

**REPORTS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES  
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN**

ISSN 2224-5227

Volume 2, Number 300 (2015), 41 – 45

**Sulfuric acid agitation leaching of magnesium  
and its compounds from asbestos production waste****Bedelova<sup>1</sup> Zh.D., Khomyakov<sup>1</sup> A.P., Baikonurova<sup>2</sup> A.O.,  
Yermolayev<sup>2</sup> Yu.V.  
[bedelova\\_zh@mail.ru](mailto:bedelova_zh@mail.ru)**<sup>1</sup>RSE «National Center on Complex Processing of Mineral Raw Materials of the Republic of  
Kazakhstan»<sup>2</sup>Kazakh National Technical University named after K.I. Satpayev**Key words:** sulfuric acid leaching, chrysotile-asbestos waste, x-ray diffraction, thermodynamic analysis, qualitative phase analysis**Abstract.** The results of studies of the process of sulfuric acid leaching of chrysotile asbestos waste. The data of physical and chemical analysis of raw chrysotile asbestos waste. A thermodynamic study of the possibility of switching magnesium serpentine mineral components into the aqueous phase in the process of leaching with sulfuric acid.

УДК 669.721+669.782.9 (043)

**Сернокислотное агитационное выщелачивание магния  
и его соединений из отходов производства асбеста****Беделова Ж.Д.<sup>1</sup>, Хомяков А.П.<sup>1</sup>, Байконурова А.О.<sup>2</sup>, Ермолаев Ю.В.<sup>2</sup>  
[bedelova\\_zh@mail.ru](mailto:bedelova_zh@mail.ru)**<sup>1</sup>РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья РК», г. Алматы<sup>2</sup>Казахский Национальный технический университет им. К.И. Сатпаева, г. Алматы**Ключевые слова:** сернокислотное выщелачивание, хризотил-асбестовые отходы, рентгенофазовый анализ, термодинамический анализ, качественный фазовый анализ**Аннотация.** В работе приведены результаты исследований процесса сернокислотного выщелачивания хризотил-асбестовых отходов. Представлены данные физико-химического анализа исходных отходов хризотил-асбеста. Проведено термодинамическое обоснование возможности перехода магния из составляющих серпентин минералов в водную фазу в процессе их выщелачивания раствором серной кислоты.

На современном этапе одной из приоритетных задач промышленности является комплексное использование сырья, как энерго- и ресурсосберегающего фактора.

Особенно остро эта проблема стоит перед предприятиями металлургии, которые перерабатывают большие объемы сырья и, соответственно, имеют значительное количество отходов производств. По мере развития современного производства с его масштабностью и темпами роста все большую актуальность приобретают проблемы разработки и внедрения мало- и безотходных технологий. За многолетний период интенсивного горно-металлургического производства в Казахстане накоплены миллиарды тонн отходов. В настоящее время в Республике Казахстан ежегодно образуется около 7 млрд. т отходов, при этом вторично используются только 2 млрд. т, т. е. около 28 %. Объемы и площади их распространения постоянно возрастают [1]. Только в Костанайской области заскладировано свыше 150 млн. т техногенных отходов,

образованных при добыче и переработке хризотил-асбестового волокна.

Хризотил-асбест ( $3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) – гидросиликат магния, стойкий к нейтральным и щелочным средам, разлагается в кислотах с образованием аморфного геля кремнезема. Хризотил-асбест (хризотил, парахризотил), называемый также «белый асбест», является волокнистой разновидностью серпентина – минерала подкласса слоистых силикатов [2].

В работе в качестве объекта исследований применяли хризотил-асбестовые отходы, имеющие в своем составе полезные компоненты в количестве, масс. %: Mg – 22-24, Fe – 5-8, Ni – 0,2-0,3, Cr – 0,14,  $\text{SiO}_2$  – 33-35.

На рисунке 1 приведен микроснимок структуры исходного хризотил-асбестового отхода, снятый на низковакуумном электронном микроскопе в комплекте с системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа Jeol JSM-6490LV.

