

УДК 54.03:539.2:667.622:542.61

А.А. Перетрутов, Н.В. Ксандров, М.Н. Чубенко, П.П. Ким

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПИРИТНОГО ОГАРКА КАК СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КРАСНОГО ЖЕЛЕЗО-ОКИСНОГО ПИГМЕНТА И ОТМЫВКА ЕГО ОТ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА И МЕДИ

Определены механические и физико-химические структурные свойства пиритного огарка из отвалов: фракционный состав, механическая прочность, угол естественного откоса, насыпная масса, пористость, удельная внутренняя поверхность, радиус пор и гидравлический радиус. Установлено, что огарок является дисперсным веществом глобулярной макропористой структуры с пористостью $0,48 \text{ см}^3/\text{см}^3$, размером первичных частиц от 130 до 270 нм, с радиусом пор от 45 до 95 нм. Полнота извлечения тяжелых цветных металлов в шаровой мельнице выше, чем в реакторе с перемешивающим устройством и является функцией концентрации аммиака, отношения твердого к жидкому (Т:Ж) и времени обработки. Показано, что лучшие выщелачивающие свойства проявляют 3-5 % аммиачные растворы, тонина помола удовлетворяет требованиям ТУ на пигмент красный железо-окисный, остаток на сите № 0063 менее 3 %.

Ключевые слова: огарок, свойства, седиментация, пористость, выщелачивание, пигмент.

Все большее применение в строительстве находят дешевые пигменты. Область применения пигмента – окраска стройматериалов (кирпич, блоки, брусчатка, черепица, бетонные изделия, тротуарные плиты), а также может быть использован для получения грунтовочных красок, шпатлевок, окраски полимерных материалов и в качестве компонента различных специальных композиций и пленок. Пигмент красный железо-окисный изготавливают из пиритного огарка. Качество пигмента зависит от метода обработки огарка. Наилучшее вскрытие зерна, укрупненность, разбел и отмывка водорастворимых продуктов достигаются при измельчении огарка в шаровой мельнице мокрого помола. Для цементной и строительной промышленности в настоящее время используется пиритный огарок сернокислотных заводов, полученный ранее и находящийся в отвалах. Сфера утилизации огарка расширилась в связи с применением его в качестве красного железо-окисного пигмента.

Для испытаний был взят огарок производства серной кислоты из флотационного колчедана Ревдинского месторождения Свердловской области [1], известными методами [2] определены физико-механические свойства: фракционный состав, насыпная плотность, угол естественного откоса, механическая прочность (табл. 1).

Для определения размеров мелких частиц, входящих во фракцию менее 0,25 мм, был проведен седиментационный анализ дисперсности огарка [3]. Его проводили в спокойной жидкости: дистиллированной и 5 % (2,87 моль/л) аммиачной воде. Радиус частиц огарка вычисляли, используя формулу

$$r = \sqrt{\frac{9\mu \cdot u}{2(\rho - \rho_0)g}}, \quad (1)$$

где μ – вязкость дисперсионной среды, $1,005 \cdot 10^{-3}$ и $1,04 \cdot 10^{-3}$ для дистиллированной и аммиачной воды, Па·с; u – скорость движения частицы, м/с, определенная как отношение пути к времени осаждения; ρ и ρ_0 – плотность дисперсной 4810 и дисперсионной фазы 998 и 977,02 кг/м³; g – ускорение свободного падения 9,81 м/с².

Результаты седиментационного анализа в 2,87 моль/л аммиака ($\rho_0 = 977,02 \text{ кг/м}^3$) приведены в табл. 2.

Приведенные результаты свидетельствуют об отсутствии образования коллоидов и полном осаждении частиц, а повышение температуры в изученных интервалах незначительно сказывается на полноте осаждения.

