоочистных сооружений, в составе строительных композиций требует дополнительных испытаний.

Интерес представляет способ синтеза железоксидных пигментов из золы тепловых станций. Сущность изобретения заключается в том, что золу тепловых станций суспендируют в воде и вводят в суспензию серную или соляную кислоту до концентрации 50–100 г/л при отношении твердой и жидкой фаз Т:Ж=1:3, нагревают смесь до 50–75 °С и выдерживают 3–10 ч. После указанной выдержки суспензию фильтруют, жидкую фазу направляют в оборот, а осадок промывают водой и прокаливают с получением

железосодержащего пигментного наполнителя. Для снижения показателя укрывистости пигментного наполнителя осадок после кислотной обработки отделяют от жидкой фазы, суспензируют в воде, вводят в суспензию соединения железа (II) в количестве 20–100 г/л по FeO и при подаче воздуха выдерживают при температуре 70–90 °С в течение 5–10 ч [105]. Способ позволяет снизить содержание растворимых примесей в пигменте, улучшив его качество. Зола тепловых станций содержит как минимум от 1 до 5 % горючих веществ [106], которые не растворяются в кислоте и целиком переходят в осадок, снижая показатели диспергируемости и укрывистости, полученного на основе золы пигмента.

Известны способы комплексной переработки угольной золы ТЭЦ с получением осажденного кремнезема, глинозема и красного железооксидного пигмента [107–109]. Для получения пигмента электромагнитную фракцию золы (88,7 % от исходной золы) выщелачивают слабым раствором соляной кислоты. Полученный хлорид железа (III) смешивают с гидроксидом аммония для получения оксид железа (III) и хлорида аммония, который впоследствии подвергают регенерации до соляной кислоты и аммиака. Отмечается, что замкнутый цикл и высокая степень регенерации дополнительных компонентов обеспечивает экономическую рентабельность и экологическую безопасность предложенной технологии.

В Казанском технологическом университете широко изучен вопрос получения [110, 111], модификации [112] и применения ферритных магниевых и кальциевых пигментов [113, 114], обладающих антикоррозионной способностью и характеризующихся низкой токсичностью. Технология предусматривает синтез ферритных пигментов с использованием в качестве сырья промышленных отходов. Получение ферритов основано на осуществлении твердофазной реакции между оксидами железа, источником которого служит, бигхаузная пыль (содержащая 70 % оксида железа), и соединениями солеобразующего металла (природный доломит), протекающей при повышенной температуре [110]. Показана возможность использования полученного ферритного пигмента в составе эпоксиэфирных композиций с сохранением высоких физико-механических и антикоррозионных свойств сформированных покрытий. Покрытия характеризуются высокой защитной способностью при оптимальном уровне наполнения [113].

Представляет интерес способ получения модифицированных красных железооксидных пигментов, где в качестве сырья выступает серпентиновая магний-хромсодержащая рудная смесь, которую выщелачивают серной или соляной кислотой. Кислый железосодержащий раствор обрабатывают пероксидом водорода для окисления двухвалентного железа в трехвалентное и затем подают на нейтрализацию, а перед отмыванием осадка гидроксида железа его дополнительно растворяют вышеуказанной

кислотой, нейтрализуют щелочным реагентом до pH 2,0–6,0 и фильтруют. Далее осадок гидроксида железа отмывают от водорастворимых ионов, сушат и обжигают при температуре 550–700 °C [115]. Железооксидные пигменты, полученные по данному способу, по основным характеристикам соответствуют ТУ 6-10-602-86, однако в рекомендуемом диапазоне pH с учетом явлений совместного осаждения элементов одного семейства кроме целевого компонента железа в нерастворимую форму способно перейти значительное количество примесных компонентов - металлов [116], что способствует потере данных элементов для целевого применения в металлургической промышленности. Также предложенный способ имеет трудоемкую многооперационную технологию изготовления материала, включающую стадию перекристаллизации и требующую управления большими объемами жидких кислых потоков, что затрудняет его практическую реализацию.

1.4 Выводы

1. Технология кислотного разложения серпентинита серной, азотной, соляной кислотами подразумевает получение раствора соли магния и аморфного кремнезема. Аморфный кремнезем помимо использования в качестве заполнителя для мелкозернистых бетонов, находит применение в качестве сырья для синтеза высокочистого жидкого стекла широкой номенклатуры, «белой сажи», легкого кремнезема, тетрахлорида кремния и других востребованных материалов. Растворы солей магния для синтеза карналлита и оксида магния подвергают глубокой очистке от примесей, в результате которой образуется трудно утилизируемый полиметаллический шлам, вопросы практического применения которого мало изучены. Образующийся шлам представляет интерес по причине содержащихся в нем железа (50–70 % масс.), никеля (0,5–2 % масс), кобальта (0,05–0,2 % масс.) в виде гидроксидов и оксид-гидроксидов, растворимых в минеральных кислотах при относительно мягких условиях, что позволяет провести разделение на отдельные составляющие. Рациональное, комплексное использование полиметаллического шлама позволит улучшить финансовую привлекательность проекта по извлечению магния и соединений кремния из серпентинита за счет возврата в технологию потерь магния и получения ликвидной товарной продукции.

2. Объем проведённых исследований и испытаний, опыт работы по комплексной переработке серпентинита достиг «критической массы», что является предпосылкой запуска полноценного промышленного производства в ближайшие годы. Наиболее рациональной и отработанной в опытно-промышленных условиях является схема солянокислотного выщелачивания серпентинита. Широко исследованы, проверены в промышленных условиях

и запатентованы решения по извлечению и использованию кремниевой и магниевой составляющей серпентинита. За пределами внимания исследователей остался полиметаллический шлам от стадии очистки магнийсодержащих растворов. Он неудобен для накапливания и захоронения, содержит до 70 % мас. Fe_2O_3 в виде гидратированных соединений и может быть перспективным сырьем для синтеза железоксидных пигментов, чрезвычайно востребованных отечественной лакокрасочной и строительной отраслями. Разработанные и проверенные в опытно-промышленных условиях технологии целевого использования полиметаллического шлама практически отсутствуют.

3. Синтез железоксидных пигментов на основе техногенных железосодержащих материалов является решением, призванным обеспечить железоксидными пигментами отечественную промышленность и попутно решить экологические проблемы предприятий, накапливающих железосодержащие отходы. Пигменты, полученные из железосодержащих отходов, чаще всего не соответствуют нормативным требованиям, что существенно ограничивает область их практического применения и не создает условий для промышленной реализации предложенных технологий. Однако, представляется возможным улучшить характеристики синтезируемого пигмента с помощью операций подготовки сырья (магнитной сепарации, гравитационного отделения фракции, концентрирования по железу, доизмельчения), обработки материалов кислыми растворами с целью отделения примесей в растворимой форме, повышение концентрации оксида железа (III) за счет его прямого добавления либо в виде раствора соли железа на стадии осаждения прекурсора пигмента, либо в виде чистого оксида железа (III) на завершающих этапах технологии получения пигмента. Распространенным решением является модификация пигмента с приданием ему специальных свойств, например, антикоррозионных. Технология синтеза пигментов из техногенных железосодержащих материалов сопровождается необходимостью решать вопросы фильтрования и промывки сложных высокодисперсных систем. Перспективным направлением исследований является получение пигмента из железосодержащих отходов с концентрацией основного компонента (общего железа) в пересчете на прокаленный продукт не менее 55 % масс. по технологии, отвечающей критериям практической реализуемости, синтеза продукта с нормативными характеристиками и комплексности использования сырья для обеспечения экономического и экологического интереса.

2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1 Методика определения состава исследуемых материалов

Химический состав образцов определяли методами атомно-абсорбционной спектрофотометрии (Hitachi–Z8000), атомно-эмиссионной (Spectroflame) и рентгенофлуоресцентной спектрометрии (EDX900-HS, CPM-18), а также методами комплексонометрического титрования. Исследование минералогического состава проб серпентинита проводилось при помощи поляризационного микроскопа ПОЛАМ Л-213М, бинокулярных микроскопов МБС-2 и МПС-2. Удельную поверхность определяли по методу БЭТ на приборе Sorbi-MS. Фазовый состав исследовали с помощью рентгеновского порошкового автодифрактомера SYADI-P (STOE, Germany) в медном $K\alpha$ -излучении. Дифрактограммы были сняты в угловом интервале от $5,00^\circ$ до $80,00^\circ$ при шаге сканирования $0,03^\circ$. Последующую идентификацию фаз проводили с привлечением базы данных ICDD 2013. Для определения элементного состава фаз в локальных точках зондирования использовали сканирующий электронный микроскоп JEOL-JSM 6390 LA с анализатором JED-2300. Дисперсный состав осадков определяли методом лазерной дифракции на анализаторе частиц Analysette 22 Micro Tec plus, который позволяет проводить измерения в диапазоне от 0,08 до 2000 микрон. Условия испытаний: среда измерения – дистиллированная вода, продолжительность ультразвукового диспергирования с целью разрушения непрочных агрегатов – 120 сек.

Определение влажности, как полиметаллического шлама, так и осадка после выщелачивания шлама осуществляли с использованием методики, в основе которой заложен весовой метод определения влажности при 105°C [117]. Полученный результат корректировали расчетным путем с учетом титриметрически определенного количества раствора соли MgCl_2 , унесенной осадком, и кристаллизационной воды, которую MgCl_2 способен связывать с образованием бишофита по реакции $\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при высушивании осадка. Влажность определялась по формуле 2.1.

$$\omega = \frac{m_{105^\circ\text{C}} + m_{\text{MgCl}_2}}{m_{\text{нач.}}} \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

ω – влажность полиметаллического шлама, %;

$m_{105^\circ\text{C}}$ – масса влаги, унесённой при высушивании материала до постоянной массы при 105°C , г;

m_{MgCl_2} – масса влаги, способной связаться с $MgCl_2$ в виде шестиводного кристаллогидрата, г;

$m_{нач.}$ – масса навески влажного материала, г

Использование данной методики позволило избежать противоречивости значений влажности осадков, отмеченной в ранее проведенных исследованиях по комплексной переработке серпентинита.

2.2 Методика получения полиметаллического шлама

Способы комплексного разложения серпентинита уральских месторождений представлены в патентах [44-52]. В полиметаллический шлам переходят все компоненты, содержащиеся в серпентините, за исключением кремния, магния и кальция.

Для получения полиметаллического шлама использовали серпентинит ОАО «Оренбургские минералы» г. Ясный (Киембаевское месторождение) и серпентинит ОАО «Ураласбест» г. Асбест (Баженовское месторождение) класса крупности менее 0,5 мм. Серпентинит направлялся на магнитный сепаратор ЭВС 28/9. Режим работы сепаратора и положение шиберов настраивали таким образом, чтобы получить три продукта: сильномагнитный, промежуточный и слабомагнитный. Соотношение выходов продуктов регулировали изменением скорости вращения вала ЭВС 28/9, изменением напряженности магнитного поля и наклоном шиберов рабочей камеры. Сырьем для выщелачивания являлся промежуточный продукт М2 его выход составлял 80%.

Серпентинит после магнитной сепарации загружали в колбу ($V = 6$ л) и заливали соляную кислоту 18–20 % масс. HCl . Колбу помещали на водяную баню, при температуре 90 °С и в течение четырех часов вели выщелачивание.

Расчетный объем соляной кислоты на выщелачивание уточнялся экспериментально, в результате чего было выбрано соотношение Т:Ж=1:3,9, обеспечивающее содержание свободной соляной кислоты в неочищенном растворе в интервале от 10 до 15 г/л. По завершении стадии суспензию разделяли декантацией, после чего жидкую фазу отправляли на этап очистки.

Степень извлечения компонентов рассчитывали по формуле 2.2

$$\alpha = \frac{VC}{m\omega} \cdot 100, \quad (2.2)$$

где α – степень извлечения компонентов, %;

m – масса навески серпентинита, г;

ω – массовая доля компонентов в серпентините, %;

V – объем фильтрата, дм^3 ;

C – концентрация компонентов в фильтрате, г/дм^3 .

Очистку раствора хлорида магния от примесей Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr, Mn, Ni, Al проводили путем осаждения в виде нерастворимых гидроксидов [32]. К неочищенному раствору добавляли брусит крупностью менее 50 мкм и крупностью менее 100 мкм до достижения значения $\text{pH}=4,5$, затем вводили концентрированный гипохлорит до исчезновения следов Fe(II) и поднимали pH до 6,5, контролируя исчезновение Mn(II) . Полученную пульпу фильтровали и промывали двумя объемами воды по отношению к массе влажного осадка на вакуум-фильтре. Методика проведения экспериментов по промывке осадков заключалась в следующем. После окончания процесса фильтрования на поверхность сформированного осадка заливали рассчитанное количество воды, ориентируясь на среднее значение выхода непромытого осадка из исследуемых пульп, полученных в опытах без промывки.

Полученный осадок – полиметаллический шлам являлся объектом дальнейшего исследования. За критерий полноты процесса очистки принимались показатели содержания примесей (г/дм^3 , не более 0,026 Fe; 0,008 Si; 0,003 Ni; 0,004 Cu; 0,03 Mn; 0,013 Al; 0,009 Ti; 0,004 Cr при концентрации $\text{MgCl}_2 \sim 230 \text{ г/дм}^3$) в растворе хлорида магния [30]. Было реализовано восемь серий экспериментов, в каждой серии состав полиметаллического шлама усредняли.

2.3 Методика экспериментов по выщелачиванию полиметаллического шлама

В качестве объекта исследования взяты образцы полиметаллического шлама, полученного в ходе очистки раствора хлорида магния после кислотного разложения серпентинита Баженовского и Кiemбаевского месторождения.

В качестве выщелачивающего агента использовали соляную кислоту. Выбор кислоты обусловлен задачей комплексного использования полиметаллического шлама, подразумевающей возврат части потоков на этап подготовки раствора хлорида магния, что ограничивает возможность введения дополнительных ионов, несвойственных для технологии солянокислотной переработки серпентинита.

Полиметаллический шлам массой 600 г, с влажностью 55 % масс. репульпировали в реакторе объемом 3 л в 600 см^3 воды. Процесс проводили в термостатированных условиях при постоянном перемешивании 300 об/мин, непрерывном контроле pH и температуры.

Выщелачивание осуществляли при 60 и 80°C. Кислота, с концентрацией 15 и 20 %, подавалась порционно, так чтобы значение pH не опускалось ниже заданного в эксперименте. Длительность процесса составляла 2 часа. Затем пульпу фильтровали, промытый методом вытеснения двумя объемами воды осадок с влажностью 60 % масс. и раствор анализировали на содержание катионов железа (III) и никеля (II).

2.4 Методика экспериментов по разделению пульпы выщелоченного полиметаллического шлама

Исследования процесса фильтрования пульпы выщелоченного полиметаллического шлама проводили с использованием лабораторного вакуум-филтра, состоящего из воронки Бюхнера, установленной на колбу Бунзена, которая была подключена к лабораторному вакуум-фильтру.

Методика эксперимента заключалась в следующем: определенное количество подготовленной пульпы после выщелачивания полиметаллического шлама с заданной температурой вводилась в собранный заранее прогретый фильтр. Пульпу фильтровали на лабораторном вакуум-филтре с использованием нескольких марок фильтровальных салфеток при постоянном перепаде давления от 4 до 8 атмосфер.

Работа по выбору фильтровального оборудования проводилась на экспериментальной фильтровальной установке (рисунок 2.1) с использованием суспензии, полученной в ходе опытно-промышленного опробования технологии выщелачивания полиметаллического шлама. Фильтровальные салфетки изготовили из ткани с артикулом S-2193-L2K2 (100% полипропилен, с удельным весом ткани $540 \text{ г/м}^2 \pm 10\%$, воздухопроницаемостью при 0,002 атм $6 \text{ дм}^3\text{дм}^2 \text{ в мин.} \pm 30\%$ и максимальной рабочей температурой не менее 90 °C). Для промывки использовали слабый раствор хлористоводородной кислоты с pH 1,5.

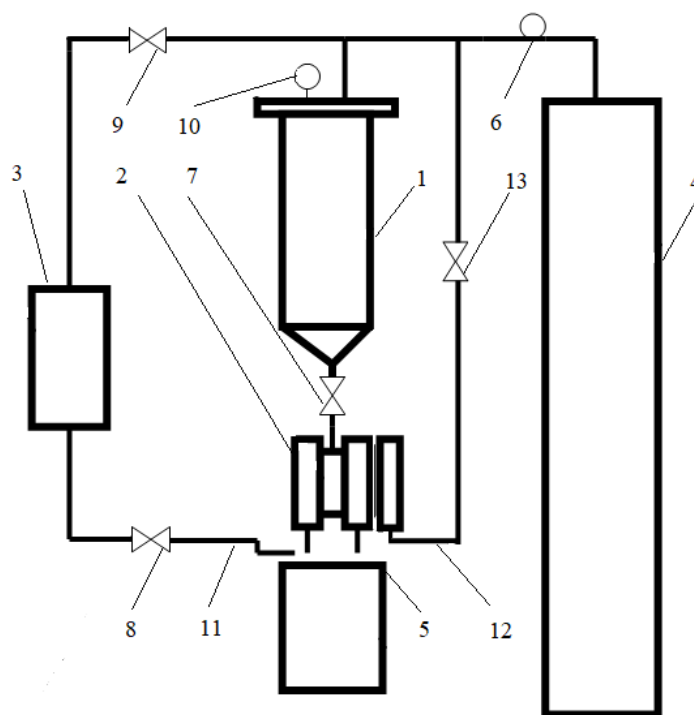


Рисунок 2.1 – Экспериментальная фильтровальная установка

Экспериментальная фильтровальная установка, моделирующая процессы фильтрации и промывки осадка на фильтр-прессах с вертикальными плитами (рисунок 2.1), содержит вертикальную цилиндрическую емкость 1 для фильтруемой суспензии, оснащенную перемешивающим устройством и греющей рубашкой (на рисунке 2.1 не показаны), фильтрующую ячейку 2 и емкость для промывной жидкости 3. Для управления технологическими операциями установка имеет запорную арматуру – краны 7, 8, 9, 13. Движущая сила процессов фильтрации и промывки (избыточное давление) обеспечивается с помощью сжатого воздуха от компрессора 4 и регулируется газовым редуктором 6. Для контроля за давлением фильтрации на крышке емкости 1 установлен манометр 10.

Фильтрующая ячейка (рисунок 2.2) содержит резьбовой патрубком 1, приваренный к рамке 2, служащей фильтровальной камерой, а также два фланца 3 и 4. Фланцы имеют дренажные элементы 5 и 6, а также патрубки отвода фильтрата 7 и 8. Между фланцами 3, 4 и рамкой 2 устанавливаются фильтрующие салфетки 9 и 10, и вся ячейка герметизируется с помощью болтов (на рисунке 2.2 не показаны). В составе установки имеются рамки с шириной кольца 10, 20 и 30 мм для моделирования фильтровальных плит с глубиной камер фильтрации соответственно 5, 10 и 15 мм.

В случаях, когда предполагается проводить эксперименты с применением прессования осадка мембраной, между фильтрующей салфеткой 10 и фланцем 4 устанавливается дополнительное кольцо 11, снабженное патрубком отвода фильтрата 13, а также подвижный дренажный элемент 12 и эластичная мембрана 14.

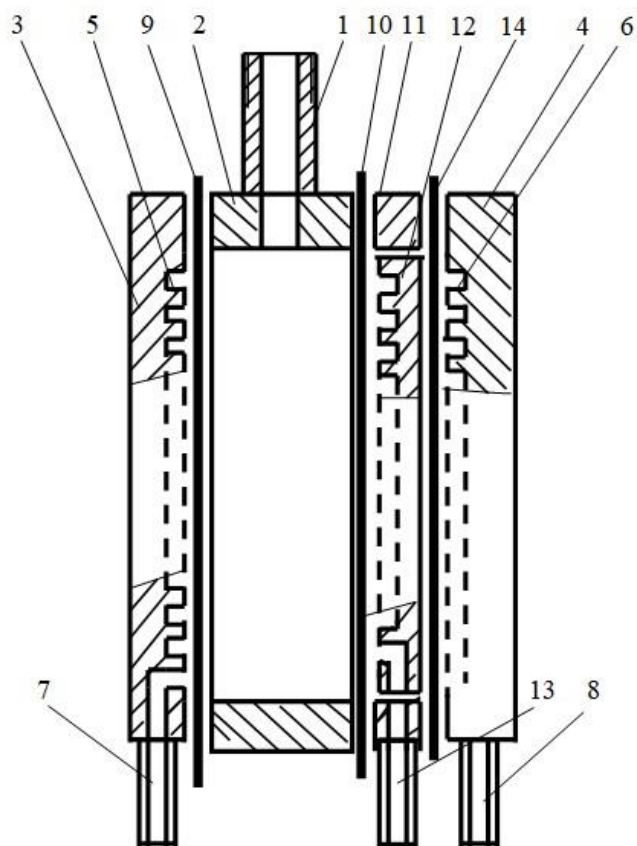


Рисунок 2.2 – Фильтрующая ячейка экспериментальной фильтровальной установки

Методика проведения экспериментов по разделению пульпы после выщелачивания полиметаллического шлама с использованием экспериментальной фильтровальной установки (рисунок 2.1) приведена в Приложении А.

2.5 Методика экспериментов по сушке, прокалке и размолу твердого остатка после выщелачивания полиметаллического шлама

Для сушки влажного твердого остатка после выщелачивания полиметаллического шлама – железного концентрата было использовано лабораторное оборудование: сушильный шкаф, где сушку материала производили в металлических поддонах слоем 1–2 см при температуре 105 °С в течение 12 часов.

Для высокотемпературной обработки материала использовалась лабораторная прокалочная печь, где прокалку сухого продукта осуществляли в кварцевых кюветах слоем до 5 см при заданной температуре и времени.

Серия экспериментов по сушке железного концентрата выполнялась с использованием пилотной распылительной установки TPG-5 (KODI, Китай),

производительность по испаренной воде 9,25 кг/час (350/90 °С), максимальная температура подающего воздуха 350 °С, воздушный поток 125 м³/ч, материал изделия, контактирующий с продуктом – нержавеющая сталь марки AISI 316, материал внешних поверхностей – нержавеющая сталь марки AISI 304.

Струйное измельчение железоксидного пигмента, полученного из полиметаллического шлама, проводили с использованием установки CONDUX- CGS 32. Заявленная производительность установки составляла 50 кг/ч.

Измельчение в струйной мельнице CONDUX-CGS 32 (NETZSCH, Германия) происходит с горячим воздухом при температуре около 180 °С. Измельчение осуществляется без использования каких-либо механизмов за счет соударения частиц друг о друга в потоке воздушных струй, а вращающийся классификатор отсеивает грубые частицы.

Измельчение также было проведено на роторно-вихревой мельнице, представляющей собой корпус с круглой опорной поверхностью и вращающийся в нем ротор со свободой радиальных перемещений. Процесс измельчения материала происходил в зазоре между опорной поверхностью и ротором, приводимым в движение двигателем с мощностью 7 кВт [118]. После подбора оптимального режима были выбраны пробы молотого пигмента при измельчении в течение 10 и 20 минут.

Измельчение железоксидного пигмента, полученного на основе полиметаллического шлама с использованием экспериментальной вибромельницы, проводилось в аппарате, обладающим следующими техническими характеристиками: объем рабочей камеры – 0,2 м³; частота вращения электродвигателя – 1500 об/мин; материал мелющих тел – оксид алюминия. Проба измельченного пигмента была отобрана после 60 минут работы мельницы.

2.6 Методика сравнительной оценки свойств строительных и лакокрасочных композиций на основе полученного пигмента

Железooksидные пигменты оценивали на соответствие ТУ 2322-166-05011907-98 и ТУ 6-10-602-86. Грунтовку ГФ-021 собирали и тестировали в соответствии с ГОСТ 25129-82. Для оценки защитных свойств покрытий, полученных на основе грунтовок ГФ-021, применили метод спектроскопии электрохимического импеданса [119], потенциодинамический метод [120], а также метод сравнительной оценки свойств покрытий в камере соляного тумана [121].

Сущность метода спектроскопии электрохимического импеданса заключается в определении частотной зависимости полного электрического сопротивления

электрохимической ячейки, состоящей из окрашенного металла, полимерного покрытия и электролита.

Для проведения эксперимента на полимерное покрытие при помощи парафина приклеивали пластиковую ячейку. В неё заливали электролит (3% раствор NaCl). Далее через определенные промежутки времени фиксировали частотные зависимости импеданса.

Для оценки скорости коррозии под пленкой лакокрасочного материала были проведены исследования потенциодинамическим методом. Для этого на покрытие приклеивалась ячейка, куда заливался электролит (3% раствор NaCl). После этого покрытие выдерживалось в течение 10 суток, для приведения системы в равновесие. Через 10 суток были сняты поляризационные кривые стали, находящейся под покрытием. Рабочим электродом являлась подложка, вспомогательный электрод – платиновый, электрод сравнения – хлорсеребряный. По полученным поляризационным кривым рассчитали ток и потенциал коррозии, а также скорость коррозии [122].

Сравнительная оценка свойств покрытий в камере соляного тумана проводилась в соответствии с ГОСТ 9.401 «ЕСЗКС Покрытия лакокрасочные. Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов», метод Б.

Для изучения влияния пигментов на прочность и окрашивающую способность мелкозернистых бетонов был выбран наиболее распространенный для изготовления ландшафтных изделий состав класса В25 (марка М300), соответствующий требованиям ГОСТ 17608–91, ГОСТ 6665–91 [123].

Расход сырьевых компонентов для получения изделий заданной марки составил (на 1 м³): цемент – 500 кг, песок – 1500 кг, вода – 300 дм³, пигмент – от 10 до 35 кг (от 2 до 7 % от массы цемента). В качестве вяжущего использовали белый цемент CIMSA CEM I 52.5N (Турция) и общестроительный серый портландцемент марки ЦЕМ I 42,5Н АО «ЕВРОЦЕМЕНТ групп» (г. Невьянск). В качестве мелкого заполнителя использовался карьерный песок производства ООО «Бергауф Строительные Технологии»: $M_{кр} = 4,1$; $\rho_n = 1520$ кг/м³ (в естественном состоянии); содержание пылевидных и глинистых частиц 0,6 %; органики не содержит, карьер «Красное болото».

По указанным дозировкам изготавливались бетонные смеси, формовались образцы размером 4×4×16 см. Образцы испытывали после твердения в течение 1, 3 и 28 суток. Образцы набирали прочность при хранении в нормальных условиях – при температуре 20±3 °С и относительной влажности 95±5 %. Испытания проводились в соответствии с методикой ГОСТ 310.4-81 «Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии» на испытательном прессе 65-L1100/50-7022 CONTROLS S.p.A. (Италия). Результаты испытаний обрабатывали с помощью программы Statistica 6.0.

3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО ШЛАМА

3.1 Химический состав полиметаллического шлама и его зависимость от параметров процесса кислотного разложения серпентинита

Химический состав полиметаллического шлама во многом зависит от вещественного состава серпентинита, степени извлечения из него растворимых компонентов на этапе выщелачивания и параметров очистки раствора хлорида магния.

Информация о минералогическом составе серпентинитов различных месторождений широко освещена в литературе [1-2]. Известно, что серпентиниты Баженовского и Киембаевского месторождения имеют близкий минералогический состав, представленный в основном серпентинами, перидотитами и дунитами. Перидотиты в той или иной степени серпентинизированы, в среднем около 50 %. В связи с этим, в них появляются вторичные минералы: серпентины, магнетит, брусит, хлорит, карбонаты, гематит. Железо в серпентините, главным образом, представлено магнетитом в виде отдельных зерен и сростками серпентина с магнетитом.

Минералогический состав опытных образцов серпентинитов фракции менее 0,5 мм представлен чистыми серпентинами до 55–57 %, сростками серпентинов с магнетитами 25–35 %, зернами чистого магнетита до 5 %. Общее количество магнетита в исследуемой фракции не превышает 20 %. Количество карбонатов составляет 3–4 %. Во всех образцах исходных продуктов присутствует хризотил-асбест в количестве до 1 % в виде агрегатов волокон с несколько распушенными окончаниями или в виде пешек.

Одной из стадий технологии, связанной с перераспределением растворимых компонентов в серпентините, является магнитная сепарация. Магнитная сепарация позволяет оптимизировать соотношение магния и железа с целью снижения количества кислоты для выщелачивания и количества брусита для очистки раствора хлорида магния и как следствие улучшить состав кремнезема после выщелачивания [2].

В таблице 3.1 представлен химический состав фракций серпентинита после магнитной сепарации: М1 – сильномагнитная (выход 10 % масс.), М2 – промежуточная (выход 80 % масс.), М3 – слабомагнитная (выход 10 % масс.).

Минералогическое исследование опытных проб, полученных путем разделения их по магнитным свойствам, согласуется с данными химического анализа. Почти весь магнетит, как в чистом виде, так и в сростках уходит в магнитную фракцию. В составе

сильномагнитной фракции (M1) количество сростков магнетита с серпентинитом достигает 80 %, в которых на долю магнетита приходится до 40–60 %. Свободные зерна магнетита присутствуют в количестве 15%, свободные зерна серпентинита в количестве 4 %.

В составе промежуточной фракции (M2) преобладают сростки серпентинов с магнетитом, но в отличие от предыдущей (M1) количество их снижается до 55 %. Доля магнетита в сростках не превышает 8–10 %. Свободные зерна магнетита присутствуют следовом количестве. Количество серпентиновых минералов увеличивается до 44 %.

Немагнитная фракция (M3) сложена в основном серпентиновыми минералами 95 %. Количество сростков с магнетитом уменьшается до 4 %, при этом доля магнетита в них не превышает 3 %.

Соотношение остальных минералов (оливина, карбонатов, брусита, хризотил-асбеста), присутствующих в небольшом количестве не изменяется.

Таблица 3.1 – Химический состав фракций серпентинита класса крупности менее 0,5 мм после магнитной сепарации (сравнение серпентинитов Кiemбаевского и Баженовского месторождений)

Определяемый компонент	Фракция серпентинита массовая доля в сухом, %					
	Баженовское месторождение серпентинита			Киембаевское месторождение серпентинита		
	M1	M2	M3	M1	M2	M3
SiO ₂	30,06	35,06	37,05	34,28	40,71	47,14
MgO	30,68	36,80	39,80	32,33	37,30	32,33
Al ₂ O ₃	0,77	1,15	1,15	0,13	0,38	2,88
CaO	> 0,7	0,70	1,96	0,42	0,70	3,21
Cr ₂ O ₃	0,50	0,29	0,18	0,95	0,44	0,10
NiO	0,29	0,27	0,18	0,42	0,38	0,25
FeO	2,19	2,57	0,39	5,53	2,70	1,29
Fe ₂ O ₃	19,02	7,29	2,29	15,01	7,15	1,86
ППП	12,9	12,90	12,90	9,50	9,50	9,50
Σ	97,78	97,03	95,9	98,57	99,26	98,56

Благодаря выраженным магнитным свойствам магнетита и схожего минералогического состава серпентинитов Кiemбаевского и Баженовского месторождения представляется возможным сконцентрировать железо в сильномагнитной фракции и получить продукт для выщелачивания схожего химического состава (промежуточная фракция M2) из серпентинитов разных месторождений.

В ходе серии лабораторных экспериментов по выщелачиванию не было обнаружено принципиальных отличий в протекании процессов переработки серпентинитов Баженовского и Кiemбаевского месторождений. Однако необходимо отметить, что серпентинит Кiemбаевского месторождения выщелачивается с большей скоростью, что подтверждается результатами изучения кинетики выщелачивания серпентинитов. На рисунке 3.1 представлены кинетические кривые выщелачивания магния и железа.

Степень выщелачивания магния и железа, после четырех часов реакции для обоих серпентинитов была одинаковой. Из серпентинита Баженовского месторождения перешло в раствор 98,7 % магния, 84,2 % железа. Из серпентинита Кiemбаевского месторождения перешло в раствор 99,3 % магния, 83,3 % железа. Несколько отличалась степень выщелачивания по никелю, так 73,4 % никеля перешло в раствор из серпентинита Кiemбаевского месторождения и 84,9 % из серпентинита Баженовского месторождения. Таким образом, более низкое содержание никеля в серпентините Баженовского месторождения было компенсировано сравнительно высокой степенью извлечения данного компонента.

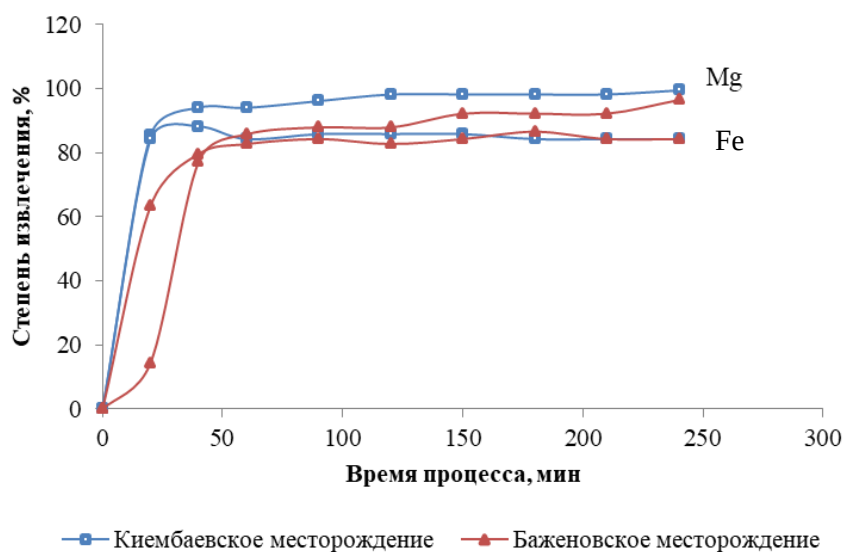


Рисунок 3.1 – Кинетические кривые выщелачивания магния и железа соляной кислотой из серпентинита Баженовского и Кiemбаевского месторождения фракционного состава менее 0,5 мм при температуре 90°С

Концентрация выщелачиваемых компонентов в серпентините Баженовского месторождения выше за счет алюминия, что требует увеличенного количества осадителя, следовательно, ведет к образованию большей массы полиметаллического шлама.

Химический состав полиметаллического шлама, полученного из серпентинита Киембаевского месторождения схож с составом полиметаллического шлама, полученного из серпентинита Баженовского месторождения (таблица 3.2).

Влияние параметра содержания свободной соляной кислоты в растворе подтверждается составом полиметаллического шлама, полученного в серии экспериментов 1а, 2а и 1б, 2б по очистке раствора хлорида магния. При нейтрализации избытка кислоты в некондиционном растворе (более 15 г/л HCl) бруситом, увеличивается количество примесей в частности кремнезема и магния, привнесенных в полиметаллический шлам из осадителя.

В таблице 3.3 приведена характеристика двух фракций брусита по содержанию основных элементов и удельной поверхности. На основании расчета, выполненного с участием химического уравнения, принципиально описывающего нейтрализацию соляной кислоты бруситом $2\text{HCl}_{(\text{ж})} + \text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{т})} = \text{MgCl}_{2(\text{ж})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$, химического состава брусита и допущения, что нейтрализация кислоты осуществляется только гидроксидом магния, каждые избыточные 10 г/л HCl в неочищенном растворе привносят в полиметаллический шлам в среднем 1 % SiO₂.

