



**КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени К.И. САТБАЕВА**

**ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ И
БИОЛОГИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ**

**КАФЕДРА ХИМИЧЕСКОЙ И
БИОХИМИЧЕСКОЙ ИНЖЕНЕРИИ**

«Допущены к защите»
Заведующий кафедрой
Доктор хим.наук, профессор
_____ Елигбаева Г. Ж.
« ___ » _____ 2020 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

на тему: «ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ
ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ХРИЗОТИЛ-АСБЕСТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ
ЖЕТЫГОРА»

по образовательной программе 5В072000 – «Химическая технология
неорганических веществ»

Выполнили выпускники:

Алтынбасова К.Ж.
Козловская Е.А.
Ыбрай К.Б.

Научный руководитель:

д.т.н. проф., доцент Капралова В.И.

Алматы 2020

АҢДАТПА

Жетігора кен орнының хризотил-асбест өндірісінің қалдықтарының заттық және фазалық құрамы зерттелді және олардың негізгі компоненті хризотил - $Mg_3(Si_2O_5(OH)_4)$ (61,8 масс.%). Қалдықтарда сондай – ақ Ni оксидіне қайта есептегенде құрамында 0,82 масс.% бар никель қосылыстары бар екені анықталды. Қышқыл сіңіргіш компоненттерді сілтілеудің әр түрлі режимдері зерттелінді және 20°C кезінде 1м H₂SO₄ күкірт қышқылын экстракциялау процесі үшін Т:Ж арақатынасы 1:25 -ға тең және процес уақыты 180 минут болуы ықтимал екендігі анықталды. Никель қосылыстарын ерітіндіге шығару дәрежесі 80,4 салыст. % құрайды. Алынған ерітіндінің негізгі компоненттері магний сульфаты (58 масс. %), сондай-ақ алюминий сульфаттары (6 масс.%) және кальций (5,8 масс.%).

Кілт сөздер. Хризотил-асбест, өндіріс қалдықтары, заттық және фазалық құрам, күкірт қышқылды экстракция.

АННОТАЦИЯ

Изучен вещественный и фазовый состав отходов производства хризотил-асбеста месторождения Жетыгора и показано, что их основным компонентом является хризотил - $Mg_3(Si_2O_5(OH)_4)$ (61,8 масс.%). Отходы также содержат хлорит – 12,6 масс.%, хромит – 9,4 масс.%, кварц – 9,1 масс.% и кальцит - 7,1 масс.%. Из результатов вещественного анализа также следует, что в отходах содержатся и соединения никеля, при содержании в пересчете на оксид NiO – 0,82 масс.%. Исследованы различные режимы выщелачивания кислотопоглощающих компонентов и установлено, что оптимальным является процесс сернокислотной экстракции 1М H_2SO_4 при 20°C, соотношении Т:Ж=1:25 и времени процесса 180 минут. Степень извлечения соединений никеля в раствор при этом составляет 80,4 отн.%. Основными компонентами полученного раствора является сульфат магния (58 масс.%), а также сульфаты алюминия (6 масс.%) и кальция (5,8 масс.%).

Ключевые слова. Хризотил-асбест, отходы производства, вещественный и фазовый состав, сернокислотная экстракция.

THE ANNOTATION

The material and phase composition of chrysotile asbestos production wastes from the Zhetygora deposit was studied and it was shown that their main component is chrysotile - $Mg_3(Si_2O_5(OH)_4)$ (61.8 wt.%). It was found that the waste also contains nickel compounds, with a content in terms of NiO oxide of 0.82 wt.%. Various leaching modes of acid-absorbing components were studied and it was found that the process of sulfuric acid extraction of 1M H_2SO_4 at 20 °C, the ratio T:W = 1: 25 and the process time of 180 minutes is optimal. The degree of extraction of Nickel compounds in the solution is 80.4 rel.%. The main components of the resulting solution are magnesium sulfate (58 wt.%), As well as sulfates of aluminum (6 wt.%), and calcium (5.8 wt.%).

Keywords. Chrysotile asbestos, industrial waste, material and phase composition, sulfuric acid extraction.

СОДЕРЖАНИЕ

	стр
Введение	6-7
1 Литературный обзор	8
1.1 О деятельности АО «Костанайские минералы»: товарная продукция и отходы производства	8-11
1.2 Способы получения соединений никеля из природного и техногенного сырья	11-13
1.3 О состоянии рынка никелевой руды в Казахстане	13-14
1.4 Использование соединений никеля	14-15
1.5 Области применения отходов производства хризотил-асбеста	16-17
1.6 Выводы из анализа литературного обзора	17-18
2 Методы исследования	19
2.1 Характеристика исходных материалов и методы анализа	19-20
2.2 Методики проведения экспериментов	20
2.2.1 Низкотемпературная сульфатизация.	20
2.2.2. Кислотная экстракция.	21
3 Основные результаты работы и их обсуждение	22
3.1. Исследование вещественного и фазового состава отходов производства хризотил-асбеста месторождения Жетыгора.	22-23
3.2. Низкотемпературная сульфатизация отходов производства хризотил-асбеста	24-31
3.3. Азотнокислотная экстракция отходов производства асбестовых материалов м. Жетыгора	31-34
3.4. Сернокислотная экстракция отходов производства асбестовых материалов м. Жетыгора.	34-41
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	42
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	43-45

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследований. Одной из актуальных проблем современности является переработка и утилизация техногенных отходов, оказывающих негативное влияние на окружающую среду и занимающих большие площади для их депонирования.

Одним из источников образования таких отходов являются предприятия горно-добывающей отрасли и, в частности, предприятия по производству асбестовых материалов.

Республика Казахстан обладает одним из крупнейших месторождений хризотил-асбеста, по запасам которого занимает пятое место в мире. Месторождение Жетыгора находится в Костанайской области и является единственным в Средней Азии сырьевым источником асбестовых материалов. Месторождение является уникальным по содержанию хризотил-асбеста, природного минерала (горный лен), не имеющего аналогов среди искусственных материалов. Всего в мире имеется четыре таких месторождения: два в России, одно - в Бразилии и одно – в Казахстане [1].

Уникальность заключается в том, что из двух разновидностей асбеста (амфиболовый и хризотил) Казахстан располагает только хризотил-асбестом. Кислотостойкие амфиболовые асбесты в отличие от хризотил-асбеста имеют прямые иглообразные волокна, образующие частицы, вдыхание которых приводит к развитию онкозаболеваний [2]. Поэтому этот вид асбеста запрещено использовать в странах Евросоюза. В отличие от амфиболовых, элементарные частицы хризотил-асбеста представляют собой очень тонкие трубочки-фибриллы диаметром в сотые доли микрон, растворяющиеся в кислой среде с образованием аморфного кремнезема [2]. Их канцерогенность научными исследованиями в настоящее время не доказана [3]. В отличие от волокон амфиболового асбеста, волокна хризотила быстро выводятся из человеческого организма и не представляют угрозы для работников асбестовой отрасли при контролируемом использовании. В мае 2019 года на девятой Конференции сторон Роттердамской конвенции хризотил-асбест в седьмой раз не включен в Запретительный список особо опасных химических веществ [3].

Хризотил-асбест широко используется для производства дешевых и качественных строительных материалов: шифера, теплоизоляционных материалов, труб, а также в производстве автомобильных компонентов – тормозных колодок, прокладок [3].

Несмотря на уникальные свойства и относительно низкую стоимость асбоцементных материалов, мировые производители дорогих синтетических волокон-заменителей асбеста препятствуют развитию производства хризотил-асбеста, что вынуждает подобные предприятия, и, в первую очередь АО «Костанайские минералы», являющегося градообразующим предприятием, искать другие инновационные направления своей деятельности. Одним из таких направлений, является поиск технических решений и создание новых технологий переработки отходов производства

хризотил-асбеста на неорганические материалы и товарные продукты различного назначения.

В частности, по предварительному предположению сотрудников комбината, отходы асбестового производства могут содержать такие ценные компоненты как кобальт и никель, разработка технологии извлечения которых представляет для АО «Костанайские минералы» определенный практический интерес.

Исходя из изложенного, целью данной дипломной работы является изучение вещественного и фазового состава данных отходов и исследование возможности извлечения из них ценных компонентов с последующей переработкой на неорганические материалы и товарные продукты.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- изучить вещественный и фазовый состав отходов производства хризотил-асбеста месторождения Жетыгора АО «Костанайские минералы»;
- отработать различные варианты кислотного выщелачивания отходов производства хризотил-асбеста в зависимости от природы кислотного реагента, времени и температуры процесса и соотношения Т:Ж;
- выбрать оптимальный вариант процесса извлечения и его параметры.

Работа выполнена коллективом студентов: Козловской Е.А., Ыбрай К.Б. и Алтынбасовой К.Ж., проходивших производственную практику с 20 мая 2019 г. по 30 июля 2019 г. на АО «Костанайские минералы».

Научная новизна данной дипломной работы заключается в том, что впервые изучен вещественный и фазовый состав отходов производства хризотил-асбеста и показано, что они содержат соединения никеля в количестве 0,82 масс.% в пересчете на NiO. Исследованы различные режимы выщелачивания кислотопоглощающих компонентов и установлено, что оптимальным является процесс сернокислотной экстракции 1М H₂SO₄ при 20°C, соотношении Т:Ж=1:25 и времени процесса 180 минут, обеспечивающий степень извлечения соединений никеля в продуктивный раствор 80,4 отн.%.

Результаты данной дипломной работы апробированы на международной конференции «Сатпаевские чтения -2020».

Козловская Е.А., Ыбрай К.Б., Алтынбасова К.Ж. Исследование возможности переработки отходов производства хризотил-асбеста месторождения Жетыгора на товарные продукты/Сб.материалов международной конференции «Сатпаевские чтения -2020» - Алматы, 12 апреля 2020.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 О деятельности АО «Костанайские минералы»: товарная продукция и отходы производства.

АО «Костанайские минералы» находятся в Костанайской области, г. Житикара, 200 км от областного центра – г. Костанай (рисунок 1). Единственное предприятие в Казахстане, ведущее разработку месторождений руд хризотил-асбеста, АО «Костанайские минералы» - современное высокотехнологичное горно-обогатительное предприятие. Сырьевой базой предприятия является Жетыгаринское месторождение хризотил-асбеста. По запасам месторождение занимает пятое место в мире [4].

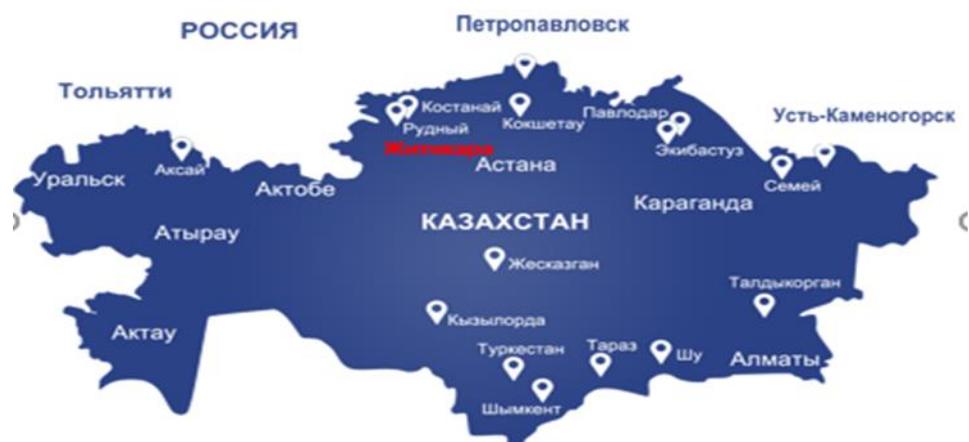


Рисунок 1. Размещение промышленного города Житикара по производству хризотил-асбеста

На базе этого месторождения построен и запущен в эксплуатацию в 1965 году комбинат "Костанайасбест", ныне АО "Костанайские минералы" [5].

Председателем Правления АО «Костанайские минералы» является Нурхожаев Ербол Сапарбаевич - выпускник Государственной Академии управления, г. Москва [6].

В настоящее время производственная мощность комбината 400 тыс. т хризотила в год. В проектном контуре карьера запасов руды, при указанной производственной мощности хватит на 70 лет. Мощность рудного тела изменчива от 20 до 450 м, падение восточное под углом 70°. Геометрические размеры карьерного поля в плане: длина – 4000м, ширина – 1600м, глубина – 290м (проектная – 640м) [5].

По объему добычи и переработки хризотила компания входит в тройку мировых лидеров. АО «Костанайские минералы» производит 10% мирового объема хризотилового волокна [6].

АО «Костанайские минералы», являясь градообразующим предприятием, уделяет огромное внимание области корпоративно-социальной ответственности перед персоналом и городом. Ежегодные

налоговые поступления в государственный бюджет от деятельности комбината составляют примерно: в местный бюджет - 830,0 млн. тнг. и в республиканский бюджет - 320,0 млн. тнг. [5].

Товарным продуктом предприятия АО «Костанайские минералы» является хризотил-асбест. Житикаринский асбест по своему качеству является высоко конкурентоспособным продуктом на мировом рынке и используется для изготовления асбоцементных труб, шифера, других асбоцементных изделий, а низкие марки применяются в качестве изоляционного материала и наполнителя. В настоящее время в мировой промышленности используется только хризотил-асбест, входящий в состав более чем трёх тысяч изделий в самых различных областях техники [6].



Рисунок 2. Готовый продукт хризотилового волокна

Хризотил используется в производстве:

- кровельных, стеновых изделий (асбестоцементные плоские и волнистые листы, пенобетон);
- труб (хризотилцементные напорные и безнапорные трубы различного диаметра);
- фасадных плит;
- асбестотехнических и теплоизоляционных изделий (ткани, шнуры, картон, фильтры, фрикционные изделия, тормозные ленты и др.);
- фиксаторов защитного слоя бетона для устройства тоннелей, герметиков;
- резинотехнических материалов, кирпича;
- для приготовления мастик, герметиков, футеровочных составов, органосиликатных покрытий, буровых и тампонажных растворов, асфальтобетонных смесей, приготовления клеевых смесей и замазок, строительных растворов, ремонтно-восстановительных составов [6].