Таблица 1

Физико-механические свойства и пористая структура пиритного огарка

Фракционный состав, мм	Массовая доля фракции, %	Угол естественного откоса, град.	Насыпная масса, кг/м ³	Механическая прочность гранул, МПа	Удельная внутренняя поверхность, м ² /см ³	Радиус глобул, нм	Радиус пор, нм	Гидравлический радиус, нм
1,5	0,06	31,0	730	0,37	5,69	270	95	83
1,0	0,35	32,5	790	0,48	9,16	170	60	52
0,5	0,18	35,0	860	0,75	9,98	160	57	49
0,25	0,47	36,5	1030	1,35	11,95	130	46	40
Менее 0,25	98,94	37,0	1045	-	12,12	130	45,6	40

Таблица 2

Седиментационный анализ огарка в 2,87 моль/л аммиачной воде

Время, с	Скорость осаждения частиц, м/с·10 ³	Степень осаждения частиц, % при температуре, °С			Радиус осажденных частиц, $r \cdot 10^5$, м, при температуре, °С		
		20	50	65	20	50	65
15	16,3	12,6	30,0	31,5	2,37	2,50	2,50
45	5,4	29,9	71,7	76,4	1,36	1,44	1,50
90	2,7	62,8	85,1	84,0	0,97	1,02	1,06
150	1,6	81,4	89,6	88,4	0,74	0,78	0,81
210	1,2	91,3	93,7	90,4	0,63	0,67	0,69
300	0,8	95,7	96,3	92,8	0,53	0,55	0,58
420	0,6	98,3	97,8	95,2	0,45	0,47	0,49
540	0,5	99,1	98,9	96,4	0,39	0,42	0,43
840	0,3	100	100	99,2	0,31	0,33	0,35
1080	0,2	100	100	100	0,27	0,29	0,30

Выполненный седиментационный анализ огарка в дистиллированной воде при температуре 20 °С показал, что изменение плотности и вязкости среды при переходе от аммиачной воды к дистиллированной воде не приводит к изменению структуры суспензии и ее свойств. Скорость осаждения частиц в воде для тех же промежутков времени соответственно составляет в м/с·10³: 16,0; 5,27; 2,68; 1,56; 1,13; 0,8; 0,58; 0,43; 0,28; 0,21. В течение 840 секунд достигается полное осаждение частиц.

Рефрактометрическим, весовым и хроматографическим (с помощью хроматографа «Цвет 211») методами [4] были определены характеристики огарка как пористого тела: объем пор, удельная внутренняя поверхность, размер пор. Соотношение между удельной внутренней поверхностью, пористостью и радиусом глобул для моноглобулярной структуры приводится в [5]:

$$S'_{уд} = \frac{3(1 - \varphi_{св})}{r_{гл}}, \quad (2)$$

где $S'_{уд}$ – удельная внутренняя поверхность, м²/см³; $\varphi_{св}$ – пористость, см³/см³; $r_{гл}$ – радиус глобул, м.

В огарке, пористая структура которого может быть описана мультидисперсной моделью, имеется набор глобул радиусов от $r_{\text{гл min}}$ до $r_{\text{гл max}}$. В предположении, что минимально-дисперсные частицы, осаждаемые при седиментационном анализе, являются максимально великими при образовании зерна огарка, определили, исходя из известной удельной поверхности, пористость частиц огарка. Для 1 см^3 число частиц в нем составляет $6,35 \cdot 10^9$ штук при радиусе $2,7 \cdot 10^{-6} \text{ м}$, тогда объем частиц в кубе составит $0,52 \text{ см}^3$, а $\varphi_{\text{св}} = 0,48$. Для удельной поверхности огарка $12,12 \text{ м}^2/\text{см}^3$ с размером зерна $0,25 \text{ мм}$ размер глобул, образующих зерно, составляет $0,13 \cdot 10^{-6} \text{ м}$. Известно [5], что $\varphi_{\text{св}}$, а следовательно, и удельный объем $v_{\text{уд}}$, $\text{см}^3/\text{г}$ для данного конкретного материала постоянен, не зависит от размера сферических глобул, а зависит только от истинной плотности ($\rho_{\text{ог}} = 4810 \text{ кг}/\text{м}^3$) для структуры, формируемой таким образом:

$$v_{\text{уд}} = \frac{6 - \pi}{\pi \rho} \quad (3)$$

Исходя из постоянства пористости $\varphi_{\text{св}} = 1 - v'_{\text{уд}}$, $\text{см}^3/\text{см}^3$, рассчитаем размер глобул для остальных частиц, определенных седиментацией, и гидравлический радиус пор по формуле для моноглобулярной структуры:

$$r_{\text{гидр}} = \frac{\varphi_{\text{св}}}{S'_{\text{уд}}} = \frac{r_{\text{гл}} \cdot \varphi_{\text{св}}}{3(1 - \varphi_{\text{св}})}, \quad (4)$$

где $r_{\text{гидр}}$ – гидравлический радиус, нм.