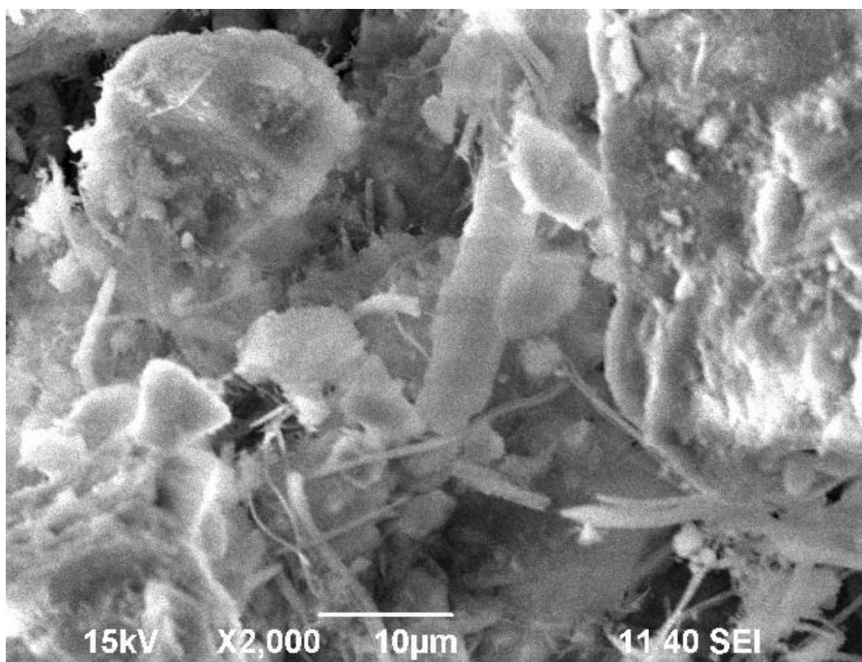


Рисунок 1. Микрофотография исходных хризотил-асбестовых отходов

Как видно, хризотил-асбест состоит из преимущественно волнообразных, скрученных, узелковых волокон. Кроме того, имеются прямые волокна и пучки, короткие по длине. Концы волокон обычно скошены, пучки длинных тонких волокон могут загибаться под углом больше  $90^\circ\text{C}$  без преломления вне зависимости от того, был ли материал раздроблен или получен непосредственно из серпентина. Короткие волокна могут быть относительно хрупкими по сравнению с длинными. Пучки волокон хризотила обычно распадаются на отдельные тонкие волокна.

Для получения информации о фазовом составе и структуре отхода хризотил-асбеста был применен рентгенографический метод анализа (см. рис. 2).

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре марки X'PertPRO (PANalytical). Из анализа рентгенограммы, приведенной на рисунке 2, следует что в составе хризотил-асбестового образца присутствуют в большем количестве аморфная (88 %) и кристаллическая (12 %) составляющие. Расшифровка кристаллической составляющей рентгенограммы, представленной ярко выраженными максимумами, обозначенными цифрами в порядке возрастания Брэгговских углов  $2\theta$  от 1 до 54, показана в таблице 1. К волокнистым можно отнести минералы хризотил (00-002-0350), клинохризотил (00-013-0532) и брусит ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). Кристаллы  $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{CO}_3)$  показаны на рисунке 1 в виде объемных конгломератов крупных частиц.