Этот материал входит в состав защитных костюмов для представителей профессий, сопряженных с риском, например, пожарных, также можно найти волокна в составе специальных бумажных изделий, в том числе производится особый асбокартон, который отличается своей прочностью [6].

Многие строительные материалы имеют асбест в составе, без его применения никак не обойтись на производстве шифера, различных труб (рисунок 3) [6].



Рисунок 3. Трубы, в состав которых входит хризотил-асбест

В автомобильной промышленности этот минерал тоже отметился - его используют для создания тормозных колодок, уплотнительных прокладок, муфт сцепления, дисков и других запчастей. Производство асфальта также не обходится без асбеста – он необходим при закладке асфальтового полотна. Благодаря низкой теплопроводности, асбест может обеспечить хорошую защиту от высоких температур, поэтому с его помощью выполняют теплоизоляцию различных нагревательных приборов. Помимо применения в промышленности, изделия из асбеста нередко используются в качестве принадлежностей для огненного шоу - эффектного представления с использованием огня (огнеупорная асбестовая ткань) [6].

Самый большой потребитель асбеста — асбоцементная промышленность, более 75% хризотилового асбеста, который добывается в мире, традиционно используется в производстве асбоцементных изделий, в продуктах этого вида промышленности (трубы и листы) содержится 10—15% асбеста (в основном хризотил) [6].

Для обогащения хризотил-асбеста из руды применяется сухой гравитационный метод. Принцип обогащения основан на различных объемных весах и различных скоростях витания в воздушной среде распушенного асбестового волокна. Сам процесс обогащения состоит из многостадийного дробления руд в целях вскрытия асбестового волокна с последующим извлечением асбеста на грохотах, где распушенное волокно «всплывает» на поверхность. На механических ситах происходит разделение волокна асбеста и дробленого материала по крупности, и волокно отсасывается воздушной струей в деки грохота. Концентраты, сформированные по длине волокна в три потока, проходят перечистку, при которой волокно обеспыливается, обезгаливается, классифицируется, подпушивается и т.д. [7].

В результате переработки асбестовых руд в зависимости от длины волокна вырабатывается товарный асбест различных марок, объединенных в 3–6 группы Международным стандартом ГОСТ 12871-93 «Асбест хризотилковый». Фракционный состав волокна различных товарных марок определяется методом сухого отсева на контрольном аппарате, состоящем из набора четырех сит с разными размерами ячеек сеток [7].

Отходы обогащения представляют собой сухой дробленый материал с содержанием фракции + 5мм около 15%, состав которых по основным компонентам следующий: 33,9% MgO; 0,5% CaO; 0,35% Al₂O₃; 3,12% FeO; 9,4% Fe₂O₃; 38,8% SiO₂; 13,24% ППП [8-9].

1.2 Способы получения соединений никеля из природного и техногенного сырья.

Технологические схемы переработки никелевых руд определяются их типом и особенностями химического состава. Богатые сульфидные руды в основном перерабатываются пирометаллургическим способом. При этом наибольшее распространение имеет плавка никелевой руды на ферроникель, в меньшей степени распространены процессы высокотемпературного автоклавного выщелачивания. В настоящее время также применяется плавка окисленных никелевых руд на никелистый чугун (продукт, близкий по составу к ферроникелю), весьма широко востребованный при производстве нержавеющей сталей [10].

Природные никелевые руды выплавляют в шахтных печах и перед расплавлением подвергают спеканию путем брикетирования или агломерации. Брикетирование производится на валковых прессах в яичных брикетах массой 0,2-0,3 кг каждая. Перед брикетированием руду измельчают в молотковой мельнице и сушат. Связующим веществом является глина, содержащаяся в самой руде. Сульфидирующий агент вводится в состав брикетирующей смеси. Готовые брикеты сушат от тепла выхлопных газов шахтных печей [11].

Брикетирование без связующего является относительно недорогой и простой операцией. Однако полученные брикеты имеют недостаточную прочность, полностью газонепроницаемы и содержат влагу. Их плавление требует повышенного расхода топлива и характеризуется более низкой удельной производительностью [11].

Спекание - является более дорогим и сложным способом переработки руды, чем брикетирование. Однако с технологической точки зрения это более продвинутый процесс. Агломерация позволяет получить хорошо термически подготовленный пористый материал с достаточно высокой механической прочностью [11].

При приготовлении шихты к руде добавляют агломерат и кокс (мелкий кокс), расход которого из рудной массы составляет 18-20% и 8 - 10% соответственно. Агломерат или брикеты являются рудным компонентом шихты при расплавлении [11].

Целью плавки окисленных никелевых руд является максимальное извлечение никеля и кобальта в матовый и шлаковый шлак. Образование матового материала из оксидного материала происходит в результате восстановления и сульфидирования никеля, кобальта и частичного железа, содержащихся в руде в виде оксидов и силикатов. По этой причине плавление окисленных никелевых руд в шахтных печах называется восстановительно-сульфидирующей плавкой [11].

Плавление происходит в восстановительной атмосфере, что необходимо для восстановления высших оксидов железа и гипса (если они присутствуют в шихте). В этом случае часть оксидов железа и никеля может быть восстановлена до свободных металлов, которые растворяются в штейне. Процессы восстановления при выплавке окисленных никелевых руд сопровождаются одновременным образованием сульфидов [11].

Восстановительно-сульфидная плавка окисленных никелевых руд в шахтных печах характеризуется следующими основными физико-химическими процессами: сжигание топлива; восстановление и сульфидирование оксидов; образование мата и шлака; отделение жидких продуктов от плавления - стенка и шлак [11].

Однако за период длительной эксплуатации, богатые месторождения сульфидных руд многих цветных металлов, в том числе и никеля уже исчерпаны и в передел поступают в основном окисленные никелевые руды, которые характеризуются низким, по сравнению с сульфидными, содержанием никеля. Как правило, они содержат 0,6-1,4 % никеля [21-22, 24]. Близкими по составу к окисленным рудам и содержанию никеля являются и различные техногенные отходы, например, отвалы серпентинита при переработке асбеста [23].

Переработка таких окисленных руд традиционными пирометаллургическими методами нерентабельна.

Наиболее перспективными методами переработки природного и техногенного никельсодержащего сырья являются гидрометаллургические способы, а именно, кучное или агитационное азотно-, соляно- и серноокислотное выщелачивание [21-23].

Одним из известных способов извлечения никеля и кобальта из окисленного сырья является процесс Моа Бей, включающий в себя серноокислотное выщелачивание при повышенных температурах и давлениях, при которых оксиды железа и окисульфаты алюминия становятся практически нерастворимыми. Выщелачивание проводят серной кислотой при 230-250°C и избыточном давлении от 28,5 кг/см² 40,8 кг/см² [22]. Также известны способы переработки окисленных никелевых руд, основанные на автоклавном серноокислотном вскрытии с последующей переработкой продуктивных растворов с использованием различных технологических приемов: химическое осаждение, сорбционное и экстракционное концентрирование [22]. Например, авторы [24] предлагают способ селективного извлечения никеля из растворов выщелачивания гидросульфидом натрия. Ими установлены оптимальные параметры

процесса, обеспечивающие 97-98 %-ное извлечение никеля из продуктивных растворов сернокислотного выщелачивания.

В работе [25] предложен способ извлечения металлов, преимущественно никеля и кобальта, из окисленных руд, который включает приготовление выщелачивающих растворов, содержащих кислоты, принадлежащую группе, включающей соляную, серную, азотную кислоты, и кислоты, образованные жизнедеятельностью бактерий; выщелачивание окисленной никелевой руды приготовленными выщелачивающими растворами с получением продуктивных растворов и их последующая переработка.

Авторами [26] изучены закономерности процесса перколяционного выщелачивания окисленной никелевой руды растворами с концентрацией серной кислоты 30-200 г/л. По результатам выбрана оптимальная концентрация серной кислоты около 100 г/л, обеспечивающая степень извлечения никеля около 70-73 % с получением продуктивного раствора, содержащего около 2,2-2,7 г/л никеля при незначительном избытке серной кислоты.

1.3 О состоянии рынка никелевой руды в Казахстане.

ТОО «Ферроникелевый комбинат «Ертіс» создано в 2009 году для реализации проекта строительства и эксплуатации никелевого завода в Восточно-Казахстанской области с производством основного продукта – товарного никелевого штейна и ферроникеля (до 9,5 тыс. тонн никеля в год), в дальнейшей перспективе – переработки отходов производства с получением шлаковаты и шлакоцемента [12].

Реализация проекта строительства завода соответствует Государственной индустриально-инновационной программе Республики Казахстан и способствует решению поставленных в ней задач по диверсификации и производства товаров с высокой добавленной стоимостью [12]. Местом реализации проекта является – Восточно-Казахстанская область, Бескарагайский район, в непосредственной близости от сырьевой базы – Горностаевского месторождения кобальт-никелевых руд. Поставщиком сырья (кобальт-никелевых руд) является дочерняя компания ТОО «ФНК «Ертіс» – ТОО «Казникель» (недропользователь месторождения «Горностаевское»). Имеющаяся научно-техническая информация позволяет создать на ферроникелевом комбинате «Ертіс» высокоэффективную и надежную технологию переработки окисленных никелевых руд на основе принципов работы печи Ванюкова. К разработке технологии и полному проектированию печей никелевого завода привлекались крупные зарубежные компании:

- Mintek (ЮАР) – металлургия конвертации;
- Московский институт стали и сплавов (МИСиС, Россия) – проектирование печи;

- FLSmidth AS (Дания) – проектирование установки прокатки и сушки руды;
- RedMountainEnergyCorp. (США) – проектирование кислородного блока, а также Wardell Armstrong International – для составления технико-экономического обоснования проекта [12].

Осуществление такого проекта требует финансирования в размере 250 млн.долл.США в течение шести лет с начала строительства никелевого завода. В связи с финансовыми трудностями компании в 2015 году проводился анализ рынка и поиски более дешевой технологии переработки окисленных никелевых руд [12].



Рисунок 4. Области потребления никеля в 2018 году (100 % = 2279 тыс. т)

Мировое производство первичного никеля во всех видах в 2018 году, по данным аналитиков Wood Mackenzie, составило 2235 тыс. т (+6,3 % к уровню 2017 года), в том числе 1153 тыс. т никеля (51,5 %) – в ферроникеле и никелистом чугуна [13].

Под первичным никелем, по определению International Nickel Study Group, подразумевается продукция плавильных и рафинировочных заводов, пригодная для использования потребителями, в том числе:

- никель класса I с содержанием никеля 99 % и выше (электролитный никель – в виде полноразмерных или резаных катодов, гранулы, брикеты, порошки/хлопья, пеллеты, рондели);
- никель класса II с содержанием никеля менее 99 % (ферроникель, оксид никеля/синтер, ютилити-никель, никелистый чугун) [13].

Отдельная группа включает химикаты на основе никеля. На долю 10 крупнейших стран – производителей никеля пришлось почти 85 % мирового выпуска. Практически недостижимым лидером является Китай, на который приходится почти 1/3 мирового производства [13].

1.4 Использование соединений никеля.

Никель образует множество различных соединений, как органических, так и неорганических, каждое из которых применяется в определенных областях человеческой деятельности [15].

В промышленности используются более трех тысяч сплавов и соединений никеля [14].

Все нержавеющие стали обязательно содержат никель, так как никель повышает химическую стойкость сплава [16]. Нержавеющая сталь наряду с другими сплавами никеля-хрома-железа широко применяются в коррозионно устойчивом оборудовании, архитектуре и изготовлении кухонной посуды [14]. Также сплавы никеля характеризуются высокой вязкостью и используются при изготовлении прочной брони. При изготовлении важнейших деталей различных приборов используется сплав никеля с железом (36-38% никеля), обладающий низким коэффициентом термического расширения [16].

При изготовлении сердечников электромагнитов широкое применение находят сплавы под общим названием пермаллой. Эти сплавы, кроме железа, содержат от 40 до 80% никеля [16].

Из монооксида никеля изготавливают краски и эмали в керамическом и стекольном производстве. А при производстве анодов, которые применяются в щелочных аккумуляторах, используется сесквиоксид никеля Ni_2O_3 [15].

Латунь и прочие сплавы никеля с медью употребляются для отлива монет, оборудования для пищевой и молочной промышленности [14].

Сплавы никеля с алюминием применяют для изготовления магнитов и катализаторов [14].

Нихромовые сплавы используются в нагревательных элементах, газовых турбинах и реактивных двигателях. В ювелирном деле применяются сплавы никеля с благородными металлами [14].

Металлический никель, его соединения и сплавы имеют широкий спектр применения и в других отраслях промышленности - гальваностегии, изготовлении магнитных лент для аудиозаписи, составляющих компьютера, сварочного оборудования, хирургических протезов и пломб, никелево-кадмиевых аккумуляторов, красителей (например, желтый титанат никеля), форм для стеклянных и керамических сосудов. Они используются также в качестве катализаторов для реакций гидрогенизации, органического синтеза и последней стадии газификации угля (метанизация) [14].

Специально приготовленный дисперсный никель находит широкое применение как катализатор самых разных химических реакций [16].

Различные металлы никелируют, что позволяет защитить их от коррозии. На металл наносится тонкий никелевый слой, обладающий высокой коррозионной стойкостью. Вместе с этим никелирование придает изделиям красивый внешний вид [16].

Профессиональный контакт с никелем может иметь место также при утилизации вторсырья, поскольку никельсодержащие материалы - особенно отходы сталелитейной промышленности - обычно плавят, очищают и

используют для получения сплавов, похожих по химическому составу на исходную стадию процесса утилизации вторсырья [14].

1.5 Области применения отходов производства хризотил-асбеста.

В целях комплексного использования сырья на комбинате АО «Костанайские минералы» из отходов технологического производства получают щебень фракции 3-10 мм, посыпку ПК-1,25 для мягкой кровли, часть технологических отходов без дополнительной обработки отгружается потребителям; из продуктов, уловленных пылеочистными установками – асбест 7 группы. Однако в данном случае речь идет именно об отходах технологического производства, количество которых составляет не более 15% от количества товарного асбеста 3-6 групп, а не о пустой породе, которая полностью поступает в отвал [17; 9].