Радиус пор частиц огарка мультидисперсной структуры определим по формуле

$$r_{\text{пор}} = \frac{a\sqrt{2}}{4g_{\text{г}}}, \quad (5)$$

где a – геометрический размер куба, $1 \cdot 10^{-2} \text{ м}$; $g_{\text{г}}$ – число глобул, укладываемых вдоль стороны куба. Результаты определения объема пор, удельной внутренней поверхности, радиуса пор и гидравлического радиуса представлены в табл. 1. Несходимость результатов определения радиуса пор, определенного для мультидисперсной структуры и гидравлического радиуса для моноглобулярной структуры не превышает 15%.

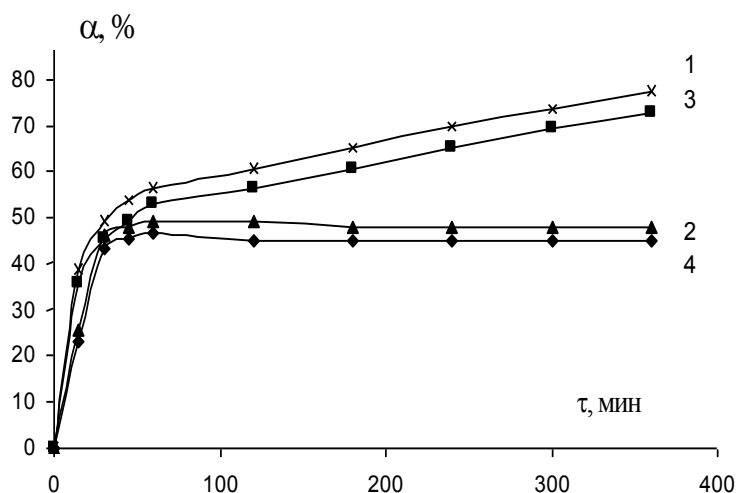


Рис. 1. Зависимость степени извлечения меди и цинка от концентрации аммиака в экстрагенте при 20 С и Т:Ж=1:10:

1 и 5, 2 и 6 – изменение степени извлечения меди за 1 час и 4 часа соответственно;
3 и 7, 4 и 8 – изменение степени извлечения цинка за 4 часа и 1 час соответственно.

Аппарат: 1 - 4 – реактор; 5 - 8 – шаровая мельница

По принятой классификации пористой структуры [5] пиритный огарок можно считать дисперсным веществом глобулярной структуры с пористостью $0,48 \text{ см}^3/\text{см}^3$, размером первичных частиц от 130 до 270 нм, с радиусом пор от 45 до 95 нм, что позволяет по эффективному радиусу кривизны поры отнести к переходным, а огарок к макропористым структурам. Это важно, так как в макропористых структурах меньше рост капиллярной вязкости экстрагента и соответственно меньше диффузионные сопротивления при извлечении (экстракции) цинка и меди водно-аммиачными растворами.

Выполнен химический анализ огарка из отвала: среднее содержание компонентов в огарке соответствует пределам, указываемым в литературе [1]. В пересчете на металлы содержание оксида меди составляет 0,39 %, оксида цинка 1,07 %, оксида кремния 17 %, железа 56,74 %. В результате длительного хранения огарка в отвалах содержание водорастворимых соединений повысилось до 10 – 18 %. Результаты опытов по экстракции цветных металлов из пиритного огарка водно-аммиачными растворами, характеризующие экстрагирующую способность водных растворов аммиака по отношению к пиритному огарку названного состава, приведены на рис. 1.

Экстракцию осуществляли в реакторе с мешалкой и в шаровой мельнице раствором аммиака при Т:Ж=1:10. Из рис. 1 следует, что часть соединений цинка и меди извлекается водой. С ростом исходной концентрации аммиака в экстрагенте возрастает степень извлечения меди. Для цинка выявлена оптимальная концентрация аммиака, близкая к 3-5 % (1,61-2,87 моль/л). С увеличением длительности экстракции наблюдается прирост степени извлечения цинка. Для экстракции меди отмечено незначительное (не более 3,5 %) снижение степени извлечения при увеличении продолжительности опыта.