Серии экспериментов по очистке раствора хлорида магния 1а и 1б проведены с использованием брусита фракции менее 100 мкм, в остальных случаях использовали брусит фракции менее 50 мкм. Использование брусита более крупной фракции способствует увеличению количества осадителя, избыток которого концентрируется в составе полиметаллического шлама. Авторы [26, 124, 125] сходятся во мнении, что при медленном растворении Mg(OH)₂, появляется возможность для образования гидросолей магния, их адсорбции на первичных кристаллах Mg(OH)₂, что приводит к блокированию поверхности осадителя и как следствие его избытку по отношению к стехиометрически рассчитанному количеству. Процесс очистки хлормagneйного раствора является гетерогенным. Основная реакция протекает на поверхности гранул брусита и тот факт, что параметры очистки хлормagneйного раствора мало зависят от температуры [26, 126] свидетельствует о том, что скорость реакции вероятнее всего лимитируется стадией диффузии. Интенсифицировать процесс диффузии можно путем увеличения поверхности контакта, уменьшением толщины эффективного диффузионного слоя жидкости и толщины твердой оболочки [127]. Поскольку максимальная толщина твердой оболочки близка к половине наименьшего размера частиц [127], очевидно, что внутридиффузионное сопротивление можно свести к минимуму путем тонкого или сверхтонкого измельчения материала. Уменьшение эффективной толщины диффузионного слоя обеспечивает интенсивное перемешивание. Выполненные измерения удельной поверхности разных фракций брусита (таблица 3.3) подтверждает тот факт, что удельная поверхность возрастает в несколько раз с увеличением степени измельчения.

Таблица 3.2 – Сравнительный химический состав полиметаллического шлама, полученного в серии экспериментов по очистке раствора хлорида магния

Наименование образца	Наименование компонента	Серия экспериментов №								Данные, полученные в работе [126]
		Баженовское месторождение				Киембаевское месторождение				
		1а	2а	3а	4а	1б	2б	3б	4б	
Неочищенный раствор хлорида магния, г/дм ³	HCl	30,30	30,30	10,50	10,50	29,50	29,50	11,70	11,70	28,00
Полиметаллический шлам воздушносухой при 105°С усредненный, % мас.	MgO	12,70	10,50	7,50	8,10	11,90	9,90	8,00	7,42	11,00
	NiO	1,20	1,30	1,50	1,52	1,30	1,45	1,65	1,77	1,58
	Cr ₂ O ₃	1,00	1,10	1,30	1,20	1,10	1,10	1,20	1,20	0,82
	Al ₂ O ₃	4,00	4,90	5,50	5,20	4,40	4,30	4,30	4,59	4,70
	MnO ₂	0,60	0,55	0,60	0,65	0,60	0,59	0,65	0,69	0,63
	Fe ₂ O ₃	52,00	53,00	55,10	54,20	53,10	53,60	55,50	55,40	49,30
	SiO ₂	5,75	5,30	3,50	3,90	5,70	5,50	3,10	3,78	2,44
	Cl	3,40	3,50	3,50	3,70	3,00	3,70	3,70	3,80	3,60
	H ₂ O	18,70	19,50	20,50	20,90	18,40	19,20	21,20	20,90	22,86

Значит, одна и та же масса материала, отличающаяся гранулометрическим составом, несет различную площадь активной, участвующей в реакции поверхности. Таким образом, применение брусита фракции менее 50 мкм позволяет интенсифицировать процесс и не допустить блокирования поверхности гранул осадителя.

Таблица 3.3 – Результаты анализа проб брусита Кульдурского месторождения

Определяемый компонент/параметр	Брусит фракции менее 100 мкм, % масс.	Брусит фракции менее 50 мкм, % масс.
Si % масс.	1,82	1,77
Al, % масс	0,09	0,09
Fe, % масс	0,15	0,14
Mg, % масс	36,8	37,0
Ca, % масс	2,4	2,3
Cl, % масс	<0,1	<0,1
CO ₃ , % масс	4,64	4,50
Удельная поверхность, см ² /г	10030	18020

Химический состав полиметаллического шлама, полученного в серии экспериментов 3а и 4а (Баженовское месторождение) имеет высокую сходимость с составом шлама, полученным в серии экспериментов 3б и 4б (Киембаевское месторождение), и согласованность с данными о химическом составе осадка, полученного при очистке хлормagneвых растворов после выщелачивания серпентинита Баженовского месторождения, представленные в источнике [126]. Преобладающим элементом в составе шлама выступает Fe, его массовая доля в пересчете на оксид железа (III) составляет 53–56 %. Соотношение содержания Al, Ni, Cr согласуется с аналогичным соотношением данных элементов в составе серпентинита (таблица 3.1). Массовая доля Ni в полиметаллическом шламе достигает 1,3 %. Содержание Mg в шламе, полученном из кондиционного раствора хлорида магния (менее 15 г/л HCl) находится в диапазоне 4,4–4,9 % масс., полученном из некондиционного раствора (более 15 г/л) – в диапазоне 7,0–7,7 % масс. Магний уносится как в виде маточного раствора со стадии фильтрования, так и в виде непрореагировавшего осадителя. Таким образом, при переработке одной тонны серпентинита с полиметаллическим шламом теряется от 8 до 14 кг Mg

3.2 Фазовый состав полиметаллического шлама

Для определения фазового состава полиметаллических шламов, полученных при очистке растворов выщелачивания серпентинитов Баженовского и Киёмбаевского месторождения, был проведен рентгенофазовый анализ, результаты которого представлены на рисунке 3.2.

Анализ дифрактограмм свидетельствует о схожем фазовом составе образцов полиметаллического шлама, полученных на основе серпентинитов уральских месторождений, что согласуется с данными химического состава (таблица 3.2).

Железо в исследуемых образцах представлено двумя фазами гидроксидом железа ($\text{FeO}(\text{OH})$) и ферритом магния ($\text{Mg}(\text{FeO}_2)_2$). Наиболее распространенной фазой явился гидроксид железа. Известно, что гидроксид железа является прекурсором для красных железистооксидных пигментов [74]. Алюминий в шламе представлен фазой гидратированного оксида алюминия и кремния ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$). Магний обнаруживается в виде гидроксида магния ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), карбоната магния (MgCO_3) и карбоната магния и кальция $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$, привнесенными в шлам с избытком осадителя на этапе очистки раствора хлорида магния. Также магний присутствует в составе фазы гидратированного силиката магния ($\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$), содержащейся в небольшом количестве и унесенной, вероятно, со стадии декантации пульпы выщелачивания серпентинита. Кремний присутствует в виде нерастворимого в кислоте оксида кремния (SiO_2).

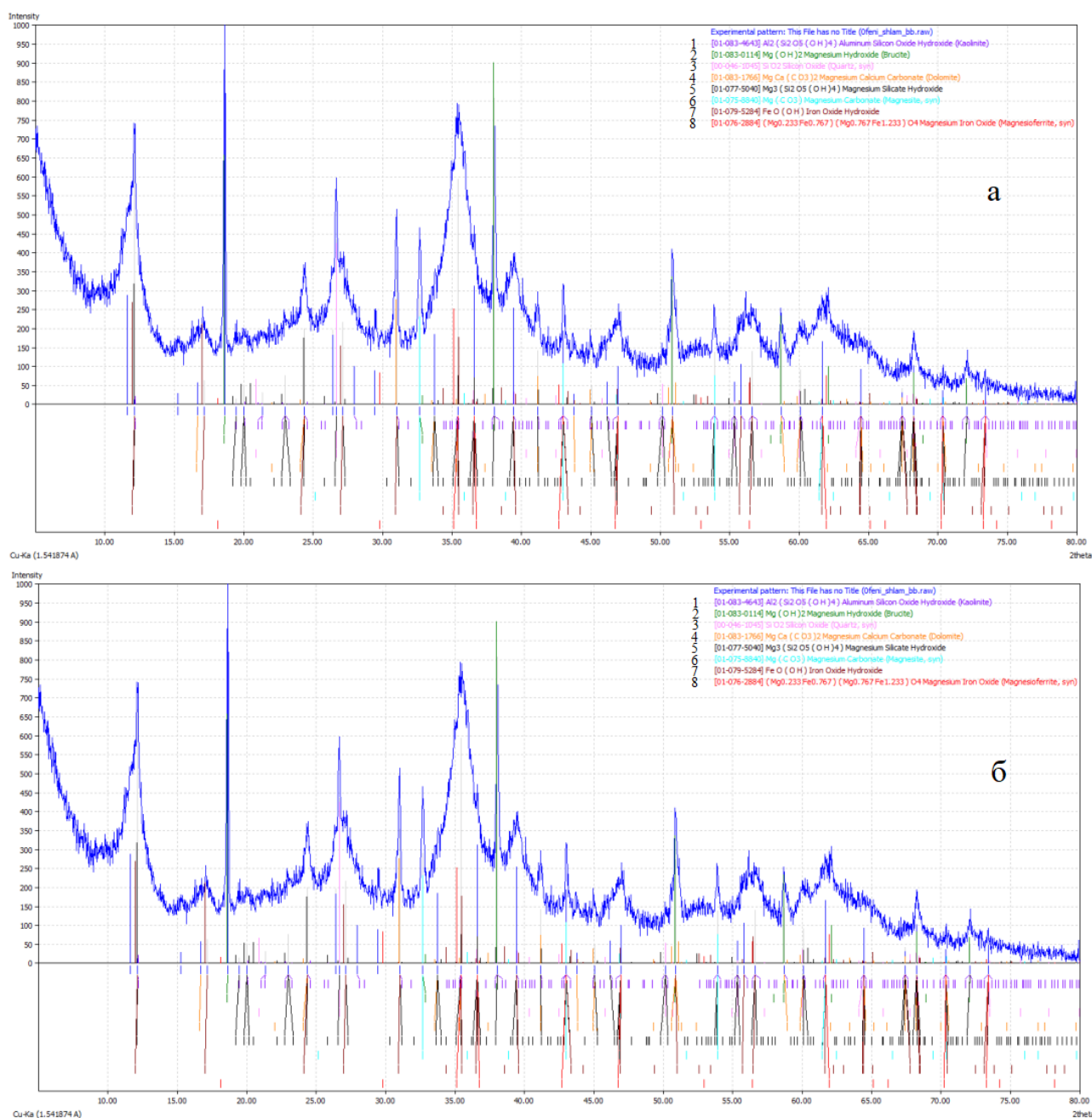


Рисунок 3.2 – Дифрактограммы полиметаллических шламов, полученных при очистке растворов выщелачивания серпентинита Баженовского (а) и Кiemбаевского (б) месторождения (1 – гидратированный оксид алюминия и кремния, 2 – гидроксид магния, 3 – оксид кремния, 4 – карбонат магния и кальция, 5 – гидратированный силикат магния, 6 – карбонат магния, 7 – гидроксид железа, 8 – феррит магния)

С целью выяснения характера распределения различных фаз в осадке использовали сканирующий электронный микроскоп и оценивали элементный состав фаз полиметаллического шлама, полученного при выщелачивании серпентинита Баженовского месторождения, в локальных точках зондирования. Микроструктура полиметаллического шлама, точки и области зондирования фаз представлены на рисунке 3.3. Результаты количественного рентгеновского энергодисперсионного элементного анализа показаны на рисунке 3.4 и в таблице 3.4.

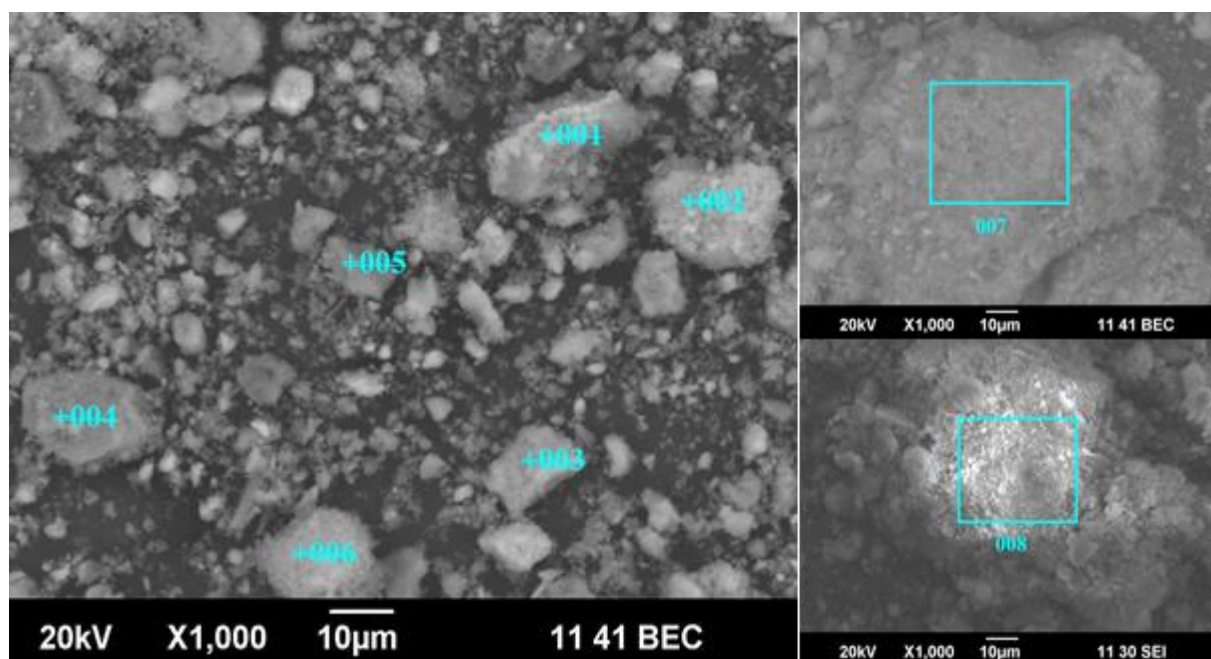


Рисунок 3.3 – Микроструктура полиметаллического шлама, точки и области зондирования фаз

Анализ полученных данных показывает, что никель неизменно сопровождает железо во всех исследуемых локальных точках. В полиметаллическом шламе обнаруживаются две преобладающих фазы: гетит и брусит, что согласуется с данными рентгенофазового анализа. Содержание никеля выше в случаях преобладания фазы гетита. Ранее отмечалось, что избыток брусита (точки 004 и 005) образуется в составе осадка на последних стадиях очистки хлормagneйевого раствора, когда значение водородного показателя превышает 5,5 единиц, тем не менее, результаты зондовой микроскопии показывают, что селективного осаждения никеля (II) или никеля (II) с алюминием (III) при данных условиях не происходит, во всех точках обнаруживается железо (III). Нерастворенные частицы, в составе которых преобладает брусит, имеют высокое содержание кремния. Присутствие хлора объясняется захватом маточного раствора на стадии фильтрации осадка и наличием ограничения по

объему воды на промывку осадка, которое диктуется соблюдением оптимального водного баланса технологии комплексной переработки серпентинита.

Известно, что железо, будучи элементом побочной подгруппы VIII группы, проявляет значительную химическую активность, обладает высокой приверженностью к аллотропическим модификациям и пространственно-фазовым превращениям. Железо образует множество соединений как стехиометрического состава, так и нестехиометрического. Последние играют важную роль при проявлении железосодержащими реагентами коагулирующего и адсорбционного действия [32].

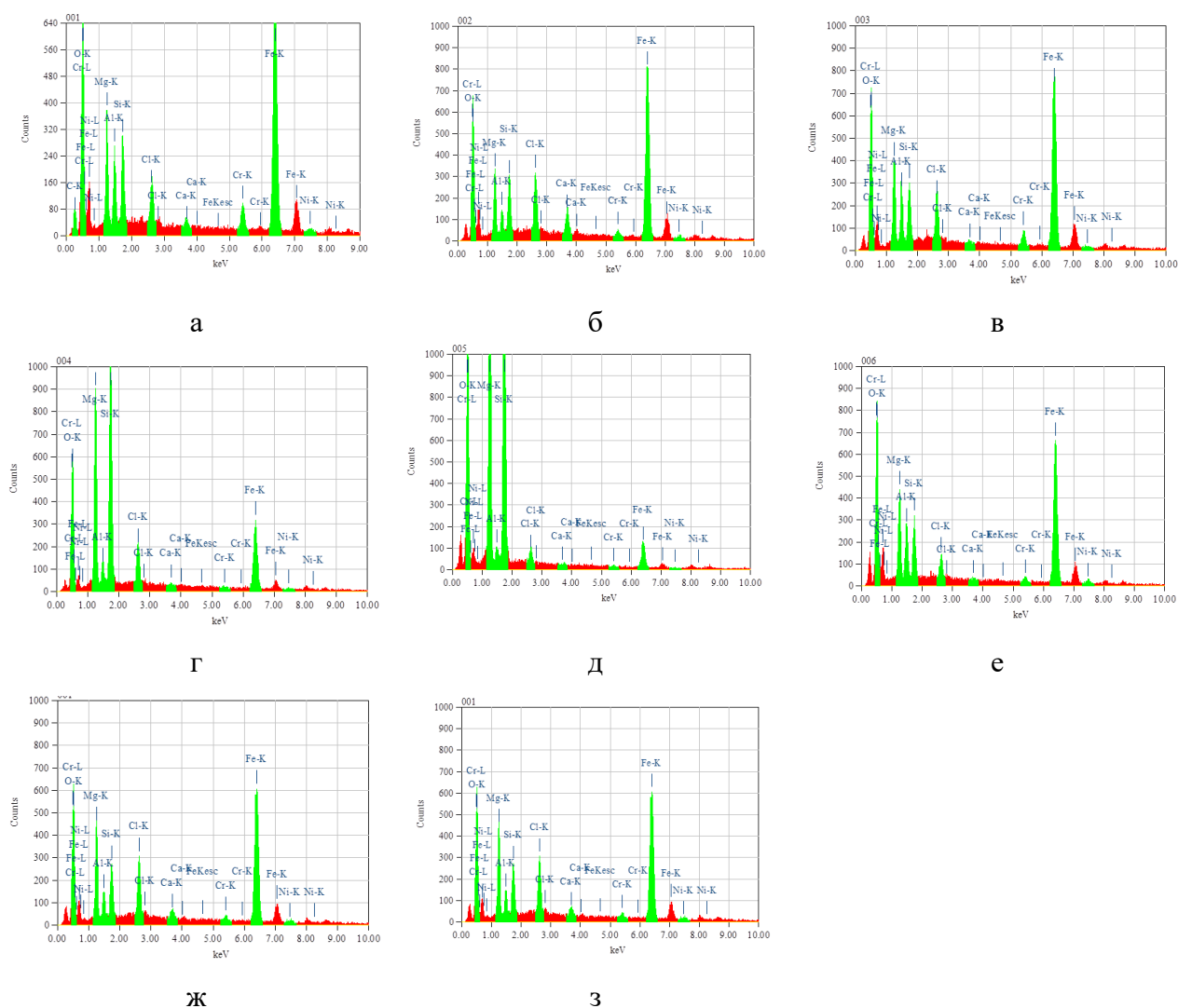


Рисунок 3.4 – Рентгенограммы локально зондированных фаз (по рисунку 3.3: а – 001, б – 002, в – 003, г – 004, д – 005, е – 006, ж – 007, з – 008)

В ходе очистки хлормagneйного раствора при совместном осаждении гидроксидов металлов складываются условия для протекания ряда процессов, таких как окклюзия,

адсорбция и «ферритное осаждение». В пользу последнего, например, указывает факт обнаружения феррита магния в составе фаз полиметаллического шлама.

Элементный состав фаз, полученный в ходе исследования областей 007 и 008, подтверждает данные о химическом и фазовом составе усреднённых проб полиметаллического шлама. Присутствие никеля как компонента отмечается, но отдельной никельсодержащей фазы не обнаружено.

Таблица 3.4 – Состав фаз в точках и областях локального зондирования (по рисунку 3.3)

№ точки/области	Содержание, % масс.								Преобладающая фаза
	Mg	Al	Si	Cl	Ca	Cr	Fe	Ni	
001	4,3	2,3	3,3	3,6	0,3	2,4	41,1	0,8	гетит
002	4,2	1,1	3,0	6,3	1,5	0,7	42,8	0,7	гетит
003	5,3	2,6	3,1	5,4	0,1	1,7	38,9	1,6	гетит
004	10,9	1,0	14,8	6,2	-	-	19,7	0,6	брусит и гетит
005	17,9	0,5	19,0	2,0	-	-	7,7	0,3	брусит
006	6,3	2,8	3,6	3,0	0,3	0,8	39,1	1,2	гетит
007	6,9	1,5	3,2	7,3	0,4	0,7	38,2	0,9	гетит
008	6,4	1,6	3,4	6,7	0,6	1,0	38,2	1,4	гетит

3.3 Дисперсный состав полиметаллического шлама

Данные гранулометрического распределения частиц в объеме шламов, представлены на рисунке 3.5. Полиметаллический шлам, полученный из серпентинита Баженовского месторождения имеет схожий дисперсный состав с шламом, полученным из серпентинита Киембаевского месторождения. В обоих образцах размер 50 % частиц не превышает 5 мкм. Дисперсный состав полиметаллического шлама характеризуется наличием двух групп частиц, у которых отсутствуют явно выраженные максимумы. Следует, однако, отметить, что оба шлама содержат частицы в широком размерном диапазоне. В полиметаллическом шламе 10 % частиц не превышает 0,8 мкм, 90 % частиц не превышает 30 мкм, 99 % частиц не превышает размер 100 мкм в случае с материалом, полученным из серпентинита Баженовского месторождения, и 150 мкм в случае с материалом, полученным из серпентинита Киембаевского месторождения.

Данные о размерах частиц, полученные по средствам сканирующей электронной микроскопии (рисунок 3.6). согласуются с параметрами, определенными методом лазерной дифракции.

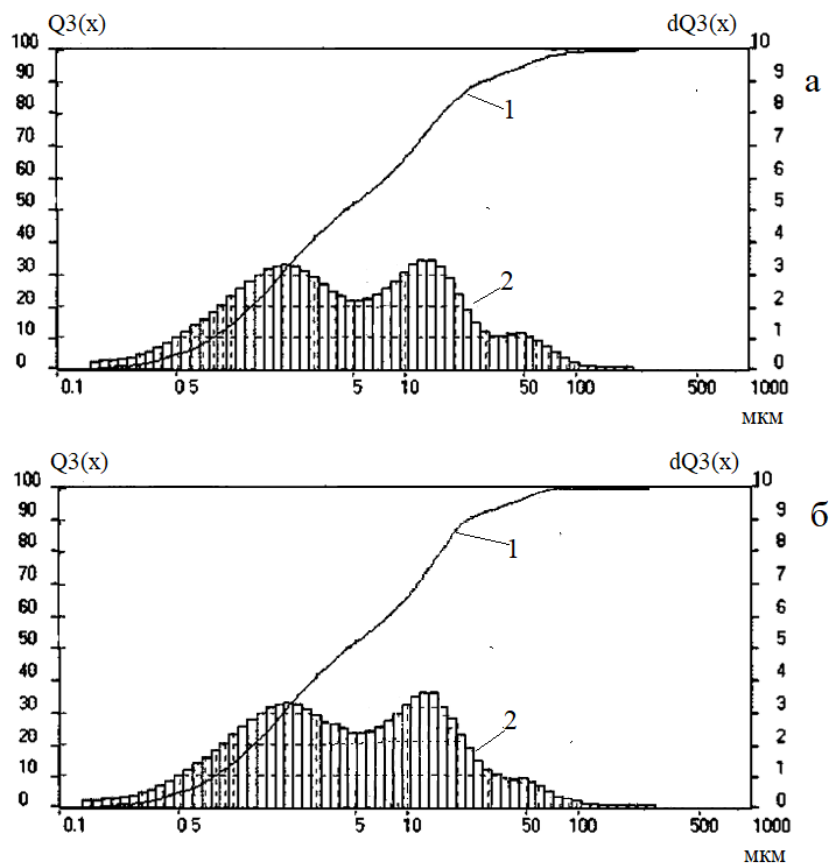


Рисунок 3.5 – Дисперсный состав полиметаллических шламов, полученных при очистке растворов выщелачивания серпентинита Баженовского (а) и Киёмбаевского (б) месторождения

1- интегральное распределение;

2 – дифференциальное распределение.

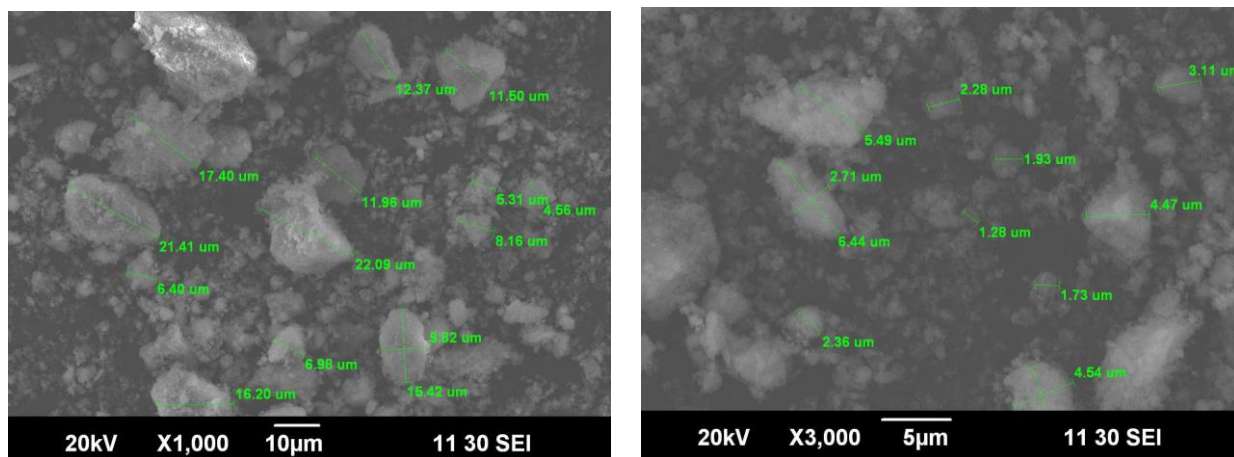


Рисунок 3.6 – Оценка размера частиц полиметаллического шлама с помощью сканирующего электронного микроскопа

3.4 Выводы

1. Состав полиметаллического шлама определяется параметрами операций, предшествующих его получению. Свободные зерна магнетита и сростки магнетита с серпентинитом могут быть почти полностью отделены магнитной сепарацией серпентинита, что способствует усреднению химического состава серпентинита и уменьшению количества, образованного шлама. Установлена сходство химического состава шламов, полученных из серпентинитов Баженовского и Киембаевского месторождения. С бруситом при очистке раствора хлорида магния в шлам попадает 5–10 % MgO и 3–6 % SiO_2 . Уменьшение содержания свободной HCl в неочищенном растворе (менее 15 г/дм^3) и использование брусита фракции менее 50 мкм позволяет получить полиметаллический шлам с минимальным содержанием MgO и SiO_2 . Преобладающим элементом в составе шлама выступает Fe , его массовая доля в пересчете на оксид железа (III) составляет 53–56 %. Соотношение содержания Al , Ni , Cr , Mn согласуется с аналогичным соотношением данных элементов в составе серпентинита, поступающего на выщелачивание. Массовая доля Ni в полиметаллическом шламe достигает 1,3 %. При переработке одной тонны серпентинита с полиметаллическим шламом теряется от 8 до 14 кг Mg .

2. Фазовый состав полиметаллического шлама преимущественно представлен фазами гетита, брусита и каолинита. Обнаруживается незначительное количество фаз феррита магния, оксида кремния, гидратированного силиката магния, карбоната магния и доломита.

Фазовый состав шламов, полученных из серпентинитов Баженовского и Киембаевского месторождения, идентичный.

3. По данным микрозондового исследования отдельных частиц, полиметаллического шлама установлено, что никель (II) встречается в большинстве частиц, его концентрация увеличивается в случае преобладания фазы гетита. Совместное осаждение никеля (II) и железа (III) происходит с участием механизмов окклюзии, адсорбции и «ферритного осаждения». Не растворившиеся частицы брусита характеризуются высоким содержанием соединений кремния.

4. Полиметаллический шлам, полученный из серпентинита Баженовского месторождения имеет схожий дисперсный состав с шламом, полученным из серпентинита Киембаевского месторождения. Дисперсный состав шламов характеризуется наличием двух групп частиц, внутри которых прослеживается однородность частиц по размеру. В обоих образцах размер 50 % частиц не превышает 5 мкм, 90 % частиц не превышает 30 мкм.

4 ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЖЕЛЕЗООКСИДНОГО ПИГМЕНТА И НИКЕЛЕВОГО КОНЦЕНТРАТА ИЗ ШЛАМА КИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СЕРПЕНТИНИТА

4.1 Физико-химические основы технологии получения железooksидного пигмента и никелевого концентрата из шламов кислотного разложения серпентинита

Обзор ранее проведенных исследований по комплексной переработке серпентинита и способов получения железooksидных пигментов из железосодержащего техногенного сырья позволяет сформулировать несколько подходов для концентрирования полиметаллического шлама по железу (III) и отделения никеля (II):

- дробное осаждение элементов в виде нерастворимых соединений из неочищенного раствора хлорида магния;
- дробное осаждение элементов в виде нерастворимых соединений из раствора, полученного при полном растворении полиметаллического шлама;
- выщелачивание суспензии полиметаллического шлама с переводом примесей в растворимую форму и концентрирования осадка по оксид-гидроксиду железа (III).

В основу метода дробного осаждения гидроксидов металлов заложено свойство металлов в определенно узких пределах концентрации водородных ионов образовывать малорастворимые гидроксиды или основные соли.

Начало осаждения гидроксидов металлов замечается уже в слабокислой и нейтральной среде. Так, при pH 1,5 выпадает $\text{Fe}(\text{OH})_3$; при pH 3,3 $\text{Al}(\text{OH})_3$; при pH 4,0 $\text{Cr}(\text{OH})_3$; при pH 6,5 $\text{Fe}(\text{OH})_2$; при pH 6,7 $\text{Ni}(\text{OH})_2$; при pH 7,8 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ [1].

Наиболее перспективным представляется получение из полиметаллического шлама концентратов железа (III) и никеля, гидроксиды которых в соответствии со справочными данными обладают значительной разницей в величине pH, характеризующей начало их осаждения.

С целью определения возможности приемлемого разделения железа (III) и никеля (II) с помощью дробного осаждения были сняты кривые pH- потенциометрического титрования солянокислых растворов хлорида никеля (II), хлорида железа (III) и смешанного раствора NiCl_2 и FeCl_3 . Концентрации компонентов установлены из условий кислотного

выщелачивания серпентинита: по никелю (II) – 0,4 г/дм³, железу (III) – 14 г/дм³ и хлороводородной кислоте – 10,5 г/дм³.

Результаты титрования представлены на рисунке 4.1.

Как следует из полученных данных, рН осаждения никеля (II) составляет 8,0–9,0, железа (III) 2,5–2,6. При совместном присутствии компонентов и рН 3 наблюдается полное осаждение железа (III), а степень осаждения никеля (II) – 60%. При увеличении рН до 9 происходит полное осаждение компонентов. Установленный факт подтверждает невозможность приемлемого разделения катионов железа (III) и никеля (II) в полиметаллическом шламе с использованием технологии дробной кристаллизации.

Наиболее приемлемым способом разделения элементов в полиметаллическом шламе представляется селективное выщелачивание. С целью ограничения области экспериментов проведены теоретические расчеты растворимости гидроксидов железа, никеля и алюминия в хлоридных растворах в допущении образования комплексных ионов с ионами хлора и гидроксила.

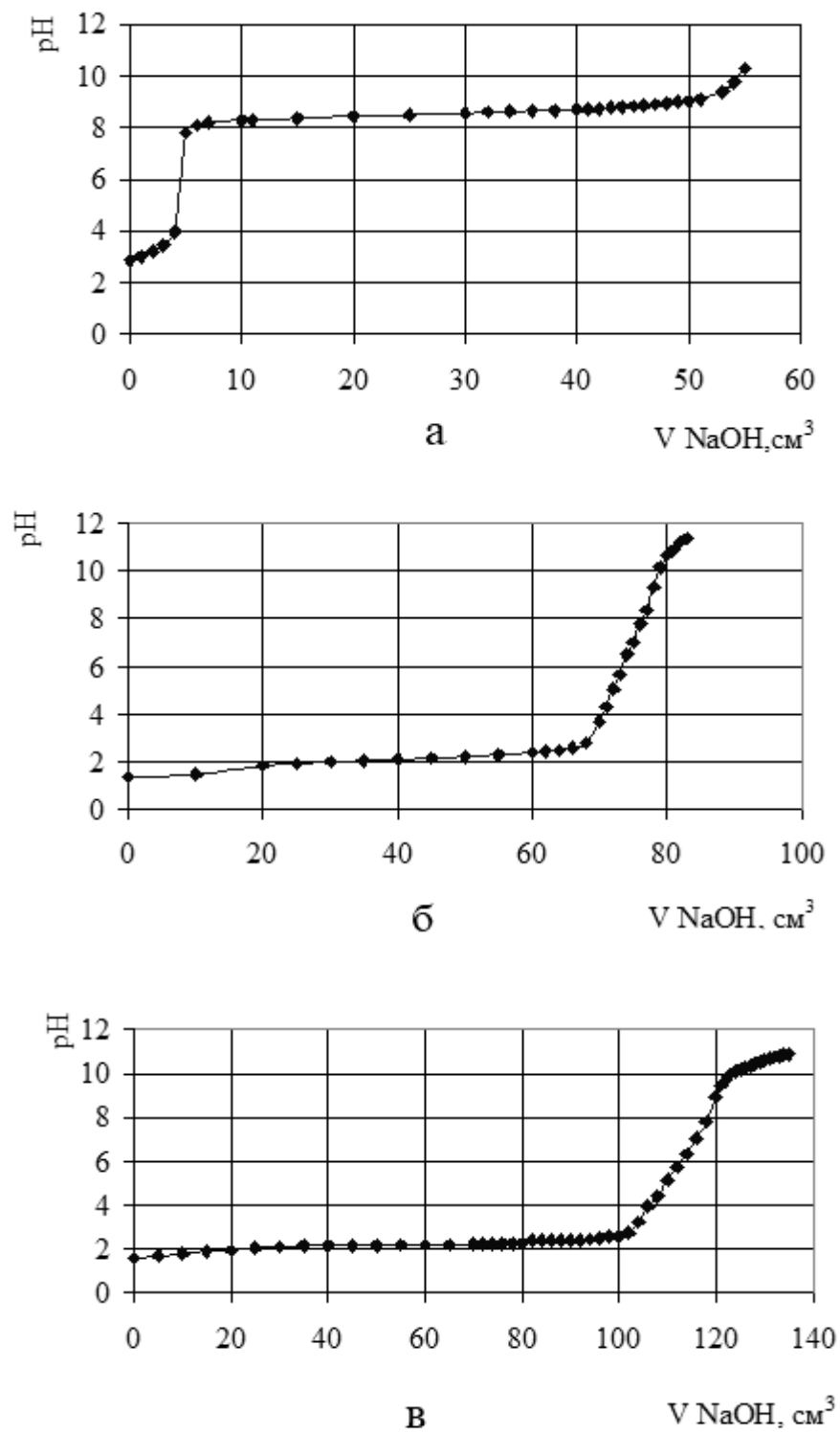


Рисунок 4.1 – Кривые титрования хлоридных растворов никеля (II) и железа (III) (V исх. р-ра. 1000 cm^3 , C р-ра NaOH – 10 %)
а – NiCl_2 , б – FeCl_3 , в – NiCl_2 и FeCl_3

Методика расчетов предполагает оценку растворимости гидроксидов металлов в ионной системе $\text{Me}^{n+} - \text{OH}^- - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$. В основу расчетов положены значения констант нестойкости некоторых неорганических комплексных соединений из справочников [129, 130].

Например, проведем расчет растворимости гидроксидов железа (III), никеля (II) и алюминия (III) в растворах с составами, близкими к составу технологических растворов, прежде всего по ионам: OH^- , Cl^- , способными образовывать комплексные ионы с Fe^{3+} , Al^{3+} , Ni^{2+} .