Отходы производства асбеста АО «Костанайские минералы» представляют собой серпентиниты и серпентинитизированные ультрамафиты (дуниты и гарцбургиты), весьма близкие по химическому составу к асбесту и отличающиеся от него почти исключительно структурным состоянием (таблица 1).

Таблица 1 - Химический состав горных пород и хризотил-асбеста Жетыгаринского месторождения по данным [18-19].

Компо- ненты	Дунит слабо серпен- тинизиров. (среднее из 2 проб)	Серпентинит аподунитовый (среднее из 2 проб)	Гарцбургит серпен- тинизиров. (среднее из 5 проб)	Серпентинит апогарцбурги- товый(среднее из 7 проб)	Хризотил- асбест (одна проба)
SiO ₂	36,31	36,00	37,15	38,67	40,16
TiO ₂	0,01	Сл.	0,03	Сл.	Сл.
Al ₂ O ₃	1,03	1,23	1,23	1,31	0,75
Cr ₂ O ₃	0,025	0,77	0,15	0,41	0,03
Fe ₂ O ₃	4,89	2,80	3,87	3,21	0,82
FeO	2,52	2,79	3,18	1,98	1,00
MnO	0,002	0,09	0,0022	0,09	0,05
MgO	40,25	39,77	39,47	39,45	40,95
NiO	Нет	0,16	Нет	0,24	Сл.
CaO	0,81	0,88	1,96	0,75	0,84
Na ₂ O	Сл.	Нет	0,05	Нет	Нет
K ₂ O	«	«	0,001	«	«
SO ₃	0,21	0,78	0,12	0,48	0,30
CO ₂	0,30	«	0,46	«	«
П.п.п.	13,67	14,46	11,48	13,32	Не опр. 14,68
Объемная масса	2,56	2,45	2,84	2,40	2,36
MgO масс.	1,109	1,105	1,062	1,020	1,020
SiO ₂ мол.	1,653	1,647	1,584	1,521	1,520

Как видно из таблицы 1, с точки зрения химического состава основными компонентами отходов являются оксиды магния (39,45-40,25%) и кремния (36,00-38,67%), присутствующие в форме гидросиликатов магния, на которые приходится 88,10-91,44% общей массы (причем 11,48-14,46% приходится на связанную воду). Основной примесью являются оксиды

железа (5,19-7,41%), присутствующие преимущественно в форме магнетита (5,06-7,09%). Остальные примеси присутствуют в незначительном количестве – их суммарное содержание составляет 2,36-4,85% [20].

Исходя из химического и минералогического состава отходов производства асбеста АО «Костанайские минералы», наиболее перспективными представляются два базовых направления их переработки: [20] :

1. Поскольку химический и минеральный состав отходов производства асбеста АО «Костанайские минералы» почти полностью совпадает с составом самого асбеста (см. таблицу 1), наиболее перспективным представляется их использование для получения синтетического асбеста [20].
2. Поскольку силикаты с молекулярным соотношением $MeO/SiO_2 \geq 1,5$ сравнительно легко выщелачиваются минеральными кислотами, достаточно перспективными представляются химические методы разложения отходов с извлечением магнезия в виде различных соединений, которые могут быть утилизированы различными способами (в качестве сырья для производства металлического магнезия, высокопрочных бетонов, огнеупоров и др.), причем попутно из них может быть извлечен никель. Сверх того, отход выщелачивания магнезия – шихтоф, представляющий собой смесь кремнезема с магнетитом и небольшим количеством других примесей (в частности, хромита), может быть дополнительно переработан с получением товарных продуктов на основе кремнезема (аэросила, «белой сажи», жидкого стекла), хромит использован как сырье для производства металлического хрома или феррохрома, а магнетит, содержащий повышенное количество хрома, может быть использован в качестве перспективного сырья для производства природнолегированных сталей [20].

1.6 Выводы из анализа литературного обзора

Из анализа научно-технической литературы следует, что никель и его соединения являются важными компонентами для развития не только металлургической, но и других отраслей экономики. Поэтому разработка новых способов и технологий извлечения никеля из такого важного резерва производства как техногенное сырье, несомненно является актуальной задачей.

В научно-технической литературе и обзорах интернета публикуются сведения о различных способах получения соединений никеля из природного и техногенного сырья.

Наибольшее распространение для сульфидных богатых руд получил пирометаллургический способ. Однако из-за исчерпания богатых месторождений сульфидных руд в передел все чаще поступают окисленные никелевые руды, содержащие как правило 0,6-1,4 % никеля и техногенные отходы, которые по своей природе и содержанию никеля близки к окисленным рудам. Их переработка пирометаллургическим методом шахтной плавки неэффективна и нерентабельна.

Одним из перспективных направлений переработки природного и техногенного окисленного никельсодержащего сырья являются гидрометаллургические способы, а именно агитационное либо кучное азотно-, соляно- или сернокислотное выщелачивание.

На основании проведенного обзора в качестве основного метода переработки был выбран способ кислотного выщелачивания и поставлены цели и задачи данной дипломной работы.

2 Методы исследования

2.1 Характеристика исходных материалов и методы анализа

Объектом исследования данной дипломной работы являются отходы производства хризотил-асбеста месторождения Жетыгора (рисунок 5).



Рисунок 5. Внешний вид отходов производства хризотил-асбеста месторождения Жетыгора

Исследование вещественного состава отходов производства хризотил-асбеста месторождения Жетыгора, а также твердого остатка после различных режимов выщелачивания проводили методом электронно-зондового анализа с использованием электронного микроскопа фирмы JEOL-733 с рентгеновским анализатором.

Фазовый состав отходов изучали рентгенодифрактометрическим анализом, который проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с $Cu_{K\alpha}$ – излучением, β -фильтр.

Количественное определение содержания соединений никеля в растворах выщелачивания проводили методом химического анализа по взаимодействию с диметилглиоксимом весовым методом [27]. Согласно методике к 10 мл пробы прибавили раствор аммиака до появления слабого запаха, и смесь нагревали до кипения. После охлаждения до 50-60°C приливали раствор диметилглиоксима до прекращения образования осадка. Раствор при этой температуре оставляли на водяной бане примерно полчаса. Затем прибавляли еще 3 мл раствора диметилглиоксима и убеждались в полноте осаждения никеля. Осадок отфильтровывали через фильтрующий тигель, промывали горячей дистиллированной водой, растворяли в малом количестве разбавленной соляной кислоты и промывали тигель горячей водой. Фильтрат собирали в стакан и объем его доводили до 100—150 мл дистиллированной водой. Прибавляли раствор аммиака до слабого запаха и при 50-60°C прибавляли раствор диметилглиоксима до полного выпадения осадка. При этой температуре оставляли смесь примерно на полчаса. После этого фильтровали через взвешенный фильтрующий тигель и осадок на фильтре промывали горячей дистиллированной водой. Тигель с осадком

высушивали примерно 3ч при 110—120°C. После охлаждения в эксикаторе взвешивали диметилглиоксимат никеля [27].

Количественное определение содержания соединений магния и кальция в растворах выщелачивания проводили методом комплексометрического титрования с индикатором мурексид для определения кальция и с индикатором эриохром черный Т для определения магния [28]. В колбу для титрования помещали 10 мл пробы. Прибавляли 2 мл раствора едкого натра, 0,1—0,2 г смеси мурексида с солью и сразу титровали раствором комплексона III до появления интенсивного фиолетового окрашивания. Израсходованный объем этого раствора отвечал содержанию кальция. После окончания титрования раствор нейтрализовали 1 н. раствором соляной кислоты (1,5—2,5 мл). Разложение мурексида ускоряется нагреванием. Потом прибавляли 5 мл буферного раствора аммиака, около 0,1 г смеси эриохром черного Т с солью и титровали до перехода фиолетового окрашивания в синее [28].

Количественное определение содержания соединений железа в растворах выщелачивания проводили фотоколориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой [29]. К 5 мл пробы, или меньшему ее количеству, содержащему 0,01—1,0 мг железа, приливали раствор хлорида аммония, 2 мл раствора сульфосалициловой кислоты и 2 мл раствора аммиака; объем доводили дистиллированной водой в мерной колбе до метки и тщательно перемешивали. Через 5 мин измеряли оптическую плотность и из найденной величины вычитывали значение оптической плотности холостого определения, проведенного таким же способом с дистиллированной водой, и по калибровочной кривой находили содержание железа [29].

Количественное определение содержания соединений алюминия в растворах выщелачивания проводили фотоколориметрическим методом с алюминоном [30]. В колбу емкостью 150 мл помещают 5 мл пробы. Добавляли 10 мл раствора алюминона в буферной смеси и погружали на 15 мин в кипящую водяную баню. Охладив смесь примерно до 20°C, перенесли ее в мерную колбу емкостью 100 мл, доливали водой до метки и перемешивали. Не позже чем через 25 мин измеряли оптическую плотность. По калибровочной кривой находили содержание алюминия [30].

2.2 Методики проведения экспериментов.

2.2.1 Низкотемпературная сульфатизация. Для перевода в раствор кислотополошающих компонентов отходов производства хризотил-асбеста применяли способ низкотемпературной сульфатизации [32]. Для этого пробу отходов производства хризотил-асбеста смачивали 5М раствором серной кислоты до образования пластилинообразной массы, затем прокаливали в муфельной печи в течение 60 минут при температуре 250°C, полученный спек охлаждали и измельчали до частиц диаметром +0-10 мкм. Кинетику процесса выщелачивания спека изучали в двух растворителях (вода и 1М

серная кислота) при соотношении Т:Ж = 1:10 и 1:25 при комнатной температуре и при 60°C.

2.2.2 Кислотная экстракция. Кислотную экстракцию проводили при перемешивании пульпы на шейкере при комнатной температуре и при 60°C при соотношениях Т:Ж = 1:10 и 1:25 в зависимости от времени процесса. В качестве кислотного реагента использовали серную и азотную кислоты.

О степени выщелачивания растворимых компонентов во всех случаях судили по количеству оставшейся твердой фазы, а также по содержанию компонентов, перешедших в растворы.

3 Основные результаты работы и их обсуждение

3.1 Исследование вещественного и фазового состава отходов производства хризотил-асбеста месторождения Жетыгора.

Исследование вещественного состава отходов производства хризотил-асбеста месторождения Жетыгора проводили методом электронно-зондового анализа с использованием электронного микроскопа фирмы JEOL-733 с рентгеновским анализатором. Фазовый состав изучали рентгенодифрактометрическим анализом, который проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с $Si_{K\alpha}$ – излучением, β -фильтр. (исследования проводили в Институте геологических наук им.К.И.Сатпаева).

Спектрограмма и вещественный состав изученных отходов представлены на рисунке 6 и в таблице 2, а дифрактограмма и фазовый состав – на рисунке 7 и в таблице 3.

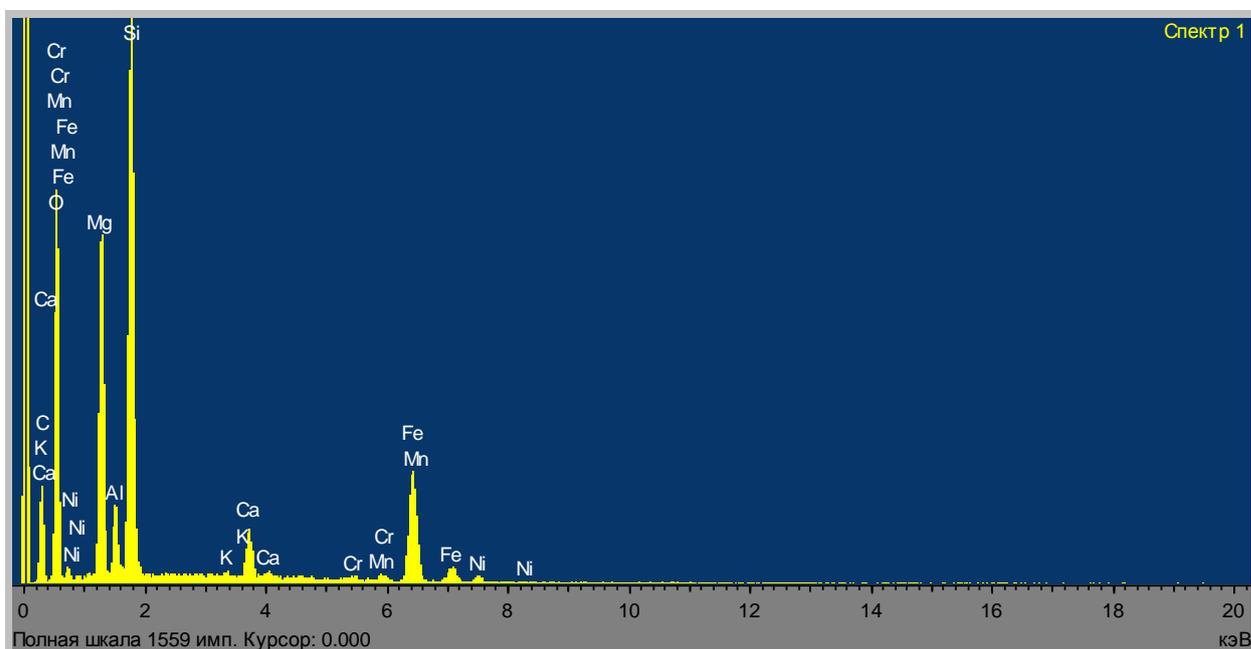


Рисунок 6. Спектрограмма отходов производства хризотил-асбеста месторождения Жетыгора

Таблица 2 – Вещественный состав отходов производства хризотил-асбеста месторождения Жетыгора

Содержание компонентов, масс. %								
MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	NiO
26,26	6,19	46,58	0,10	3,46	0,37	0,42	15,81	0,82