В табл. 3 представлены результаты опытов, проведенных для определения влияния отношения Т:Ж на процесс водно-аммиачной экстракции цветных металлов при концентрациях аммиака 1,61, 2,87 и 5,62 моль/л, из которых видно, что с уменьшением Т:Ж закономерно снижается концентрация извлекаемых компонентов в растворе, и одновременно увеличивается степень извлечения. При Т:Ж = 1:20 достигается извлечение в среднем более 85% цветных металлов, содержащихся в огарке.

Таблица 3

Влияние отношения Т:Ж на извлечение меди и цинка из пиритного огарка аммиачной водой при времени 4 часа

Концентрация аммиака		Отношение Т:Ж	Массовая концентрация, г/л				Степень извлечения, %			
			меди		цинка		меди		цинка	
%	моль/л		реактор	мель-ца	реактор	мель-ца	реактор	мель-ца	реактор	мель-ца
3	1,61	1:5	0,202	0,231	0,765	0,853	23,5	26,9	37,5	41,8
3	1,61	1:10	0,135	0,147	0,636	0,686	31,5	34,3	62,4	67,3
3	1,61	1:20	0,153	0,161	0,462	0,482	71,3	74,7	90,6	94,5
5	2,87	1:5	0,230	0,259	0,804	0,909	26,8	30,1	39,4	44,5
5	2,87	1:10	0,193	0,206	0,662	0,712	45,0	48,0	65,0	69,8
5	2,87	1:20	0,170	0,178	0,483	0,496	79,0	82,6	94,9	97,3
10	5,62	1:5	0,258	0,274	0,630	0,718	30,0	31,9	30,8	35,2
10	5,62	1:10	0,210	0,220	0,523	0,579	49,3	51,1	52,0	56,8
10	5,62	1:20	0,187	0,192	0,469	0,487	87,0	89,1	92,0	95,4

Поскольку увеличение степени извлечения путем уменьшения отношения Т:Ж сопровождается образованием растворов тетрааммиакатов низкой концентрации, с точки зрения полноты отмывки огарка от оксидов цинка и меди приемлемым отношением является Т : Ж, равное 1 : 20 – 1 : 10, а низкое процентное содержание оксидов цинка и меди в пиритном огарке позволяет использовать в качестве экстрагента аммиачную воду 1,61-2,87 моль/л (3–5%) концентрации. Метод выщелачивания может быть реализован при использовании шаровой

мельницы мокрого помола, обеспечивающей высокую степень извлечения цветных металлов, дополнительное измельчение частиц огарка и вскрытие зерна оксида железа.

Процесс измельчения в шаровой мельнице мокрого помола, сопровождающийся выщелачиванием, описывается известными закономерностями и укрупненными показателями, полученными в ходе эксплуатации подобного рода аппаратов [6].

В частности, критическую частоту вращения барабана, $n_{кр}$, (об/мин) определяли в соответствии с рекомендациями по формуле [6]:

$$n_{кр} = \frac{42,4}{\sqrt{D}}, \quad (6)$$

где D – диаметр барабана, для использованной мельницы составлял 0,14 м. Расчетная критическая частота вращения барабана составила соответственно 114 об/мин. Оптимальную частоту вращения барабана, n , (об/мин) для шаровой мельницы мокрого помола при $D < 1,25$ м определили по формуле:

$$n = \frac{35}{\sqrt{D}}. \quad (7)$$

Она составила 94 об/мин. Рекомендуемую массу загрузки мельницы, G , (т) определили из формулы:

$$G = \pi R^2 L \phi K_p \rho, \quad (8)$$

$$G = 3,14 \cdot 0,07^2 \cdot 0,126 \cdot 0,5 \cdot 0,03 \cdot 4,81 = 20,98 \cdot 10^{-6} \text{ т},$$

где R – внутренний радиус мельницы, м; L – длина мельницы, м; ϕ – коэффициент заполнения мельницы; K_p – коэффициент разрыхления мелющих тел; ρ – плотность загрузки 4,810 т/м³. В соответствии с расчетом загрузку мельницы принимали равной 20 г, диаметр мелющих тел, 20 мм:

$$D_{ш} = 6(\lg d_k) \sqrt{d_n} = 6(\lg 63) \cdot 3,0^{0,5} = 18,7 \text{ мм}, \quad (9)$$

где d_k – размер конечного продукта 63 мкм; d_n – наибольший диаметр поступающих кусков 3,0 мм.