Рассмотрим ионную систему $\text{Fe}^{3+} - \text{OH}^- - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$. В соответствии с данными о произведении растворимости и константах нестойкости комплексных неорганических соединений начало осаждения железа (III) из растворов, насыщенных по иону Cl^- по данным источника справочника [129] наблюдается при $\text{pH}=1$, а по данным источника [130] при pH 2,5. Экспериментальные результаты больше согласуются со значениями, полученными на основе данных источника [129], поэтому они послужили основой для расчетов (уравнение 4.1).

$$C_{\Sigma \text{Fe}^{3+}} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeCl}^{2+}] + [\text{FeCl}^+] + [\text{FeCl}_2^0] + [\text{FeCl}_4^-] + [\text{FeOH}^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^+] + [\text{Fe}(\text{OH})_3^0] + [\text{Fe}(\text{OH})_4^-] \quad (4.1)$$

Выразим концентрации ионов через известные константы нестойкости неорганических соединений (уравнение 4.2)

$$C_{\Sigma \text{Fe}^{3+}} = [\text{Fe}^{3+}] + \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Cl}]}{K_{\text{H}1\ 1}} + \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Cl}]^2}{K_{\text{H}1\ 2}} + \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Cl}]^3}{K_{\text{H}1\ 3}} + \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Cl}]^4}{K_{\text{H}1\ 4}} + \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}]}{K_{\text{H}2\ 1}} + \dots + \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}]^4}{K_{\text{H}2\ 4}} \quad (4.2)$$

Вынесем общий множитель $[\text{Fe}^{3+}]$ за скобку и приведем к общему знаменателю (уравнение 4.3).

$$C_{\Sigma \text{Fe}^{3+}} = [\text{Fe}^{3+}] \left[\frac{K_{\text{H}1\ 1} \cdot K_{\text{H}1\ 2} \cdot \dots \cdot K_{\text{H}1\ 4} \cdot K_{\text{H}2\ 1} \cdot \dots \cdot K_{\text{H}2\ 4} + [\text{Cl}] \cdot K_{\text{H}1\ 2} \cdot \dots \cdot K_{\text{H}1\ 4} \cdot K_{\text{H}2\ 1} \cdot \dots \cdot K_{\text{H}2\ 4} + \dots}{K_{\text{H}1\ 1} \cdot K_{\text{H}1\ 2} \cdot \dots \cdot K_{\text{H}1\ 4} \cdot K_{\text{H}2\ 1} \cdot \dots \cdot K_{\text{H}2\ 4}} \right] \quad (4.3)$$

Обозначим долю концентрации иона Fe^{3+} через $\alpha_{\text{Fe}^{3+}}$ (уравнение 4.4)

$$\alpha_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{C_{\Sigma \text{Fe}^{3+}}} = \left[\frac{K_{\text{H}1\ 1} \cdot K_{\text{H}1\ 2} \cdot \dots \cdot K_{\text{H}1\ 4} \cdot K_{\text{H}2\ 1} \cdot \dots \cdot K_{\text{H}2\ 4}}{K_{\text{H}1\ 1} \cdot K_{\text{H}1\ 2} \cdot \dots \cdot K_{\text{H}1\ 4} \cdot K_{\text{H}2\ 1} \cdot \dots \cdot K_{\text{H}2\ 4} + [\text{Cl}] \cdot K_{\text{H}1\ 2} \cdot \dots \cdot K_{\text{H}1\ 4} \cdot K_{\text{H}2\ 1} \cdot \dots \cdot K_{\text{H}2\ 4} + \dots} \right] \quad (4.4)$$

Долевая концентрация $\alpha_{\text{Fe}^{3+}}$ не зависит от общей концентрации железа и может быть вычислена при конкретных значениях концентраций $[\text{Cl}^-]$ и $[\text{OH}^-]$ (или pH).

Результаты расчётов представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1– Значения долевой концентрации иона Fe^{3+} в растворах с различными значениями pH и $[\text{Cl}^-]$

pH	0,2	1	2	3	4	5
$[\text{OH}^-]$	$1,58 \cdot 10^{-14}$	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}
$\alpha_{\text{Fe}^{3+}}$ при $[\text{Cl}^-] = 10^{-1}$ моль/дм ³	$2,16 \cdot 10^{-1}$	$2,13 \cdot 10^{-1}$	$1,88 \cdot 10^{-1}$	$8,13 \cdot 10^{-2}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,34 \cdot 10^{-6}$
$\alpha_{\text{Fe}^{3+}}$ при $[\text{Cl}^-] = 1$ моль/дм ³	$1,02 \cdot 10^{-2}$	$1,02 \cdot 10^{-2}$	$1,02 \cdot 10^{-2}$	$9,50 \cdot 10^{-3}$	$1,08 \cdot 10^{-3}$	$1,34 \cdot 10^{-6}$
$\alpha_{\text{Fe}^{3+}}$ при $[\text{Cl}^-] = 3$ моль/дм ³	$1,24 \cdot 10^{-3}$	$1,24 \cdot 10^{-3}$	$1,24 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-3}$	$6,12 \cdot 10^{-4}$	$1,34 \cdot 10^{-6}$

Определив значения $\alpha_{\text{Fe}^{3+}}$, рассчитаем растворимость

гидроксида железа (уравнение 4.5).

$$\text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = C_{\Sigma \text{Fe}^{3+}} \cdot \alpha_{\text{Fe}^{3+}} \cdot [\text{OH}^-]^3 \quad (4.5)$$

Растворимость гидроксида железа представим уравнением 4.6

$$C_{\Sigma \text{Fe}^{3+}} = \frac{\text{ПР}}{\alpha_{\text{Fe}^{3+}} \cdot [\text{OH}^-]^3} = \frac{\text{ПР} \cdot [\text{H}^+]^3}{\alpha_{\text{Fe}^{3+}} \cdot K_w^3} \quad (4.6)$$

В логарифмических координатах (уравнение 4.7)

$$\text{p}C_{\Sigma \text{Fe}^{3+}} = \text{pПР} - 3\text{p}K_w - \text{p}\alpha_{\text{Fe}^{3+}} + 3\text{pH}, \quad (4.7)$$

где K_w – константа ионизации воды. Результаты расчета изображены в виде графика на рисунке 4.2.

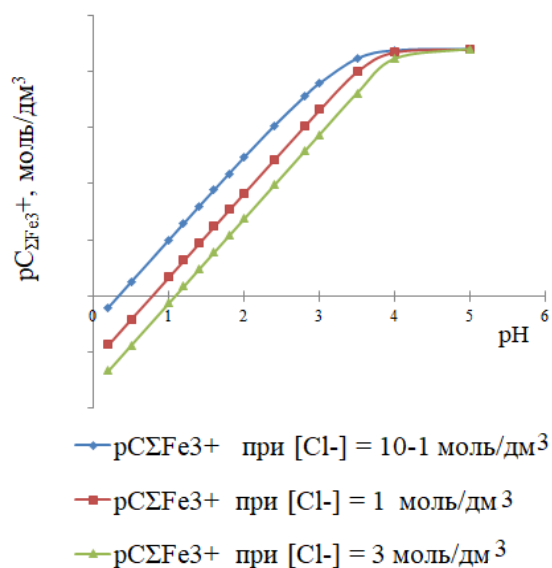


Рисунок 4.2 –Значения растворимости гидроксида железа (III) в растворах различного ионного состава

В сильноокислых хлоридных растворах ион железа (III) связан в хлоридные комплексы с координационным числом от 1 до 4. Это подтверждается расчетом $\alpha_{\text{Fe}^{3+}}$, ее значения меньше 1 и убывают с увеличением концентрации Cl^- в растворе (таблица 4.1).

В свежеприготовленной суспензии полиметаллического шлама ион Cl^- содержится в виде MgCl_2 примерно 60 г/дм^3 , что в молях составляет $1,3 \text{ моль/дм}^3$, плюс соляная кислота, добавляемая для извлечения никеля и остальных примесей. Образование хлоридных комплексов не зависит от значения pH раствора, поскольку принимается, что хлороводородная кислота и растворимые хлориды диссоциируют полностью при значениях pH менее 1,5. Значения $\alpha_{\text{Fe}^{3+}}$ зависят только от концентрации Cl^- и с ростом pH не меняются, а растворимость гидроксида железа монотонно убывает (pC растет), пока не начнется образование достаточно устойчивых гидроксокомплексов (рисунок 4.2).

Аналогичные расчеты проведем для никеля (II) и алюминия (III), их гидроксиды более растворимы, а данные о хлоридных комплексах отсутствуют. По данным ряда источников продуктом осаждения считают гидроксид никеля (II) в двух формах: активной (свежеосажденной) и неактивной (постаревшей) с различными значениями произведения растворимости [130]. Расчетные данные о долевой концентрации ионов Al^{3+} и Ni^{2+} представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2– Значения долевой концентрации иона Al^{3+} и Ni^{2+} в растворах с различными значениями pH

pH	1	2	3	4	5	6
$[\text{OH}^-]$	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}
$\alpha_{\text{Ni}^{2+}}$	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	$9,99 \cdot 10^{-1}$
$\alpha_{\text{Al}^{3+}}$	1,00	$9,99 \cdot 10^{-1}$	$9,89 \cdot 10^{-1}$	$9,01 \cdot 10^{-1}$	$4,77 \cdot 10^{-1}$	$4,55 \cdot 10^{-1}$

Значение растворимости гидроксида никеля (II) и гидроксида алюминия (III) приведены на рисунке 4.3.

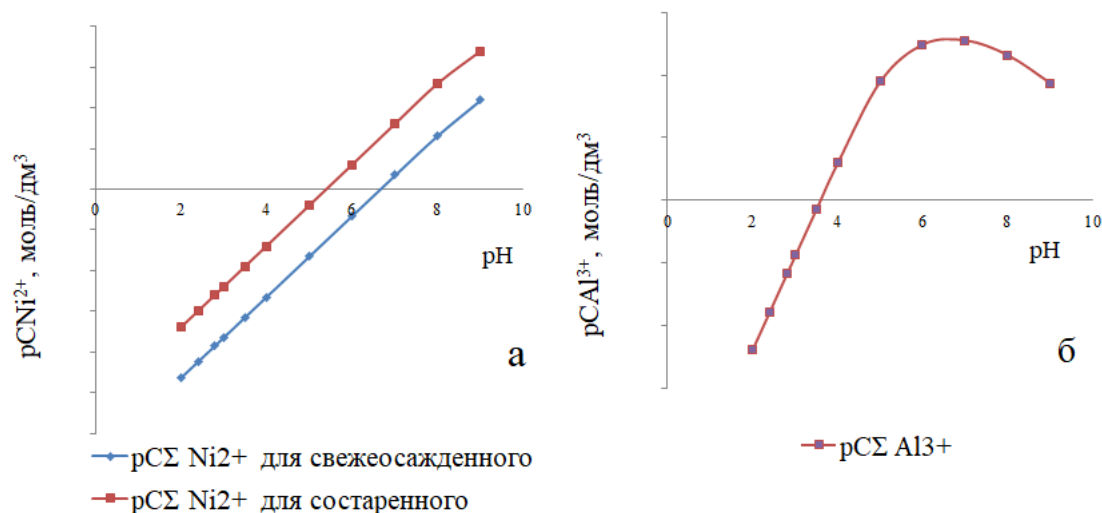


Рисунок 4.3 – Значения растворимости (а – гидроксида никеля (II); б - гидроксида алюминия (III))

Значение pH начала осаждения гидроксида никеля сильно отличается от pH гидроксида железа (III). Тем не менее, предполагается, что переход никеля (II) в осадок происходит среди прочих и по механизму «ферритного осаждения», поэтому для приемлемого разделения элементов потребуется разрушение решетки твердой фазы.

Подобные расчеты растворимости проводятся при принятии большого количества некоторых допущений и использовании значений констант из разных источников. Поэтому результаты принимаются как некие ориентиры, обозначающие общие закономерности процесса растворения или осаждения.

В рассматриваемой системе, состоящей из полиметаллического шлама и раствора $MgCl_2$, при pH 7 растворимости гидроксидов железа (III), алюминия (III) соизмеримы и несколько выше показателей в «идеальной» системе, однако недостаточны для обнаружения ионов металлов в растворе. В момент приготовления суспензии полиметаллического шлама, она имеет pH 6,5–7,0, при таких значениях вероятно существование минимального количества ионов никеля (II) в растворе. Заметное увеличение концентрации ионных форм никеля (II) наблюдается при pH 4, при этом алюминий (III) и железо (III) находятся в нерастворимых формах. Дальнейшее уменьшение pH до величины равной 3 способствует иницированию и развитию процессов растворения соединений алюминия (III) и никеля (II). Такая тенденция в системе поддерживается до pH 2,2, когда в раствор в заметном количестве переходят ионы железа (III), которые удерживаются в нем за счет образования хлоридных комплексов. Концентрирование полиметаллического шлама по железу (III) может быть осуществлено путем растворения значительной части примесей и удаления их с фильтратом,

обогащенным по иону никеля (II). Если принять версию о ферритном соосаждении, то для высвобождения никеля (II) в раствор и получения осадка, концентрированного по железу (III), требуется осуществить частичное растворение гидроксида железа (III), растворимость которого, как было показано выше, увеличивается с повышением концентрации ионов Cl^- в растворе. Устойчивость хлоридных комплексов мала и их влияние особенно заметно при низких значениях pH, когда незначительна концентрация свободных OH^- ионов, обеспечивающая устойчивость гидроксокомплексов. Таким образом, величина pH выщелачивания полиметаллического шлама должна находиться в диапазоне 1,5–2,2. Сложный химический состав раствора и возможность для образования устойчивых хлоридных комплексов железа (III) в интересующем диапазоне pH требует проведения лабораторных экспериментов по выщелачиванию полиметаллического шлама, призванных подобрать оптимальные параметры технологии комплексной переработки шлама.

4.2 Выщелачивание полиметаллического шлама

Для выщелачивания был использован полиметаллический шлам, полученный в серии экспериментов 3а и 4а (таблица 3.2).

Результаты лабораторных исследований по выщелачиванию полиметаллического шлама приведены в таблице 4.3. На рисунке 4.4 показана зависимость извлечения никеля (II) и железа (III) в раствор от величины pH, при различной температуре и концентрации кислоты.

Выщелачивание полиметаллического шлама 15 % раствором HCl при температуре 80 °C (серия экспериментов 5а–13а) позволяет достичь 90% извлечения никеля (II) в раствор при величине pH выщелачивания на уровне 1,4. Степень извлечения железа (III) в раствор при этом составляет 6 %.

Анализ результатов экспериментов по выщелачиванию шлама 20 % раствором HCl при температуре 80 °C и pH 2,5 (серия 14а) показывает, что железо (III) из полиметаллического шлама практически не переходит в раствор, а степень перехода никеля составляет 69 %. При pH 1,5 (серия экспериментов 19а) степень извлечения никеля (II) в раствор достигает 99 %. Степень извлечения железа (III) в раствор при этом составляет 5,7 %. Введение более концентрированной кислоты позволяет получить фильтрат с большей концентрацией MgCl_2 .

При температуре 60 °C и pH 2,5 (серия экспериментов 23а) по данным химического анализа в фильтрате выщелачивания обнаруживаются только следы железа (III), а степень

перехода никеля составляет 66 %. При $\text{pH} = 1,4$ (серия экспериментов 29а) степень извлечения никеля (II) в раствор достигает 94 %, а степень извлечения железа в раствор 5,5 %.

Результаты экспериментов по выщелачиванию полиметаллического шлама при pH 2,5–1,9 согласуются с расчетными данными. Экспериментальные данные, полученные при pH выщелачивания 1,7–1,2 согласуются с предположением о совместном переходе железа (III) и никеля (II) в раствор. С уменьшением величины pH степень перехода железа в раствор увеличивается. Максимальная степень извлечения никеля (II) 96–99% наблюдается при pH 1,4–1,5, температуре 80 °С и концентрации раствора HCl 20 % масс., при этом степень извлечения железа (III) в раствор не превышает 7 %, что соответствует условиям проведения серий экспериментов 19а и 20а.

Таблица 4.3 – Результаты выщелачивания полиметаллического шлама соляной кислотой

Серия экспер имент ов №	Т, °С	Масса р-ра HCl, г	Конце нтраци я HCl, %	рН	Характеристика фильтрата						Характеристика осадка		
					Объем , см ³	ρ, г/см ³	Fe, г/дм ³	Ni, г/дм ³	MgCl ₂ , г/дм ³	Свобо дная кислот а, г/дм ³	Масса вл. осадка , г	Воздушносухой при 105°С, % мас.	
												Fe, %	Ni, %
5a	80	399,0	15	2,5	620	1,068	0,02	3,83	71,50	0,50	579	46,21	0,13
6a	80	441,0	15	2,2	660	1,071	1,21	3,68	73,20	2,50	571	46,49	0,10
7a	80	516,0	15	1,9	732	1,075	3,19	3,43	77,10	6,80	555	47,01	0,09
8a	80	540,0	15	1,7	768	1,072	5,52	3,53	74,80	7,30	537	47,64	0,06
9a	80	571,0	15	1,6	801	1,074	6,16	3,52	75,80	6,50	527	48,22	0,06
10a	80	578,0	15	1,5	834	1,070	6,87	3,51	75,50	6,84	499	50,54	0,06
11a	80	610,0	15	1,4	861	1,078	7,76	3,46	78,50	7,48	496	50,34	0,06
12a	80	627,0	15	1,3	875	1,079	10,04	3,34	79,20	7,50	495	49,36	0,06
13a	80	635,5	15	1,2	892	1,077	14,85	3,14	80,50	7,90	484	48,22	0,06
14a	80	298,0	20	2,5	578	1,095	0,06	4,21	94,70	0,40	545	49,08	0,12
15a	80	330,0	20	2,2	609	1,090	1,75	4,05	92,20	2,70	539	49,43	0,10

Продолжение таблицы 4.3

16a	80	385,0	20	1,9	660	1,101	4,04	3,88	101,20	6,80	529	49,88	0,08
17a	80	405,5	20	1,7	683	1,098	6,85	4,01	96,00	7,47	521	50,01	0,06
18a	80	426,0	20	1,6	707	1,103	7,57	4,09	103,90	6,02	513	50,63	0,05
19a	80	432,5	20	1,5	736	1,092	8,25	4,24	95,10	7,03	488	53,04	0,05
20a	80	456,0	20	1,4	761	1,098	9,34	4,05	95,50	7,66	481	53,46	0,04
21a	80	469,0	20	1,3	767	1,110	10,76	3,80	95,80	7,66	485	52,57	0,05
22a	80	476,0	20	1,2	765	1,118	15,07	3,51	104,70	8,05	492	50,80	0,06
23a	60	295,0	20	2,5	696	1,061	0,01	3,38	65,00	0,60	552	48,50	0,12
24a	60	327,5	20	2,2	727	1,066	1,08	3,33	69,00	2,50	549	48,79	0,10
25a	60	382,0	20	1,9	778	1,071	2,84	3,24	72,00	6,50	543	49,31	0,08
26a	60	403,0	20	1,7	796	1,075	4,56	3,38	80,00	7,23	542	49,38	0,06
27a	60	424,0	20	1,6	821	1,085	5,12	3,42	83,00	5,82	535	50,05	0,06
28a	60	430,5	20	1,5	842	1,090	6,01	3,54	91,50	6,90	519	51,55	0,06
29a	60	453,0	20	1,4	863	1,095	6,74	3,51	97,00	7,01	517	51,77	0,06
30a	60	467,0	20	1,3	850	1,092	8,53	3,25	87,00	7,23	542	49,42	0,05
31a	60	474,5	20	1,2	856	1,098	10,99	3,09	95,50	7,80	542	49,36	0,06

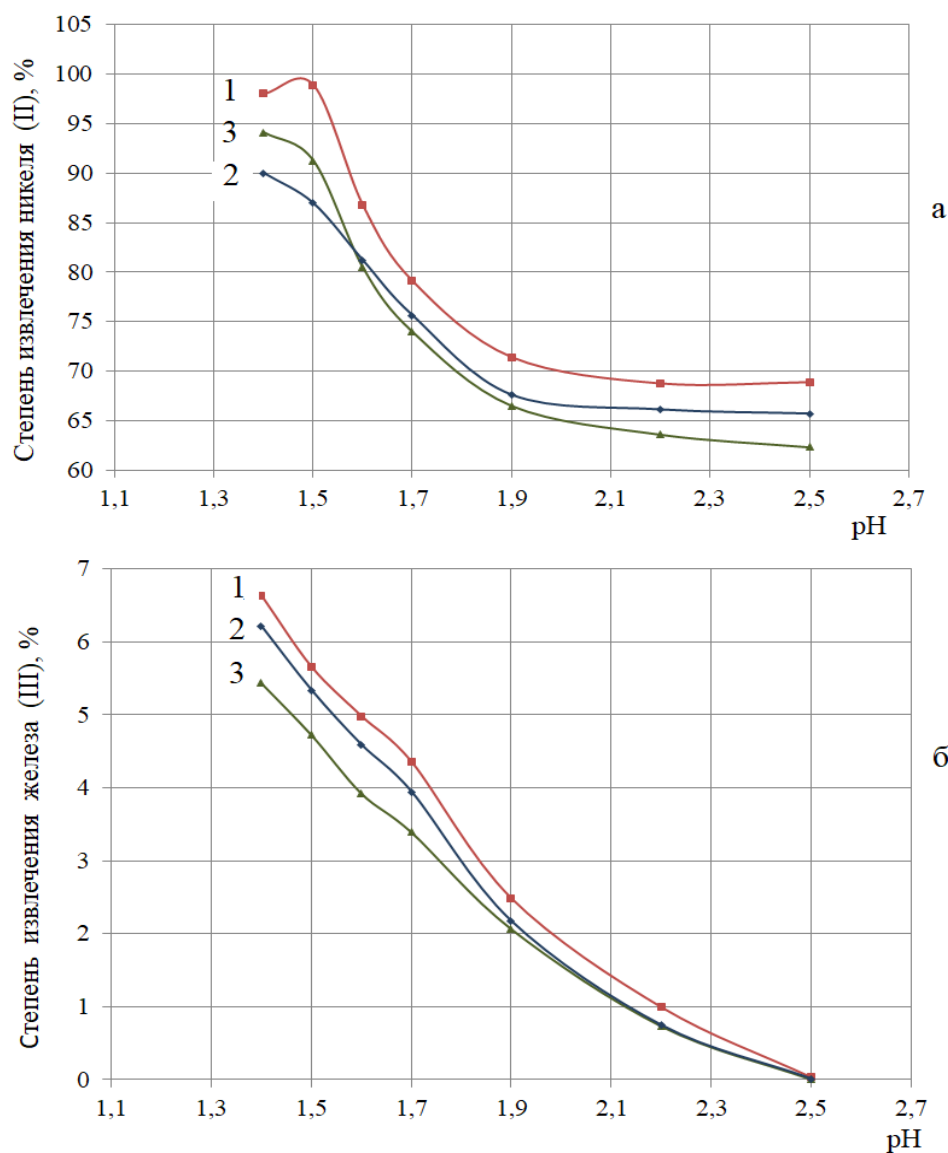


Рисунок 4.4 – Зависимость степени извлечения катионов никеля (II) (а) и катионов железа (III) (б) в раствор от величины водородного показателя

1 – серия экспериментов 14а–22а (80 °С, р-р HCl 20 %); 2 – серия экспериментов 5а–13а (80 °С, р-р HCl 15 %), 3 – серия экспериментов 23а–31а (60 °С, р-р HCl 20 %)

Состав осадков, полученных в серии экспериментов 19а и 20а в сравнении с составом исходного полиметаллического шлама приведен в таблице 4.5, химический состав фильтратов выщелачивания представлен в таблице 4.6.

Таблица 4.5 – Состав осадков полученных в серии экспериментов 19а и 20а в сравнении с составом исходного полиметаллического шлама

Наименование компонента	Осадок воздушносухой при 105 °С усредненный, % масс.		
	Полиметаллический шлам (3а и 4а)	Железный концентрат (19а)	Железный концентрат (20а)
MgO	7,80	0,22	0,20
NiO	1,51	0,06	0,05
Cr ₂ O ₃	1,25	0,61	0,05
Al ₂ O ₃	5,35	1,65	1,62
MnO ₂	0,63	0,17	0,20
Fe ₂ O ₃	56,65	75,77	76,17
SiO ₂	2,70	2,51	2,45
CoO	0,15	–	–
Cl	3,60	0,90	0,80
H ₂ O	19,70	18,10	18,20

Осадок после выщелачивания полиметаллического шлама содержит железо (в пересчете на Fe₂O₃ – до 76 % масс) Fe₂O₃, что соответствует 93 % масс. Fe₂O₃, в пересчете на прокаленный продукт, и может быть назван как железный концентрат. Отмечено, что при выщелачивании шлама в растворимую форму частично переходит SiO₂, что вероятно связано с растворением гидратированного силиката магния, обнаруженного по данным РФА полиметаллического шлама (рисунок 3.2).

На дифрактограмме прокаленного при 700 °С железного концентрата, представленной на рисунке 4.5, все обнаруженные пики характерны для фазы α-Fe₂O₃ (гематита), основного компонента железооксидных пигментов [74]. Таким образом, полученный железный концентрат является перспективным сырьем для синтеза красных железооксидных пигментов.

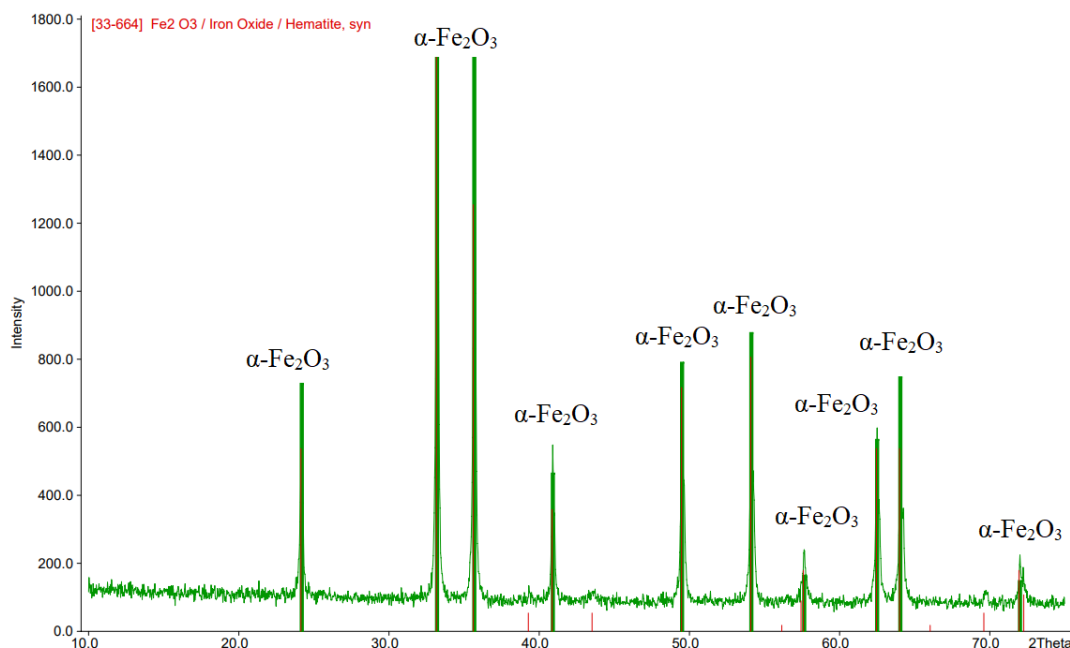


Рисунок 4.5 – Дифрактограмма прокаленного при 700°C железного концентрата

Фильтрат выщелачивания полиметаллического шлама (таблица 4.5) представляет собой раствор с содержанием MgCl_2 до 95 г/дм³, после проведения очистки он может быть направлен в основную технологию. Особый интерес представляет соотношение катионов железа и никеля в фильтрате равное 1,9, для примера, соотношение аналогичных элементов в серпентините Баженовского месторождения (таблица 3.2) соответствует 33,8, в полиметаллическом шламе 33,3. Полученный раствор может быть переработан традиционными методами гидрометаллургии никеля. Раствор необходимо обработать с использованием ионообменных смол для отделения катионов никеля и кобальта, либо перевести в осадок при очистке хлормagneйевого раствора и использовать для синтеза ферроникеля алюмотермическим способом.

Таблица 4.6 – Состав фильтратов выщелачивания полиметаллического шлама полученных в серии экспериментов 19а и 20а

Наименование компонента	Фильтрат выщелачивания усредненный (19а), г/дм ³	Фильтрат выщелачивания усредненный (20а), г/дм ³
Fe	8,25	9,33
Al	7,96	7,61
Ni	4,31	4,07
Cr	2,01	2,15
Co	0.41	0.40
Mn	1,15	1,07
Si	1,50	1,61
Mg	24,02	24,12
Cl	129,00	131,00

4.3 Разделение суспензии и промывка осадка

В результате выщелачивания полиметаллического шлама соляной кислотой, образуется пульпа, состоящая из раствора с рН 1,4–1,6 и мелкодисперсной твердой фазы, содержащей, в основном, оксид-гидроксид железа. Химический состав жидкой фазы представлен хлоридами металлов и свободной соляной кислотой с концентрацией, г/л: $MgCl_2$ 90,5–105,6; $AlCl_3$ 35,8–37,6; $NiCl_2$ 8,1–9,0; $FeCl_3$ 24,5–27,1; $CrCl_3$ 5,9–6,5; $MnCl_2$ 2,1–2,4; HCl 6,5–7,7. Анализ гранулометрического распределения твердых частиц содержащихся в пульпе (рисунок 4.6), продемонстрировал наличие полидисперсного осадка, с двумя выраженными группами частиц. Первая группа с частицами от 0,1 до 1 мкм, вторая – от 1 до 120 мкм. Размер 90 % зерен осадка не превысил 113 мкм. Содержание твердого в пульпе после выщелачивания полиметаллического шлама составило 160–180 г/дм³ в зависимости от степени испарения воды.

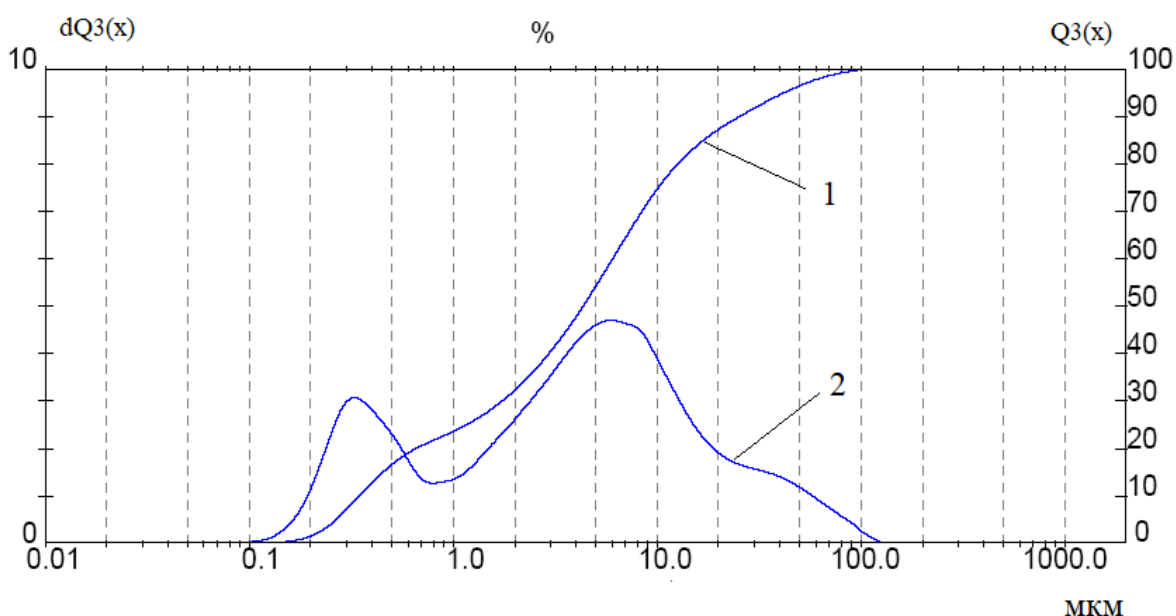


Рисунок 4.6 – Гранулометрический состав твердого остатка, полученного при
выщелачивании полиметаллического шлама соляной кислотой
1 – интегральное распределение; 2 – дифференциальное распределение

Для исследования процесса фильтрования использовалась пульпа, полученная в серии экспериментов 19а, 20а, 28а, 29а.

Пульпу фильтровали на лабораторном вакуум-филтре с использованием нескольких марок фильтровальных салфеток при постоянном перепаде давления от 4 до 8 атмосфер. Параметры и результаты эксперимента по разделению пульпы с использованием различных марок тканей представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Параметры и результаты экспериментов по выбору фильтровальной ткани

Серия экспериментов №	Артикул фильтровальной ткани	Объем пульпы, мл	Температура, °С	Время фильтрования, мин
32а	S-2180-L2	500	80	16
33а	S-2193-L2K2	500	80	13
34а	S-1197-L2K2	500	80	20

Все испытуемые образцы тканей, изготовлены на основе полипропиленового волокна, имеющего высокую рабочую температуру и стойкость к растворам кислот. Ткани с артикулом S-2180-L2 и S-1197-L2K2 более плотные, чем образец S-2193-L2K2.

В ходе эксперимента оценивали проникновение мельчайших частиц осадка в первые порции фильтрата. Так, например, при фильтровании пульпы с использованием ткани S-2180-L2 и S-1197-L2K2 проникновение твердых частиц было одинаковым и в том и другом случае и составило 6–7 г/дм³ взвешенных веществ, а при использовании ткани S-2193-L2K2 проникновение составило 12–13 г/дм³ взвешенных веществ.

На плотных тканях наблюдалось меньшее проникновение твердых частиц в фильтрат в период формирования фильтрующего слоя осадка, однако их было сложно регенерировать (рисунок 4.7).

При использовании более плотных тканей (S-2180-L2 и S-1197-L2K2) время фильтрования оказалось больше, это может быть связано со значительным сопротивлением перегородки и забиванием пор ткани во время процесса (изображения «а» и «в» на рисунке 4.7).



Рисунок 4.7 – Изображение фильтровальной салфетки после проведения фильтрования пульпы выщелачивания полиметаллического шлама на лабораторном вакуум фильтре

а – S-2180-L2, б – S-2193-L2K2, в – S-1197-L2K2

На основании проведенных экспериментов был осуществлен выбор ткани, ее характеристика представлена в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Технические характеристики выбранной фильтровальной ткани

Артикул	S-2193-L2K2
Материал	100% полипропилен
Удельный вес	540 г/м ² ± 10%
Воздухопроницаемость при 0,002 атм	6 л/дм ² в мин. ± 30%
Максимальная рабочая температура	+90°C

Ткань S-2193-L2K2 менее плотная, имеет большую воздухопроницаемость. при этом она устойчива к высоким рабочим температурам и растворам кислот.

Результаты экспериментов по фильтрованию пульпы после выщелачивания полиметаллического шлама и промывке полученного осадка обобщены и представлены в таблице 4.9.

В результате лабораторных исследований установлено, что увеличение температуры с 60 до 80 °С способствует увеличению скорости фильтрования в 1,2–1,4 раза (серия экспериментов 35а, 36а, 37а).

Определено, что введение в пульпу флокулянта Praestol-650 в виде 0,2 % раствора, приготовленного на основе маточного раствора, в количестве 20 см³/дм³ исходной пульпы увеличивает скорость фильтрования в 1,6–1,8 раза (серия экспериментов 46а, 47а).

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что введение флокулянта интенсифицирует процесс фильтрования и, кроме того, предотвращает такое нежелательное явление, как проникновение в первые порции фильтрата мельчайших частиц гидроксидов металлов, которые загрязняют его и делают необходимым возврат первой порции фильтрата в технологический цикл.