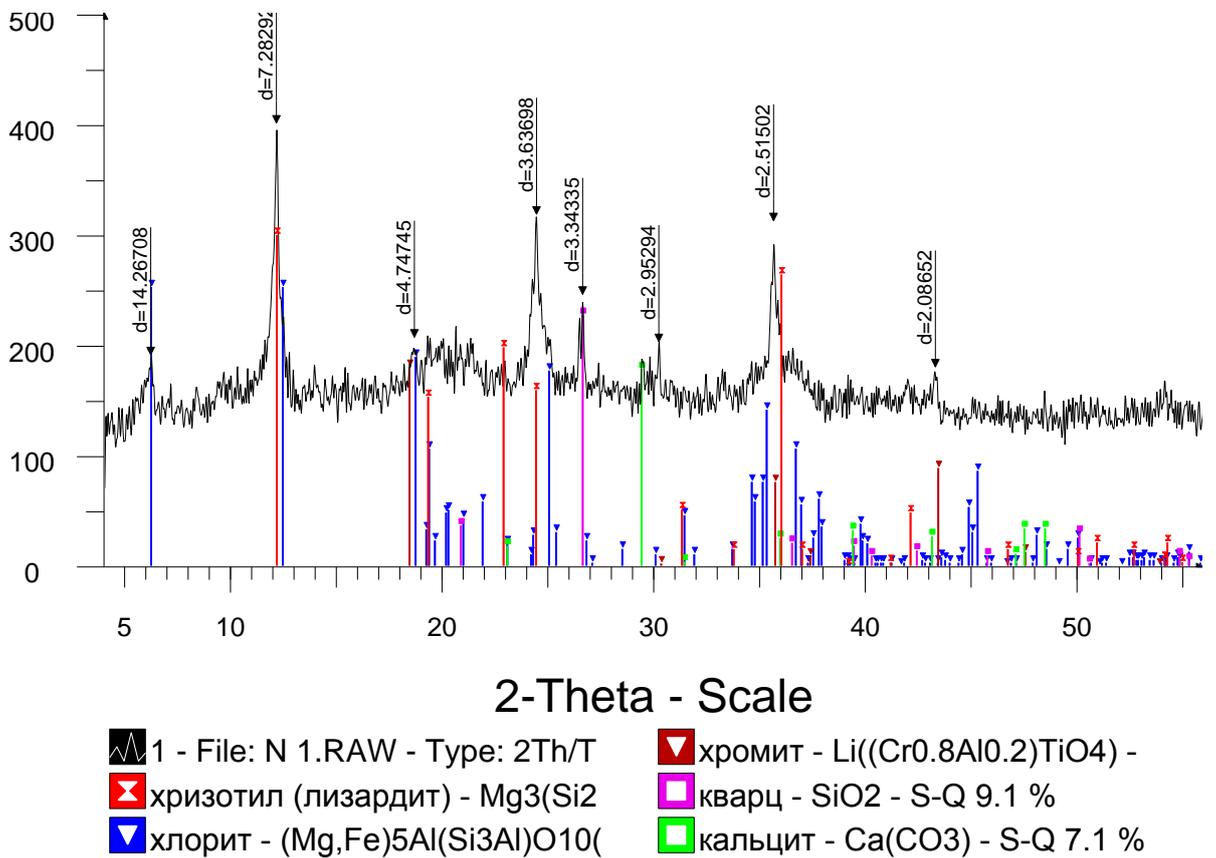


Рисунок 7. Дифрактограмма отходов производства хризотил-асбеста месторождения Жетыгора

Таблица 3 - Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа

Минерал	Формула	Концентрация, %
хризотил (лизардит)	$\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$	61.8
хлорит	$(\text{Mg,Fe})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	12.6
хромит	$\text{Li}((\text{Cr}_{0.8}\text{Al}_{0.2})\text{TiO}_4)$	9.4
кварц	SiO_2	9.1
кальцит	CaCO_3	7.1

Из результатов фазового анализа следует, что основным компонентом отходов производства хризотил-асбеста месторождения Жетыгора является хризотил (лизардит) - $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$ (61.8 масс.%), кроме того они содержат хлорит – 12,6 масс.%, хромит – 9,4 масс.%, кварц – 9,1 масс.%, а также кальцит - 7,1 масс.%.

Из результатов вещественного анализа также следует, что в отходах содержатся и соединения никеля, при содержании в пересчете на оксид NiO – 0,82 масс.%, что составляет 8,2 кг NiO на тонну отходов. Соединения кобальта по результатам комплексного анализа в отходах отсутствуют.

3.2 Низкотемпературная сульфатизация отходов производства хризотил-асбеста

Из результатов проведенных анализов следует, что в состав отходов входят такие кислотопоглощающие компоненты как магний, алюминий, кальций, железо, марганец, никель и хром. Для перевода их в раствор было предложено использовать низкотемпературную сульфатизацию с последующим выщелачиванием полученного спека.

Исходную пробу отходов производства хризотил-асбеста массой 10 г, смачивали 5М раствором серной кислоты до образования пластилинообразной массы, которую затем прокаливали в муфельной печи в течении 60 минут при температуре 250°C, полученный спек охлаждали, переносили в ступку, измельчали до частиц диаметром +0-10 мкм и взвешивали. Фотографии исходной пробы и пробы после сульфатизации показаны на рисунке 8 и 9.



Рисунок 8. Исходная проба отходов производства хризотил-асбеста месторождения Жетыгора массой 10 грамм для проведения сульфатизации

Полученный при сульфатизации спек подвергли выщелачиванию при следующих условиях:

1. Растворитель – вода. Отобранную пробу спека массой 1,003 г, переносили в коническую колбу, добавляли 10 мл воды, ставили на шейкер на 30 минут при комнатной температуре, затем отфильтровали на фильтре белая лента диаметром 11-13 см, полученный осадок высушивали до постоянной массы при температуре 105°C. Измеряли массу сухого твердого остатка. Эту же операцию повторяли при времени перемешивания 60, 90, 120 и 150 минут. Проводили те же операции при отношении Т:Ж=1:25.



Рисунок 9. Измельченный спек после сульфатизации.

2. Растворитель – 1 М раствор серной кислоты. Отобранную усредненную пробу спек массой 1,000 г, переносили в коническую колбу, добавляли 10 мл 1М раствора серной кислоты, ставили на шейкер на 30 минут при комнатной температуре, затем отфильтровывали, полученный осадок высушивали до постоянной массы при температуре 105°C. Измеряли массу сухого остатка. Ту же операцию повторяли при времени перемешивания 60, 90, 120 и 150 минут. Проводили те же операции при отношении Т:Ж=1:25 (рисунок 10).



Рисунок 10. Выщелачивание спек в различных растворителях при различных отношениях Т:Ж

О степени выщелачивания растворимых компонентов во всех случаях судили по количеству оставшейся твердой фазы, а также по содержанию

компонентов, перешедших в растворы. Также электронно-зондовым анализом контролировали вещественный состав нерастворившегося твердого остатка. Полученные результаты представлены в таблице 4 и рисунках 11-12.

Таблица 4 – Кинетика процесса выщелачивания отходов производства асбеста (м.Жетыгора) водой и 1М раствором серной кислоты после низкотемпературной сульфатизации в зависимости от температуры и соотношения Т:Ж

Растворитель	Температура, °С	Время выщелачивания, мин	Соотношение Т:Ж	
			1:10	1:25
			Степень выщелачивания компонентов, отн. %	
H ₂ O	20	30	20,6	23,8
		90	22,5	26,4
		120	23,1	27,1
		150	23,6	27,6
	60	30	не проводили	25,8
		90		21,4
		120		19,9
		150		19,2
1М H ₂ SO ₄	20	30	28,7	27,6
		90	32,7	34,9
		120	34,6	37,3
		150	35,2	39,2
	60	30	не проводили	38,3
		90		40,8
		120		42,2
		150		43,0

Из результатов следует, что выщелачивание спека сульфатизации водой при комнатной температуре переводит в жидкую фазу не более 27,6 отн.% компонентов твердой фазы при соотношении Т:Ж = 1:25 и времени выщелачивания 150 минут. При соотношении Т:Ж = 1:10 степень выщелачивания компонентов не превышает 23,6 отн.% также при времени выщелачивания 150 минут. Повышение температуры водного выщелачивания до 60°С и соотношении Т:Ж = 1:25 снижает степень выщелачивания до 19,2 отн.%. (таблица 4, рисунок 11).

Выщелачивание спека 1М раствором серной кислоты при комнатной температуре, соотношении Т:Ж = 1:25 и времени процесса 150 минут повышает степень выщелачивания в 1,4 раза по сравнению с водным выщелачиванием (таблица 4). Повышение температуры процесса до 60°С (при том же соотношении компонентов и времени процесса) увеличивает степень выщелачивания в 2,2 раза (таблица 4, рисунок 12).

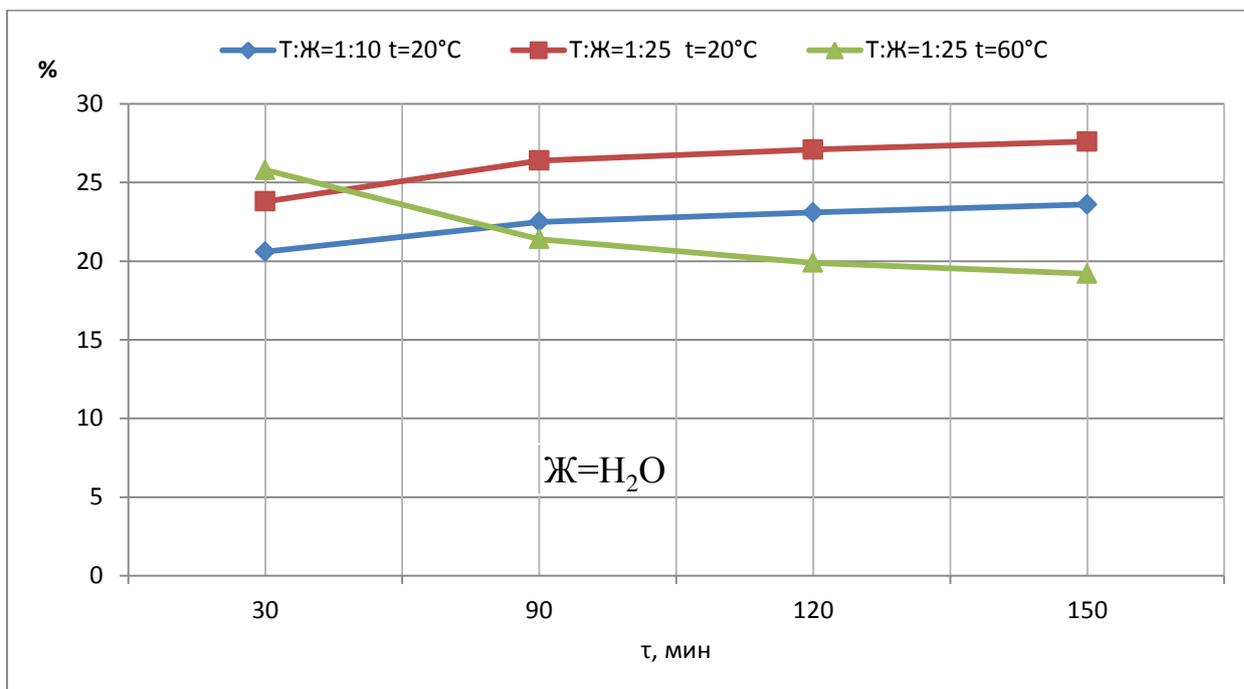


Рисунок 11. Кинетика выщелачивания спека сульфатизацией водой в зависимости от соотношения Т:Ж и времени процесса

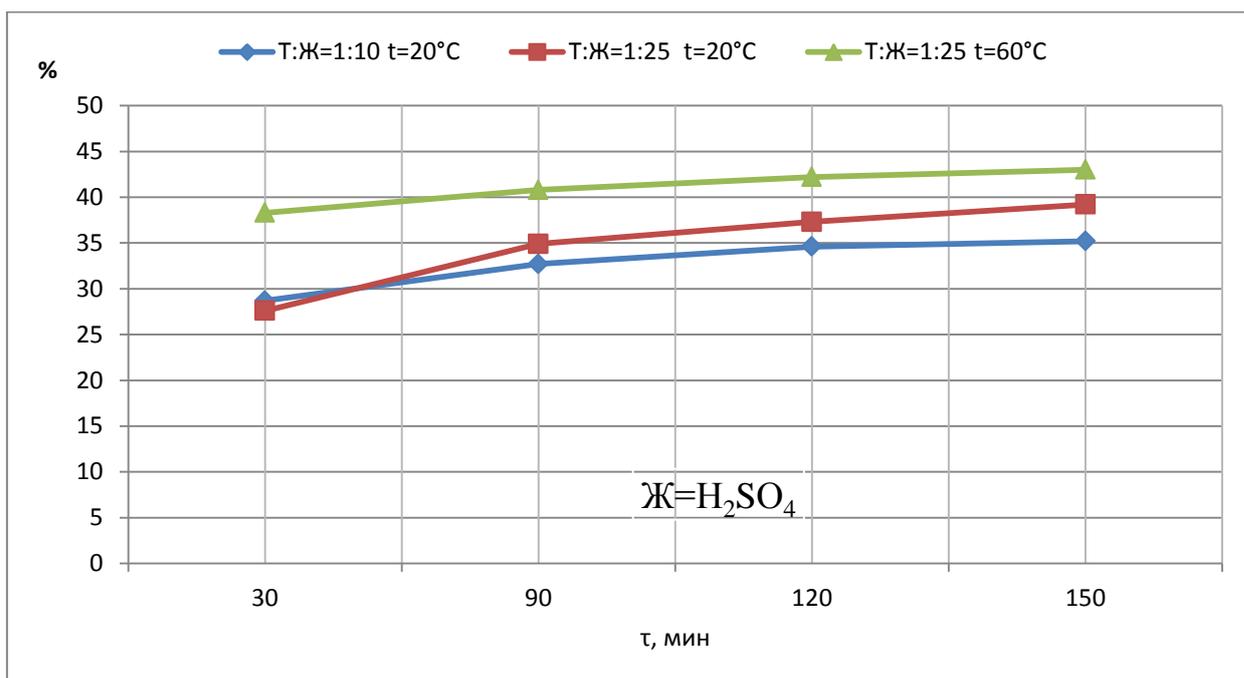


Рисунок 12. Кинетика выщелачивания спека сульфатизацией 1М раствором H₂SO₄ в зависимости от соотношения Т:Ж и времени процесса

Для определения вещественного состава нерастворившейся части твердой фазы отходов и контроля компонентов, перешедших в раствор, на электронно-зондовый анализ были переданы сухие остатки полученные после выщелачивания в следующих режимах:

Проба №1. Водное выщелачивание спека сульфатизации при Т:Ж = 1:25, t = 20°C, τ = 150мин

Проба №2. Выщелачивание спека сульфатизации 1М раствором H_2SO_4 при Т:Ж = 1:25, $t = 60^\circ C$ и времени процесса $\tau = 30$ мин

Проба №3. Выщелачивание спека сульфатизации 1М раствором H_2SO_4 при Т:Ж = 1:25, $t = 60^\circ C$ и времени процесса $\tau = 150$ мин.