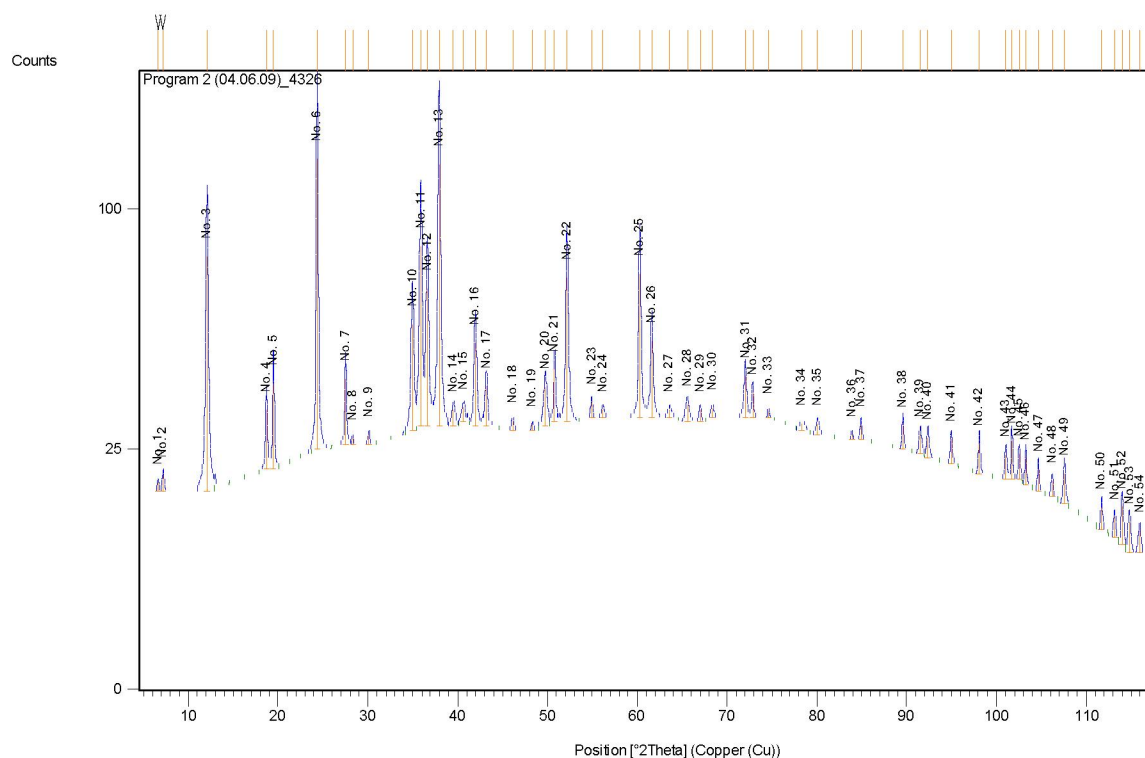


Рисунок 2. Рентгенограмма отходов хризотил-асбеста

Таблица 1 – Результаты качественного фазового анализа с указанием номера карточки (Ref. Code), названия вещества (Compound Name) и химической формулы (Chemical Formula)

| No. | Ref. Code   | Compound Name                                      | Chemical Formula                                |
|-----|-------------|--|---|
| 1   | 01-086-0403 | trimagnesium phyllo-tetrahydroxopentaoxidisilicate | $Mg_3 (Si_2O_5(OH)_4)$                          |
| 2   | 01-070-0134 | calcium dialuminium oxide                          | $Ca Al_2O_{4TB}$                                |
| 3   | 01-070-8516 | magnesite HP                                       | $Mg (CO_3)$                                     |
| 4   | 00-002-0350 | Chrysotile   | $3 MgO \cdot 2 SiO_2 \cdot 2 H_2O$              |
| 5   | 01-083-0114 | Brucite  | $Mg (OH)_2$                                     |
| 6   | 00-013-0532 | Clinochrysotile                                    | $(Mg, Fe)_3 (Si, Al)_3 O_7 (OH)_4 \cdot 4 H_2O$ |

С целью проведения обоснования процесса выщелачивания магнийсодержащих отходов асбестового производства растворами серной кислоты была использована программа термодинамических расчетов HSC Chemistry 5.11 компании Outokumpu Oy. Результаты термодинамического анализа растворения магния и других составляющих пробы раствором выщелачивающего реагента показали, что вероятность протекания большинства реакций возрастает с повышением температуры процесса (Табл. 2, 3).

Таблица 2 – Стандартная свободная энергия ( $\Delta G^0$ , кДж) реакций выщелачивания магнийсодержащих компонентов серной кислотой (расчет выполнен на 1 моль MgO)

| Реакция  | $\Delta G^0$ , кДж/моль<br>при температуре, К |         |         |
|--|---|---------|---------|
|  | 313   | 353     | 373     |
| 1. $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 3H_2SO_4 = 3MgSO_4 + 2SiO_2 + 5H_2O$ | -104,79                                       | -105,06 | -105,22 |
| 2. $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O + 3H_2SO_4 = 3MgSO_4 + 4SiO_2 + 4H_2O$  | -95,08  | -94,97  | -94,93  |
| 3. $Mg_2SiO_4 + 2 H_2SO_4 = 2MgSO_4 + SiO_2 + 2H_2O$                     | -107,8  | -107,09 | -107,0  |
| 4. $Mg(OH)_2 + H_2SO_4 = MgSO_4 + 2H_2O$                                 | -108,97                                       | -109,11 | -109,18 |

|                                    |         |         |        |
|------------------------------------|---------|---------|--------|
| 5. $MgO + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2O$ | -115.34 | -115.12 | -115.0 |
|------------------------------------|---------|---------|--------|