По данным химических анализов концентрация взвешенных веществ в фильтратах при фильтровании с применением флокулянта составляет от 0,01 (и менее) до 0,14 г/дм³. Без применения флокулянта первые порции фильтрата содержат 12–13 г/дм³ взвешенных веществ.

В результате лабораторных исследований процесса фильтрования установлено, что выход фильтрата составляет ~ 0,6 кг/кг пульпы после выщелачивания полиметаллического шлама. Выход промытого осадка в среднем составляет ~ 0,4 кг/кг с влажностью 59–61 %. При фильтровании пульпы после выщелачивания полиметаллического шлама непромытые осадки содержат в среднем 6–8 % MgCl₂, характеризуются как мажущие. Очистка

фильтровальной ткани после снятия непромытого осадка затруднена, что может привести к ухудшению ее фильтрационных свойств и сокращению срока службы ткани. Промывка осадков от солей уменьшает их адгезию к различным поверхностям, улучшает транспортабельные свойства и съём осадка с фильтровальной ткани.

Промывка осадка на фильтре является более простым способом, позволяющим избежать применения больших емкостей для промывки.

Во время промывки осадков на фильтре протекают различные процессы: гидродинамический – вытеснение фильтрата из всех проточных пор осадка различного сечения; диффузионный – удаление примесей в результате молекулярной диффузии из тупиковых пор осадка; коллоидный, или физико-химический процесс, который сопровождается десорбцией вещества с поверхности твердых частиц в промывную жидкость [132. 133].

Промывка выщелоченного полиметаллического шлама водопроводной водой затруднена ввиду образования новой коллоидной фазы вследствие развития гидролиза хлорида железа (III), захваченного осадком на стадии фильтрования. Гидролиз развивается в результате увеличения pH раствора в составе пульпы из-за добавления воды. Появление коллоидно-дисперсной фазы раствора в составе пульпы выщелоченного полиметаллического шлама является причиной остановки процесса промывки (серия экспериментов 35а, 36а, 37а). Дальнейшие эксперименты по промывке осадка проводили с использованием подкисленной воды.

В таблице 4.9 приведены данные о качестве промытых осадков при различном расходе, температуре и pH воды и данные о содержании $MgCl_2$ и HCl в отработанных промывных водах. С увеличением объема воды, подаваемой на промывку, скорость процесса замедляется. Основную массу растворенного $MgCl_2$ удастся отмыть из осадка при соотношении Т:Ж=1:2 – до 90 %. При других расходах степень отмывки осадка составляет: 50–60 % при Т:Ж=1:0,5; 70–80 % при Т:Ж=1:1; 80–85 % при Т:Ж=1:1,5. Оптимальная температура воды для промывки соответствует 60 °С.

На основании обобщенных данных, полученных в серии экспериментов 43а и 44а, построили графики изменения содержания HCl (рисунок 4.8, а) и $MgCl_2$ (рисунок 4.8, б) в отработанной промывной воде с исходным показателем pH 1,0 и pH 1,5. В первых трех порциях объемом равным 25 см³ концентрация соляной кислоты снижалась линейно, а затем при прохождении четвертой и пятой порции воды, в осадке получил развитие гидролиз $FeCl_3$ поэтому концентрация соляной кислоты в промывных водах практически не изменялась. В подтверждение этому факту является окраска отработанных промывных вод в светло-коричневый цвет, которую придавал им коллоидный раствор железа (III). В последующих трех

порциях промывных вод концентрация HCl продолжила снижаться. Таким образом, использование подкисленной воды для промывки осадка не исключило гидролиз, но способствовало сдерживанию его развития и возможности завершить процесс промывки. Оптимально использование воды для промывки с pH 1,5 по причине меньшего времени, затрачиваемого на промывку осадка, при прочих равных условиях. Анализ содержания MgCl_2 в составе отработанной промывной воды указывает на возможность объединения первой четверти объема промывной воды с фильтратом.

Анализ данных, полученных в серии экспериментов 45а, свидетельствует о снижении фильтрующих характеристик и эффективности промывки при увеличении толщины слоя осадка.

В ходе серии экспериментов 46а и 47а по промывке осадка, обработанного флокулянтom Praestol-650, для интенсификации разделения пульпы установлено, что такой осадок плохо поддается промывке. Остаточное содержание MgCl_2 в осадке, обработанном флокулянтom, составляет 2,1–3,0 %, против 0,8–1,5 % в осадке, не подвергнутом обработке.

Остаточное содержание MgCl_2 в осадке при расходе воды Т:Ж=1:2 составляет 0,8–1,5 % масс. Влажность промытых осадков – 59–61 % масс. Промытые и отжатые осадки можно характеризовать как ломкие, хорошо снимающиеся с фильтровальной ткани. Промывка и отжим осадков уменьшает их адгезию к различным поверхностям, улучшая их транспортабельные свойства и съём с фильтровальной ткани.

Таким образом, была сформулирована задача обеспечить полный цикл разделения пульпы, состоящей из полидисперсного тонкого осадка, обладающего высокой величиной гидравлического сопротивления, и агрессивного раствора хлоридов металлов. По результатам исследования состава и структуры пульпы, принято решение разделять потоки по средствам камерного и камерно-мембранного фильтр-пресса при постоянном перепаде давления от 4 до 8 атмосфер.

Основными достоинствами фильтр-пресса являются: сравнительно высокая способность к обезвоживанию пульпы, обеспечение глубокой промывки осадка, возможность исполнения аппарата из коррозионностойких материалов, способных работать в условиях агрессивных сред. Фильтр-прессы, оснащенные эластичными мембранами, дополнительно позволяют избежать растрескивания высокодисперсного осадка в ходе промывки и достичь улучшенных характеристик по остаточной влажности. Процесс съема осадка в промышленном масштабе реализуется посредством автоматизированного встряхивания камер, вследствие чего, промытый и отжатый осадок самостоятельно перемещается в приемную ёмкость, таким образом, достигается полная автоматизация фильтровального передела.

Таблица 4.9 – Результаты экспериментов по фильтрованию пульпы после выщелачивания полиметаллического шлама и промывке полученного осадка

Серия экспериментов №	Масса пульпы, г	Т пульпы, °С	Характеристика воды для промывки			Время, мин		Характеристика осадка				Характеристика промвод	
			Масса, г	рН	Т, °С	Фильтрование	Промывка	Масса, г	Влажность, %	Fe ₂ O ₃ , %	MgCl ₂ , %	MgCl ₂ , г/л	HCl, г/л
35a	250	60	100	6,9	60	6	-	95	59,5	72,5	3,50	-	-
36a	250	60	100	6,9	60	7	-	92	59,5	71,9	3,60	-	-
37a	250	80	100	6,9	60	5	-	93	59,9	72,0	3,70	-	-
38a	250	80	200	1,5	60	5	55	91	59,9	76,0	0,80	25,7	4,80
39a	250	80	100	1,5	60	5	25	94	58,5	75,1	0,95	52,0	5,70
40a	250	80	50	1,5	60	5	18	99	59,1	71,0	2,30	60,1	7,30
41a	250	80	100	1,0	60	5	28	97	59,0	74,5	1,00	53,1	7,00
42a	250	80	150	1,5	60	5	40	94	60,1	75,9	0,80	38,0	6,56
43a	250	80	50	1,0	60	5	5	92	60,2	76,5	0,80	53,2	8,75
			50				10					27,1	4,37
			50				15					18,1	2,18
			50				28					8,2	1,46
44a	250	80	50	1,5	60	5	4	94	59,5	75,8	0,85	59,8	5,50
			50				8					30,0	2,75
			50				14					16,1	2,40
			50				25					10,5	1,20
45a	500	80	200	1,5	60	13	105	205	61,0	71,0	2,50	40,5	7,1
46a	250	80	100	1,5	60	4	65	101	61,2	70,8	2,10	48,5	7,20
47a	500	80	100	1,5	60	12	120	209	61,9	70,5	3,00	47,2	6,50

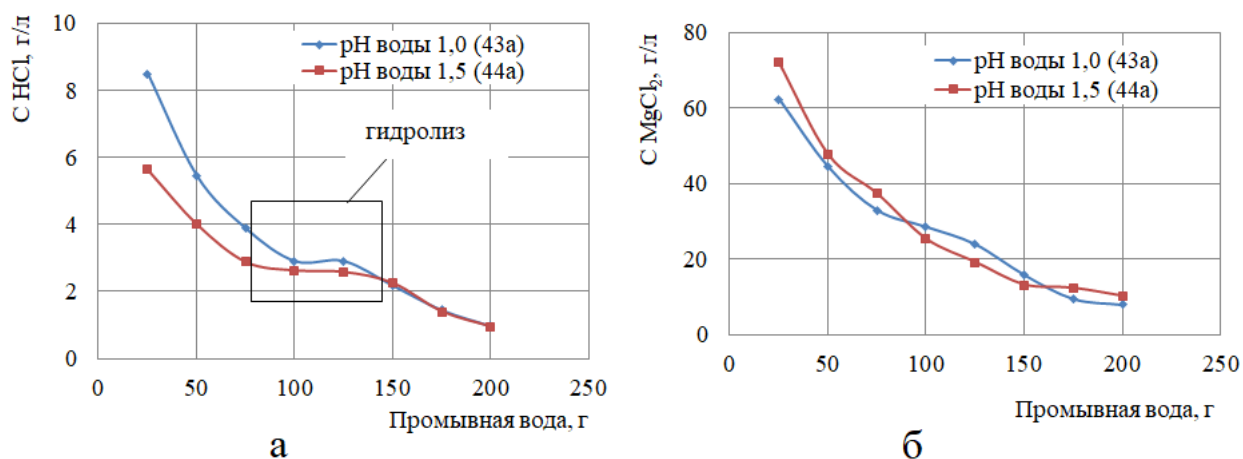


Рисунок 4.8 – Графики изменения содержания HCl (а) и $MgCl_2$ (б) в отработанной промывной воде с исходным показателем pH воды 1,0 и 1,5

4.4 Сушка и высокотемпературная обработка железоксидного пигмента

Время, необходимое для сушки и прокаливания материала, устанавливали предварительно. Для этого небольшое количество материала, полученного в серии экспериментов 19а и 20а, высушивали (прокаливали) до постоянного веса. Кинетическая кривая сушки представлена на рисунке 4.9. В координатах $\alpha = (m_{исх} - m_{тек})/m_{исх} - \tau$, где α – степень превращения и меняется во времени (τ) от 0. В ходе проведенных опытов было установлено, что время, необходимое для высушивания влажного концентрата при температуре 105 °С в лабораторном сушильном шкафу, составляет 9–10 часов; время прокаливания при 500 °С в лабораторной прокалочной печи – 3–4 часа.

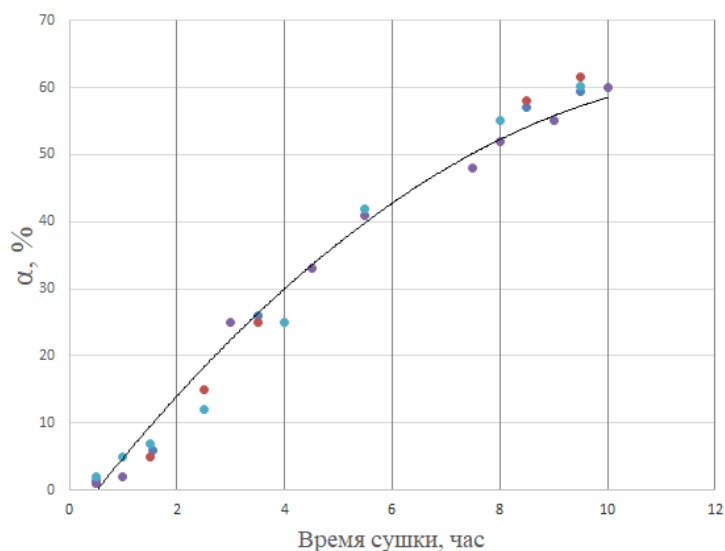


Рисунок 4.9 – Кинетическая кривая сушки выщелоченного полиметаллического шлама при 105 °C

После сушки и прокалики от партий материала методом квартования отбирали представительные пробы и подвергали химическому анализу.

В результате сушки из влажного материала удаляется свободная влага. Часть воды переходит в состав твердой фазы кристаллогидрата, образуя шестиводный хлорид магния $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

После сушки, за счет уменьшения влажности материала, процентное содержание хлора увеличивается. Так, если влажные образцы содержали 0,2–0,6 % масс. хлорид-иона, то после сушки его содержание увеличилось до 0,7–1,9 % масс. (таблица 4.10).

Прокаленные при температуре 500 °C гидроксиды металлов за счет реакции дегидратации переходят в соответствующие оксиды [32, 134, 135].

Шестиводный хлорид магния разлагается до одноводного $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который, гидролизуясь, образует хлороводород и гидрооксихлорид магния MgOHCl , устойчивый до температуры 500 °C. За счет этого концентрация хлорид-иона в осадке уменьшается. После прокаливания при 500 °C содержание хлорид-иона составляет 0,3–0,5 % масс. Обработка железного концентрата при температурах свыше 500 °C позволит существенно снизить содержание Cl^- в материале за счет дальнейшего разложения MgOHCl .

В прокаленном виде железный концентрат содержит, масс. %: Fe_2O_3 92–94; NiO 0,06–0,07; Al_2O_3 1,98–2,01; Cr_2O_3 0,61–0,74; SiO_2 2,75–3,06; MnO_2 0,21–0,24. Потери при прокаливании в интервале температур от 700 до 900 °C составили 0,2–0,3 % масс.

Как следует из данных таблицы 4.11, с увеличением температуры прокалики качество получаемого продукта улучшается. При этом увеличивается содержание оксида железа, уменьшается доля летучих и водорастворимых веществ, pH водной суспензии. Для использования данных материалов в качестве пигментов необходимо дополнительное исследование по определению их пигментных характеристик.

Таблица 4.10 – Статистические данные содержания хлора во влажном, высушенном и прокаленном железном концентрате

№ п/п	Влажный промытый осадок, %		Осадок, высушенный при T=100–110 °C		Осадок, прокаленный при T=500 °C	
	Cl ⁻ , %	Влажность, %	Cl ⁻ , %	Влажность, %	Cl ⁻ , %	Влажность, %
1	0,6	61,1	1,9	3,9	–	–
2	0,5	61,9	1,4	3,5	–	–
3	0,5	59,2	1,3	4,6	–	–
4	–	–	–	–	Смесь осадков (1-3)	
					0,4	0,5
5	0,4	58,7	–	–	–	–
6	0,5	61,0	–	–	–	–
7	0,5	61,0	–	–	–	–
8	0,6	60,2	–	–	–	–
9	0,6	60,3	–	–	–	–
10	–	–	Смесь осадков (5-9)			
			1,5	5,5	0,5	0,6
11	0,2	58,6	–	–	–	–
12	0,3	59,3	–	–	–	–
13	0,2	59,2	–	–	–	–
14	0,6	60,9	–	–	–	–
15	–	–	Смесь осадков (11-14)			
			0,7	3,4	0,3	<0,1
16	0,3	59,5	–	–	–	–
17	0,5	59,1	–	–	–	–
18	0,4	58,6	–	–	–	–
19	0,4	58,9	Смесь осадков (16-18)			
			1,2	4,5	0,5	0,6
20	0,5	58,9	–	–	–	–
21	0,6	61,2	–	–	–	–
22	0,6	61,1	–	–	–	–
23	0,2	58,9	Смесь осадков (20-22)			
			1,4	4,2	0,4	0,6
24	0,6	61,1	1,6	4	0,3	0,6
25	0,6	60,9	1,7	5,4	0,5	0,5
26	0,5	60,6	1,2	5,2	0,4	0,85
27	0,5	61,8	1,4	4,6	0,5	0,5

Таблица 4.11 – Влияние температуры прокалики железного концентрата на состав образующихся продуктов

Т _{прок.} , °С в течение 5 часов	Характеристика пигментов				
	Содержание, % масс.				рН водной суспензии
	Fe ₂ O ₃	Cl ⁻	Летучие вещества	Водораствор. вещества	
500	92,0	0,50	0,50	1,00	9,3
700	93,5	0,05	0,30	0,50	8,0
800	94,1	0,03	0,27	0,05	7,8

Проведение экспериментов по сушке железного концентрата на распылительной сушилке осуществлялось с использованием материала, полученного в ходе опытно-промышленных испытаний.

Температуру теплоносителя (воздуха) на входе в распылительную сушилку установили 290 °С. Высушенный материал удаляли через разгрузочное устройство. Отработанные газы с температурой 125 °С очищали от образовавшейся пыли в циклоне.

Выбор температуры на входе в распылительную сушилку был обусловлен необходимостью исключить налипание продукта на стенках аппарата. Распыление суспензии осуществлялось посредством форсунки. Давление на распыл варьировали в интервале от 2 до 5 атм, путем разбавления пульпы изменяли концентрацию твердого в суспензии. Высушенные порошки контролировали по гранулометрическому составу, определяя значения d₅₀ и d₉₀, соответствующие эквивалентному диаметру, который не превышает 50 % и 90 % частиц. Дополнительно оценивали значения насыпной плотности, ориентируясь на закономерность уменьшения последней с увеличением дисперсности. Параметры сушки и характеристика полученных образцов представлена в таблице 4.12.

Дисперсность распыла при использовании пневматической форсунки зависит от скорости истечения газа из форсунки, физических свойств газа и суспензии, геометрических размеров форсунки, отношения количества газа к количеству распыляемой суспензии. С помощью пневматических форсунок можно распылять суспензии практически с любой вязкостью. Пневматические форсунки надежны в эксплуатации, просты по устройству; можно легко изменять форму факела распыла в нужном направлении. К недостаткам этого метода распыления необходимо отнести в первую очередь большой расход электроэнергии (50–60 кВт на 1 т раствора), сам распыл более неоднороден по сравнению с другими

методами распыления; неоднородность распыла объясняется распределением энергии сжатого воздуха или пара по сечению струи раствора [136].

Таблица 4.12 – Параметры сушки железного концентрата на распылительной сушилке и характеристика полученного порошка

№ эксперимента	Т вх., °С	Т вых., °С	С тв., % масс	Р, атм	Насыпная плотность сухого порошка, г/дм ³	d50/d90, мкм
1	295	125	32	2	927	25,10/109,55
2	295	125	31	2	883	25,70/108,31
3	295	125	30	3	876	24,10/107,05
4	295	125	28	3	846	24,30/105,71
5	295	125	18	3	598	10,18/22,48
6	295	125	17	5	590	9,98/21,10
7	295	125	16	5	585	10,31/19,80
8	295	125	15	5	587	10,34/18,58

В ходе распылительной сушки установлено, что уменьшение концентрации твердого в суспензии железного концентрата заметно влияет на дисперсионный состав конечного продукта, оптимально иметь суспензию с 15–18 % масс. твердого вещества. На рисунке 4.10 представлены результаты дисперсионного анализа проб порошков, полученных при распылении на форсунке (эксперименты №5 и №8), анализ выполнялся как сухого порошка, так и прокаленного. Гранулометрический состав прокаленных порошков и высушенных на распылительной сушилке отличается тем, что после высокотемпературной обработки, вследствие разрушения непрочных агломератов появляются частицы с диаметром менее 0,3 мкм, которые отсутствовали в высушенном порошке. Максимальный диаметр частиц в прокаленном порошке не превышал максимальный диаметр частиц в высушенном порошке, что свидетельствует об отсутствии явления спекания.

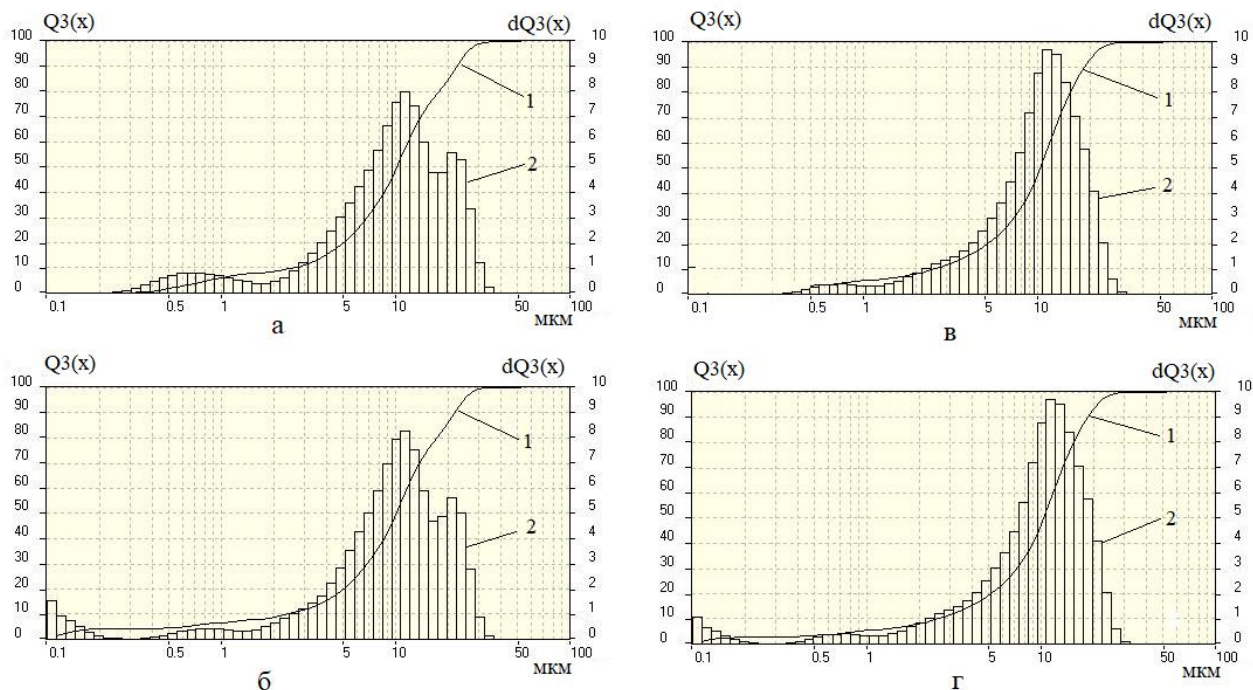


Рисунок 4.10 – Гранулометрический состав порошков интегральное распределение (1), дифференциальное распределение (2)

а, б – сухой и прокаленный при 700 °С железный концентрат, полученный в ходе эксперимента по распылительной сушке №5;

в, г – сухой и прокаленный при 700 °С железный концентрат, полученный в ходе эксперимента по распылительной сушке №8;

Как известно, диаметр частиц железоксидных пигментов не должен превышать 30 мкм для получения приемлемого качества лакокрасочных покрытий [137]. В данное условие железоксидный пигмент, произведенный на основе полиметаллического шлама и высушенный на распылительной сушилке, укладывается. Однако оптимальный размер частиц железоксидных пигментов для достижения хороших оптических характеристик соответствует 0,3–1,0 мкм [138], содержание данной фракции в составе полученных порошков не превышает 5 %, что указывает на необходимость проведения их размола.

4.5 Выводы

1. Установлено, что наиболее приемлемым способом разделения железа (III) и никеля (II) в полиметаллическом шламе является селективное выщелачивание. Расчет растворимости гидроксидов железа (III), никеля (II) и алюминия (III) в растворах с

составами, близкими к составу технологических растворов показывает, что для концентрирования полиметаллического шлама по железу (III) и переводу никеля (II) в раствор величина pH выщелачивания полиметаллического шлама должна находиться в диапазоне 1,5–2,2.

2. Одновременный переход железа (III) и никеля (II) в раствор при pH выщелачивания полиметаллического шлама в диапазоне 1,2–1,7 подтверждает предположение о совместном присутствии этих элементов в виде твердого соединения, образовавшегося при их осаждении из неочищенного раствора MgCl_2 . Максимальная степень извлечения никеля (II) в раствор 96–99% наблюдается при pH 1,4–1,5, температуре 80 °C и концентрации раствора HCl 20 % масс. При этом степень извлечения железа (III) в раствор не превышает 7 %. Получен железный концентрат с содержанием не менее 93 % масс. Fe_2O_3 , представленный фазой гематита, никелевый концентрат с соотношением катионов железа (III) и никеля (II) в растворе равным 1,9, и раствор с содержанием MgCl_2 95 г/см³, пригодный для возврата в основную технологию.

3. Установлено, что фильтрование пульпы после выщелачивания полиметаллического шлама следует осуществлять с использованием фильтровальных салфеток, изготовленных из 100% полипропилена, с удельным весом ткани $540 \text{ г/м}^2 \pm 10 \%$, воздухопроницаемостью при 0,002 атм $6 \text{ дм}^3/\text{дм}^2$ в мин. $\pm 30\%$ и максимальной рабочей температурой не менее 90 °C. Оптимальная температура пульпы, поступающей на фильтрование, соответствует 80 °C, температура воды для промывки – 60 °C. Лимитирующей стадией процесса разделения пульпы является промывка осадка. Установлено, что степень отмывки осадка при Т:Ж=1:2 – до 90 %, при Т:Ж=1:1 до 80%. Промывка осадка осуществима методом вытеснения при условии использования подкисленной воды с pH 1,5. Для фильтрования пульпы после выщелачивания полиметаллического шлама рекомендовано использовать фильтр-пресс с вертикальным расположением плит.

4. Разработана методика оценки влажности осадков, пригодная как для полиметаллического шлама, так и для железного концентрата, которая позволяет объединить противоречивые данные по влажности полиметаллического шлама, приведённые в разных источниках.

5. Время, необходимое для высушивания влажного концентрата при температуре 100–110 °C в лабораторном сушильном шкафу, составляет 9–10 часов; время прокаливания при 500 °C в лабораторной прокалочной печи – 3–4 часа. Обработка железного концентрата при температуре свыше 500 °C позволяет снизить содержание Cl^- в материале за счет гидролиза MgOHCl до 0,03–0,05 масс.

6. Установлено, что высушивание железного концентрата с использованием

пилотной распылительной установки TPG-5 (KODI, Китай), оснащённой пневматической форсункой, позволяет получить порошок, максимальный размер 90 % частиц в котором не превышает 30 мкм. Температуру на входе в распылительную сушилку следует поддерживать на уровне 290 °С, на выходе 125 °С, давление на распыл от 3 до 5 атм, подавать суспензию с 15–18 % масс. твердого вещества.

5 ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ И ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЕ ОПРОБОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ

5.1 Подбор фильтровального оборудования для разделения суспензии после выщелачивания полиметаллического шлама

В ходе выщелачивания полиметаллического шлама образуется пульпа, содержащая в жидкой фазе раствор хлоридов (в основном магния), а в твердой фазе – гидроксиды металлов (в основном железа (III)). Характеристики жидкой и твердой фаз приведены в таблицах 4.5 и 4.6.

По требованиям технологии необходимо добиться максимально возможной чистоты фильтрата, так как он используется в дальнейшем производстве, а также максимально возможного удаления поровой влаги с помощью вытеснения ее промывной жидкостью – водой. Одним из важных моментов данной задачи заключается в высокой агрессивности жидкой фазы, обусловленной наличием в ней в значительных количествах иона хлора, что требует соблюдения еще одного условия: детали, непосредственно соприкасающиеся с суспензией и фильтратом, должны быть изготовлены из материала, устойчивого в данной среде.

Учитывая высокую дисперсность твердой фазы (рисунок 4.6), высокие требования к чистоте фильтрата и эффективности промывки осадка, а также результаты исследований по разделению пульпы, представленные в предыдущей главе, было признано целесообразным применить для решения данной задачи фильтр-прессы с вертикально расположенными фильтровальными плитами.

Фильтр-прессы указанного типа могут иметь достаточно большую единичную мощность (поверхность фильтрования одного фильтр-пресса может составлять до 800 м²). На фильтр-прессах с вертикально расположенными фильтровальными плитами обеспечиваются самые эффективные условия для промывки отфильтрованного осадка, особенно при их мембранном исполнении, так как в последнем случае появляется возможность совмещать промывку с подпрессовкой осадка мембранами. Это позволяет устранить растрескивание осадка и образование в нем размывов, что существенно повышает экономичность и эффективность данной операции [139].

В качестве материала для изготовления фильтровальных плит широко применяется полипропилен. Этот материал устойчив в большом количестве коррозионно-активных сред, в том числе и в среде пульпы после выщелачивания полиметаллического шлама. Однако

полипропилен имеет ограничения по температуре перерабатываемой суспензии. Поэтому при выборе параметров рабочего режима эксплуатации фильтр-пресса (в основном, давления фильтрования, прессования и промывки) необходимо учитывать рекомендации фирмы-изготовителя плит. В общем случае, для температуры до 75 °С верхний предел давления фильтрования и прессования составляет 6 атм. При увеличении рабочей температуры до 85 °С указанный предел снижается до 3,5–4,0 атм. Для того, чтобы повысить допустимые значения давления производители плит увеличивают толщины основы плит. При этом максимально возможное давление фильтрования при температуре 85 °С увеличится до 6 атм, а прессования – до 8 атм. Поэтому в выполняемых исследованиях необходимо было исходить из технических возможностей полипропиленовых плит, не превышая приведенные выше показатели.

Производительность фильтр-пресса во многом зависит от толщины отфильтрованного осадка, а этот параметр, в свою очередь, связан с глубиной камер в фильтровальных плитах.

Таким образом, в рамках данной работы необходимо было выяснить следующие вопросы:

- определение рабочего давления фильтрования в диапазоне до 6 атм, обеспечивающего приемлемую скорость фильтрования;
- определение условий проведения промывки осадка (давление и расход промывной жидкости, давление подпрессовки мембранами, длительность промывки), обеспечивающих требуемую степень вытеснения из его пор маточного раствора при минимальном разбавлении его промывной жидкостью;
- установление оптимальной толщины отфильтрованного осадка из условий получения максимально возможной производительности фильтр-пресса;
- определение влияния давления отжима отфильтрованного осадка в диапазоне 6–8 атм и его длительности на влажность осадка;
- расчет рабочей циклограммы эксплуатации фильтр-пресса и его производительности;
- выбор типоразмера и требуемого количества фильтр-прессов.

Результаты экспериментов по разделению пульпы после выщелачивания полиметаллического шлама с использованием ячейки, моделирующей работу камерно-мембранного фильтр-пресса с вертикальным расположением рам, представлены в таблице 5.1.

Установлено, что суспензия относится к трудно фильтруемым: в эксперименте №1 при использовании ячейки глубиной 30 мм через 160 минут, когда скорость выделения

фильтрата существенно снизилась, фильтрование прекратили, отжали осадок давлением 6 атм и просушили его. После вскрытия ячейки установили, что верхняя её часть (рисунок 5.1 (а)), заполнена мягким не уплотненным осадком и неотфильтрованной суспензией. Представляется, что для данной суспензии получение нормального осадка толщиной 30 мм очень проблематично и нерационально. Дальнейшие эксперименты на модели камерно-мембранного фильтр-пресса выполнялись с использованием фильтровальной ячейки глубиной 20 мм (эксперименты № 2, 3, 5) и 10 мм (эксперименты № 4, 6).

Первые эксперименты по фильтрованию суспензии (эксперименты № 1, 2), показали, что через 40–50 минут от начала процесса скорость выделения фильтрата существенно снижается (рисунок 5.2).

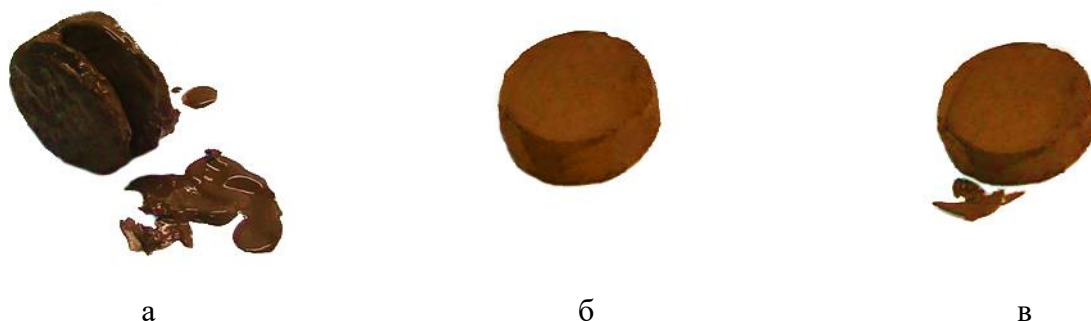


Рисунок 5.1 – Изображения осадка, извлеченного из рамки толщиной 30 мм (а), 20 мм (б), 10 мм (в)

В эксперименте № 2, по истечении 45 минут фильтрования, процесс был остановлен и осадок отжат мембраной давлением 8 атм. Осмотр осадка показал, что большая его часть была довольно плотной, однако сверху (в районе подачи суспензии) осадок оказался влажным и неуплотненным. В эксперименте № 3 длительность фильтрования была увеличена до 52 минут. Осадок был промыт, отжат давлением 6 атм и выгружен в виде равномерно уплотненного коржа толщиной 18–19 мм (рисунок 4.3, б).

Таблица 5.1 – Результаты экспериментов по разделению пульпы после выщелачивания полиметаллического шлама с использованием ячейки, моделирующей работу камерно-мембранного фильтр-пресса

№	Определяемый параметр фильтрации	Значение параметра в эксперименте №													
		1	2	3					4				5	6	
1	Температура процесса фильтрования, °С	75-80													
2	Площадь ячейки фильтрования, м²	0,012													
3	Толщина опытной ячейки, мм	30	20	20					10				20	10	
4	Максимальное давление заполнения ячейки, атм.	5													
5	Время заполнения ячейки, мин	более 160	45	52					14				52	14	
6	Максимальное давление промывки осадка, атм.	-	-	5					4				5	5	
7	Время промывки осадка, мин	-	-	295					122				160	67	
8	Температура промывной жидкости, °С	-	-	65					65				65	65	
9	Максимальное давление сжатия мембран, атм.	6	8	6					8				8	8	
10	Время сжатия мембран, мин	3	3	3					1				12	1	
11	Максимальное давление продувки осадка, атм.	-	-	5					4				5	8	
12	Время продувки осадка, мин	-	-	3					3				5	2	
13	Суммарный объем фильтрата, см³	470	310	320					161				322	160	
14	Масса твердого осадка из ячейки, г	381	135	130					63				129	62	
15	Влажность осадка из ячейки при 105 °С, %	60,5	56,9	55,5					54,5				54,5	54,2	
16	Объем промывных вод, см³	-	-	50	50	50	50	50	25	25	25	25	25	130	65
17	Содержание хлористого магния в промывных водах, г/дм³	-	-	68,1	34,5	9,4	5,2	4,9	71,0	36,5	7,4	5,1	4,8	-	-
18	Электропроводность промывной воды, млS	-	-	91,4	52,5	23,3	18,3	17,5	93,8	53,1	21,2	18,2	17,6	-	-
19	Содержание хлористого магния в твердом осадке, %	10,80	9,90	0,51					0,48				1,05	0,82	
20	Факт полного заполнения ячейки осадком (Да/Нет)	нет	да	да					да				да	да	
21	Средняя скорость фильтрования при заполнении ячейки, (дм³/м²·час)	79,5	69,8	77,7					94,8				77,1	84,4	
22	Скорость фильтрования в момент окончания заполнения ячейки, (дм³/м²·час)	-	29	30,1					58,9				30,7	56,3	
23	Общая производительность (с учетом промывки), (м³/м²·час)	-	-	0,0045					0,0059				0,0076	0,0099	

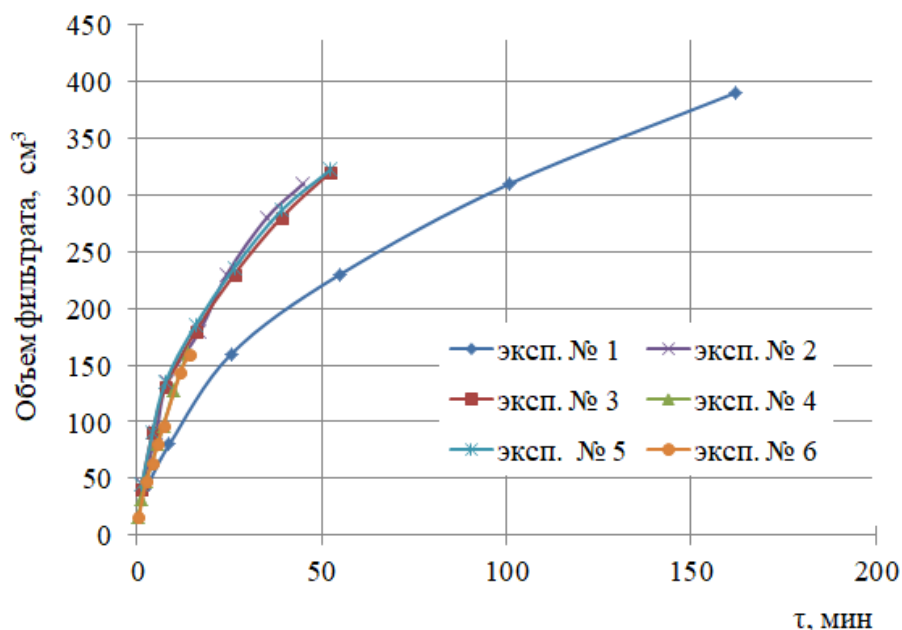


Рисунок 5.2 – Протекание процесса фильтрования во времени

Влажность осадка в обоих случаях (отжим давлением 8 и 6 атм) была практически одинакова и составляла 56,9% и 55,5% соответственно (влажность осадка определяли по методике описанной в пункте 2.1).