Полученные спектрограммы показаны на рисунках 13-15, а результаты анализов в таблице 5.

Таблица 5 – Вещественный состав твердого остатка отходов производства асбеста м. Жетыгора после сульфатизации и выщелачивания в различных режимах

Обра- зец	Содержание компонентов, масс.%									
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	SO ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	NiO
Исход- ные отходы	26,26	6,19	46,58	0,10	0	3,46	0,37	0,42	15,81	0,82
H ₂ O Т:Ж= 1:25; 20°C 150 мин	20,73	7,61	50,86	0,26	0,74	0,93	0,55	0,24	12,49	0,58
1М H ₂ SO ₄ Т:Ж= 1:25; 60°C 30 мин	10,82	4,58	60,81	0,18	6,07	1,10	0,76	0,0	15,27	0,41
1М H ₂ SO ₄ Т:Ж= 1:25; 60°C 150 мин	7,01	3,39	68,44	0,12	5,87	1,42	0,22	0	13,32	0,14

Из результатов следует, что оптимальным режимом выщелачивания спека сульфатизации является его обработка 1М раствором серной кислоты при соотношении Т:Ж = 1:25, температуре $60^\circ C$ и времени выщелачивания 150 минут. В результате содержание оксида никеля в твердом остатке снизилось до 0,14 масс.% по сравнению с 0,82 масс.% в исходной пробе до сульфатизации и выщелачивания. То есть степень извлечения соединений никеля в жидкую фазу составила $82,9\% = 100 \cdot (0,82 - 0,14) / 0,82 = 82,9\%$.

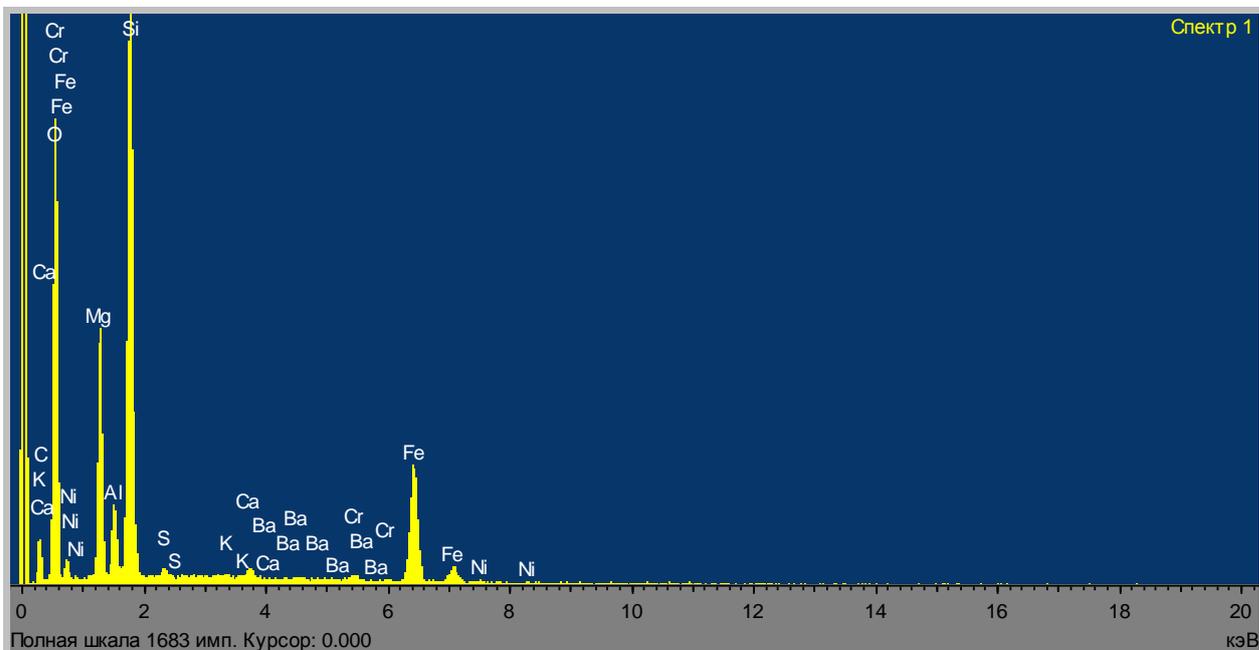


Рисунок 13. Спектрограмма твердого остатка отходов производства асбеста м. Житигора после сульфатизации и выщелачивания водой при $T : Ж = 1:25$; $20^{\circ}C$ и времени 150 мин

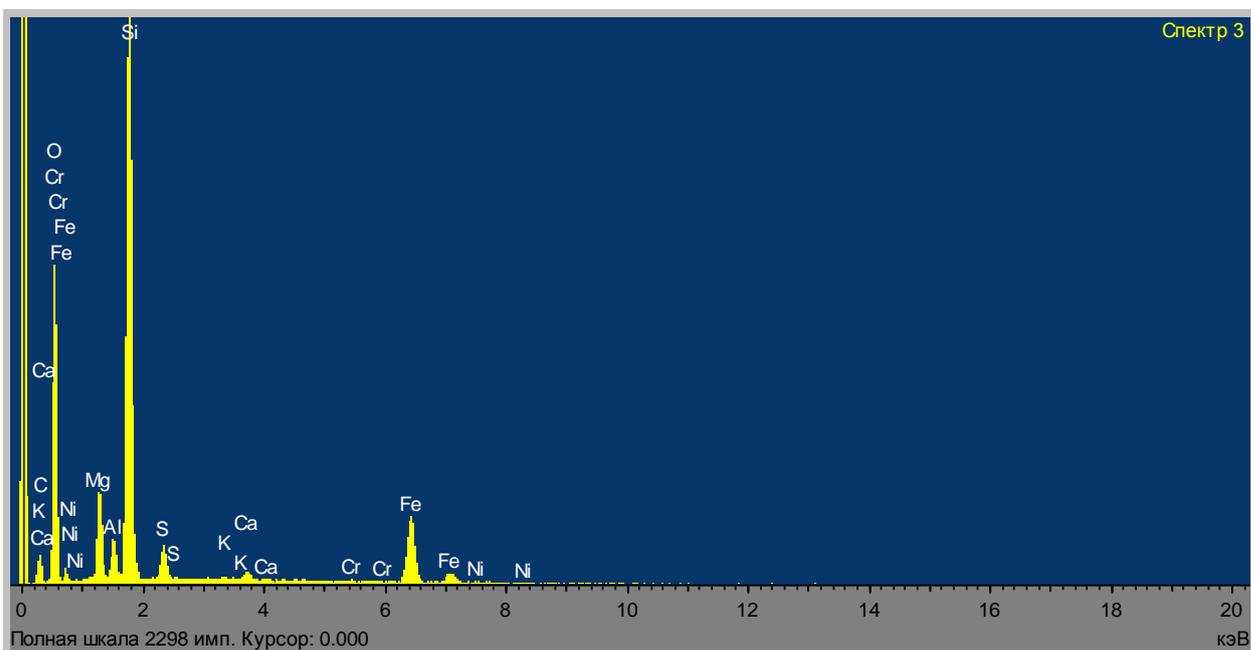


Рисунок 14. Спектрограмма твердого остатка отходов производства асбеста м. Житигора после сульфатизации и выщелачивания 1 М раствором H_2SO_4 при $T : Ж = 1:25$; $60^{\circ}C$ и времени 30 мин

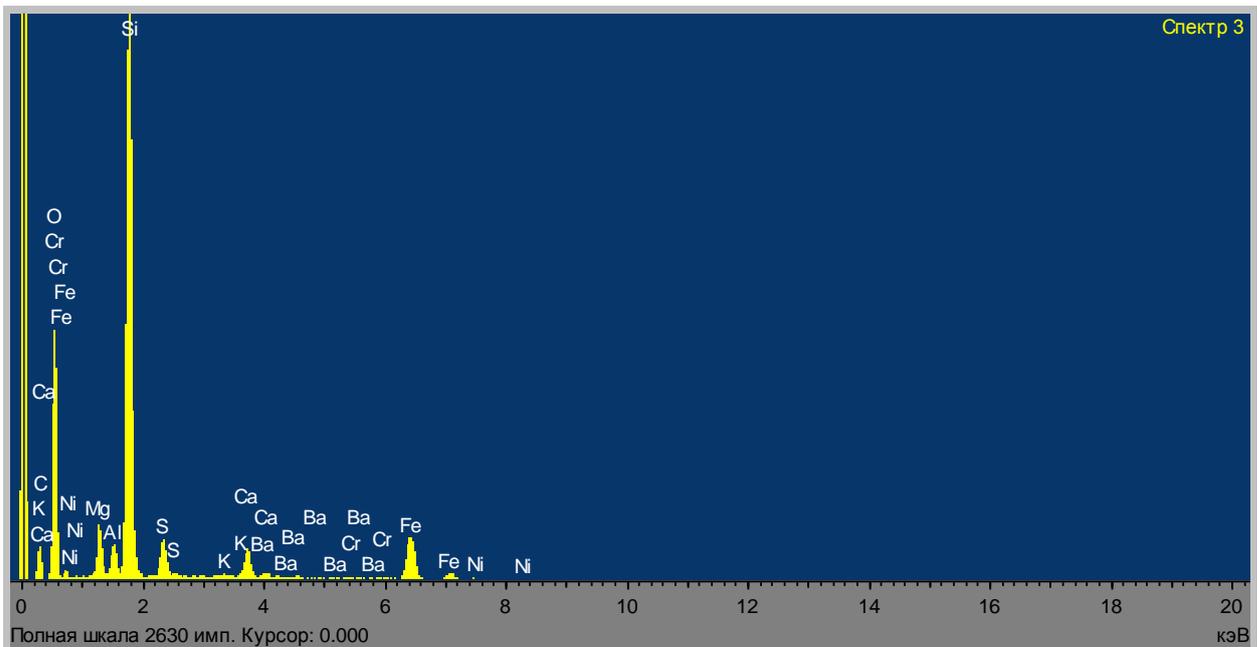


Рисунок 15. Спектрограмма твердого остатка отходов производства асбеста м. Житигора после сульфатизации и выщелачивания 1 М раствором H_2SO_4 при Т :Ж= 1:25; 60°C и времени 150 мин

Анализ показал также, что при этом режиме выщелачивания в нерастворимом остатке увеличивается содержание кремнезема SiO_2 в 1,47 раз, снижается в 3,7 раз содержание магния и в 1,8 раз уменьшается содержание алюминия. Количество кальция, оставшееся в твердой фазе снижается в 2,4 раза, тогда как содержание соединений железа уменьшается всего в 1,18 раз. Анализ показал, что практически весь марганец перешел в раствор, тогда как хром остался в твердой фазе. Исходя из этих результатов можно сказать, что полученный раствор содержит в основном сульфаты магния (в пересчете на $MgO = 19,25$ масс.%), алюминия (в пересчете на $Al_2O_3 = 2,8$ масс.%), кальция (в пересчете на $CaO = 2,04$ масс.%), железа (в пересчете на $FeO = 2,49$ масс.%), марганца (в пересчете на $MnO_4 = 0,42$ масс.%) и никеля (в пересчете на $NiO = 0,68$ масс.%).

Для проверки высказанного предположения был проведен химический анализ раствора после выщелачивания спека 1М раствором серной кислоты при Т:Ж = 1:25, температуре выщелачивания 60°C и времени выщелачивания 150 мин.

Анализ проводили на содержание катионов магния комплексонометрическим методом (глава 2). Для этого отфильтрованный раствор 10 мл перенесли в мерную колбу, прибавляли аммиачный буферный раствор и титровали 0,1 М раствором трилона Б с индикатором эриохром черный Т. На титрование ушло 3,5 мл 0,1 М раствора трилона Б.

Расчет:

$M_{MgO} = (3,5 \cdot 0,1 \cdot 40,3 \cdot 25 \cdot 100) / 5 \cdot 1000 \cdot 0,43 = 16,4\%$ - содержание магния в растворе выщелачивания в пересчете на оксид магния.

Эта цифра коррелирует с результатами электронно-зондового анализа (таблица 5).

Был также проведен химический анализ на определение содержания соединений никеля в растворе выщелачивания (глава 2). Но так как для анализа был выбран весовой метод, рассчитанный на значительное количество соединений никеля в растворе, то определение могли провести только качественно: окрашивание раствора в красный цвет в присутствии диметилглиоксима свидетельствует о присутствии соединений никеля в растворе. Спектрофотометрический анализ с диметилглиоксимом, используемый для определения малых количеств солей никеля мы провести не смогли из-за требований техники безопасности, так как при выполнении этого анализа необходимо использовать элементный бром [26].

Химический анализ других элементов в растворе выщелачивания мы не смогли провести из-за пандемии COVID-19 и введения карантина в Алматы, согласно которому университет был закрыт и лабораторные работы прекращены.

3.3 Азотнокислотная экстракция отходов производства асбестовых материалов м. Жетыгора

Более простым вариантом перевода в раствор кислотопоглощающих компонентов отходов производства асбестовых материалов м. Жетыгора является кислотная экстракция. В данном разделе представлены результаты азотнокислотного выщелачивания.

Для этого, исходную усредненную пробу отходов массой 1 г смешивали с 0,1М раствором HNO_3 в соотношениях Т:Ж = 1:10 и Т:Ж = 1:25. Полученную пульпу перемешивали на шейкере при комнатной температуре в течение 30 минут, затем отфильтровывали нерастворившуюся часть. Остаток высушивали при 105°C до постоянной массы и по разнице между первоначальной массой пробы и массой оставшегося твердого определяли степень извлечения в относительных процентах. Те же операции повторяли при температуре 60°C . Время растворения варьировали от 30 до 210 минут. Полученные результаты показаны в таблице 6 и на рисунках 16-17.