Таблица 3 – Термодинамический анализ реакций сернокислотного выщелачивания магнийсодержащих компонентов отхода хризотилового асбеста при нагревании системы

| $T, ^\circ C$ | $\Delta H, кДж$ | $\Delta S, Дж/К$ | $\Delta G, кДж$ | $\log(K)$ |
|---------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------|
| 10            | -310.562        | 8.382            | -312.852        | 59.832    |
| 20            | -278.618        | 125.203          | -314.07         | 57.943    |
| 30            | -310.024        | 14.368           | -314.237        | 55.997    |
| 40            | -309.386        | 16.509           | -314.391        | 54.176    |
| 50            | -308.797        | 18.422           | -314.566        | 52.475    |
| 60            | -308.252        | 20.135           | -314.759        | 50.883    |
| 70            | -307.748        | 21.673           | -314.968        | 49.388    |
| 80            | -307.279        | 23.06            | -315.192        | 47.983    |
| 90            | -306.841        | 24.319           | -315.429        | 46.659    |
| 100           | -306.429        | 25.468           | -315.678        | 45.41     |

Величины стандартной свободной энергии показывают возможность перехода магния из составляющих серпентин минералов в раствор при выщелачивании серной кислотой. Выщелачивание магнийсодержащих соединений серной кислотой обусловлено тем, что при растворении материала образуется сульфат магния, потенциал образования которого высокий.

Eh –pH диаграмма системы «Mg-O-S» (рис. 3) показывает, что выщелачивание оксида магния в серной кислоте может осуществляться при pH 0-8,2.

При величине окислительного потенциала системы «Mg-O-S» в пределах 0,4-0,1 В (в зависимости от pH раствора) магний присутствует в растворе в форме  $MgSO_4$ . При более низких значениях потенциала в жидкой фазе будут присутствовать анионы  $S_6O_3^{2-}$  и  $S_5O_3^{2-}$ .

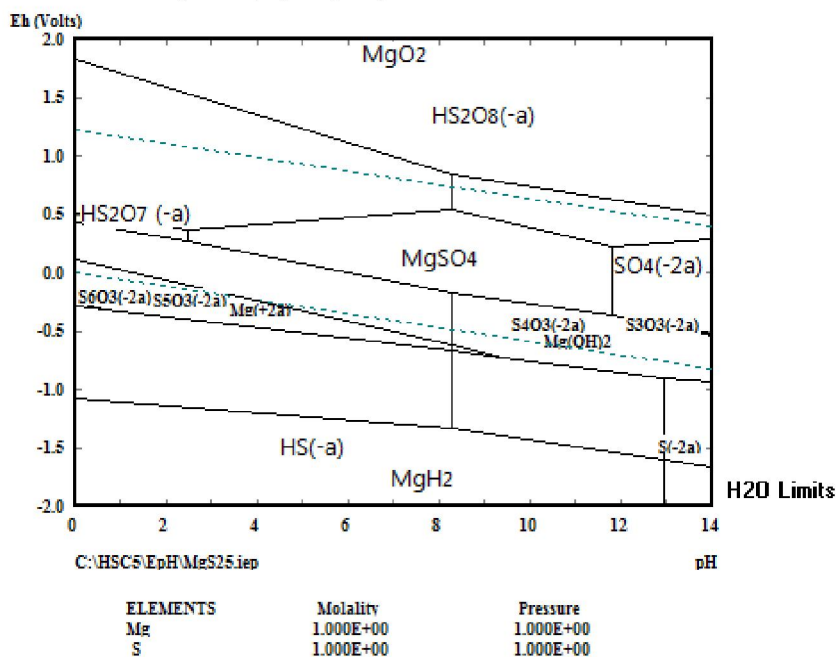


Рисунок 3. Eh-pH диаграмма системы «Mg-O-S» при 298 К

На основании результатов предварительных исследований по вскрытию отходов хризотилового асбеста серной кислотой были проведены укрупнено-лабораторные испытания.