Эксперименты № 3 и 5 выполнены на ячейке с глубиной 20 мм с промывкой осадка. Во избежание растрескивания осадка во время промывки он был поджат мембраной давлением 3 и 4 атм соответственно. По окончании промывки осадок отжали мембраной давлением 6 атм (эксперимент № 3) и 8 атм (эксперимент № 5) с последующей просушкой сжатым воздухом давлением 5 атм. Влажность осадков составила 55,5 % и 54,5 % соответственно. Скорость фильтрования в момент окончания заполнения ячейки, не превышала $31 \text{ дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$.

В эксперименте № 3 промывка осадка осуществлялась двумя объемами воды по отношению к массе влажного осадка, а в эксперименте № 5 промывка осадка выполнялась одним объемом воды. Остаточное содержание MgCl_2 в сухом осадке составило 0,51 % масс. (эксперимент № 3) и 1,05 % масс. (эксперимент № 5), при этом общая производительность (с учетом промывки) составила $0,0045$ и $0,0076 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$ соответственно.

Графики, представленные на рисунке 5.3, иллюстрируют замедление скорости промывки при пропуске второго объема воды по отношению к массе влажного осадка с одновременным снижением ее эффективности с точки зрения содержания вымываемого компонента в промывных водах. С учетом значений остаточной концентрации MgCl_2 в сухом

осадке и общей производительности процесса установлено, что промывку в условиях применения камерно-мембранного фильтр-пресса целесообразно осуществлять одним объемом воды по отношению к массе влажного осадка.

Эксперименты № 4 и 6 были выполнены на ячейке с глубиной 10 мм с промывкой осадка (рисунок 5.1 (в)). Во избежание растрескивания осадка во время промывки он был поджат мембраной давлением 3 атм. По окончании промывки осадок был отжат мембраной давлением 8 атм с последующей просушкой сжатым воздухом давлением 4 атм (эксперимент № 4) и 8 атм (эксперимент № 6). Влажность осадков составила 54,5 % и 54,2 % соответственно. Скорость фильтрования в момент окончания заполнения ячейки достигла $56 \text{ дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$ и почти в два раза превысила аналогичный показатель при использовании ячейки глубиной 20 мм.

В эксперименте № 4 промывка осадка осуществлялась двумя объемами воды по отношению к массе влажного осадка, а в эксперименте № 6 промывка осадка выполнялась одним объемом воды. Остаточное содержание MgCl_2 в сухом осадке составило 0,48 % масс. (эксперимент № 4) и 0,82 % масс. (эксперимент № 6), при этом общая производительность (с учетом промывки) составила $0,0059$ и $0,0099 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$ соответственно, что на 30% больше, чем в экспериментах с ячейкой глубиной 20 мм.

Закономерность в отношении оптимального количества промывной воды равного одному объему от массы влажного осадка, установленная при анализе данных экспериментов № 3 и 5, подтвердилась в экспериментах № 4 и 6 (рисунок 5.3).

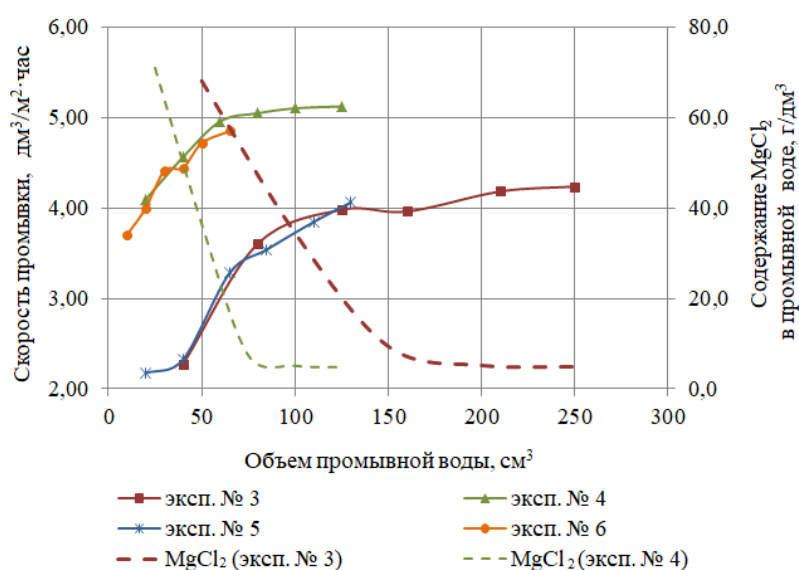


Рисунок 5.3 – Зависимость скорости промывки и остаточного содержания MgCl_2 от объема промывной воды

Установлено, что электропроводность промывных вод, определенная с помощью кондуктометра, прямо пропорционально зависит от концентрации MgCl_2 (рисунок 5.4), что может быть использовано при проектировании системы автоматического контроля процесса промывки осадка.

Анализ экспериментальных данных свидетельствует о том, что первую порцию промывных вод (1/5 часть от объема промывной воды) следует объединять с фильтратом. Данное утверждение согласуется с выводами, полученными при разделении суспензии с использованием вакуум-фильтра, которые представлены в пункте 4.3.

В ходе проведенных экспериментов установлено, что расход воздуха при просушке составляет $180\text{--}200 \text{ дм}^3/\text{м}^2\text{мин}$ (относится к поверхности, на которую подается воздух, т.е. к половине поверхности фильтрования).

Использование мембран во время операций "промывка" и "просушка" уплотняет осадок, не давая ему растрескаться, что создает более стабильные условия при выполнении этих операций, а также снижает расход воды и воздуха. Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что для подпрессовки осадка во время указанных операций достаточно давления 8 атм.

Первые порции фильтрата (~2–3 % всего объёма) грязные, последующие – прозрачные. При необходимости можно предусмотреть отдельный отвод первых порций фильтрата.

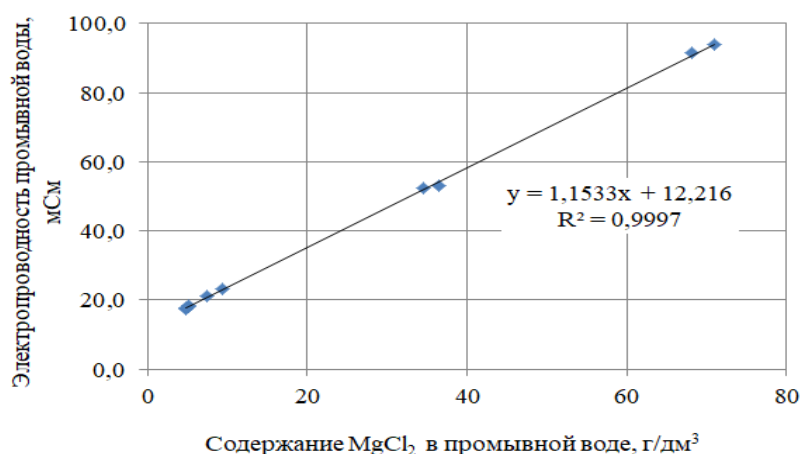


Рисунок 5.4 – Зависимость электропроводности от содержания MgCl_2 в промывной воде

Целесообразно применение мембранных плит с суммарной глубиной фильтровальных камер 10 мм (толщина осадка – 10 мм). Максимальное давление, подаваемое на мембраны – 8 атм.

Ориентировочная циклограмма работы фильтр-пресса представлена в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Ориентировочная циклограмма работы фильтр-пресса

Наименование операции	Продолжительность	Давление
Фильтрация	15 мин	5 атм
Промывка	70 мин	4 атм
Прессование	3 мин	8 атм
Просушка	2 мин	6 атм
Вспомогательные операции	15 мин	
ИТОГО цикл	105 мин	

Расчетная удельная производительность по фильтрату составляет $0,0069 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$. Для фильтрации суспензии успешно могут быть применены выпускаемые Diemme Filtration (Италия).

При мощности в 100 000 т/год очищенного раствора хлорида магния из серпентинита образуется 8000 т/год влажного полиметаллического шлама, при выщелачивании которого получается 16010 т/год или 1,9 т/ч фильтрата. При получении 1,9 т/ч фильтрата потребуется 255 м^2 поверхности фильтрации, что с запасом может быть обеспечено одной стандартной машиной с поверхностью фильтрации 400 м^2 Diemme Filtration (Италия).

5.2 Выбор оборудования для измельчения пигмента

По результатам исследований, обсужденных в главе 4, установлено, что для увеличения содержания фракции 0,3–1,0 мкм в составе пигмента, обеспечивающей оптимальные оптические характеристики материала, следует осуществить его размол. Известно, что для сверхтонкого измельчения материалов используют вибрационные, струйные и роторно-вихревые мельницы [140].

Гранулометрический состав немолотого железоксидного пигмента, полученного из полиметаллического шлама, представлен на рисунке 4.10 (б, г). Анализ данных дифференциального распределения частиц показал, что немолотый пигмент имеет полидисперсный состав, характеризующийся наличием двух групп частиц: от 0,1 до 2 мкм и от 2 до 35 мкм. Данные интегрального распределения частиц по размеру, указывают на то,

что диаметр 50% частиц не превышает 6,4 мкм, 99% – 19,0 мкм. Исследование немолотого пигмента, проведенное с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ), фрагменты которого представлены на рисунке 5.5, согласуется с данными о размерах частиц, полученными методом лазерной дифракции. Дополнительно, установлено, что частицы пигмента представляют собой прочные агрегаты (рисунок 5.5 (а, б, в)), образовавшиеся при агломерации первичных частиц (рисунок 5.5 (г)) во время сушки материала, разрушение которых должно привести к получению порошка с формой частиц, близкой к изометрической.

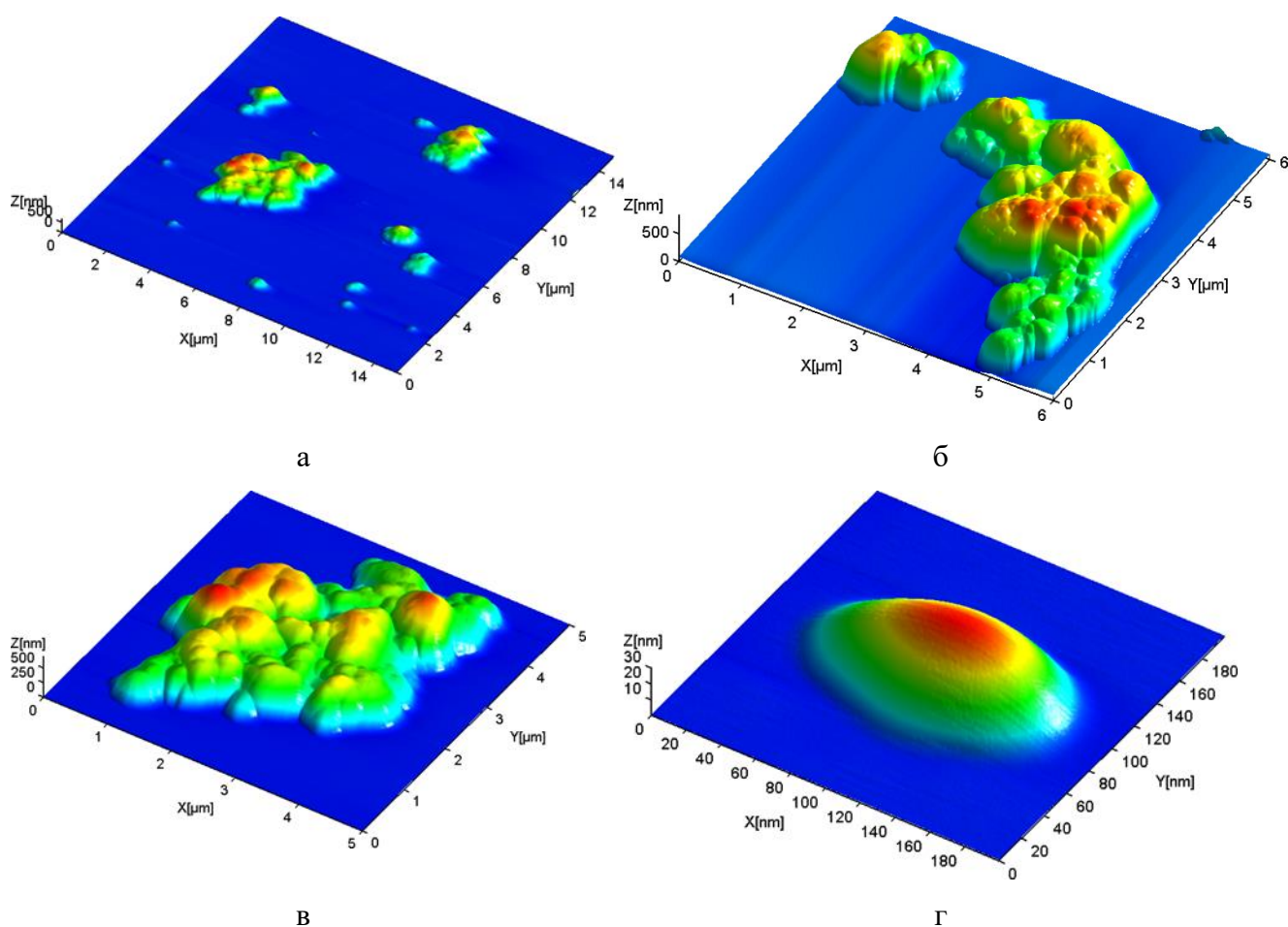


Рисунок 5.5—АСМ-микрофотографии образцов немолотого железоксидного пигмента, полученного из полиметаллического шлама

Измельчение пигмента с использованием струйной мельницы рекомендовано в ряде учебных и научных изданий [74, 137] ввиду возможности достижения высокой степени измельчения за счет многократного соударения движущихся с высокой скоростью частиц и частично истирания в местах соприкосновения воздушных потоков, а также отсутствия контакта с меяющими телами. Известным недостатком данного типа измельчения является высокая энергоемкость процесса.

Измельчение пигмента с использованием струйной мельницы CONDUX-CGS 32 (NETZSCH, Германия) позволило получить материал, у которого диаметр 99% частиц не превышал 7 мкм. Для сравнительной оценки результата измельчения дополнительно провели исследование дисперсного состава красного железоксидного пигмента, произведенного в Германии (Bayferrox 130, Lanxess) и широко используемого в России преимущественно в составе лакокрасочных материалов. Характеристика дисперсного состава пигментов в виде дифференциального распределения частиц представлена на рисунке 5.6. Анализ полученных данных свидетельствует о близком дисперсном составе исследуемых образцов пигментов. В обоих материалах более 50% частиц не достигают размера 1 мкм.

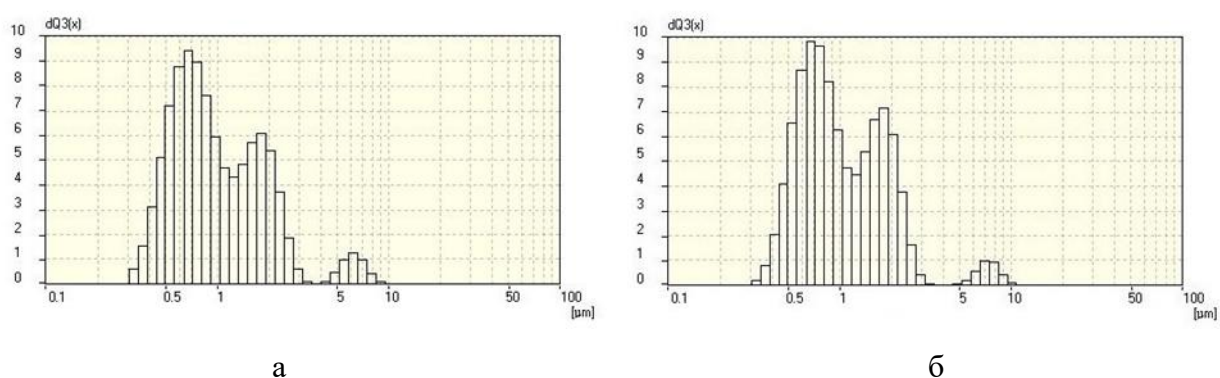


Рисунок 5.6 – Дифференциальное распределение частиц пигмента

а – пигмент, размолотый с использованием струйной мельницы CONDUX- CGS 32

б – пигмент, произведенный в Германии (Bayferrox 130, Lanxess)

Дифференциальное распределение частиц после измельчения пигмента в течение 10 и 20 минут на роторно-вихревой мельнице представлено на рисунке 5.7. Анализ данных свидетельствует о получении полидисперсного порошка с тремя группами частиц после 10 минут измельчения и четырьмя группами частиц с четко выраженными максимумами после 20 минут измельчения. В обоих случаях после измельчения в материале обнаруживаются крупные частицы с размером до 46 мкм, которые в исходном порошке отсутствовали. По данным химического анализа содержание общего железа в измельчённом пигменте увеличилось на 2,3 %. Данный эффект обусловлен высоким коэффициентом трения ротора в сухом измельчаемом материале, что приводит к намолу.

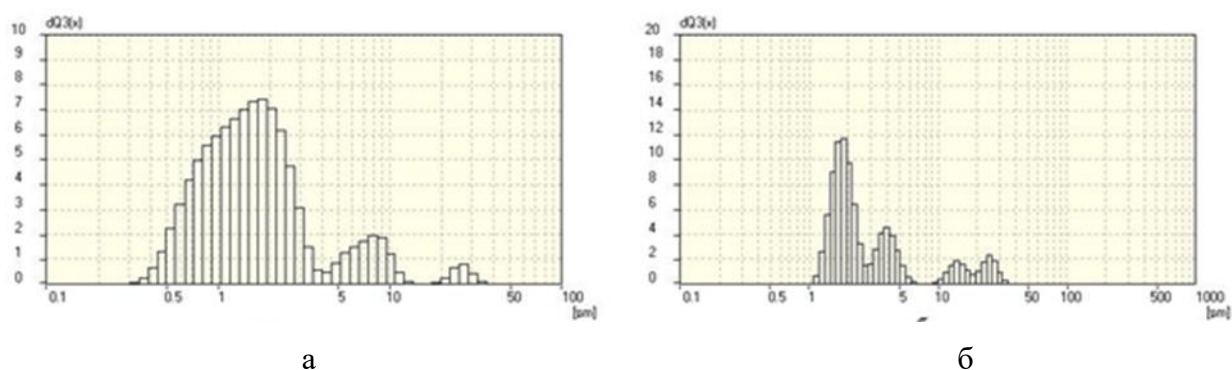


Рисунок 5.7 – Дифференциальное распределение частиц пигмента, размолотого с использованием роторно-вихревой мельницы

а – 10 минут работы мельницы

б – 20 минут работы мельницы

После 10 минут измельчения 50 % частиц пигмента имели размер менее 1,5 мкм, 90 % – 6,4 мкм, что стало приемлемым результатом, если бы не обнаруженный намол, образовавшийся вследствие износа рабочих поверхностей аппарата. Последующие 10 минут работы мельницы без классификации измельчаемого материала, привели к получению пигмента с полимодальным характером распределения частиц (рисунок 5.7 (б)), т.е. имеющего два и более четко выраженных максимума. Полученный дисперсный состав нежелателен для пигмента, поскольку полимодальность негативно влияет на чистоту цвета пигментов, агрегативную устойчивость пигментных суспензий и упаковку частиц пигментов в лакокрасочном покрытии [137].

Результат дифференциального распределения частиц пигмента, полученного из полиметаллического шлама, после измельчения на вибрационной мельнице представлен на рисунке 5.8 (а).

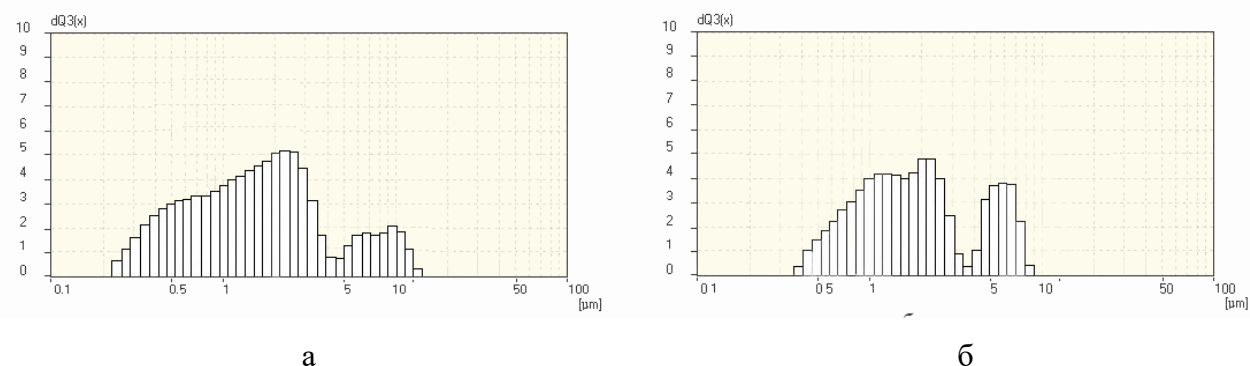


Рисунок 5.8 – Дифференциальное распределение частиц пигмента
а – пигмент, размолотый с использованием вибрационной мельницы
б – пигмент, произведенный в Китае (S130, YIPIN Pigments)

Дисперсный состав измельченного материала характеризуется наличием двух групп частиц, у которых отсутствуют явно выраженные максимумы, что указывает на достаточную однородность частиц пигмента по размеру. Большая однородность частиц измельчаемого материала является результатом вибрационного воздействия, при котором частицы измельченного материала, находясь во взвешенном состоянии в рабочем объеме мельницы, не агрегируются. Размер 50 % частиц не превышает 1,4 мкм, а размер 99 % – 11,5 мкм. После 60 минут измельчения отмечен нагрев пигмента и корпуса мельницы, что является результатом интенсивного ударно-истирающего воздействия, энергия которого тратится как на измельчение материала, так и нагрев всей системы.

Дополнительно для сравнения исследован дисперсный состав железоксидного пигмента, произведенного в Китае (S130, YIPIN Pigments), обладающего удовлетворительным качеством и широко используемый в России преимущественно в составе строительных, цемент-наполненных композиций (рисунок 5.8 (б)). Дисперсный состав китайского пигмента сопоставим с составом пигмента, полученного из полиметаллического шлама после измельчения на вибрационной мельнице. Аналогично опытному образцу китайский пигмент характеризуется наличием двух групп частиц без четко выраженных максимумов, однако соотношение объемов частиц в группах отличается. Только 30 % частиц китайского пигмента имеет размер менее 1,4 мкм, тем не менее, в нем в отличие от опытного образца отсутствуют частицы с диаметром более 13,4 мкм.

Сравнительные данные интегрального распределения частиц по размеру для измельченных материалов и коммерческих продуктов свидетельствуют о получении удовлетворительного дисперсного состава пигмента в ходе экспериментов по измельчению на струйной и вибрационной мельнице. Диаметр 50% частиц измельченного материала уменьшился более, чем 4 раза при работе вибрационной мельницы и более, чем в 7 раз при работе струйной мельницы. В обоих случаях даже в следовом количестве отсутствуют частицы с диаметром 30 мкм и более, особо нежелательные при использовании пигмента в составе строительных и лакокрасочных композиций.

Измельчение пигмента с использованием роторно-вихревой мельницы имеет перспективу, поскольку диаметр 50% частиц уменьшился более, чем в 4 раза после 10 минут работы аппарата, однако следует решить вопрос износа рабочих поверхностей мельницы, чтобы предотвратить намол.

АСМ-микрофотографии образца пигмента, размолотого на струйной мельнице, представлена на рисунке 5.9. Разрушение агломератов произошло по границе контакта спекшихся частиц, что привело к образованию большего числа частиц по форме близких к изометрическим.

Измельчение пигмента рекомендуется проводить с использованием технологии струйного измельчения на машине CONDUX-CGS 50 фирмы NETZSCH, изготовленной в Германии и обладающей заявленной производительностью по железоксидному пигменту до 500 кг/ч.

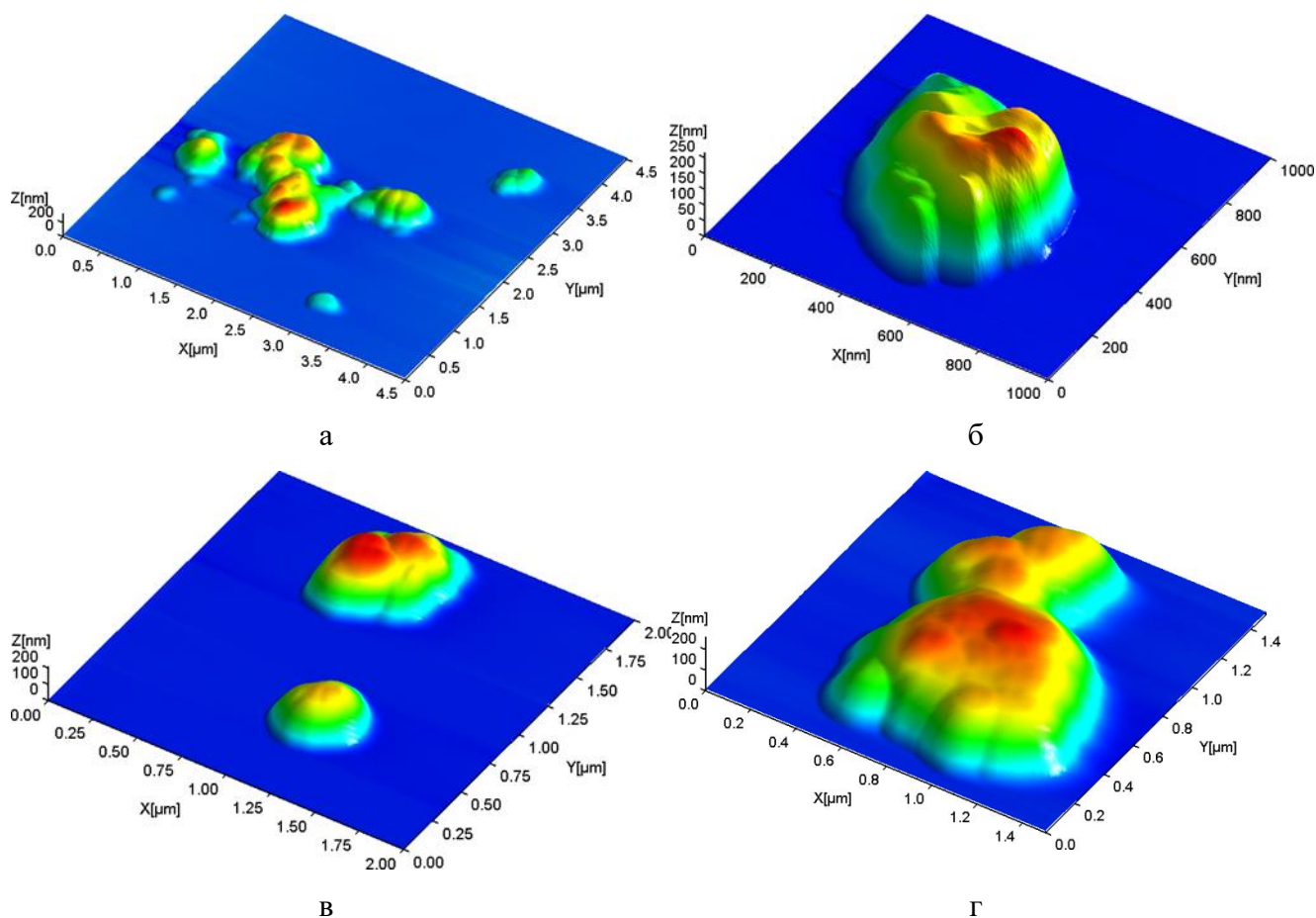


Рисунок 5.9 – АСМ-микрофотографии образца пигмента, полученного из полиметаллического шлама и размолотого на струйной мельнице CONDUX-CGS 32

5.3 Опытнo-промышленное опробование технологии получения железооксидного пигмента и никелевого концентрата из шламов кислотного разложения серпентинита

С целью проверки результатов лабораторных исследований, проведено опробование технологии переработки полиметаллического шлама с получением железооксидного пигмента и никелевого концентрата в условиях опытнo-промышленного производства. В основу процесса положена технологическая схема переработки полиметаллического шлама (рисунок 5.10), разработанная с использованием результатов моделирования операций, представленных в предыдущих главах работы. В состав технологической схемы входят следующие операции:

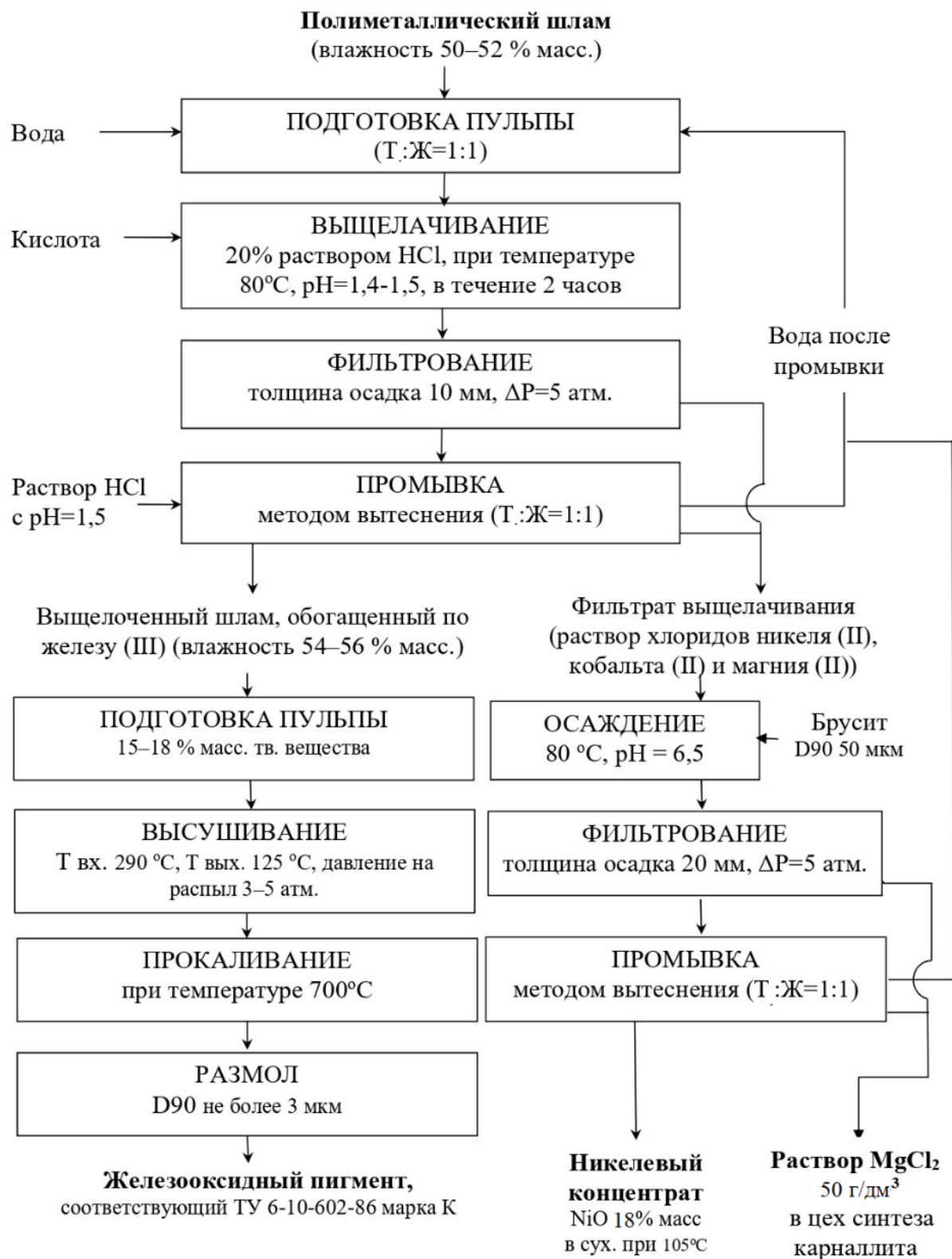


Рисунок 5.10 – Принципиальная схема комплексной переработки полиметаллического шлама

- приготовление пульпы с соотношением Т:Ж=1:1 путем загрузки полиметаллического шлама с влажностью 50–52 % масс в реактор с мешалкой, предварительно заполненного водой с промывки железного концентрата, которая предварительно подогрета пароструйным нагревателем до температуры 80 °С;
- подготовка раствора соляной кислоты 18–20 % масс. HCl путем разбавления 34 % масс. HCl водой от промывки железного концентрата;
- выщелачивание полиметаллического шлама при pH $1,5 \pm 0,2$ и T 80 °С раствором соляной кислоты 18–20 % масс. HCl в течение 2 часов с получением пульпы, содержащей 200 г/дм³ твердого компонента;
- подача пульпы с помощью вихревого наноса на фильтр-пресс мембранного исполнения, где осуществляется разделение пульпы с получением маточного раствора (никелевого концентрата), который собирается в отдельную емкость;
- промывка осадка методом вытеснения количеством воды равным массе влажного осадка; соединение двух первых частей промывной воды с маточным раствором, и накапливание трех последующих частей в емкости с целью использования для разбавления кислоты и приготовления пульпы полиметаллического шлама;
- сушка железного концентрата при средней температуре 200 °С с использованием технологии распылительной сушки;
- прокаливание железного концентрата при температуре 700 °С в печи;
- размол железного концентрата с использованием технологии струйного измельчения с получением порошка железоксидного пигмента.

Материальный баланс, учитывающий данные опытно-промышленной переработки полиметаллического шлама с получением железоксидного пигмента и никелевого концентрата, представлен в таблице 5.3.

Степень извлечения никеля (II), кобальта (II), алюминия (III) и хрома (III) в раствор в ходе опытно-промышленного опробования обсуждаемой технологии согласуются с данными лабораторных исследований и составили соответственно 98 %, 99 %, 80%, 67%. Коэффициент извлечения железа (III) в раствор уменьшился в два раза по отношению к лабораторным данным и составил 3 %.

Данные экспериментальной части работы явились основой для технико-экономических расчетов:

Мощность производства по полиметаллическому шламу составляет 8000 т/год, который образуется при получении 100 000 т/год очищенного раствора хлорида магния (II) из серпентинита. Количество технологических линий – одна, режим работы – непрерывный.