Из результатов следует, что при комнатной температуре степень выщелачивания азотной кислотой кислотопоглощающих компонентов зависит от соотношения Т:Ж и времени процесса и достигает максимальной величины 25,9 отн.% при Т:Ж = 1:25 и времени 210 минут.

Повышение температуры азотнокислотной экстракции до 60°C увеличивает степень выщелачивания до 33,7 отн.% при соотношении Т:Ж = 1:10. Тогда как при соотношении Т:Ж = 1:25 при температуре 60°C увеличение длительности процесса от 30 до 210 минут, снижает степень выщелачивания с 12,5 отн.% до 6,6 отн.%.

Таблица 6 – Кинетика процесса выщелачивания отходов производства асбеста (м.Жетыгора) 0.1М раствором азотной кислоты в зависимости от температуры и соотношения Т:Ж

Температура, °С	Время выщелачивания, мин	Соотношение Т:Ж	
		1:10	1:25
		Степень выщелачивания компонентов, отн. %	
20	30	3,0	11,7
	60	6,8	14,5
	120	12,5	18,9
	180	17,8	23,2
	210	19,4	25,9
60	30	4,2	12,5
	60	12,5	10,2
	120	22,7	7,8
	180	28,4	7,0
	210	33,7	6,6

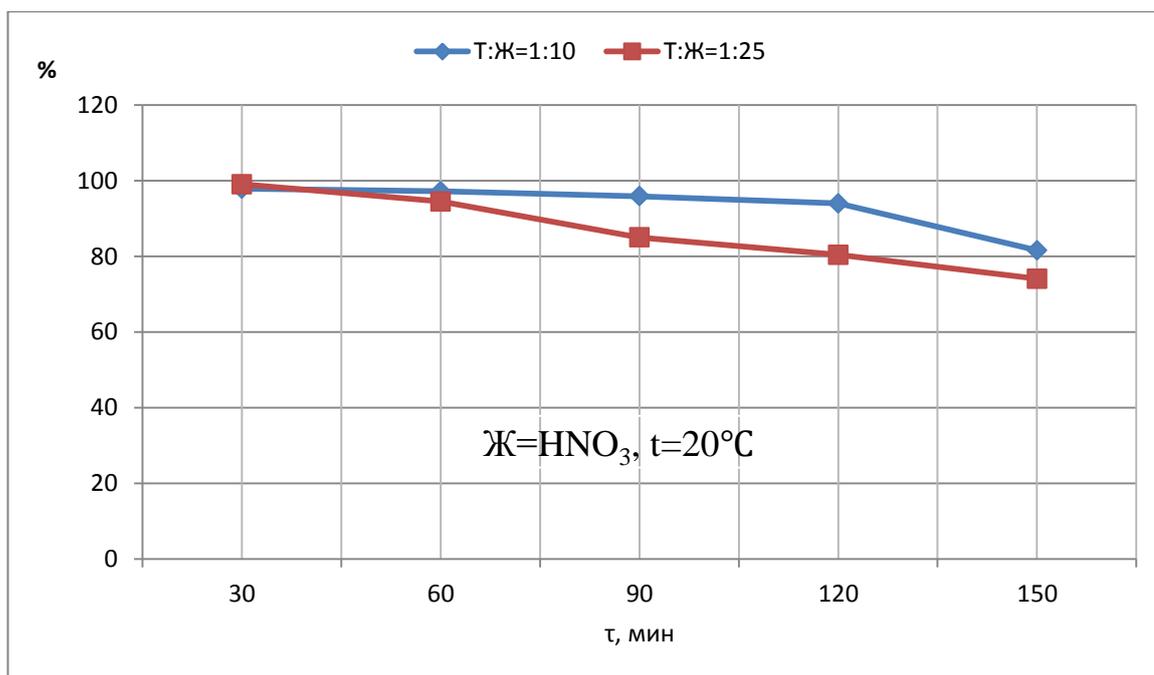


Рисунок 16. Степень выщелачивания компонентов из отходов производства хризотил-асбеста м.Жетыгора 0,1М раствором HNO₃ при температуре 20°C в зависимости от соотношения Т:Ж и времени процесса

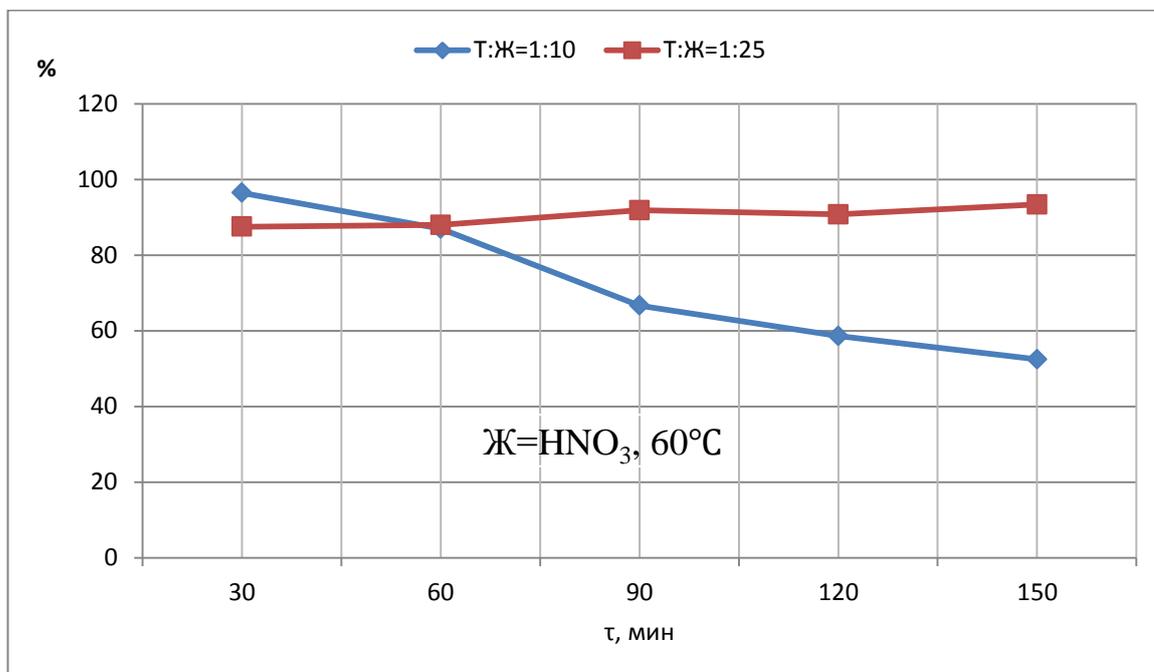


Рисунок 17. Степень выщелачивания компонентов из отходов производства хризотил-асбеста м.Жетыгора 0,1М раствором HNO_3 при температуре 60°C в зависимости от соотношения Т:Ж и времени процесса

Вещественный состав твердого остатка после азотнокислотного выщелачивания при соотношении Т:Ж = 1:10 и температуре 60°C в течение 210 минут был проанализирован электронно-зондовым анализом на содержание компонентов. Результаты показаны на рисунке 18 и в таблице 7.

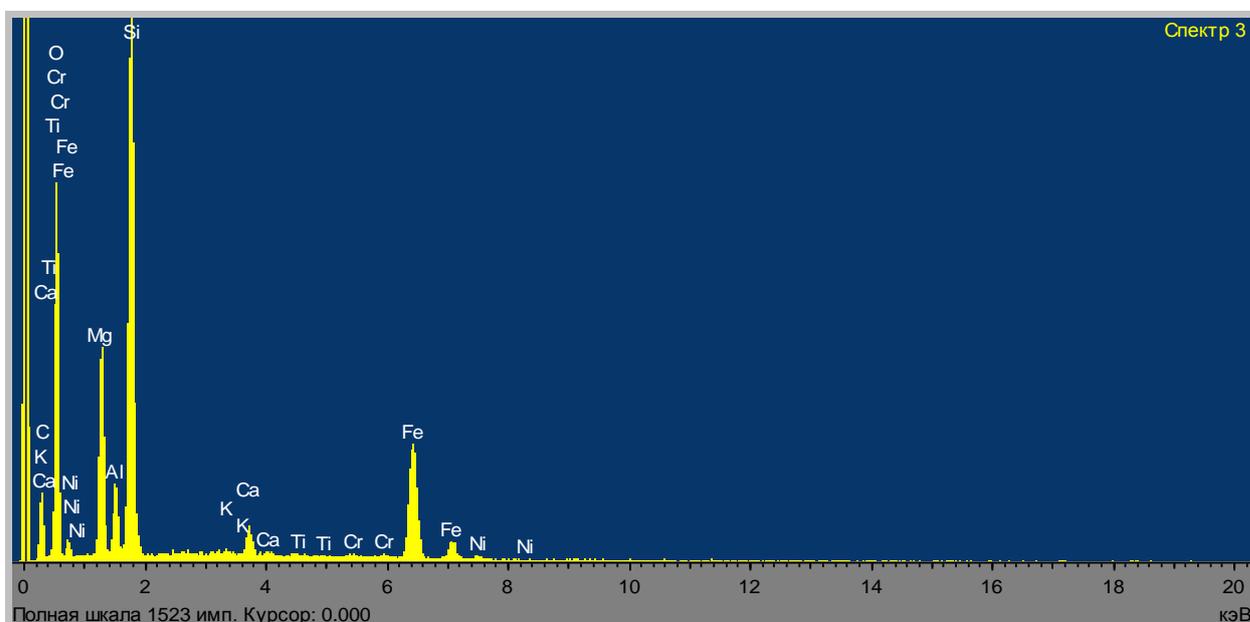


Рисунок 18. Спектрограмма твердого остатка отходов производства асбеста м. Житигора после азотнокислотного выщелачивания при Т:Ж= 1:10; 60°C и времени 210 мин

Таблица 7 – Вещественный состав твердого остатка отходов производства асбеста м. Жетыгора после азотнокислотного выщелачивания

Обра- зец	Содержание компонентов, масс. %									
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	SO ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	NiO
Исход- ные отходы	26,26	6,19	46,58	0,10	0	3,46	0,37	0,42	15,81	0,82
HNO ₃ Т:Ж= 1:10; 60°C 210 мин	22,33	5,41	53,10	0,20	0,0	1,45	0,46	0,17	16,25	0,63

Из результатов вещественного анализа следует, что в раствор в небольших количествах переходят только соединения кальция, магния, алюминия, марганца и никеля. При этом степень извлечения соединений никеля в пересчете на оксид составляет $100 \cdot (0.82 - 0.63) / 0.82 = 23,1\%$.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при используемой концентрации азотной кислоты 0.1 М, азотнокислотная экстракция не эффективна для перевода в раствор как всех кислотопоглощающих компонентов отходов, так и соединений никеля в частности.

3.4 Сернокислотная экстракция отходов производства асбестовых материалов м. Жетыгора.

При сернокислотной экстракции исходную усредненную пробу отходов массой 1 г (рисунок 19) смешивали с 1М раствором H₂SO₄ в соотношениях Т:Ж = 1:10 и Т:Ж = 1:25 как и в предыдущих экспериментах.



Рисунок 19. Исходные отходы производства хризотил-асбеста на м. Житикара

Полученную пульпу перемешивали на шейкере при комнатной температуре в течение 30 минут (рисунок 20), затем отфильтровывали не растворившуюся часть. Остаток высушивали при 105°C до постоянной массы и по разнице между первоначальной массой пробы и массой оставшегося твердого определяли степень извлечения в относительных процентах.

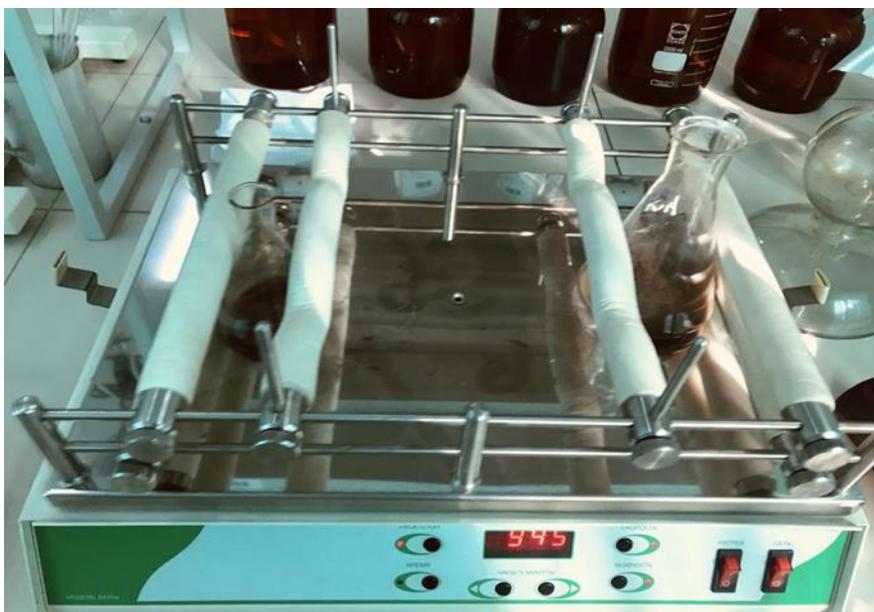


Рисунок 20. Сернокислотная экстракция отходов хризотил-асбеста при 20°C
Те же операции повторяли при температуре 60°C (рисунок 21).