При проведении агитационного выщелачивания масса тонкодисперсных отходов хризотил-асбестового производства в каждом опыте составляла 10 кг, объем раствора – 40 л. Тонкодисперсные отходы при соотношении жидкой фазы к твердой Ж:Т = 4:1 взаимодействовали с выщелачивающим раствором в течение 3 ч в условиях постоянного перемешивания. Температура поднималась за счет экзотермических реакций взаимодействия серной кислоты и компонентов отходов, при этом температура среды достигала 80-90 °С. Для предотвращения потери тепла

реактор был обеспечен теплоизолирующей асбестовой рубашкой. После завершения процесса пульпу отфильтровывали с помощью нутч-фильтра и промывали водой при соотношении Ж:Т = 1,5:1. Фильтрационные и промывные растворы анализировали на содержание магния, железа, никеля, хрома и на остаточное содержание выщелачивающего реагента, а также измеряли плотность и pH среды. Промытые кеки анализировали на остаточный магний методом химического анализа. Извлечение магния рассчитывали по содержанию в растворах, а также дополнительно проверяли по остаточному содержанию в кеках.

В результате были получены продуктивные растворы при температуре 50-60 °С, содержащие 340-355 г/л  $MgSO_4$ ; 3,5-4,0 г/л  $Fe_{общ}$ ; 250-270 мг/л никеля и 115-130 мг/л хрома, с кислотностью 25-30 г/л  $H_2SO_4$ . После охлаждения до 10-16 °С из раствора кристаллизуется 15-20 % химически чистый сульфат магния, который после фильтрации и сушки можно использовать как товарный продукт. Раствор после первичной кристаллизации  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  можно использовать для получения технического сульфата магния после предварительной его очистки от железа, никеля и хрома.

Таким образом, проведенные укрупненно-лабораторные испытания по сернокислотному вскрытию хризотил-асбестовых отходов в условиях непрерывного агитационного режима показали достаточно полное извлечение магния в водную фазу.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Гусейнова Г.Д. Сбор и переработка вторичного металлосодержащего сырья: Учебник, Алматы: КазНТУ, 2011. - 337 с.  
[2] <http://referat.students.ru>, Российская коллекция рефератов. Характеристика и классификация асбеста.

#### REFERENCES

- [1] Gusseyanova G.D. Collection and processing of secondary raw metal – Textbook, Almaty: KazNTU, 2011. - 337 p. (in Russ.).  
[2] <http://referat.students.ru>, Russian collection of abstracts. Characterization and classification of asbestos, (in Russ.).

#### Магний және оның қосылыстарын асбест өндірісінің қалдықтарынан күкірт қышқылымен агитациялық шаймалау

Беделова Ж.Д.<sup>1</sup>, Хомяков А.П.<sup>1</sup>, Байқоңырова А.Ө.<sup>2</sup>, Ермолаев Ю.В.<sup>2</sup>

«ҚР Минералдық шикізатты кешенді қайта өңдеу жөніндегі Ұлттық орталығы» РМҚ, Алматы қ.

E-mail: [bedelova\\_zh@mail.ru](mailto:bedelova_zh@mail.ru)

**Кілтті сөздер:** күкіртқышқылды шаймалау, хризотил-асбест қалдықтары, рентгенофазалық талдау, термодинамикалық талдау, сапалық фазалық талдау.

Бұл жұмыста хризотил-асбест қалдықтарын күкірт қышқылымен өңдеу үрдісінің зерттеу нәтижелері келтірілген. Бастапқы хризотил-асбест қалдықтарының физика-химиялық талдау нәтижелері көрсетілген. Серпентин минералының құрамындағы магнийдің күкірт қышқылымен шаймалану мүмкіндіктерінің термодинамикалық негіздемелері жүргізілген.

#### Сведения об авторах:

**Хомяков Александр Петрович**, 1947 г.р., к.т.н. Ведущий научный сотрудник лаборатории технологии электрохимических производств РГП «НЦ КПМС РК» г. Алматы.

**Байқоңырова Алия Омирхановна**, 1947 г.р., д.т.н., профессор, КазНТУ им. К.И. Сатпаева, г. Алматы, РК.

**Беделова Жұлдыз Даулеткелдиевна**, 1988 г.р., инженер РГП «НЦ КПМС РК» г. Алматы. E-mail: [bedelova\\_zh@mail.ru](mailto:bedelova_zh@mail.ru)

**Ермолаев Юрий Викторович**, 1982 г.р., инженер в КазНТУ им. К.И. Сатпаева, г. Алматы, РК.

Поступила 25.02.2015 г.