В технологическом процессе планируется использовать следующие материалы: полиметаллический шлам с влажностью 50 % масс., товарную соляную кислоту ГОСТ 857-95, воду, природный газ.

Готовой продукцией производства являются:

- железоксидный пигмент марка К по ТУ 6-10-602-86, образующийся в количестве 2245 т в год;
- никелевый концентрат в виде раствора, образующийся в количестве 16010 т в год.

Таблица 5.3 – Материальный баланс переработки полиметаллического шлама с получением железоксидного пигмента и никелевого концентрата (на 8000 т влажного шлама; m – масса, т; ω – содержание, % масс.)

Поток	m _{потока}	Fe ₂ O ₃		NiO		CoO		MgO		Al ₂ O ₃		Cr ₂ O ₃		SiO ₂		Cl		H ₂ O	
	т	м, т	ω, %	м, т	ω, %	м, т	ω, %	м, т	ω, %	м, т	ω, %	м, т	ω, %	м, т	ω, %	м, т	ω, %	м, т	ω, %
Приход:																			
1.Полиметаллический шлам	8000,0	2167,2	27,1	56,8	0,7	5,6	0,1	305,6	3,8	85,6	1,1	48,8	0,6	101,6	1,3	442,4	5,5	4782,4	59,8
2.Кислота HCl 20%	3570,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1215,2	35,0	2354,7	65,0
3.Вода от промывки	5084,8	4,0	0,1	3,2	0,1	-	-	12	0,2	4,0	0,1	0,8	-	-	-	128,8	2,5	4932,0	97,0
4.Вода	11548,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11548,9	100,0
5.Воздух	14296,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ИТОГО приход	42500,0	2171,2	-	60,0	-	5,6	-	317,6	-	89,6	-	49,6	-	101,6	-	1786,4	-	23618	-
Расход:																			
1.Железоксидный пигмент	2244,8	2102,4	93,7	0,8	0,0	-	-	20	0,0	16,8	0,7	16	0,7	81,6	3,6	3,2	0,1	-	-
2.Никелевый концентрат	16010,4	64,8	0,4	56	0,3	5,6	-	285,6	1,8	68,8	0,4	32,8	0,2	20	0,1	1624,8	10,1	13852	86,5
3.Промывные воды	5084,8	4,0	0,1	3,2	0,1	-	-	12	0,2	4	0,1	0,8	-	-	-	128,8	2,5	4932	97,0
4.Газ с сушки	8665,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,2	0,0	3118,4	36,0
5.Печной газ	9612,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25,6	0,3	834,4	8,7
6.Невязка	881,6																	881,6	100,0
Итого расход	42500,0	2171,2	-	60	-	5,6	-	317,6	-	89,6	-	49,6	-	101,6	-	1785,6	-	23618	-

5.4 Техничко-экономические показатели предложенной технологии

Производство железоксидного пигмента и никелевого концентрата предполагается разместить совместно с производством очищенного раствора хлорида магния (II), получаемого при выщелачивании серпентинита. По этой причине приобретение земельного участка, строительство зданий и сооружений, общезаводские объекты, а также внеобъектные затраты в технико-экономических расчетах не учитывались. При оценке капитальных затрат стоимость технологического оборудования принята в текущих ценах по данным заводоизготовителей и фирм-поставщиков с начислением транспортных расходов. Стоимость монтажных работ по оборудованию определена укрупненно и составляет 20 % от стоимости оборудования). Расчет стоимости оборудования по проекту представлен в таблице 5.4. Кроме того, в состав инвестиционных затрат при реализации проекта входят затраты на проектирование, освоение производства в пуско-наладочный период до выхода на проектную мощность и оборотные средства. Оценка инвестиций по всему проекту представлена в таблице 5.5.

Необходимые средства планируется привлечь за счет собственных средств. Использование основной части инвестиционных вложений предполагается осуществить за 2 года:

Первый год – выполнение проектных работ (6 млн. руб.) и подготовка пространства; второй год – изготовление и приобретение технологического оборудования, его монтаж, пуско-наладочные работы и загрузка производственной мощности на 100 % (458,3 млн. руб.).

Расчет эксплуатационных затрат по статьям себестоимости осуществлен исходя из прогнозируемого объема переработки полиметаллического шлама, составляющего 8000 т/год, образующего в ходе получения 100 000 т/год очищенного раствора хлорида магния (II) из серпентинита.

Дополнительно в таблицах 5.4 и 5.5 приведены оценочные данные о затратах на оборудование и инвестиционных затратах в случае реализации технологии, подразумевающей прямое применение полиметаллического шлама в металлургическом производстве. Объемы инвестиционных вложений оценены с точки зрения необходимости получить материал, пригодный для временного складирования и последующей транспортировки на металлургическое предприятие.

Анализ данных таблиц 5.4 и 5.5 показывает, что применение полиметаллического шлама в качестве сырья для металлургических предприятий требует не менее 203 млн. руб.

инвестиционных вложений, что составляет 43 % от суммы инвестиций на организацию производства железоксидного пигмента и никелевого концентрата. Таким образом, решение об использовании полиметаллического шлама в качестве сырьевой составляющей металлургических предприятий не предусматривает получения товарных продуктов и является обременением для технологии комплексной переработки серпентинита.

Последующие расчеты проведены для технологии получения железоксидного пигмента и никелевого концентрата из шламов кислотного разложения серпентинита.

Таблица 5.4 – Расчет стоимости оборудования по проекту

Наименование оборудование, характеристика	Электрическа я. нагрузка, кВт	Цена, млн. руб	По проекту с получением железооксидного пигмента и никелевого концентрата		По проекту прямого использования шлама на металлургических предприятиях	
			Количество, шт	Общая стоимость, млн. руб	Количество, шт	Общая стоимость, млн. руб
Вертикальный аппарат с плоским днищем и крышкой, с перемешивающим устройством, V=32 м³, ОАО "Авангард"	17	4,56	1	4,56	-	-
Подогреватель пароводянной струйный, Q=10 м³/час, ΔT=50°C, ООО ПКП "Мито"	-	0,45	2	0,9	-	-
Загрузочный чан, V=10м³, KODI, Китай	45	23,76	1	23,76	-	-
Аппарат цельносварной с эллиптическим днищем и крышкой, футерованный, с гладкой приварной рубашкой с перемешивающим устройством, V=25м³	22	18	1	18	-	-
Футерованный электронасосный агрегат, Q=12,5м³/ч, h=50м. ЗАО "Гидрогаз"	5,5	0,75	1	0,75	-	-
Насос вихревой, Q=100м³/час, h=50м, "Friatec AG", Германия	55	6,75	1	6,75	-	-
Фильтр пресс мембранный, F=400 м², размер плит 1500*2000 мм, глубина камеры 5 мм, Diemme Filtration (Италия)	15	79,20	1	79,20	-	-

Продолжение таблицы 5.4

Конвейер ленточный с натяжным винтовым устройством, НПО "Аконит"	18,5	5,13	2	10,26	2	10,26
Сушильный комплекс KODI, Китай	-	140,5	1	140,5	1	140,50
Установка брикетирования	15	-	-	-	1	2,50
Струйная мельница CONDUX-CGS 50 и компрессор, Netzsch Германия	412,2	53,50	1	53,50	-	-
Установка фасовки пигмента, ОАО "Авангард"	17	6,60	2	6,60	-	
Всего затраты на оборудование	-	-	-	363,53	-	156,26
Строительно-монтажные работы (20 % от затрат на оборудование)	-	-	-	72,71	-	31,25
Итого капитальные вложения	-	-	-	436,24	-	187,51

Таблица 5.5 – Инвестиционные затраты на организацию производства

Наименование объекта	Сумма, млн. руб.	
	По проекту с получением железоксидного пигмента и никелевого концентрата	По проекту прямого использования шлама на металлургических предприятиях
1. Предпроектные работы	1,0	1,0
2. Проектирование	5,0	5,0
3. Приобретение оборудования	363,5	156,3
4. Строительно-монтажные работы	72,7	31,3
5.оборотные средства	22,1	9,5
Итого инвестиционные затраты	464,3	203,1

Материальные издержки и затраты на энергоресурсы представлены в таблице 5.6.

Издержки на оплату труда оценены на основе списочной численности работающих на предприятии, для непрерывного режима работы составляющей 18 человек, в том числе: основные рабочие – 14 человек (средняя заработная плата – 115 тыс. руб. в месяц); вспомогательные рабочие – 4 человека (средняя заработная плата – 115 тыс. руб. в месяц); руководители и специалисты – 2 человека (средняя заработная плата – 140 тыс. руб. в месяц).

Таблица 5.6 – Материальные издержки и затраты на энергоресурсы

Наименование затрат	Ед. изм	Цена, руб./ед .	На 1т пигмента		На весь выпуск	
			Количество, т	Стоимость, руб	Количество за год, т	Стоимость за год, млн. руб
1 Сырье и материалы:						
1.1 Полиметаллический шлам	т	1	4	4	8000	8000
1.2.Вода	м3	30	4	119	8871	266136
1.3 Кислота 35%	т	19000	2	30219	3570	67835429
Итого издержек по ст. 1				30341		68109565

Продолжение таблицы 5.6.

2. Вспомогательные материалы (10 % от суммы пп. 1)				3034		6810956
3. Топливо и энергия на технологические и прочие нужды с учетом получения сжатого воздуха						
3.1 Электричество	кВт·ч	6,5	1035	6728	2323368	15101892
3.2 Природный газ	м³	6,5	99	644	222235	1444529
3.3 Пар	Гкал	3000	2	4680	3502	10505664
Итого издержек по ст. 3				12051		27052085
Всего				45426		101972606

Годовые издержки на заработную плату составят 19,4 млн руб., социальные взносы (30 % от фонда оплаты труда) – 5,8 млн руб., суммарные годовые издержки на оплату труда – 25,2 млн руб. Годовые амортизационные отчисления по оборудованию – 32,7 млн руб. (норма амортизации 10 %), по зданиям и сооружениям – в настоящем технико-экономическом обосновании не учитываются. Текущие издержки на годовую производственную программу представлены в таблице 5.7.

Таблица 5.7 - Издержки на годовую производственную программу

Наименование статей расходов	На 1 т пигмента, руб	На весь выпуск за год, млн. руб.	% к итогу
1. Сырье и материалы	33375,1	74,9	38,7%
2. Топливо и энергия на технологические нужды	12051,0	27,1	14,0%
3. Заработная плата основных производственных рабочих	8644,6	19,4	10,0%
4. Социальные взносы	2593,4	5,8	3,0%
5. Амортизация	14574,9	32,7	16,9%

Продолжение таблицы 5.7.

6.Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования	8097,2	18,2	9,4%
7.Цеховые расходы	1945,8	4,4	2,3%
Цеховая себестоимость	81282,0	182,5	
8.Общехозяйственные и прочие производственные расходы	0,001	1,8	0,9%
Производственная себестоимость	81282,0	184,3	
9.Коммерческие расходы	4064,1	9,2	4,8%
Полная себестоимость	85346,1	193,5	100,0%

Принятая для дальнейших расчетов цена никелевого концентрата составляет 1339 руб. за 1 т. При ее формировании (таблица 5.8) содержащиеся в продукте целевые металлы оценивали следующим образом: цену никеля и кобальта приняли в размере 30 %, от их цены на Лондонской бирже металлов на дату выполнения расчетов. Цена красного железистого пигмента определена как 85 % от рыночной стоимости S130, YIPIN Pigments (Китай).

Таблица 5.8 – Расчет цены никелевого концентрата

Наименование металла	Никель	Кобальт
Масса в 1 т концентрата, т	0,0027	0,0003
Цена 1 т марочного металла:		
долл. США	15000	23000
руб.*	1411950	2164990
Понижающий коэффициент	0,3	0,3
Стоимость в 1 т концентрата, руб.	1144	195

* – курс доллара США на дату проведения расчетов – 94,13 руб.

Финансовые результаты реализации предлагаемой технологии рассчитаны в соответствии с действующим законодательством Российской Федерации. Оценка состоятельности проекта выполнена по общепринятым методикам [150–153].

В качестве определяющих критериев эффективности реализации проекта рассчитаны следующие показатели: чистая прибыль, чистый дисконтированный доход (норма дисконта

(Е) соответствует 10 %), индекс доходности дисконтированных инвестиций, внутренняя норма доходности и дисконтированный срок окупаемости.

Расчет показателей эффективности проекта в течение всего жизненного цикла приведен в Приложении Б, финансовый профиль проекта – на рисунке 5.11, результаты расчета – в таблице 5.9.

Таблица 5.9 – Показатели эффективности инвестиционного проекта

Наименование показателя	Значение показателя
Чистая прибыль, млн руб.	1147,0
Чистый дисконтированный доход, млн руб.	412,3
Внутренняя норма доходности (ВНД), %	19,7
Индекс доходности дисконтированных инвестиций	2,2
Срок окупаемости дисконтированный, лет	5,9

Анализ показателей эффективности проекта позволяет сделать следующие заключения:

- чистый дисконтированный доход за период рассмотрения имеет положительное значение, а величина индекса доходности дисконтированных инвестиций значительно превышает единицу, поэтому проект следует признать целесообразным и эффективным;

- внутренняя норма доходности составляет 19,7 %, что еще раз подтверждает эффективность проекта, так как $VND > E$.

- срок окупаемости с учетом дисконтирования, составляет 5,9 г или с начала производства 3,9 г; учитывая, что проекты в сфере металлургии характеризуются относительно высоким сроком окупаемости (до 10 лет), полученный результат следует оценивать как приемлемый.

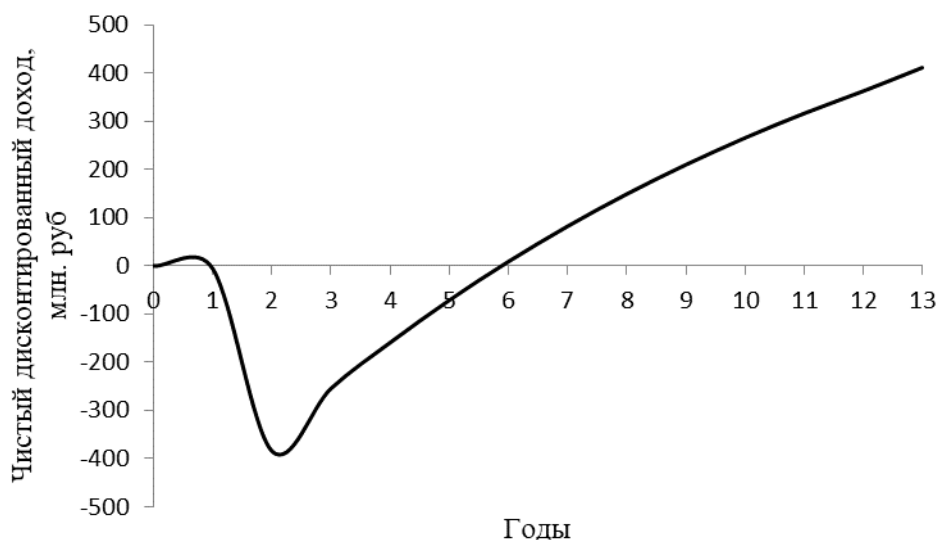


Рисунок 5.11 – Финансовый профиль инвестиционного проекта

5.5 Выводы

1. Установлена целесообразность применения фильтр-пресса для разделения суспензии после выщелачивания полиметаллического шлама с вертикальным расположением мембранных плит, изготовленных из полипропилена, с суммарной глубиной фильтровальных камер 10 мм. Максимальное давление, подаваемое на мембраны, соответствует 8 атм. При выборе конструкции плит необходимо учитывать, что температура суспензии составляет 80 °С. Расход воды на промывку составляет 1 кг/кг влажного осадка. Ориентировочный расход воздуха при просушке осадка 0,2 м³/м²мин. Ожидаемая влажность осадка – 55 %. Расчетная удельная производительность по фильтрату составляет 0,0069 м³/м²ч. Для получения 1,9 т/ч никелевого концентрата после выщелачивания полиметаллического шлама достаточно установить одну машину с общей площадью фильтровальной поверхности равной 400 м².

2. Осуществлен выбор оборудования для измельчения железоксидного пигмента на основе сравнительных данных порошков пигментов, полученных в ходе размолла на струйной, роторно-вихревой и вибрационной мельнице. Предпочтение отдано технологии струйного измельчения, поскольку с использованием струйной мельницы CONDUX-CGS 32 (NETZSCH, Германия) удалось получить материал, у которого диаметр 99% частиц не превышает 7 мкм, при этом график дифференциального распределения частиц соответствует аналогичному распределению для красного железоксидного пигмента Bayferrox 130 (Lanxess, Германия). Оптимальным проектным решением явилось применение струйной

мельницы CONDUX-CGS 50 (NETZSCH, Германия) с производительностью по железоксидному пигменту 500 кг/ч.

3. В опытно-промышленных условиях подтверждена и обоснована возможность реализации технологии переработки шламов кислотного разложения серпентинита, включающая выщелачивание полиметаллического шлама раствором хлороводородной кислоты, разделение суспензии, отделение никелевого концентрата, промывку железосодержащего осадка методом вытеснения, сушку, прокалку и размол железоксидного пигмента. Рассчитан материальный баланс, учитывающий практические данные и планируемую мощность производства по полиметаллическому шламу – 8000 т/год, который образуется при получении 100 000 т/год очищенного раствора хлорида магния (II) из серпентинита. Готовой продукцией производства являются: железоксидный пигмент марка К по ТУ 6-10-602-86, образующийся в количестве 2245 т/год и никелевый концентрат в виде раствора, образующийся в количестве 16010 т/год. Реализация схемы позволит повысить комплексность использования сырья и улучшить экономическую и экологическую составляющие технологии кислотной переработки серпентинита.

4. Сравнительная оценка инвестиционных затрат для технологии прямого применения полиметаллического шлама на металлургических предприятиях относительно технологии получения железоксидного пигмента и никелевого концентрата из шламов кислотного разложения серпентинита подтверждает нецелесообразность решения о использовании полиметаллического шлама в качестве сырьевой составляющей металлургических предприятий.

5. Выполнено технико-экономическое обоснование организации промышленного производства железоксидного пигмента и никелевого концентрата на основе шламов кислотного разложения серпентинита. Расчетный период реализации проекта составляет 13 лет. Общая сумма инвестиционных затрат – 464,3 млн руб, издержки на годовую производственную программу – 193,5 млн руб. Финансовые результаты реализации инвестиционного проекта характеризуются следующими значениями показателей: чистая прибыль – 1147,0 млн руб., чистый дисконтированный доход – 412,3 млн руб., внутренняя норма доходности – 19,7 %, индекс доходности дисконтированных инвестиций – 2,2, дисконтированный срок окупаемости – 5,9 лет. Полученные результаты свидетельствуют о состоятельности и экономической эффективности проекта.

6 ПРИМЕНЕНИЕ ЖЕЛЕЗООКСИДНОГО ПИГМЕНТА В СОСТАВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ И ЛАКОКРАСОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

6.1 Характеристика железоксидного пигмента, полученного из шламов кислотного разложения серпентинита

Сравнительная оценка характеристик образцов железоксидного пигмента, полученного из шламов кислотного разложения серпентинита, относительно красных железоксидных пигментов, широко представленных на отечественном рынке, приведена в таблице 6.1. Анализ данных таблицы 6.1 свидетельствует о соответствии образцов железоксидного пигмента требованиям ТУ 6-10-602-86. Таким образом, полученный железоксидный пигмент рекомендован для применения в производстве лакокрасочных и строительных материалов.

В отечественной лакокрасочной промышленности при получении лакокрасочных материалов бюджетного ценового сегмента широко используется пигмент марка КА ТУ 2322-166-05011907-98. Железоксидный пигмент, полученный из полиметаллического шлама, не соответствует марке КА ТУ 2322-166-05011907-98 по показателю «массовая доля соединений железа в пересчете на Fe_2O_3 ». Остальные характеристики пигментов соизмеримы, что делает актуальной задачу сравнительной оценки упомянутых пигментов в составе лакокрасочных композиций.

Таблица 6.1– Сравнительная характеристика железоксидного пигмента, полученного из шлама кислотного разложения серпентинита

Показатель	Методы испытаний	Норма по ТУ 2322-166-05011907-98		Норма по ТУ 6-10-602-86		Фактически определено для железоксидных пигментов		
		Марка КА ¹	Марка КВ ²	К ³	К-2 ⁴	YIPIN S130 (Китай)	Пигмент №1	Пигмент №2
Цвет	ГОСТ 16873 и п. 4.2 ТУ 2322-166-05011907-98	Красно-коричневый, оттенок не нормируется		В пределах утвержденных образцов		Красно-коричневый	Красно-коричневый	
Массовая доля соединений железа в пересчете на Fe ₂ O ₃ , %	п. 4.3 ТУ 2322-166-05011907-98	Не менее 96,5	Не менее 94,0	Не менее 93,5	Не менее 90,0	96,0	93,8	
Массовая доля веществ, растворимых в воде;	ГОСТ 21119.2 раздел 2 и п. 4.4 ТУ 2322-166-05011907-98	Не более 0,5	Не более 0,5	Не более 0,5	Не более 0,5	0,5	0,5	
Массовая доля летучих веществ, %	ГОСТ 21119.1 раздел 2 и п. 4.5 ТУ 2322-166-05011907-98	Не более 0,5	Не более 1,0	Не более 0,5	Не более 0,5	0,8	0,5	

¹ применяется для производства лакокрасочных материалов, резиновых изделий специального назначения, в пищевой промышленности;

² применяется для производства лакокрасочных материалов, в пищевой промышленности;

³ применяется для производства лакокрасочных материалов;

⁴ применяется для производства цементных красок, для производства кирпичей.

Продолжение таблицы 6.1

рН водной суспензии	ГОСТ 21119.3	6,0–8,0	6,0–8,0	5,0–8,0	Не нормир.	5,9	8,0	
Остаток на сите с сеткой №0063, %	ГОСТ 21119.4 раздел 1а и п. 4.6 ТУ 2322- 166-05011907-98	Не более 0,2	Не более 0,3	Не более 0,3	Не более 1,0	0,3	0,1	
Потери массы при прокаливании, %	ГОСТ 21119.9 и п. 4.7 ТУ 2322-166- 05011907-98	Не более 1,5	Не более 1,5	-	-	1	1,45	
Маслоемкость, г /100 г пигмента	ГОСТ 21119.8 раздел 1 и п. 4.8 ТУ 2322- 166-05011907-98	Не более 50	Не более 50	Не более 45	Не нормир.	30	25	
Укрывистость, г/м ²	ГОСТ 8784, раздел 1	Не более 7	Не более 7	Не более 7	Не нормир.	7	7	
Диспергируемость, мкм	п. 4.10 ТУ 2322-166- 05011907-98	Не более 30	Не более 30	Не более 30	Не нормир.	30	20	

6.2 Исследование характеристик грунтовки ГФ-021 на основе железооксидного пигмента

Красные железооксидные пигменты находят широкое применение в составе грунтовочных покрытий, повсеместно применяемых в лакокрасочных системах промышленного назначения, что явилось аргументом для сравнительной оценки полученного железооксидного пигмента и пигмента марки КА по ТУ 2322-166-05011907-98 в составе грунтовки ГФ-021, выпускаемой в соответствии с ГОСТ 25129-82.

Результаты испытаний грунтовок на соответствие ГОСТ 25129-82 представлены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 – Результаты испытаний грунтовок ГФ-021 на соответствие ГОСТ 25129-82

Показатель	Норма по ГОСТ 25129-82	Фактически определено	
		Красный железооксидный пигмент м. КА по ТУ 2322-166- 05011907-98	Пигмент №1
Цвет пленки грунтовки	Красно-коричневый, оттенок не нормируется	Красно-коричневый	
Внешний вид пленки	После высыхания пленка должна быть ровной, однородной, матовой или полуглянцевой	После высыхания пленка образуется ровная, однородная, матовая.	
Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-4, с	не менее 45	53	45
Степень разбавления грунтовки растворителем, %	не более 20	10,7	8,2
Массовая доля нелетучих веществ, %	54-60	48	48
Степень перетира, мкм	не более 40	40	40
Время высыхания до степени 3, не более - при (105±5)°С - при (20±2)°С	35 24	35 24	35 24

Продолжение таблицы 6.2

Твердость пленки по маятниковому прибору МЗ, условные единицы	не менее 0,35	0,4	0,35
Эластичность пленки при изгибе, мм	не более 1	1	1
Прочность пленки при ударе на приборе типа У-1, см	не менее 50	50	50
Адгезия пленки, баллы	не более 1	1	1
Стойкость пленки к статическому воздействию 3% раствора хлористого натрия, ч	не менее 24	24	24
Способность пленки шлифоваться	Пленка при шлифовании должна образовывать ровную поверхность и не засаливать шкурку	Пленка при шлифовании образует ровную поверхность и не засаливает шкурку	
Стойкость пленки к действию нитроэмали	Не должно быть отслаивания, сморщивания, растрескивания пленки нитроэмали, нанесенной на грунтовку.	Отслаивание, сморщивание, растрескивание пленки нитроэмали, нанесенной на грунтовку, отсутствует	
Стойкость пленки к статическому воздействию минерального масла при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, ч	не менее 48	48	48

Данные таблицы 6.2 указывают на соизмеримость свойств грунтовок ГФ-021, полученных с применением образца железоксидного пигмента, синтезированного на основе полиметаллического шлама, и пигмента марки КА по ТУ 2322-166-05011907-98.

В системе лакокрасочного покрытия грунтовка отвечает не только за снижение расхода финишного материала, но и несет барьерную функцию в условиях применения ее для окраски металлических изделий.

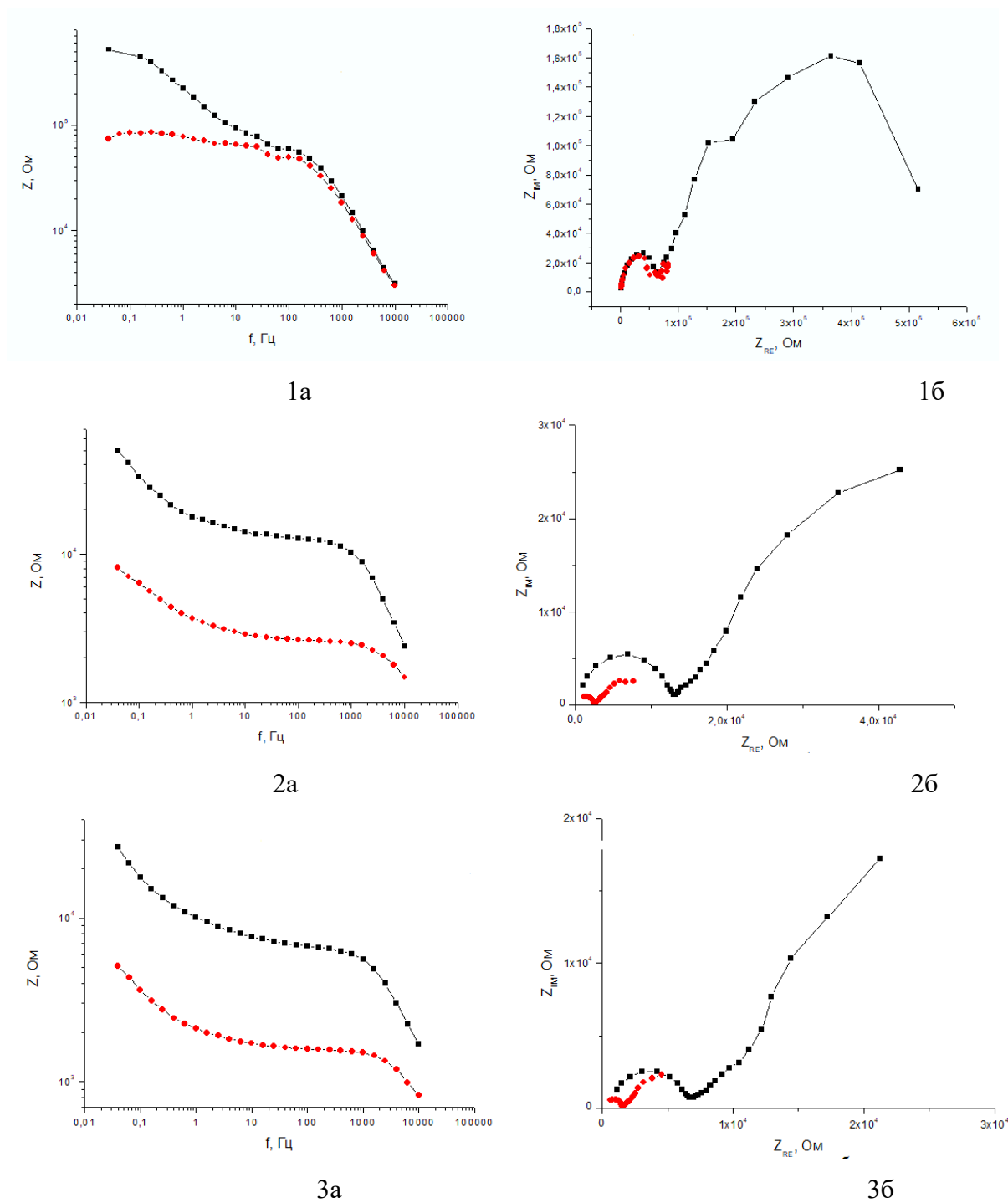
Для оценки защитных свойств покрытий, полученных на основе грунтовок ГФ-021, охарактеризованных в таблице 6.1, применили метод спектроскопии электрохимического импеданса [119], потенциодинамический метод [120], а также метод сравнительной оценки свойств покрытий в камере соляного тумана [121].

Результаты сравнительных испытаний защитных свойств покрытий методом спектроскопии электрохимического импеданса представлены на рисунке 6.1 в виде диаграммы Боде (зависимость импеданса от частоты переменного тока) и в виде круговой диаграммы (зависимость мнимой составляющей импеданса от действительной составляющей).

Как видно из представленных данных, покрытия грунтовки ГФ-021 обладает низкими барьерными свойствами. Через 24 часа после начала испытаний на спектре импеданса наблюдается небольшое плато на средних частотах, а на круговой диаграмме наблюдается два полукруга, что свидетельствует о протекании в системе двух процессов: диффузии электролита через полимерное покрытие и взаимодействие электролита с металлической подложкой. Следует отметить, что частота переменного тока, на которой наблюдается плато, косвенно характеризует скорость электрохимического процесса. Таким образом, можно сделать вывод, что в начальный период времени скорость диффузии электролита в покрытие одинакова для обоих образцов. Также следует отметить, что через 1 сутки испытаний для покрытия грунтовки ГФ-021 на красном железоксидном пигменте м. КА процесс взаимодействия электролита с подложкой менее выражен, нежели у покрытия грунтовки ГФ-021 на образце железоксидного пигмента, полученного из полиметаллического шлама.

При дальнейшем испытании процессы разрушения покрытий и подложки в обоих случаях идентичны. Следует отметить несколько большую скорость диффузии электролита через покрытие для образца покрытия ГФ-021 на красном железоксидном пигменте м. КА, поскольку плато начинается на более высоких частотах.

Для оценки скорости коррозии под пленкой лакокрасочного материала были проведены исследования потенциодинамическим методом. Результаты испытаний приведены на рисунке 6.2 и в таблице 6.3.



--■-- покрытие с Пигмент №1
 --●-- покрытие с Красный железоксидный пигмент м. КА по ТУ 2322-166-05011907-98

Рисунок 6.1 – Результаты оценки защитных свойств покрытий методом спектроскопии электрохимического импеданса через: 1 сутки после начала испытаний (1а, 1б), 4 суток после начала испытаний (2а, 2б), 7 суток после начала испытаний (3а, 3б); (а – диаграмма Боде, б – круговая диаграмма)

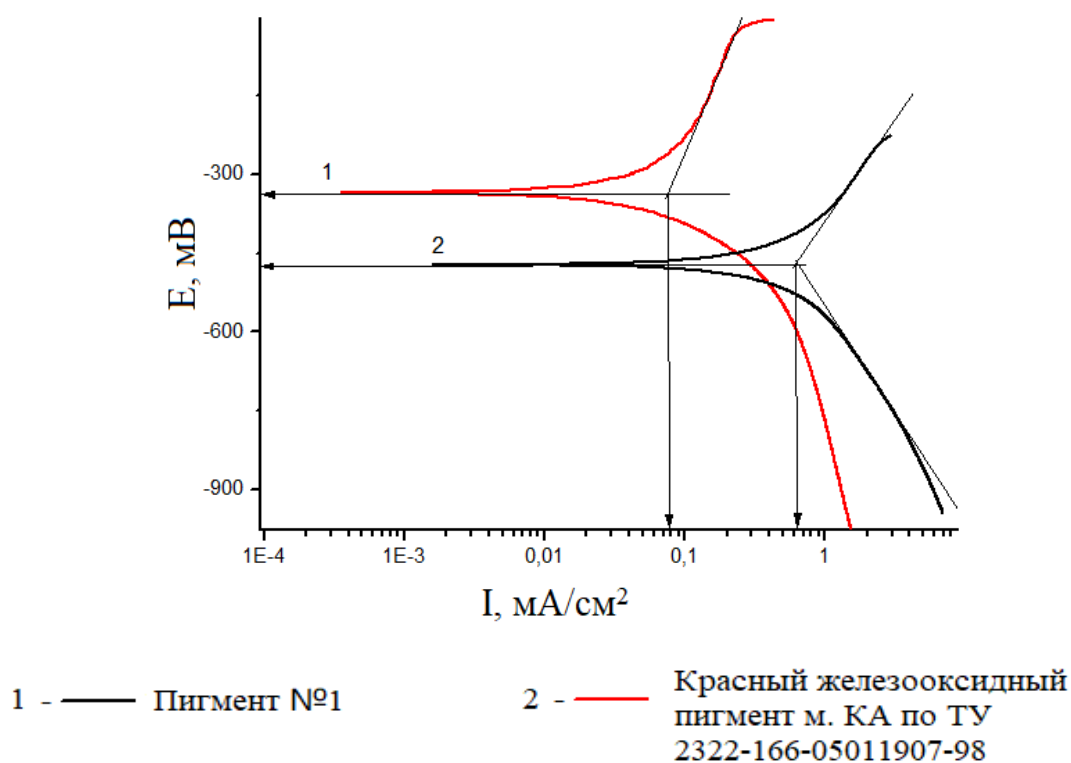


Рисунок 6.2 – Поляризационные кривые стали под покрытием грунтовки ГФ-021

Таблица 6.3 – Результаты оценки скорости коррозии под пленкой лакокрасочного материала ГФ-021 потенциодинамическим методом

Наименование пигмента, приименного для ГФ-021	Ток коррозии, mA/cm^2	Потенциал коррозии, мВ	Скорость коррозии, мм/год
Пигмент №1	0,08	-335	0,9
Красный железоксидный пигмент м. КА	0,62	-468	7,2

Из представленных данных видно, что при использовании в качестве пигмента в грунтовку ГФ-021 железоксидного пигмента, полученного на основе полиметаллического шлама, скорость коррозии стали под покрытием ниже, по сравнению с покрытием грунтовки ГФ-021 с применением красного железоксидного пигмента м. КА. Также следует отметить на более высокое значение потенциала коррозии в случае с использованием синтезированного железоксидного пигмента, что указывает на более пассивное состояние металла под покрытием.

Сравнительная оценка свойств покрытий в камере соляного тумана приведена в таблице 6.4.

Процедура проведения испытаний на стойкость к воздействию соляного тумана состоит в том, что образцы помещают в камеру соляного тумана под углом $(20 \pm 5)^\circ$ к вертикали испытуемой поверхностью вверх на расстоянии не менее 20 мм друг от друга, от стенок – не менее 100 мм, от дна камеры – не менее 200 мм и выдерживают при температуре $(35 \pm 2)^\circ\text{C}$ и концентрации хлористого натрия в непрерывно распыляемом растворе (50 ± 5) г/дм³, затем образцы извлекают из камеры и определяют величину распространения коррозии от надреза.