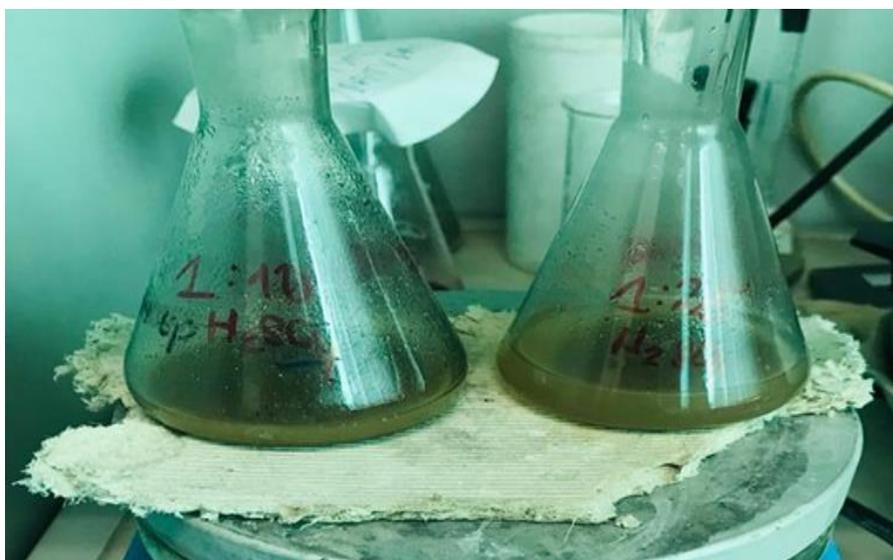


Рисунок 21. Сернокислотная экстракция отходов хризотил-асбеста при 60°C
Время растворения варьировали от 30 до 180 минут.



Рисунок 22. Пробы после кислотной экстракции

Полученные результаты показаны в таблице 8 и на рисунках 23-24.

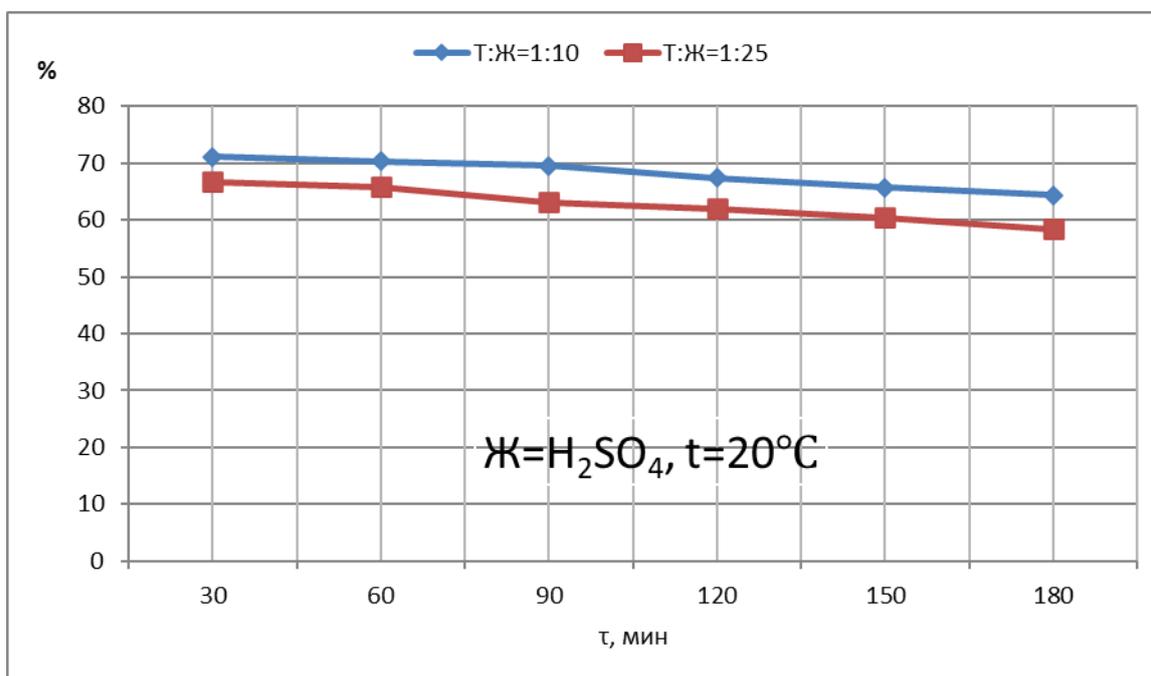


Рисунок 23. Степень выщелачивания компонентов из отходов производства хризотил-асбеста м.Жетыгора 1М раствором H₂SO₄ при температуре 20°C в зависимости от соотношения Т:Ж и времени процесса

Из результатов (таблица 8) следует, что максимальная степень извлечения в жидкую фазу кислотопоглощающих компонентов твердых отходов производства хризотил-асбеста – 50,1 отн. % достигается при

сернокислотной экстракции 1М раствором H_2SO_4 при соотношении Т:Ж = 1:25, температуре 60°C и времени процесса 180 минут.

Таблица 8 – Кинетика процесса сернокислотной экстракции отходов производства асбеста (м.Жетыгора) 1М раствором серной кислоты в зависимости от температуры и соотношения Т:Ж

Температура, °С	Соотношение Т:Ж	Время экстракции, мин	Степень выщелачивания компонентов, отн. %
20	1:10	30	28,8
		60	30,1
		90	32,6
		120	34,3
		180	35,6
	1:25	30	33,2
		60	35,1
		90	37,7
		120	39,8
		180	41,6
60	1:10	30	32,4
		60	34,1
		90	35,0
		120	35,8
		180	35,9
	1:25	30	36,6
		60	40,7
		90	43,5
		120	47,2
		180	50,1

Твердый остаток после сернокислотной экстракции в этих условиях был проанализирован электронно-зондовым методом. Результаты показаны на рисунках 25-26 и в таблице 9.

Из результатов вещественного анализа следует, что степень извлечения соединений никеля в жидкую фазу при сернокислотной экстракции и соотношении Т:Ж = 1:25 практически не зависит от температуры и составляет при времени выщелачивания 180 минут 80,4 % и 78,0 % соответственно при 20°C и 60°C.

В качестве оптимального варианта процесса сернокислотного выщелачивания выбираем температуру 20°C, Т:Ж = 1:25 и время выщелачивания 180 минут. Этот вариант не требует дополнительных затрат на нагрев пульпы.

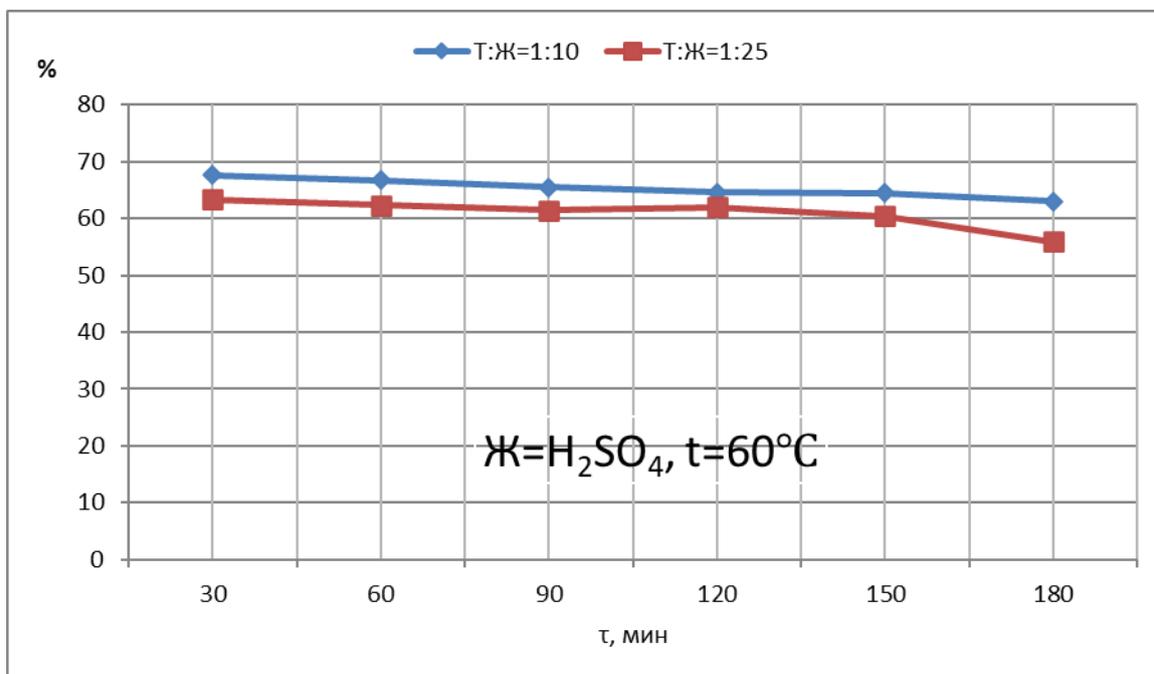


Рисунок 24. Степень выщелачивания компонентов из отходов производства хризотил-асбеста м.Жетыгора 1М раствором H_2SO_4 при температуре $60^\circ C$ в зависимости от соотношения Т:Ж и времени процесса

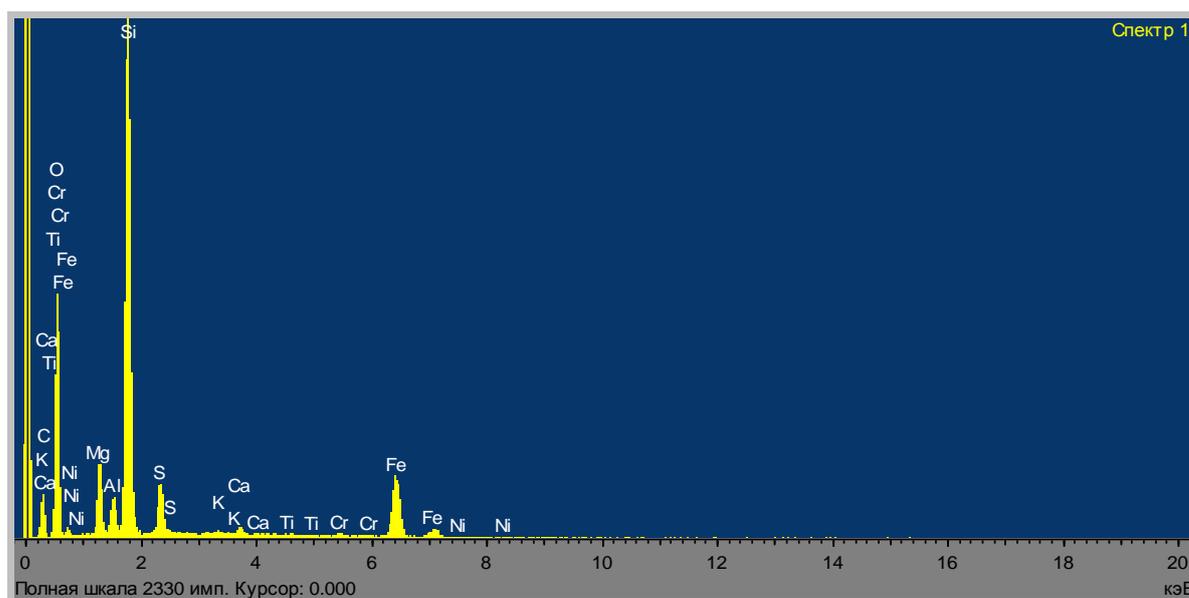


Рисунок 25. Спектрограмма твердого остатка отходов производства асбеста м. Жетыгора после сернокислотного выщелачивания при Т :Ж= 1:25; $20^\circ C$ и времени 180 мин.

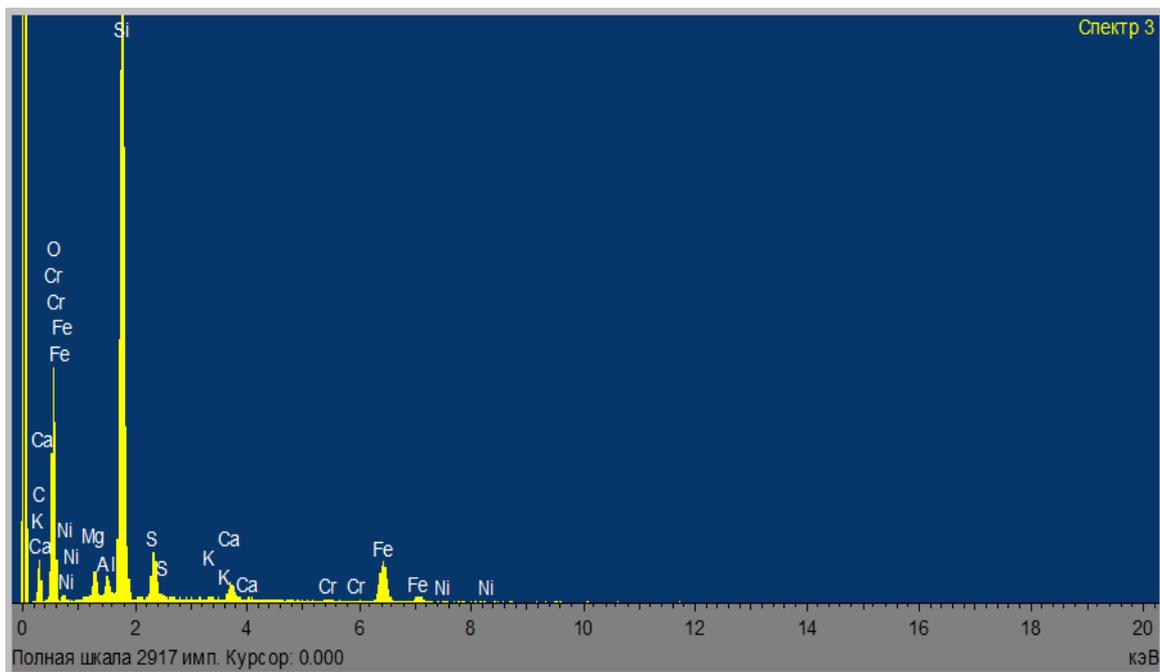


Рисунок 26. Спектрограмма твердого остатка отходов производства асбеста м. Жетыгора после сернокислотного выщелачивания при Т :Ж= 1:25; 60°С и времени 180 мин

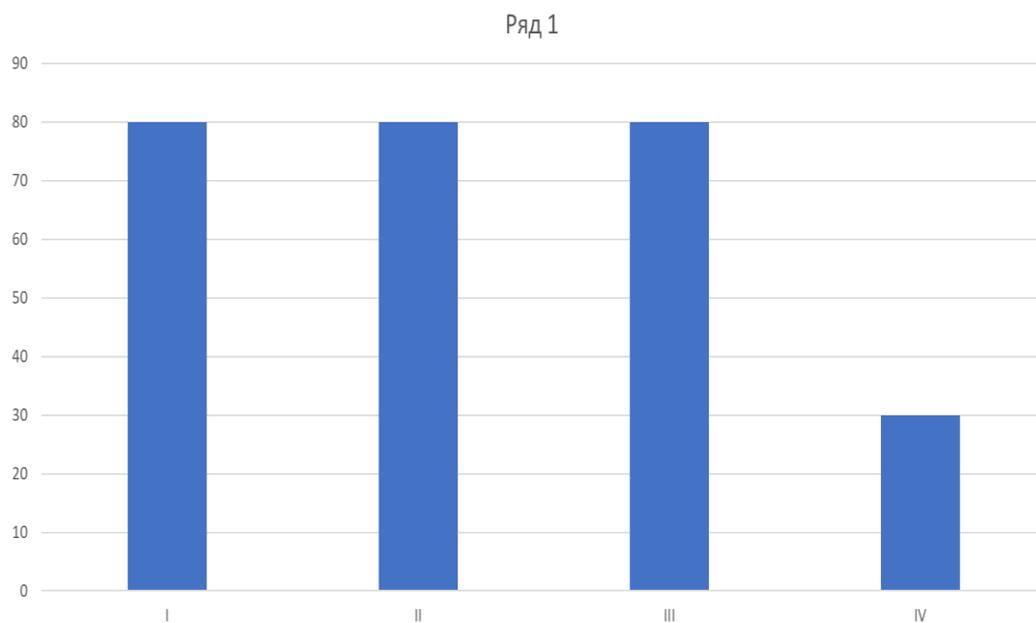
Таблица 9 – Вещественный состав отходов производства хризотил-асбеста месторождения Жетыгора и твердого остатка после выщелачивания в различных режимах

Образец	Содержание компонентов, масс. %									
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	SO ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	NiO
Исходные отходы	26,26	6,19	46,58	0,10	0	3,46	0,37	0,42	15,81	0,82
H ₂ SO ₄ экстрак. Т:Ж= 1:25; 20°С 3 ч	6,80	4,35	59,17	0,17	9,74	1,03	0,39	0	17,23	0,16
H ₂ SO ₄ экстрак. Т:Ж= 1:25; 60°С 3 ч	3,41	2,32	72,44	0,18	9,91	1,15	0,33	0	10,07	0,18

К тому же, исходя из результатов вещественного анализа следует, что в жидкую фазу в данном случае переходят сульфаты магния, кальция, алюминия, марганца и никеля (таблица 9). Увеличение содержания кремнезема (SiO₂), железа, хрома свидетельствует о том, что в данном случае

эти компоненты остаются в твердой фазе. При температуре 60°C в раствор также переходят соединения железа и хрома.

Таким образом, проанализировав результаты проведенных экспериментов трех режимов выщелачивания твердых отходов производства асбеста м. Жетыгора, а также состав полученных растворов и вещественный состав нерастворимых твердых остатков, нами в качестве оптимального режима процесса выщелачивания была выбрана сернокислотная экстракция 1М H₂SO₄ при 20°C, соотношении Т:Ж=1:25 и времени процесса 180 минут, обеспечивающая степень извлечения никеля в продуктивный раствор 80,4 % (рисунок 27).



- I – низкотемпературная сульфатизация отходов с последующим выщелачиванием спека 1 М раствором H₂SO₄ при Т:Ж = 1:25, 60°C, 150 мин
II – сернокислотная экстракция при 20°C, Т:Ж = 1:25, 180 минут
III – сернокислотная экстракция при 60°C, Т:Ж = 1:25, 180 минут
IV - азотнокислотная экстракция при 60°C, Т:Ж = 1:10, 210 минут

Рисунок 27. Степень извлечения соединений никеля в жидкую фазу в зависимости от режима процесса выщелачивания

Хотя степень извлечения никеля в раствор при низкотемпературной сульфатизации отходов с последующим выщелачиванием спека 1 М раствором H₂SO₄ при Т:Ж = 1:25, 60°C, 150 мин несколько выше и составляет 82,9 %, но этот вариант требует энергетических затрат на сульфатизацию – термообработка при 250°C в течение часа, а также большего расхода серной кислоты, так как при низкотемпературной сульфатизации сначала проба отходов производства асбеста обрабатывается 5 молярным раствором H₂SO₄ и на последующее выщелачивание спека дополнительно расходуется 1 молярный раствор серной кислоты (рисунок 28).



Рисунок 28. Блок-схемы процесса низкотемпературной сульфатизации отходов с последующим выщелачиванием спека 1 М раствором H_2SO_4 (А) и сернокислотной экстракции при комнатной температуре (Б)

Основными компонентами раствора, полученного при выбранном оптимальном режиме процесса сернокислотного выщелачивания являются $MgSO_4$ – 58 масс.%, а также сульфаты алюминия (6 масс.%) и кальция (5,8 масс.%). По расчетам, содержание сульфата никеля в растворе не превышает 1 %.

При необходимости, соединения никеля из этого раствора можно выделить либо методом ионного обмена, либо экстракционным концентрированием, либо дробным химическим осаждением, осадив вначале при рН 5-6 гидроксид алюминия, затем при рН 7-8 гидроксид никеля. Сульфаты магния и кальция при этом рН останутся в растворенном состоянии. После выделения соединений никеля химическим осаждением полученный раствор может использоваться в производстве дорожных покрытий, магнезиального цемента, компонентов антипиренов и др.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткие выводы по результатам исследований:

1. С использованием современных инструментальных методов (РФА и электронно-зондовый анализ) изучен фазовый и вещественный состав отходов производства хризотил-асбеста м.Жетыгора и показано, что основным компонентом отходов производства хризотил-асбеста месторождения Жетыгора является хризотил (лизардит) - $Mg_3(Si_2O_5(OH)_4)$ (61,8 масс.%), кроме того они содержат хлорит – 12,6 масс.%, хромит – 9,4 масс.%, кварц – 9,1 масс.%, а также кальцит - 7,1 масс.%. Из результатов вещественного анализа также следует, что в отходах содержатся и соединения никеля, при содержании в пересчете на оксид NiO – 0,82 масс.%.

2. Для извлечения ценного компонента – никеля, были исследованы следующие варианты процесса выщелачивания: азотнокислотная и сернокислотная экстракция при различных температурах и соотношениях Т:Ж, и низкотемпературная сульфатизация с последующим выщелачиванием полученного спека в воде и в 1 М растворе серной кислоты.

3. Установлено, что при азотнокислотном выщелачивании степень перехода кислотопоглощающих компонентов в жидкую фазу не превышает 23,7 отн.% при концентрации HNO_3 0,1 моль/л, соотношении Т:Ж = 1:25, температуре 60°C и времени 180 минут при степени извлечения соединений никеля 23,1 %.

4. Показано, что низкотемпературная сульфатизация пробы отходов производства асбеста м. Жетыгора с последующим выщелачиванием спека 1М раствором серной кислоты при соотношении Т:Ж = 1:25, температуре 60°C и времени выщелачивания 150 минут приводит к переходу в жидкую фазу 43% кислотопоглощающих компонентов отходов при степени извлечения соединений никеля 82,9%.

5. В качестве оптимального варианта предложено использовать сернокислотную экстракцию 1М H_2SO_4 при 20°C, соотношении Т:Ж=1:25 и времени процесса 180 минут, обеспечивающую максимальную степень перехода кислотопоглощающих компонентов в жидкую фазу 50 отн.% при степени извлечения соединений никеля 80,4 отн.%. Показано, что основными компонентами полученного раствора в этом случае являются сульфаты магния $MgSO_4$, кальция $CaSO_4$ и алюминия $Al_2(SO_4)_3$.

Оценка полноты решения поставленных задач. Все поставленные в данной дипломной работе задачи выполнены в полном объеме: изучен вещественный и фазовый состав отходов производства хризотил-асбеста месторождения Жетыгора, исследованы различные режимы выщелачивания кислотопоглощающих компонентов в жидкую фазу в зависимости от соотношения Т:Ж, температуры, времени процесса и состава выщелачивающего реагента. Установлены оптимальные параметры процесса выщелачивания, обеспечивающие максимальную степень перехода кислотопоглощающих компонентов в жидкую фазу и степень извлечения соединений никеля.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Список книг и монографий.

1. Житикаринское месторождение хризотил-асбеста // Казахстан. Национальная энциклопедия. — Алматы: Қазақ энциклопедиясы, 2005. — Т. II. — ISBN 9965-9746-3-2.
2. Общая токсикология / под ред. А. О. Лойта. СПб.: ЭЛБИ-СПб., 2006
7. ОТЧЕТ (Заключительный) о выполнении работ по теме: Инициатор проекта: АО «Костанайские минералы» Основание для выполнения работ: Договор № 02-1-13/2018/1198 от 04.07.2018 г. НИР относится к исследованиям (стр 8)
9. ОТЧЕТ (Заключительный) о выполнении работ по теме: Инициатор проекта: АО «Костанайские минералы» Основание для выполнения работ: Договор № 02-1-13/2018/1198 от 04.07.2018 г. НИР относится к исследованиям (стр 57 раздел 3.1)
19. ОТЧЕТ (Заключительный) о выполнении работ по теме: Инициатор проекта: АО «Костанайские минералы» Основание для выполнения работ: Договор № 02-1-13/2018/1198 от 04.07.2018 г. НИР относится к исследованиям (стр 62 раздел 3.1)
20. ОТЧЕТ (Заключительный) о выполнении работ по теме: Инициатор проекта: АО «Костанайские минералы» Основание для выполнения работ: Договор № 02-1-13/2018/1198 от 04.07.2018 г. НИР относится к исследованиям (Стр 63 раздел 3.2.)
21. Худяков И.Ф. Металлургия меди, никеля и кобальта: в 2 ч. — М.: Металлургия, 1977, 1 ч. — 296 с.
22. Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнеерсон Я.М. Никель. — М.: ООО «Наука и технологии», -2001., т.2
27. Унифицированные методы анализа вод. Издание 2-ое. Ю.Ю. Лурье. 1973г. стр.309-310.
28. Унифицированные методы анализа вод. Издание 2-ое. Ю.Ю. Лурье. 1973г. стр.243-244.
29. Унифицированные методы анализа вод. Издание 2-ое. Ю.Ю. Лурье. стр.263-264.
30. Унифицированные методы анализа вод. Издание 2-ое. Ю.Ю. Лурье. 1973г. стр.255-257.
31. Унифицированные методы анализа вод. Издание 2-ое. Ю.Ю. Лурье. 1973г. стр.308-309.

Список периодических изданий

10. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. ИТС 12-2019 Производство никеля и кобальта-Москва, 2019. -109с.
18. Джафаров Н.Н. Хризотил-асбест Казахстана. Алматы, 2000. — 180 стр.

23. Уманский А.Б., Ключников А.М. гидрометаллургическая технология переработки отвалов серпентинита с выделением никелевого концентрата/Труды Международного Конгресса «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов». – Екатеринбург: ООО «УИПЦ», 2012. – С.419-422.

24. Халезов Б.Д., Гаврилов А.С., Петрова С.А., Овчинникова Л.А. Извлечение никеля из растворов гидросульфидом натрия/Цветные металлы. – 2019, №3.

25. Патент РФ № 0002568223. Способ извлечения металлов. Преимущественно никеля и кобальта. Из окисленных руд/ Кириллов БА., Громов Е.В., Басков В.Д., Бычков А.Г., Басков Д.Б./ Оpubл. 10.11.2015, БИ №11

26. Аленичев В.М., Уманский А.Б., Ключников А.М. Физико-химические особенности процесса кучного выщелачивания окисленных никелевых руд Урала с использованием растворов серной кислоты/Вестник ВГУ, серия ХИМИЯ, БИОЛОГИЯ, ФАРМАЦИЯ. – 2013, №2. – С.9-17

Список ссылок в интернете

3.<https://www.google.com/search?q=%D1%85%D1%80%D0%B8%D0%B7%D0%BE%D1%82%D0%B8%D0%BB-%D0%B0%D1%81%D0%B1%D0%B5%D1%81%D1%82+%D0%B2+%D0%9A%D0%B0%D0%B7%D0%B0%D1%85%D1%81%D1%82%D0%B0%D0%BD%D0%B5&oq=%D1%85%D1%80%D0%B8%D0%B7%D0%BE%D1%82%D0%B8%D0%BB-%D0%B0%D1%81%D0%B1%D0%B5%D1%81%D1%82+%D0%B2+%D0%9A%D0%B0%D0%B7%D0%B0%D1%85%D1%81%D1%82%D0%B0%D0%BD%D0%B5&aqs=chrome.0.69i59.13011j0j8&sourceid=chrome&ie=UTF-8> Дата посещения: 08.02.2020.

4.<http://zhitikara.kostanay.gov.kz/biznes1/tovaroproizvoditeli-zhitikarinskogo/ao-kostanayskie-mineraly.php> . Дата посещения: 05.02.2020.

5.https://ao-kostanajskie-mineraly-cs235360.satu.kz/about_us. Дата посещения: 03.02.2020.

6.<https://km.kz/>. Дата посещения: 08.02.2020.

8.https://studbooks.net/1243563/ekologiya/zhitikarinskoe_mestorozhdenie_dobych_asbesta. Дата посещения: 04.02.2020.

11.<https://studfile.net/preview/8175173/page:2/>. Дата посещения: 03.02.2020.

12.https://kase.kz/files/emitters/SATC/satcp_2015_rus.pdf. Дата посещения: 05.02.2020.

13.<http://www.ereport.ru/articles/commod/nickel.htm>. Дата посещения: 04.02.2020.

14.<http://base.safework.ru/iloenc?print&nd=857200249>. Дата посещения: 03.02.2020.

15.<http://mining-prom.ru/cvetmet/nikel/svoystva-nikelya/>. Дата посещения:
08.02.2020.

16.<https://www.metotech.ru/nikel-opisanie.htm>. Дата посещения:
02.02.2020.0

17.<http://kase.kz/files/emitters/KZAS/kzasf9.pdf>. Дата посещения:
05.02.2020.

32.https://vuzlit.ru/321637/razrabotka_sposoba_nizkotemperaturnoy_sulfati_zatsii_posleduyuschim_vyschelachivaniem_vanadiya_chernyh_slantsev. Дата посещения: 05.02.2020.