Таблица 6.4 – Результаты испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов по ГОСТ 9.401 (метод Б)

Параметр	Грунтовка ГФ-021 на красном железоксидном пигменте м. КА	Грунтовка ГФ-021 на Пигменте №1
24 часа	П4/2, Коррозия по надрезу	П3/2, Коррозия по надрезу
50 часов	П5/3, Коррозия по надрезу	П5/2, Коррозия по надрезу
200 часов	П5/5, К6/5, Коррозия по надрезу	П5/5, К4/3, Коррозия по надрезу
Распространение коррозии от надреза Wd, мм	0,7	0,5
Состояние металла под пленкой	К6/5	К6/4

П4/2 – образование пузырей на покрытии на площади от 25 до 50 % с разрушением внешнего слоя, видимого при увеличении в 10 раз (глубина (диаметр) разрушения до 0,5 мм);

П5/2 – образование пузырей на покрытии на площади более 50 % с разрушением внешнего слоя, видимого при увеличении в 10 раз (глубина (диаметр) разрушения до 0,5 мм);

П5/3 – образование пузырей на покрытии на площади более 50 % с разрушением внешнего слоя, видимого невооруженным глазом (глубина (диаметр) разрушения 0,5-1,0 мм);

П5/5 – образование пузырей на покрытии на площади более 50 % с разрушением внешнего слоя до окрашиваемой поверхности (глубина (диаметр) разрушения свыше 3,0 мм);

К4/3 – коррозия металла на площади от 2,5 до 5 % с диаметром коррозионных очагов от 0,5 до 1,0 мм.

К6/4 – коррозия металла на площади более 15 % с диаметром коррозионных очагов от 1,0 до 3,0 мм.

К6/5 – коррозия металла на площади более 15 % с диаметром коррозионных очагов свыше 3,0 мм.

Анализ данных таблицы 6.4 свидетельствует о том, что через 24 часа испытаний у обоих покрытий отмечены изменения защитных свойств. Образец грунтовки ГФ-021,

собранный с использованием железоксидного пигмента, полученного на основе полиметаллического шлама, обладает лучшими противокоррозионными свойствами по сравнению с образцом грунтовки на красном железоксидном пигменте м. КА.

6.3 Исследование прочностных и эксплуатационных характеристик окрашенных бетонов на основе железоксидного пигмента

Красные железоксидные пигменты находят широкое применение в технологии окрашенных бетонов. Для изучения влияния пигментов YIPIN S130, Пигмент №1 и Пигмент №2 (таблица 6.1) на прочность и окрашивающую способность мелкозернистых бетонов был выбран наиболее распространенный для изготовления ландшафтных изделий состав класса В25 (марка М300), соответствующий требованиям ГОСТ 17608–91, ГОСТ 6665–91 [123].

В ходе исследований установлено, что введение пигментов в дозировках до 7 % от массы цемента не приводит к существенному изменению подвижности смеси, и корректировка составов в ходе эксперимента не требуется. Таким образом, удалось избежать изменения водоцементного отношения (во всех замесах оно оставалось одинаковым), и исключалось влияние этого фактора на прочностные характеристики затвердевшего бетона.

Зависимость прочности на сжатие от дозировки пигмента в возрасте 1 сутки приведена на рисунке 6.3 (а, г).

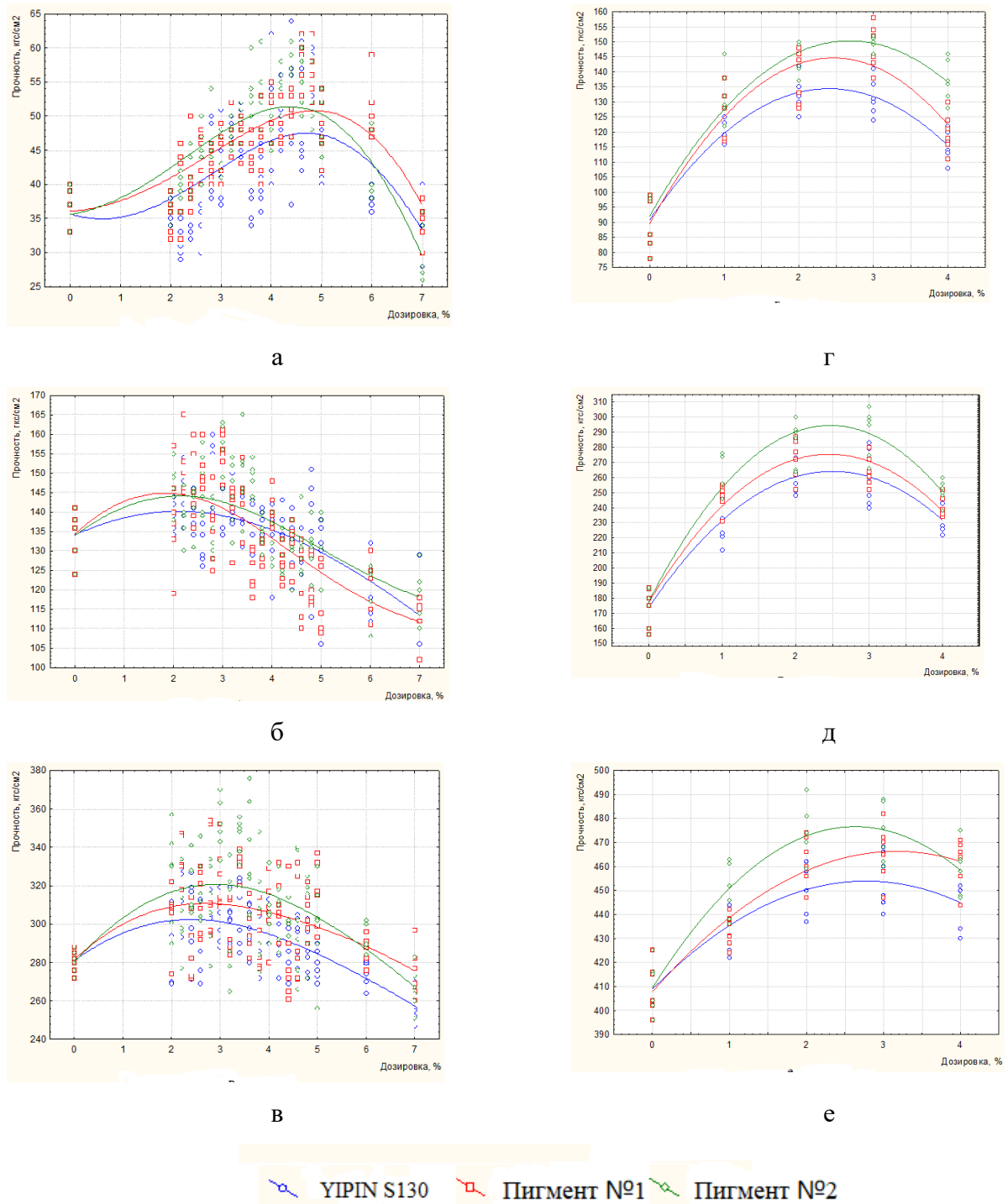


Рисунок 6.3 – Зависимость прочности на сжатие бетонных образцов от дозировки пигмента

- а – образцы на сером цементе в возрасте 1 сутки
- б – образцы на сером цементе в возрасте 3 суток
- в – образцы на сером цементе в возрасте 28 суток
- г – образцы на белом цементе в возрасте 1 стуки
- д – образцы на белом цементе в возрасте 3 суток
- е – образцы на белом цементе в возрасте 28 суток

Известно, что тонкодисперсный пигмент заполняет собой межзерновые пустоты в структуре цементного камня и в контактной зоне. Частицы пигмента выступают в роли центров кристаллизации, с которых начинается образование структуры цементного камня, в результате этого происходит ускорение процесса роста кристаллов, более быстрое упрочнение структуры и, как следствие, увеличение прочности на сжатие бетонных образцов [154, 155].

По представленным данным видно, что прочность образцов в возрасте 1 суток (распалубочная прочность) с добавлением пигмента увеличивается как в случае использования серого, так и белого цементов.

По данным рисунков 5.3 (а, г) можно сделать вывод, что максимальное повышение прочности наблюдается при введении пигмента №2, при этом оно достигает 43 % при дозировке 4,4 % от массы цемента. Введение пигмента №2 в количестве до 6,5 % не приводит к уменьшению прочности в возрасте 1 суток и таким образом не приводит к увеличению времени выдержки изделий до распалубки. Использование пигмента №1 приводит к меньшему повышению прочности, однако, положительное влияние на темпы набора прочности присутствует и согласуются с данными по пигменту №2. Введение пигмента YIPIN S 130 демонстрирует меньшее повышение прочности, что вероятно связано с локализацией частиц пигмента в контактной зоне, проявляющееся неравномерностью окраски изделий.

В возрасте 3 суток бетонные изделия должны набирать прочность, необходимую для их размещения на складе, поэтому данный параметр качества бетона также важен. Результаты определения прочности образцов бетона в возрасте 3 суток приведены на рисунках 6.3 (б, д).

Прочность образцов в возрасте 3 суток с добавлением пигмента выше, чем без него в дозировках до 3% процентов. Данный эффект может быть объяснен повышенным набором прочности на предыдущих этапах за счет ускоренного кристаллообразования с участием воды, ориентирующейся возле частиц пигментов. После взаимодействия воды, расположенной возле частиц пигмента, возникают воздушные поры, которые при увеличении содержания пигмента оказывают негативное влияние на прочность, выступая в качестве центров напряжения в бетоне, поэтому при увеличении дозировки пигмента более 3% наблюдается падение прочности относительно образцов без пигмента. По приведенным зависимостям можно наблюдать, что наибольшее повышение прочности бетона до 108 % от прочности бетона без пигментов наблюдается при введении пигмента №1 в количестве 2 %.

При твердении в течение 28 суток бетон набирает определенную прочность, в соответствии с которой присваивается класс бетона. Результаты определения прочности в возрасте 28 суток приведены на рисунке 6.3 (в, е).

По результатам определения прочности при твердении в течение 28 суток можно сделать вывод, что введение пигментов (№2 в количестве от 2 до 6 %, №1 – от 2 до 6,5 %, YIPIN S 130 – от 2 до 5 %) повышает марочную прочность бетона: с пигментом №2 – до 114 %, с пигментом №1 – до 110 %, YIPIN S 130 – до 107 %.

Требуемое количество пигмента, вводимое в бетонную смесь, определяется желаемым цветом и экономической целесообразностью. Увеличение количества пигмента на первом этапе приводит к линейному увеличению интенсивности окрашивания. При дальнейшем увеличении количества пигмента наступает момент, когда цвет перестает меняться, изменение его интенсивности перестает быть хоть сколько-нибудь значимым. Таким образом, увеличение количества используемого пигмента становится с этого момента экономически невыгодным [156].

Окрашивание бетонов путем введения пигментов происходит за счет распределения частиц пигмента в цементном камне, в контактной зоне на границе цементного камня и заполнителя. Так как пигмент окрашивает не заполнитель, а вяжущее, то его дозировку назначают в процентах от количества цемента [123].

Эксперименты показали, что эффективное количество каждого из исследуемых пигментов для получения насыщенного цвета бетона на сером цементе составляет от 2 до 5 % от массы цемента (рисунок 6.4 а). Превышение указанной дозировки не приводит к заметному изменению цвета, однако увеличивает стоимость бетона и поэтому является нецелесообразным. Использование дозировок менее 2 % от массы цемента приводит к недостаточному прокрашиванию бетона.



а



б

Рисунок 6.4 – Зависимость цвета бетона от дозировки пигментов

а – бетон на сером портландцементе

б – бетон на белом портландцементе

При использовании в качестве вяжущего белого портландцемента рекомендуемые дозировки могут составлять практически от 0 до 4 % (рисунок 6.4 б). Верхний ряд образцов с добавкой Пигмент №1, нижний – Пигмент №2, посередине YIPIN S130. Использование больших дозировок дает более насыщенный цвет, а при близких к нулю дозировках цвет бетона становится постельных тонов.

Степень окрашивания бетона зависит не только от дозировок пигмента. Также она зависит от количества вяжущего, цвета заполнителя и наличия в заполнителе глинистых частиц, которые в производственных условиях приводят к получению разнотонной поверхности.

6.4 Выводы

1. Железооксидный пигмент, полученный с использованием в качестве сырья полиметаллического шлама, соответствует требованиям к железооксидным пигментам, определенным в ТУ 6-10-602-86 и может быть использован для составления строительных и лакокрасочных композиций.

2. Грунтовка ГФ-021, полученная на основе железооксидного пигмента, синтезированного из шламов кислотного разложения серпентинита, соответствует требованиям ГОСТ 25129-82 и не уступает по характеристикам грунтовке на основе пигмента м. КА по ТУ 2312-223-05011907-2003. Метод спектроскопии электрохимического импеданса, показал, что покрытия грунтовки ГФ-021 с использованием пигмента, полученного из полиметаллического шлама, и на красном железооксидном пигменте м. КА по ТУ 2312-223-05011907-2003 обладают низкими барьерными свойствами и не могут быть использованы в качестве финишного покрытия. Оценка скорости коррозии под пленкой лакокрасочного материала потенциодинамическим методом, выявила, что железооксидный пигмент, полученный на основе полиметаллического шлама, по сравнению с аналогом снижает скорость коррозии металла в 8 раз, будучи в составе пленки грунтовки и переводя сталь в более пассивное состояние. Метод сравнительной оценки свойств покрытий в камере соляного тумана подтвердил факт того, что образец грунтовки ГФ-021, собранной с использованием железооксидного пигмента, полученного на основе полиметаллического шлама, обладает лучшими противокоррозионными свойствами по сравнению с образцом грунтовки на красном железооксидном пигменте м. КА.

3. Установлено, что в дозировках до 5 % от массы цемента пигменты, синтезированные на основе полиметаллического шлама, повышают прочность бетона и не снижают его эксплуатационных характеристик. Увеличение прочности на сжатие на ранних

сроках твердения достигает 43% для пигмента, полученного с использованием полиметаллического шлама. Бетонные изделия с YIPIN S 130 демонстрирует меньшее повышение прочности. При дальнейшем твердении тенденции по повышению прочности сохраняется, но уменьшается в процентном соотношении. Требуемое количество пигмента, синтезированного из полиметаллического шлама, и железоксидного пигмента YIPIN S 130, вводимое в бетонную смесь для получения окраски, определяется желаемым цветом и составляет от 2,0 до 5,0 % для серого цемента и от 0,1 до 4,0 % для белого цемента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые показана необходимость и практическая целесообразность переработки полиметаллического шлама, образующегося в ходе кислотного разложения серпентинита, на железистооксидный пигмент с нормативными характеристиками и никелевый концентрат по технологии, отвечающей критериям комплексности использования сырья, экологического и экономического интереса.

2. Установлено, что состав полиметаллического шлама во многом определяется параметрами операций, предшествующих его получению. Преобладающим элементом в составе шлама выступает Fe, его массовая доля в пересчете на оксид железа (III) составляет 53–56 %. Массовая доля Ni в полиметаллическом шламе достигает 1,3 %. При переработке одной тонны серпентинита с полиметаллическим шламом теряется от 8 до 14 кг Mg. Установлена сходимость химического, фазового и дисперсного состава шламов, полученных из серпентинитов Баженовского и Кiemбаевского месторождения.

3. Предложена универсальная методика селективного извлечения железосодержащего осадка и обогащенного по никелю раствора с одновременным возвратом обратного хлормagneйного щелока, включающая выщелачивание полиметаллического шлама раствором хлороводородной кислоты, разделение суспензии, отделение никелевого концентрата, промывку железосодержащего осадка методом вытеснения, сушку, прокалку и размол железистооксидного пигмента. Установлено, что наиболее приемлемым способом разделения железа (III) и никеля (II) в полиметаллическом шламе является селективное выщелачивание.

4. Установлено, что максимальная степень извлечения никеля (II) в раствор 96–99 % наблюдается при pH 1,4–1,5, температуре 80 °C и концентрации раствора HCl 20 % масс. при этом степень извлечения железа (III) в раствор не превышает 7 %. Одновременный переход железа (III) и никеля (II) в раствор при pH выщелачивания полиметаллического шлама в диапазоне 1,2–1,7 подтверждает предположение о совместном присутствии этих элементов в виде твердого соединения, образовавшегося при их осаждении из неочищенного раствора $MgCl_2$. Получен железный концентрат с содержанием не менее 93 % масс. Fe_2O_3 , представленный фазой гематита, никелевый концентрат в виде раствора с соотношением катионов железа (III) и никеля (II) равным 1,9, и раствор с содержанием $MgCl_2$ до 95 г/дм³, пригодный для возврата в схему производства основного продукта – хлорида магния.

5. Определена целесообразность применения фильтр-пресса для разделения суспензии после выщелачивания полиметаллического шлама с вертикальным

расположением мембранных плит, изготовленных из полипропилена, с суммарной глубиной фильтровальных камер 10 мм. Максимальное давление, подаваемое на мембраны, соответствует 8 атм. Расход воды на промывку составляет 1 кг/кг влажного осадка. Ориентировочный расход воздуха при просушке осадка $0,2 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{мин}$. Ожидаемая влажность осадка – 55 %. Для получения 1,9 т/ч никелевого концентрата после выщелачивания полиметаллического шлама достаточно установить одну машину с общей площадью фильтровальной поверхности равной 400 м^2 .

6. Впервые показано, что высушивание железного концентрата с использованием пилотной распылительной установки TPG-5 (KODI, Китай), оснащённой пневматической форсункой, позволяет получить порошок, максимальный размер 90 % частиц в котором не превышает 30 мкм. Температуру на входе в распылительную сушилку следует поддерживать на уровне $290 \text{ }^\circ\text{C}$, давление на распыл от 3 до 5 атм, подавать суспензию с 15–18 % масс. твердого вещества.

7. Осуществлен выбор оборудования для измельчения железоксидного пигмента, предпочтение отдано технологии струйного измельчения. С использованием струйной мельницы CONDUX-CGS 32 (NETZSCH, Германия) удалось получить материал, у которого диаметр 99 % частиц не превышает 7 мкм, что соответствует гранулометрическому составу зарубежных аналогов. Оптимальным проектным решением явилось применение струйной мельницы CONDUX-CGS 50 (NETZSCH, Германия) с производительностью по железоксидному пигменту 500 кг/ч.

8. В опытно-промышленных условиях подтверждена и обоснована возможность реализации технологии переработки шламов кислотного разложения серпентинита. Рассчитан материальный баланс, учитывающий практические данные и планируемую мощность производства по полиметаллическому шламу – 8000 т/год, который образуется при получении 100 000 т/год очищенного раствора хлорида магния (II) из серпентинита. Готовой продукцией производства являются: железоксидный пигмент марка К по ТУ 6-10-602-86, образующийся в количестве 2245 т/год и никелевый концентрат в виде раствора хлорида никеля в количестве $14\,962 \text{ м}^3$ в год.

9. Представлена сравнительная оценка инвестиционных затрат для технологии прямого применения полиметаллического шлама на металлургических предприятиях относительно технологии получения железоксидного пигмента и никелевого концентрата из шламов кислотного разложения серпентинита. Показано, что реализация схемы позволит повысить комплексность использования сырья и улучшить экономическую и экологическую составляющие технологии кислотной переработки серпентинита

10. Железооксидный пигмент, полученный с использованием в качестве сырья полиметаллического шлама, соответствует требованиям к железооксидным пигментам, определенным в ТУ 6-10-602-86 и может быть использован для составления строительных и лакокрасочных композиций. Грунтовка ГФ-021, полученная на основе железооксидного пигмента, соответствует требованиям ГОСТ 25129-82 и не уступает по характеристикам грунтовке на основе пигмента м. КА по ТУ 2312-223-05011907-2003. Установлено, что полученный железооксидный пигмент и лакокрасочные материалы на его основе обладают противокоррозионными свойствами по сравнению с аналогами. Показано, что в дозировках до 5 % от массы цемента пигменты, синтезированные на основе полиметаллического шлама, повышают прочность бетона и не снижают его эксплуатационных характеристик по сравнению с железооксидным пигментом YIPIN S 130 (Китай).

Перспективы дальнейшей разработки темы связаны с исследованием возможности расширения и модификации технологической схемы, обеспечивающих:

- изучение влияния скорости осаждения полиметаллического шлама на размер образующихся частиц;
- проведение комплексного исследования никелевого концентрата;
- изучение возможностей и формулирование оптимальных методов для селективного выделения никеля, кобальта и других ценных элементов из никелевого концентрата;
- повышение полноты использования вторичных энергоресурсов;
- обеспечение максимальной эффективности утилизации хлормagneвиевого раствора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бетехтин А. Г. Минералогия / А.Г. Бетехтин. – М.: Госгеоиздат, 1950. – 956 с,
2. Федосеев А.Д. Волокнистые силикаты. Природные и синтетические асбесты / А. Д. Федосеев, Л. Ф. Григорьева, Т. А. Макарова. –Л.: Наука, 1966. – 184 с,
3. Carmignano D.R. Serpentinites: Mineral Structure, Properties and Technological Applications [Электронный ресурс] / D.R. Carmignano, S. Vieira, P. Brando, M. Lago // Journal of the Brazilian Chemical Society. – 2020. – V. 31. – № 1. – P. 2–14. Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20190215>
4. Зулумян Н.О. Структурные особенности силикатных сеток серпентинов / Н.О. Зулумян, Л.Р. Папахчян, А.М. Терзян, А.А. Бегларян, А.Р. Исаакян // Теоретические основы химической технологии. – 2013. – Т. 47. – № 2. – С. 235.
5. Amer A.M. Aspects of the mineralogy and hydrometallurgy of some Egyptian serpentinite deposits / A.M. Amer // Erzmetall. – 1996. – V. 49. – № 6. P. 373–378.
6. Хуснутдинов В.А., Кислотная переработка серпентинитов / В.А. Хуснутдинов, Т.Г. Ахметов, Л.Н. Нажаров // Тезисы докладов “Перспективные химические технологии и материалы”. – Пермь. – 1997. – С.40.
7. Зулумян Н.О. Исследование механического воздействия на кристаллические решетки серпентинов / Н.О. Зулумян, Л.Р. Папахчян, А.Р. Исаакян, А.А. Бегларян, А.М. Терзян // Геохимия. – 2011. – № 9. – С. 993–997.
8. Зулумян Н.О. К вопросу о закономерностях процессов серпентинизации в ультрамафитах / Н.О. Зулумян, С.Б. Абовян, З.Г. Оганесян, С.Э. Казарян // Изв. НАН РА (Науки о Земле). – 2003. – Т. 56. – № 3. – С. 29–34
9. Зулумян Н.О Структурные особенности силикатных сеток серпентинов / Н.О. , Папахчян Л.Р., Терзян А.М., Бегларян А.А., Исаакян А.Р. // Теоретические основы химической технологии. – 2013. – Т. 47. – № 2. – С. 235.
10. Утилизация техногенных отходов комбината «Туваасбест» / Х.Б. Манзырыкин, Ю.П. Каминский, А.В. Полугрудов // Мат. IX Убсу-Нурского Международного симпозиума. – Тува: Туваполиграф. – 2008. – С. 326–327
11. Физико-химическая характеристика серпентинитовых отходов комбината «Туваасбест». Состояние и освоение природных ресурсов Тувы и сопредельных районов центральной Азии / Ю.П. Каминский, Х.Б. Манзырыкин, А.В. Полугрудов // Геология природной среды и общества.–2009. – № 10. – С. 11.
12. Технология переработки техногенного сырья отходов асбестового производства / Ю.П. Каминский, Х.Б. Манзырыкин, А.В. Полугрудов // Мат. международной научно-

технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». – Екатеринбург. – 2010. – С. 44–48

13. Физико-химическая характеристика магнезиально-силикатных отходов ГОК "Туваасбест" / Х.Б. Манзырыкчы, М.О. Молдурушку // Металлогения древних и современных океанов. – 2012. – № 18. – С. 315–317.

14. Получение диоксида кремния из серпентинитовых отходов / Б.К. Карасал, Х.Б. Манзырыкчы // Аспирант и соискатель. – 2014. – № 3. – С. 52–55.

15. Влияние минеральных добавок на прочность материала на основе магнезиального вяжущего из продукта переработки отходов асбестообогащения / Б.К. Карасал, Х.Б. Манзырыкчы // Техника и технология. – 2013. – № 2. – С. 37–39.

16. Влияние технологических параметров при получении магнезиального вяжущего из продукта переработки отходов асбестообогащения / Б.К. Карасал, Х.Б. Манзырыкчы, М.О. Молдурушку // Техника и технология. – 2012. – № 3. – С. 74–77.

17. Возможности комплексного использования попутных продуктов асбестообогащения для производства строительных материалов / Б.К. Карасал, Д.С. Монгуш, Х.Б. Манзырыкчы // Техника и технология. – 2011. – № 6. – С. 60–63.

18. Габдуллин А.Н. Разработка способа азотнокислотной переработки серпентинита баженковского месторождения: автореферат дис. ... кандидата технических наук / Габдуллин Альфред Нафитович: 05.17.01 – Екатеринбург. – 2015. – 155 с.

19. Комплексная азотно-кислотная переработка серпентинита / И.И. Калиниченко, А.Н. Габдуллин // Химическая технология. – 2008. – Т. 9. – № 6. – С. 244–246.

20. Пат. 2292300 Российская федерация МПК C01 F 5/02. Способ переработки серпентинита / Калиниченко И.И., Габдуллин А.Н.; заявитель и патентообладатель И.И. Калиниченко. – № 2005122242/15; заявл. 13.07.2005; опубл. 27.01.2007, Бюл. № 24, 5 с.

21. Калиниченко И.И. Оценка проекта получения оксида магния из отходов производства асбеста-серпентинита / И.И. Калиниченко, Н.А. Блифернец, М.П. Колесникова, Е.А. Никоненко, А.Н. Габдуллин. – М. – 2002. – 210 с. – Деп. в ИНИОН Рос. Акад. Наук 12.07.2002, № 1316-B2002.

22. Получение высокодисперсного кремнезема методом азотнокислотной переработки серпентинита / А.П. Габдуллин, И.И. Калиниченко, Е.Г. Печерских, В.С. Семенищев // Уч. Зап. Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия: Биология, химия. – 2011. – Т. 24. – № 3. – С. 44–47.

23. Получение чистого высокодисперсного SiO₂ из кремнеземистого остатка / А.Н. Габдуллин, Е.А. Никоненко, В.Ф. Марков, Т.М. Ключев, В.Э. Ткачева. // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 50. – № 4. – С. 90–95.

24. Гаприндашвили В. Н. Комплексная переработка серпентинитов. Тбилиси: – Мецниереба. – 1970. – 211 с.
25. Хартукова А.А. Химико-технологические основы утилизации магнезиальносиликатных отходов, образующихся при добыче минерального сырья: дис. ... канд. техн. наук / Хартукова Арина Алексеевна 05.17.11. – Санкт-Петербург, 2004. – 196 с.
26. Нажарова Л.Н. Солянокислотная переработка серпентинита: дис. ... канд. техн. наук / Нажарова Лилия Назилевна 05.17.01. – Казань, 1999. – 152 с.
27. Получение жидкого стекла из серпентинита / Л.Н. Нажарова, В.А. Хуснутдинов // Вестник Казанского технологического университета. – 2003. – № 1. – С. 57–59.
28. Получение микрочастиц "белой сажи" из кислых золей / Л.Н. Нажарова, Д.И. Галимбекова // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 8. – С. 284–287.
29. Сравнение прямоточного и противоточного процессов выщелачивания соляной кислотой серпентинитовых отходов асбообогатительных производств Баженовского месторождения / А.С. Владимиров, А.А. Щелконогов, С.Ф. Катышев // Химическая технология. – 2013. – Т. 14. – № 7. – С. 431–433.
30. Щеголев В.И. Электролитическое получение магния / В.И. Щеголев, О.А. Лебедев. – М.: Руда и металлы. – 2002. – 368 с.
31. Бриттон Х.Т. Водородные ионы / Х.Т. Бриттон. – СПб.: Хемтеорет. – 1936. – 98 с.
32. Чалый В.П. Гидроокиси металлов: Закономерности образования, состав, структура и свойства / В.П. Чалый. – Киев: Наукова думка. – 1972. – 160 с.
33. Pat. 5091161 United States Int. C01 F 5/30. Production of pure magnesium chloride solution from siliceous magnesium minerals / G.B. Harris G.B., I.G. Peacey; Assignee Noranda, Inc., Toronto, Canada. – № 570,301 filed 20.08.1990; patent 25.02.1992, 5 p.
34. Pat. 4367215 United States Int. B01 D 11/12. Method of acid leaching of slates / N. Gjelsvik, I. Torgersen I.; Assignee Elkem avs, Oslo, Norway. – № 212,402 filed 03.12.1980; patent 04.01.1983, 4 p.
35. Pat. 5780005 United States Int. C01 B 33/12. Method for manufacturing spherical silica from olivin / S. Olerud; Inventors and assignee S. Olerud a.s., Trondheim, Norway. – № 602, 772 filed 01.09.1994; patent 14.07.1998, 7 p.
36. Ficara P., Chin E., Walker T., Latoche D., Polymbo E., Celik C., Avedesian M. "Magnola a novel commercial process for the primary production of magnesium" / P. Ficara, E. Chin, T. Walker, Latoche D., Polymbo E., Celik C., Avedesian M.. CIM Bulletin, – 1998, – vol.91, – N1019, April, – p.p.75-80

37. Pat. 5112584 United States Int. Cl. C01 F 5/32. Method for production of magnesium chloride / G.T. Mejdell, H.M. Baumann, K.W. Tveten; Assignee Norsk Hydro a.s., Oslo, Norway. – № 509, 956 filed 17.04.1990; patent 12.05.1992, 6 p.

38. Кузьминых И.Н., Бабушкина М.Д. Окисление сульфата закиси железа в кислых водных растворах кислородом воздуха // Прикладная химии. – 1955. – № 6. – С. 535–540.

39. Шойхет Б.А. Очистка магнийсодержащих растворов от примесей железа и марганца / Б.А. Шойхет, Н.Г. Люткевич, Л.Я. Ульянова, Г.А. Романько, Л.П. Чернякова, Н.А. Данильченко. – Саки: ВНИИ йодобром. пром-сти., 1983. – Деп. в ОНИИТЭХим. 15.09.1983. – С. 37.

40. Скоробогатова В.И., Цефт А.Л., Гурулева Н.И. Окисление сульфата закиси железа в растворах, содержащих цинк, никель или кобальт // Тр. Вост. Сиб. фил. АН СССР. – 1960, – № 25. – 96 с.

41. ИК-спектроскопическое исследование аморфных диоксидов кремния / А.Р. Исаакян, А.А. Бегларян, П.А. Пирумян, Л.Р. Папахчян, Н.О. Зулумян. // Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85. – № 1. – С. 78–81.

42. Структурные особенности аморфных диоксидов кремния / П.О. Зулумян, А.Р. Исаакян, И.А. Пирумян, А.А. Бегларян // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84. – № 4. – С. 791–793.

43. Технология метасиликата натрия / Л.Н. Нажарова, Г.Г. Мингазова // Международный академический вестник. – 2018. – № 27. – С. 70–74.

44. Пат. 2332474 Российская федерация, МПК C22B 26/22. Способ комплексной переработки руды / Фрейдлина Р.Г., Гулякин А.И., Овчинникова Н.Б., Сабуров Л.Н., Дудина М.В., Яковлева С.А. Заявитель и патентообладатель ОАО «Российский научно-исследовательский и проектный институт титана и магния». – № 2006135907/02 заявл. 10.10.2006; опубл. 27.08.2008. Бюл. № 24, 7 с.

45. Пат. 2241666 Российская федерация, МПК C01B 33/142, B01J 20/10. Способ получения гидрофобного органофильного кремнезема из серпентинита в форме гранул / Фрейдлина Р.Г., Гулякин А.И., Щелконогов А.А., Козлов Ю.А., Кочелаев В.А., Сабуров Л.Н., Яковлева С.А., Широков Ю.И., Лисичкин Г.В. Заявитель и патентообладатель ОАО «Российский научно-исследовательский и проектный институт титана и магния» и ОАО «Ураласбест». – № 2003119881/15 заявл. 30.06.2003; опубл. 10.12.2004. Бюл. № 24, 5 с.

46. Пат. 2356836 Российская федерация, МПК C01F 5/30, C25C 3/04, C01G 49/00, C01G 53/09. Способ комплексной переработки серпентинита / Фрейдлина Р.Г., Овчинникова Н.Б., Гулякин А.И., Сабуров Л.Н., Ряпосов Ю.А. Заявитель и патентообладатель ОАО

«Российский научно-исследовательский и проектный институт титана и магния». – № 2003119881/15 заявл. 11.09.2007; опубл. 27.05.2009. Бюл. № 15, 6 с.

47. Пат. 2241670 Российская федерация, МПК C01F 5/30, C01B 7/01, C01B 33/14, C25C 3/04. Способ переработки серпентинита / Щелконогов А.А., Муклиев В.И., Гулякин А.И., Козлов Ю.А., Кочелаев В.А., Каримов И.А., Фрейдлина Р.Г. Заявитель и патентообладатель ОАО «Российский научно-исследовательский и проектный институт титана и магния» и ОАО «Ураласбест». – № 2003122950/15 заявл. 21.07.2003; опубл. 10.12.2004. Бюл. № 15, 7 с.

48. Пат. 2290457 Российская федерация, МПК C25C 3/04, C01F 5/32. Способ комплексной переработки силикатов магния / Щелконогов А.А., Мальцев Н.А., Гулякин А.И., Щелконогов М.А., Киселев В.А., Сабуров Л.Н., Фрейдлина Р.Г., Малиновская Е.А., Яковлева Г.А. Заявитель и патентообладатель ОАО «Асбестовский магниевый завод». – № 2005107517/15 заявл. 17.03.2005; опубл. 27.12.2006. Бюл. № 36, 11 с.

49. Пат. 2318888 Российская федерация, МПК C22B 26/22, C22B 3/10 Способ извлечения магния из природных кремнийсодержащих материалов / Бокман Г.Ю., Киселёв В.А., Толкачёв В.А., Щелконогов А.А. Заявитель и патентообладатель ОАО «Асбестовский магниевый завод». – № 2006122315/02 заявл. 23.06.2006; опубл. 10.03.2008. Бюл. № 7, 9 с.

50. Пат. 2285665 Российская федерация, МПК C01B 33/32. Способ получения жидкого стекла / Щелконогов А.А., Овчинникова Н.Б., Мальцев Н.А., Фрейдлина Р.Г., Гулякин А.И., Сабуров Л.Н., Яковлева С.А., Дудина М.В. Заявитель и патентообладатель ОАО «Асбестовский магниевый завод». – № 2005100287/15 заявл. 11.01.2005; опубл. 20.10.2006. Бюл. № 29, 5 с.

51. Пат. 2314997. Российская федерация, МПК C01B 33/32. Способ получения жидкого стекла / Щелконогов А.А., Киселев В.А., Мальцев Н.А., Фрейдлина Р.Г., Овчинникова Н.Б., Фрейдлина Р.Г., Яковлева С.А., Дудина М.В. Заявитель и патентообладатель ОАО «Асбестовский магниевый завод». – № 2006104382/15 заявл. 13.02.2006; опубл. 20.01.2008. Бюл. № 2, 5 с.

52. Пат. 2294895. Российская федерация, МПК C01F 5/30, C01D 3/04. Способ получения карналлита / Сафрыгин Ю.С., Осипова Г.В., Букша Ю.В., Тимофеев В.И., Щелконогов А.А., Мальцев Н.А., Киселев В.А., Гулякин А.И., Сабуров Л.Н. Заявитель и патентообладатель ОАО «Асбестовский магниевый завод». – № 2005132127/15 заявл. 17.10.2005; опубл. 10.03.2007. Бюл. № 7, 7 с.

53. Совершенствование процесса промывки аморфного диоксида кремния, полученного при солянокислотном выщелачивании серпентинита / А.С. Владимиров, С.Ф. Катышев, Л.М. Теслюк // Химическая технология. – 2015. – Т. 16. – № 3. – С. 139–141.

54. О реализации промышленного производства наноразмерных кремнийсодержащих материалов при комплексной переработке серпентинита / А.А. Щелконогов // Мат. Международного форума по нанотехнологиям «Нанотехнологии в химической промышленности». – Москва. – 2009. – С.17

55. Пат. 2243154 Российская федерация МПК C01 B 33/12. Способ комплексной переработки серпентинита с получением чистого диоксида кремния / А.А. Щелконогов, Р.Г. Фрейдлина, В.В. Тетерин, А.П. Гулякин, Л.Н. Сабуров, Ю.А. Козлов, В.А. Кочелаев, С.А. Яковлева, Ю.П. Широков. Заявитель и патентообладатель ОАО «Российский научно-исследовательский и проектный институт титана и магния» и ОАО «Ураласбест». – № 2003105503/15 заявл. 25.02.2003; опубл. 27.12.2004. Бюл. № 25, 5 с.

56. Исследование фильтрации продуктов соляно-кислотного разложения серпентинитовых отходов / А.С. Владимиров, С.Ф. Катышев, Л.М. Теслюк // Химическая технология. – 2014. – Т. 15. – № 10. – С. 631–634.

57. Утилизация техногенных отходов комбината «Туваасбест» / Х.Б. Манзырыкин, Ю.П. Каминский, А.В. Полугрудов // Мат. IX Убсу-Нурского Международного симпозиума. – Кызыл: Тываполиграф. – 2008. – С. 326–327

58. Каминский Ю.П. Физико-химическая характеристика серпентинитовых отходов комбината Туваасбест. Состояние и освоение природных ресурсов Тувы и сопредельных районов центральной Азии / Ю.П. Каминский, Х.Б. Манзырыкин, А.В. Полугрудов // Геология природной среды и общества. – 2009. – №10. – С. 11–15.

59. Технология переработки техногенного сырья отходов асбестового производства / Ю.П. Каминский, Х.Б. Манзырыкин, А.В. Полугрудов // Мат. международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». – 2010. – Екатеринбург. – С. 44–48

60. The Magnola process for magnesium production / R.W. Stanley, M. Berube, M. Avedesian // 53 International Magnesium Association Conference. – 1996. – Japan. – P. 58–64

61. Noranda to proceed with 58000 mt/year magnesium plant / R.W. Stanley // Platt's Metal Week. – 1997. – P. 12.

62. Magnola project gets green light / M. Berube // Metall Bulletin. – 1997. – P. 9

63. Chem T.T. Serpentine ore Microtextures Occurring in the magnolia Magnesium Process / T.T. Chem, J.E. Ditzic, G.W. White // JOM. – V. 52. – № 4. – 2000. P. 20–22.

64. Pat. 5980854 United States Int. C01 F 5/30. Method for the production of a magnesium chloride solution / C. White, M. Berube; Assignee Noranda, Inc., Toronto, Canada. – № 09/158,607 filed 23.09.1998; patent 09.11.1999, 5 p.

65. Pat. 4800003 United States Int. C15 R 3/04. Production of magnesium metal from magnesium containing materials / I.G. Peacey, G.B. Harris; Assignee Noranda, Inc., Toronto, Canada. – № 102,377 filed 29.09.1987; patent 24.01.1989, 5 p.

66. Pat. 5091161 United States Int. C01 F 5/30. Production of pure magnesium chloride solution from siliceous magnesium minerals / G.B. Harris G.B., I.G. Peacey; Assignee Noranda, Inc., Toronto, Canada. – № 570,301 filed 20.08.1990; patent 25.02.1992, 5 p.

67. Pat. 4367215 United States Int. B01 D 11/12. Method of acid leaching of slates / N. Gjelsvik, I. Torgersen I.; Assignee Elkem avs, Oslo, Norway. – № 212,402 filed 03.12.1980; patent 04.01.1983, 4 p.

68. Pat. 5780005 United States Int. C01 B 33/12. Method for manufacturing spherical silica from olivin / S. Olerud; Inventors and assignee S. Olerud a.s., Trondheim, Norway. – № 602, 772 filed 01.09.1994; patent 14.07.1998, 7 p.

69. Pat. 5112584 United States Int. Cl. C01 F 5/32. Method for production of magnesium chloride / G.T. Mejdell, H.M. Baumann, K.W. Tveten; Assignee Norsk Hydro a.s., Oslo, Norway. – № 509, 956 filed 17.04.1990; patent 12.05.1992, 6 p.

70. Hydro and AMG enter into agreement to develop new silica and magnesium technology [Электронный ресурс] / J. Costello. – 2008. Режим доступа: [Hydro and AMG enter into agreement to develop new silica and magnesium technology - AMG Corporate \(amg-nv.com\)](http://amg-nv.com)

71. Lalonde M. Too good to be true? Transforming asbestos mining residue into money [Электронный ресурс] / M. Lalonde // Montreal Gazette. – Montreal. – 2019. Режим доступа: <https://montrealgazette.com/news/local-news/too-good-to-be-true-transforming-asbestos-mining-residue-into-money>

72. Магниевое наследие [Электронный ресурс] / Отдел по связям с общественностью. – Асбест. – 2019. Режим доступа: <http://www.uralasbest.ru/news/magnievoye-nasledie>

73. ООО «Горно-химическая Компания «Ультра Си» [Электронный ресурс] / Отдел по связям с общественностью. – Асбест. – 2022. Режим доступа: <http://ultra-c.com/nasha-kompaniya/>

74. Беленький Е.Ф. Химия и технология пигментов / Е.Ф. Беленький, И.В. Рискин. – Л.: Химия, 1974. – 656 с.

75. Герасимова Л.Г. Пигменты и наполнители из техногенных отходов / Л.Г. Герасимова, И.В. Лазарева, А.И. Алексеев, Л.А. Галтнурова // Строительные материалы. – 2002. – № 4. – С. 32-34.

76. Епихин А.Н. Получение магнитных порошков и железоксидных пигментов из твердых промышленных отходов: автореферат дис. ... кандидата технических наук / Епихин Андрей Николаевич: 05.17.01. – Москва. – 1998. – 18 с.
77. Лазарева И.В. Разработка технологии композиционных пигментов из отходов обогащения апатито-нефелиновых руд: автореферат дис. ... кандидата технических наук / Лазарева Ирина Владимировна: 25.00.36 – Апатиты. – 2005. – 22 с.
78. Лейдерман Л.П. Производство железоксидных пигментов для строительства / Н.Г. Краснобай, Л.П. Лейдерман, А.Ф. Кожевников А.Ф. // Строительные материалы. – 2001. – № 8. – С. 19.
79. Занозина В.Ф. Критерии отбора отходов металлургических производств, предназначенных для производства пигмента на их основе / В.Ф. Занозина, Е.Н. Федосеева, Л.Е. Самсонова // Новое слово в науке и практике: гипотезы и апробация результатов исследований. – 2013. – № 5. – С. 133–138.
80. Федосеева Е.Н. Железоксидный пигмент из отходов металлургических производств для силикатного кирпича / Е.Н. Федосеева, А.Д. Зорин, В.Ф. Занозина, Л.Е. Самсонова, М.Л. Маркова, Н.М. Горячева. // Строительные материалы. – 2013. – № 9. – С. 21–25.
81. Schultz M. Investigations on Thermally Forced Hydrolysis and Phase Formation in Aqueous Iron (III) Nitrate Solutions / M. Schultz, W. Burckhardt // Journal of Materials Science. – V. 34. – № 6. – 1999. – P. 2217–2227.
82. Dutrizac J.E. The Precipitation of Hematite from ferric Chloride Media at Atmospheric Pressure / J.E. Dutrizac, P.A. Riveros // Journal of Metallurgical and Materials Transactions. – V. 30. – № 12. – 1999. – P. 993–1001.
83. Способ получения железоксидных пигментов. Патент RU 2047631. Калиниченко И.И., Соколов В.И., Никоненко Е.А., Колесникова М.П., Пуртов А.И. 1995.
84. Рухлядева М.С. Получение коричневого железоксидного пигмента из вторичного сырья / М.С. Рухлядева, Е.А. Никоненко, Г.В. Исмагилова, М.П. Колесникова // Химическая технология. – 2017. – Т. 18. – № 5. – С. 218–223.
85. Пат. 2607584 Российская федерация, МПК C09 C 1/24. Способ получения железоксидных пигментов с антикоррозионными свойствами / М.С. Рухлядева, М.П. Колесникова, М.В. Белоусов, Е.А. Никоненко, Н.В. Берг; Заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Палитра". – № 2015106460 заявл. 25.02.2015; опубл. 10.01.2017, Бюл. № 25, 5 с.
86. Позмогов В.А. Определение состава и свойств железистых песков глиноземного производства для поиска путей их переработки / В.А. Позмогов, Е.И. Кульдеев, Д.В.

Дорофеев, Л.М. Имангалиева, М.Н. Квятковская // Комплексное использование минерального сырья. – 2018. – № 3. – С. 69–77.

87. Абдулвалиев Р.А. Переработка красного шлама турецкого глиноземного завода с извлечением галлия, ванадия и получением железооксидных пигментов / Р.А. Абдулвалиев, С.В. Гладышев, Б.К. Кенжалиев, Н.К. Ахмадиева, Л.М. Имангалиева, А.К. Касымжанова // Химическая технология. – 2020. – № 1. – С. 24–29.

88. Sikalidis C. Iron Oxide Pigmenting Powders Produced Thermal Treatment of Iron Solid Wastes from Steel Mill Pickling Lines / C. Sikalidis, T. Zorba, K. Chrissafis // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – V. 86. – № 2. – 2006. P. 411–415.

89. Пат. 2655336 Российская федерация, МПК C09 C 1/24. Способ получения железооксидного пигмента / В.К. Ларин, Л.Ш. Бикбаев, Е.Г. Бибик; Заявитель и патентообладатель В.К. Ларин, Л.Ш. Бикбаев, Е.Г. Бибик. – № 2017117656 заявл. 23.05.2017; опубл. 25.05.2018, Бюл. № 25, 5 с.

90. Пат. 2656047 Российская федерация, МПК C09 C 1/24. Способ получения железооксидного пигмента / В.К. Ларин, Л.Ш. Бикбаев, Е.Г. Бибик; Заявитель и патентообладатель В.К. Ларин, Л.Ш. Бикбаев, Е.Г. Бибик. – № 2017117657 заявл. 23.05.2017; опубл. 30.05.2018, Бюл. № 25, 6 с.

91. Пат. 59059 Российская федерация, МПК C22 B 7/00. Технологическая линия по производству железноокислых пигментов из пиритных огарков / М.О. Наумов; Заявитель и патентообладатель М.О. Наумов. – № 2006129251/22 заявл. 14.08.2006; опубл. 10.12.2006, Бюл. № 25, 6 с.

92. Перетрутов А.А. Физико-химические и механические свойства пиритного огарка как сырья для производства красного железо-окисного пигмента и отмывка его от соединений цинка и меди / А.А. Перетрутов, Н.В. Ксандров, М.Н. Чубенко, П.П. Ким // Труды НГТУ им. Р.Е. Алексеева. – 2010. – № 1. – С. 236–242.

93. Кусков В.Б. О возможности применения бактериальных методов в процессах переработки минерального и техногенного сырья / В.Б. Кусков, Я.В. Кускова, А.С. Сидорович // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2019. – № 1. – С. 36–43.

94. Ryan M.J. a study of selective precipitation techniques used to recover refined iron oxide pigments for the production of paint from a synthetic acid mine drainage solution / M.J. Ryan, A.D. Kney, T.L. Carley // Applied Geochemistry. – 2017. – Т. 79. – С. 27–35.

95. Лотов В.А. Утилизация железистых шламов водоочистки в технологии строительных материалов: монография / В.А. Лотов, О.Д. Лукашевич, Н.Т. Усова. – Томск: ТГАСУ, 2014. – 140 с.

96. Ольшанская Л.Н. Утилизация гальванических шламов предприятий саратовского региона в товары народного потребления / Л.Н. Ольшанская, Е.Н. Лазарева, В.В. Егоров // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – № 3. – С. 41–46.

97. Свергузова С.В. Исследование влияния технологических факторов на маслосодержание пигментов-наполнителей на основе ХОЖК с использованием методов математической статистики / С.В. Свергузова, И.В. Старостина, Ж.А. Сапронова, Ю.И. Солопов, А.В. Четвериков // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2016. – № 6. – С. 197–201.

98. Усова Н.Т. Утилизация отходов водоподготовки станций обезжелезивания / Н.Т. Усова, О.Д. Лукашевич, Л.В. Герб, О.Ю. Гончаров // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2011. – № 2. – С. 113–123.

99. Усова Н.Т. Получение пигментов из железосодержащих шламов водоподготовки для использования в строительной отрасли / Н.Т. Усова, О.Д. Лукашевич // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2014. – № 4. – С. 198–207.

100. Пат. 2451706 Российская федерация, МПК C09 C 1/24. Способ получения железокальциевого пигмента / А.Г. Мустафин, З.Ш. Сабитова, С.В. Ковтуненко, Т.В. Шарипов; Заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО БашГУ. – № 2010143221/02 заявл. 21.10.2010; опубл. 27.05.2012, Бюл. № 24, 5 с.

101. Ручкина О.И. Использование железистого осадка очистных сооружений шахтных вод / О.И. Ручкина, К.А. Карелина. // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. – 2017. – № 4. – С. 50–61.

102. Пат. 2110479 Российская федерация, МПК C01 G 49/02. Способ получения красного железооксидного пигмента / Н.Г. Краснобай, Ю.Г. Распопов, И.В. Коптев, В.С. Круцко, Ю.Н. Федулов; Заявитель и патентообладатель Кооператив "Доминион". – № 5050122/25 заявл. 30.06.1992; опубл. 10.05.1995, Бюл. № 24, 4 с.

103. S. Hedin Recovery of Marketable Iron Oxide from Mine Drainage in the USA / S. Hedin // Journal of Land Contamination and Reclamation. – 2003. – V. 11. – № 3. – P. 93–97.

104. Воронов Ю.В. Водоотведение и очистка сточных вод: учебник для вузов / Ю.В. Воронов, С.В. Яковлев. – М.: МГСУ Ассоциации строительных вузов, 2006. – 704 с.

105. Пат. 94015581 Российская федерация, МПК C09 C 1/24. Способ переработки золы тепловых станций / Л.Г. Герасимова, А.И. Николаев, Л.А. Сафонова, Н.М. Жданова, Е.П. Ветрова; Заявитель и патентообладатель Институт химии и технологии редких

элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН. – № 94015581/25 заявл. 27.04.1994; опубл. 20.09.1996, Бюл. № 24, 4 с.

106. Солошенко Н.А. Утилизация твердых отходов ТЭС как важная территориально-экологическая проблема / Н.А. Солошенко, М.Н. Угольников // Сб. тр. I Международной научно-практической конференции «Добродеевские чтения – 2017». – М.: Московский государственный областной университет. — 2017. — С. 123–126.

107. Римкевич В.С. Перспективы комплексной переработки высококремнистых техногенных отходов тепловых электростанций / В.С. Римкевич, А.А. Пушкин, И.В. Гиренко // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2015. – Т. 17. – № 5. – С. 304–309.

108. Римкевич В.С. Комплексная переработка угольной золы ТЭЦ / В.С. Римкевич В, А.А. Пушкин, О.В. Чурушова // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2015. – № 6. – С. 250–259.

109. Римкевич В.С. Разработка гидрохимического метода обогащения зольных техногенных отходов предприятий теплоэнергетики / В.С. Римкевич, А.А. Пушкин, И.В. Гиренко // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2-23. – С. 5156–5160.

110. Степин С.Н. Ферритный пигмент на основе отходов литейного производства и доломита / С.Н. Степин, А.В. Вахин, М.И. Сафиуллин // Химическая технология. – 2012. – Т. 13. – № 7. – С. 385–389.

111. Сафиуллин М.И. Ферритные пигменты, полученные с использованием в качестве сырья доломита / М.И. Сафиуллин, А.В. Вахин, С.Н. Степин // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 11. – С. 130–132.

112. Ситнов С.А. Механохимическая модификация ферритного магниевого пигмента / С.А. Ситнов, А.А. Каюмов, А.В. Вахин, С.Н. Степин // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 11. – С. 133–135.

113. Катнова Р.Р. Исследование антикоррозионных свойств эпоксифирных покрытий, содержащих ферритные пигменты, полученные с использованием в качестве сырья промышленных отходов / Р.Р. Катнова, А.В. Вахин, С.Н. Степин // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 11. – С. 99–101.

114. Федосеев Д.А. Получение противокоррозионного пигмента из продуктов обжига доломита / Д.А. Федосеев, Р.Х. Хузиахметов, А.В. Сороков // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 6. – С. 70–71.

115. Пат. 2309898 Российская федерация, МПК C01 G 49/16. Способ получения модифицированных красных железооксидных пигментов / И.А. Богданов, Г.С. Мурадов,

В.Ф. Плюхин, Ю.Н. Лосев; Заявитель и патентообладатель И.А. Богданов. – № 2006103609/15; заявл. 02.08.200; опубл. 10.11.2007, Бюл. № 25, 5 с.

116. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов / И.М. Вассерман. – Л.: Химия, 1980. – 208 с.

117. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Качественный и количественный анализ. Т.1 / А.П. Крешков. – М.: Химия, 1970. – 365 с.

118. Пат. 2393018 Российская федерация, МПК В02С 15/02. Способ измельчения материала / Е.А. Артюхов, В.И. Игнатов; Заявитель и патентообладатель ООО "Новые технологии - инжиниринг". – № 2009121478/03; заявл. 02.06.2009; опубл. 27.06.2010, Бюл. № 24, 4 с.

119. Кичигин В.И. Импеданс электрохимических и коррозионных систем / В.И. Кичигин, И.Н. Шерстобитова, А.Б. Шеин. – Пермь: Пермский гос. ун-т, 2009. – 238 с.

120. Ермилов П.И. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы / П.И. Ермилов, Е.А. Индейкин, И.А. Толмачев. – Л.: Химия, 1987. – 240 с.

121. ГОСТ 9.401-2018 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрытия лакокрасочные. Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов. – М.: Стандартинформ, 2018. – 118 с.

122. Мохирева Н.Л. Перспективы применения пигментов, полученных из железосодержащих шламов, в составе строительных и лакокрасочных композиций / Н.Л. Мохирева, В.Р. Миролюбов, В.А. Низов // Экология и промышленность России. – 2020. – Т. 24. – № 5. – С. 14–20.

123. Бруссер М.И. Зависимость цвета декоративного бетона от основных технологических факторов при его производстве / М.И. Бруссер, И.Д. Ершов // Бетон и железобетон. – 2004. – № 4. – С. 12–14

124. Хузиахметов Р.Х. Рифкат Хабибрахманович Физико-химия гидратации продуктов термолитиза карбонатов магния и кальция и дегидроксирирования гидроксида магния: автореферат дис. ... кандидата химических наук / Хузиахметов Рифкат Хабибрахманович: 02.00.04. – Казань. –1994. – 19 с.

125. Смирнов Б.М. Исследование взаимодействия MgO с раствором MgCl₂ различной концентрации / Б.М. Смирнов, Е.С. Соловьева, Е.Е. Сегалова // ХПЖ. – 1959. – Т.39. – С.716–718.

126. Фрейдлина Р.Г. Очистка хлормagneйевых растворов от примесей нейтрализацией и фильтрованием / Р.Г. Фрейдлина, Т.Я. Пастухова, Л.Н. Сабуров, Н.Б. Овчинникова, М.В. Дудина // Цветная металлургия. – №9. – 2006. – С. 23–25
127. Халпанов Л.П. Шкадов В.Я. Гидродинамика и тепломассообмен с поверхностью раздела / Л.П. Халпанов, В.Я. Шкадов. – М.: Наука, 1990. – 270 с.
128. Милованов Л.В. Очистка сточных вод предприятий цветной металлургии / Л.В. Милованов. – М.: Металлургия. 1971. – 384 с.
129. Лидин Р.А. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ / Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко. – М.: Химия, 1987. – 320 с.
130. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии изд. 6-ое изд., перераб. и доп./ Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с
131. Baes C.F., Mesmer R.E. The Hydrolysis of Cations. A Wiley-Interscience Publication / C.F. Baes, R.E. Mesmer. – 1976. – 457 p.
132. Жужиков В.А. Фильтрование: теория и практика разделения суспензий / В.А. Жужиков. – М.: Химия, 1971. – 440 с.
133. Малиновская Т.А. Разделение суспензий в химической промышленности / Т.А. Малиновская. – М.: Химия, 1983. – 263 с.
134. Прохоров А.М. Химическая энциклопедия т. 3 / Прохорова А.М. – М.: Советская энциклопедия, 1992. – 673 с.
135. Кнунянц И.Л. Химический энциклопедический словарь / И.Л. Кнунянц. – М.: Советская энциклопедия, 1983. – 792 с.
136. Лыков М.В. Распылительные сушилки: основы теории и расчета / М.В. Лыков, Б.И. Леончик. – М.: Машиностроение, 1966. – 331 с.
137. Индейкин Е.А. Пигментирование лакокрасочных материалов / Е.А. Индейкин, Л.Н. Лейбзон, И.А. Толмачев. – Л.: Химия, 1986. – 160 с.
138. Гуревич М.М. Оптические свойства лакокрасочных покрытий / М.М. Гуревич, Э.Ф. Ицко, М.М. Середенко. – Л.: Химия, 1984. – 120 с.
139. Игнатович Э. Химическая техника. Процессы и аппараты / Э. Игнатович. – М.: Техносфера, 2007. – 656 с.
140. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. 8-е издание / А.Г. Касаткин. – М.: Химиздат, 1971. – 784 с.
141. Универсальный подход к решению проблем железосодержащих отходов гидрометаллургического производства / Н.Л. Хохлун Н.Л., С.Ф. Катышев, В.Р. Миролюбов // Сб. тр. «Система управления экологической безопасностью». – 2013. – Екатеринбург. – С. 244–247.

142. Индейкин Е.А. Влияние дисперсности на оптическую эффективность хроматических пигментов / Е.А. Индейкин // ЛКМ. – 2000. – № 10-11, – С. 48–54.
143. Шубенин И.А. Изучение дисперсионного состава железоксидных пигментов / И.А. Шубенин, М.А. Шубенин, Е.А. Индейкин // Химическая промышленность сегодня. – 2012. – № 7. – С. 11–17.
144. Kuskov V.B. Development of technology for preparing iron oxide pigments / V.B. Kuskov // Metallurgist. – 2010. – Т. 54. – № 3-4. – С.192–194.
145. Ryan M.J. A study of selective precipitation techniques used to recover refined iron oxide pigments for the production of paint from a synthetic acid mine drainage solution / M.J. Ryan, A.D. Kney, T.L. Carley // Applied geochemistry. – 2017 – Т.79. – С. 27–35.
146. Федосеева Е.Н. Железоксидный пигмент из отходов металлургических производств для силикатного кирпича / Е.Н. Федосеева, А.Д. Зорин, В.Ф. Занозина, Л.Е. Самсонова, М.Л. Маркова, Н.М. Горячева // Строительные материалы. – 2013. – № 9. – С. 21–25.
147. Мохирева Н.Л. Оптимизация дисперсного состава железоксидного пигмента, полученного из вторичного сырья / Н.Л. Мохирева, В.Р. Миралюбов // Химическая промышленность сегодня. – 2020. – № 2. – С. 60–65.
148. Мохирева Н.Л. Комплексное использование отхода производства оксида магния с получением модифицированного железоксидного пигмента и никелевого концентрата Н.Л. Мохирева, В.Р. Миралюбов, В.А. Низов. Химическая технология. – 2020. –Т. 21. – № 4. – С. 156–162.
149. Мохирева Н.Л. Фильтрование пульпы комплексной переработки железоникелевого концентрата - отхода производства оксида магния / Н.Л. Мохирева, В.Р. Миралюбов // Экология и промышленность России. – 2019. – Т. 23. – № 10. – С. 24–28.
150. Кляйн, С.Э. Цветная металлургия. Окружающая среда. Экономика / С.Э. Кляйн, С.В. Карелов, В.И. Деев. – Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2000. – 372 с.
151. Сироткин, С.А. Экономическая оценка инвестиционных проектов / С.А. Сироткин, Н.Р. Кельчевская. – М. : ЮНИТИ-ДАНА, 2011. – 311 с.
152. Виленский, П.Л. Оценка эффективности инвестиционных проектов. Теория и практика : учебное пособие / П.Л. Виленский, В.Н. Лившиц, С.А. Смоляк. – М.: Дело, 2004. – 888 с.
153. Теслюк Л. М. Оценка эффективности инвестиционного проекта [Электронный ресурс]: учебное электронное текстовое издание / Л. М. Теслюк, А. В. Румянцева; под ред. М. В. Березюк; Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Институт «Высшая школа экономики и менеджмента», Департамент НОЦ

«ИНЖЭК», Кафедра экономики природопользования. — Екатеринбург, 2014. — 140 с. —
Режим доступа: <http://hdl.handle.net/10995/27977>

154. Касторных Л.И. Добавки в бетоны и строительные растворы: учебно-справочное пособие / Л.И. Касторных. — Ростов на Дону: Феникс, 2007. — 221 с.

155. Носков, А.С. Влияние железооксидных пигментов на физико-механические свойства бетона / А.С. Носков, В.С. Руднов, В.А. Беляков // Академический вестник УРАЛНИИПРОЕКТ РААСН. — 2013. — № 2. — С. 82–85.

156. Баженов Ю.М. Технология бетона: учебное пособие / Ю.М. Баженов. — М.: Высшая школа, 1979. — 415 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Работу на экспериментальной фильтровальной установке осуществляли следующим образом. Между фланцами 3 и 4 фильтрующей ячейки и рамкой 2 (рисунок 2.2) устанавливали фильтрующие салфетки, ячейку герметизировали и присоединяли к крану 7 (рисунок 2.1) с помощью резьбового патрубка 1 (рисунок 2.2). Кран 7 закрывали и в емкость для фильтруемой суспензии заливали пробу исследуемой суспензии. В рубашку также подавали горячую воду. Заливную горловину емкости закрывали крышкой (на рисунке 2.1 не показана), под патрубки отвода фильтрата фильтрующей ячейки устанавливали мерную емкость 5, в емкости 1 устанавливали выбранное заранее давление фильтрования, открывали кран 7 и с появлением из патрубков отвода фильтрата фильтрующей ячейки первых порций фильтрата включали секундомер.

Во время операции фильтрования измеряли кинетику процесса, для чего с помощью секундомера отмечали длительность прохождения через ячейку порций фильтрата.

Резкое снижение скорости фильтрования свидетельствовало о полном заполнении фильтровальной камеры осадком. При необходимости проведения промывки отфильтрованного осадка в емкость для промывной жидкости заливали нужное ее количество, кран 7 закрывали, открывали кран 9 подачи сжатого воздуха на передавливание промывной жидкости из емкости на фильтрующую ячейку, на левый патрубок отвода фильтрата одевали и закрепляли на нем шланг 11, открывали кран 8 (рисунок 2.1) и с появлением первых порций промывного фильтрата из правого патрубка ячейки включали секундомер. Кинетику процесса промывки осадка фиксировали аналогично тому, как это выполнялось при фильтровании, однако в данном случае равные порции промывного фильтрата отбирали в отдельные колбы с тем, чтобы потом аналитически определить содержание в них вымываемого компонента.

Процесс промывки осадка протекал следующим образом. Промывная жидкость входит через патрубок 7 в дренажный элемент 5 (рисунок 2.2), заполняет его, а затем под давлением передавливающего ее сжатого воздуха начинает проходить через слой осадка, вытесняя из его порового пространства маточник. Образующийся промывной фильтрат собирается в дренажном элементе 6 и через патрубок отвода фильтрата 8 отводится в сборную емкость. Таким же образом проходит процесс промывки осадка на фильтр-прессах. Давление промывки осадка, как правило, не должно превышать давление, при котором отфильтрован осадок.

По результатам определения содержания вымываемого $MgCl_2$ в пробах промывного фильтрата строили графики в координатах «содержание $MgCl_2$ – прошедший объем промывного фильтрата – скорость промывки» и, анализируя их, определяли необходимый расход промывной жидкости, а также соответствующую ему продолжительность операции промывки.

Отфильтрованный и промытый осадок продували кратковременно (2–5 минут) сжатым воздухом под давлением 4–6 атм по тому же пути, по которому проходила промывная жидкость. Цель этой операции – более полное удаление из пор осадка, а также из дренажных элементов остатков промывной жидкости.

Для определения возможности более эффективного течения операций промывки и просушки осадка проводили эксперименты, в которых данные операции совмещаются с подпрессовкой осадка мембраной. С этой целью во время выполнения промывки и просушки открывали кран 13 (рисунок 2.1), и поступающий через него сжатый воздух под давлением 3–5 атм с помощью мембраны 14 (рисунок 2.2) поджимал осадок и предохранял его от растрескивания под действием проходящих через него промывной жидкости и воздуха просушки.

При необходимости максимально возможного снижения влажности отфильтрованного осадка осуществляли эксперименты с отжимом осадка мембраной под давлением в диапазоне 6–8 атм. В этом случае, анализируя влажность получаемых осадков, определяли предельное значение давления отжима, при котором его дальнейшее увеличение не приводит к ощутимому снижению влажности осадка. Необходимую длительность прессования осадка определяли по прекращению выделения фильтрата из соответствующего патрубка фильтрующей ячейки.

После окончания просушки перекрывали кран подачи сжатого воздуха в емкость для промывной жидкости, выпускали из нее избыточное давление, отвинчивали гайки на болтах для герметизации фильтрующей ячейки и снимали ее фланцы 3 и 4 вместе с фильтрующими салфетками. Из рамки удаляли осадок, взвешивали и от него отбирали пробы для определения аналитическим путем остаточного содержания вымываемого компонента $MgCl_2$ и влаги.

Так как производительность фильтр-пресса в значительной степени зависит от толщины слоя отфильтрованного осадка, в процессе исследований предусматривалась возможность применения рамок толщиной 10, 20 и 30 мм для определения зависимости производительности от данного параметра и установления оптимальной глубины камеры в промышленном фильтр-прессе.

Расчет удельной производительности фильтр-пресса для различных изученных режимов выполняется по формуле 1:

$$Q_c = \frac{V_c \cdot 60}{f \cdot T_{\text{ц}}} \quad (1)$$

где Q_c – удельная производительность фильтр-пресса по суспензии,
 $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$;

V_c – объем суспензии, отфильтрованный за один цикл, м^3 ;

60 – коэффициент для отнесения длительности отдельных операций к часу;

f – поверхность фильтрования экспериментальной установки, м^2 ;

$T_{\text{ц}}$ – длительность всего цикла работы фильтр-пресса, мин.

Длительность цикла фильтрования определяется по формуле 2:

$$T_{\text{ф}} = T_{\text{ф}} + T_{\text{пром.}} + T_{\text{прес.}} + T_{\text{прос.}} + T_{\text{всп.оп.}} \quad (2)$$

где $T_{\text{ф}}$ – длительность фильтрования, мин.;

$T_{\text{пром.}}$ – длительность промывки осадка, мин.;

$T_{\text{прес.}}$ – длительность прессования осадка, мин.;

$T_{\text{прос.}}$ – длительность просушки осадка, мин.;

$T_{\text{всп.оп.}}$ – длительность вспомогательных операций, мин.

При необходимости расчета удельной производительности по фильтрату или сухому осадку в формулу (4.1) вместо значения V_c (объем суспензии) подставляли полученные в экспериментах объемы фильтрата или массу осадка.

Результаты расчета производительности фильтр-пресса, выполненные для различных толщин рамки, позволили установить оптимальную ее толщину как такую, при которой обеспечивается максимальная производительность и, тем самым определили требуемую глубину камеры фильтровальной плиты, которая в данном случае соответствовала половине оптимальной толщины рамки.

Выбранное значение производительности использовали для определения необходимой поверхности фильтрования по формуле 3:

$$F = A/Q \quad (3)$$

где F – общая необходимая поверхность фильтрования, м^2 ;

A – общее количество суспензии (фильтрата, сухого осадка), которое необходимо обработать в час;

Q – удельная производительность фильтр-пресса по суспензии (фильтрату, сухому осадку).

Используя полученные значения общей необходимой поверхности фильтрования, выбрали из типоразмерного ряда поверхность фильтрования одного фильтр-пресса и определили общее количество фильтр-прессов.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Таблица Б.1 – Отчет о прибылях и убытках (млн. руб.)

Наименование показателя	Год													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
1. Валовый доход	-	-	324,5	324,5	324,5	324,5	324,5	324,5	324,5	324,5	324,5	324,5	324,5	3569,3
2. Общие издержки*	-	-	193,5	200,7	200,0	199,3	198,5	197,8	197,1	196,4	195,7	194,9	194,2	2168,0
3. Валовая прибыль	-	-	131,0	123,8	124,5	125,2	125,9	126,7	127,4	128,1	128,8	129,5	130,3	1401,2
4. Налог на прибыль	-	-		26,2	24,8	24,9	25,0	25,2	25,3	25,5	25,6	25,8	25,9	254,2
5. Чистая прибыль	-	-	131,0	97,6	99,7	100,3	100,9	101,5	102,1	102,6	103,2	103,8	104,4	1147,0
6. То же нарастающим итогом	-	-	131,0	228,6	328,3	428,6	529,5	631,0	733,1	835,7	938,9	1042,7	1147,0	

* – в том числе налог на имущество (2,2 %).

Таблица Б.2 – Расчет чистых денежных потоков (млн. руб.)

Денежные потоки	Год													
	1	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	
1. Приток денежных средств, в том числе:														
1.1. Доход от реализации продукции			324,5	324,5	324,5	324,5	324,5	324,5	324,5	324,5	324,5	324,5	324,5	3569,3
1.2. Ликвидационная стоимость													22,1	22,1
Итого приток			324,5	324,5	324,5	324,5	324,5	324,5	324,5	324,5	324,5	324,5	346,6	3591,3
2. Отток денежных средств, в том числе:														
2.1. Инвестиции	6,0	458,3												464,3
2.2. Операционные издержки*			151,6	158,8	158,0	157,3	156,6	155,9	155,2	154,4	153,7	153,0	152,3	1706,8
2.3. Налог на прибыль			0,0	26,2	24,8	24,9	25,0	25,2	25,3	25,5	25,6	25,8	25,9	254,2
Итого отток	6,0	458,3	151,6	185,0	182,8	182,2	181,6	181,1	180,5	179,9	179,3	178,8	178,2	2425,3
3. Чистый денежный поток	-6,0	-458,3	172,9	139,5	141,7	142,3	142,8	143,4	144,0	144,6	145,1	145,7	168,4	1166,0
4. То же нарастающим итогом	-6,0	-464,3	-291,4	-151,9	-10,2	132,1	274,9	418,3	562,3	706,8	852,0	997,7	1166,0	
5. Коэффициент дисконтирования	0,9	0,8	0,8	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	
6. Чистый дисконтированный доход	-5,5	-378,8	129,9	95,3	88,0	80,3	73,3	66,9	61,1	55,7	50,9	46,4	48,8	412,3
7. То же нарастающим итогом	-5,5	-384,2	-254,3	-159,0	-71,0	9,3	82,5	149,4	210,5	266,2	317,1	363,5	412,3	

* – в том числе налог на имущество (2,2 %).