Производительность мельницы, т/ч проверили по уравнению

$$Q = \frac{q K_p K_s}{1000} 6,75 \cdot V \sqrt{D} \sqrt{\frac{G}{V}} \eta_э, \quad (10)$$

где K_p – коэффициент размолоспособности, рекомендуемые значения от 0,8 до 2,2, принятое значение 0,8; q – удельная производительность (при мокром помоле равна 50 – 250 кг/ч на 1 кВт мощности, принятое для расчета значение 50 кг/ч/кВт); K_s – поправочный коэффициент на тонкость помола, $K_s=1$; V – внутренний объем мельницы, м³, ($V=0,8 \cdot 10^{-3}$ м³); D – внутренний диаметр мельницы, м ($D = 0,14$ м); G – масса мелющих тел, ($G=276 \cdot 10^{-6}$ т); $\eta_э$ – коэффициент относительной эффективности помола, зависящий от конструкции мельницы и схемы ее работы, $\eta_э = 0,9 - 1,3$, ($\eta_э = 1,0$). Расчетная (прогнозируемая) производительность мельницы составила $7,0 \cdot 10^{-5}$ т/ч. Следовательно, производительность мельницы выбрана с запасом по загрузке.

Определение влияния времени выщелачивания на полноту извлечения цинка и меди проводили при комнатной температуре, скорости вращения барабана $n = 93,5$ об/мин, соотношении Т:Ж=1:10, концентрации аммиака – 5 %, массе загружаемых шаров 276 г; массе загружаемого огарка 20 г, то есть при соотношении $M_{ш}:M_{огарка} = 14:1$.

Результаты отмывки огарка от соединений цинка и меди в мельнице мокрого помола 5% аммиачной водой внесены в рис. 1, 2 и табл. 3. Приведенные результаты свидетельствуют об эффективности использования шаровой мельницы для выщелачивания: степень извлечения цветных металлов и концентрация растворов выше на 3 – 4,7 % и на 0,01 – 0,05 г/л соответственно.

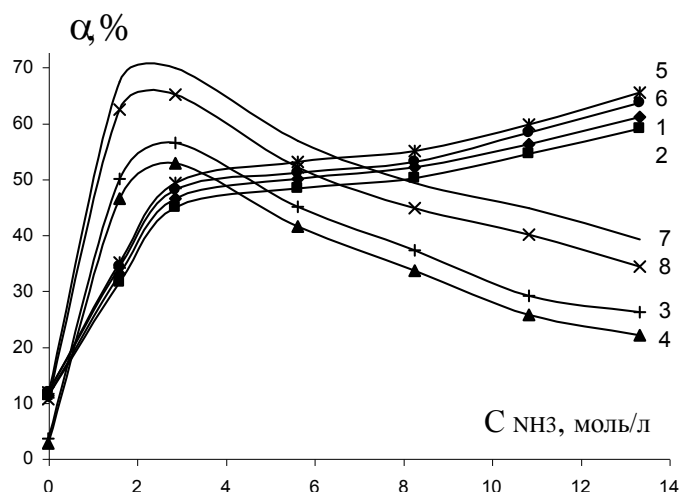


Рис. 2. Извлечение цинка и меди из пиритного огарка в процессе помола в среде 5%-ного аммиака:

1, 3 – для цинка; 2, 4 – для меди; 1, 2 – в шаровой мельнице мокрого помола; 3, 4 – в реакторе

На основании исследования теоретической растворимости оксидов цветных металлов в водно-аммиачных растворах известно [7], что движущая сила процесса выщелачивания, равная разности концентраций насыщенного и рабочего растворов, уменьшается с увеличением температуры. Указанный факт и исследование выщелачивания в условиях работы аппарата с мешалкой при различных концентрациях аммиака свидетельствуют, что процесс выщелачивания находится во внутренне диффузионной области. Подтверждением тому является то, что степень выщелачивания за одно и то же время зависит от степени измельчения (96,3% за 6 часов) и определяется оптимальной концентрацией реагента: массовая доля аммиака 3–5 %. Тонина помола удовлетворяет требованиям ТУ 301-10-0-386-92 на пигмент красный железо-окисный, остаток на сите № 0063 менее 3%.

На рис. 3 представлена принципиальная технологическая схема переработки пиритного огарка с выпуском в качестве продукции пигмента красного железистого.

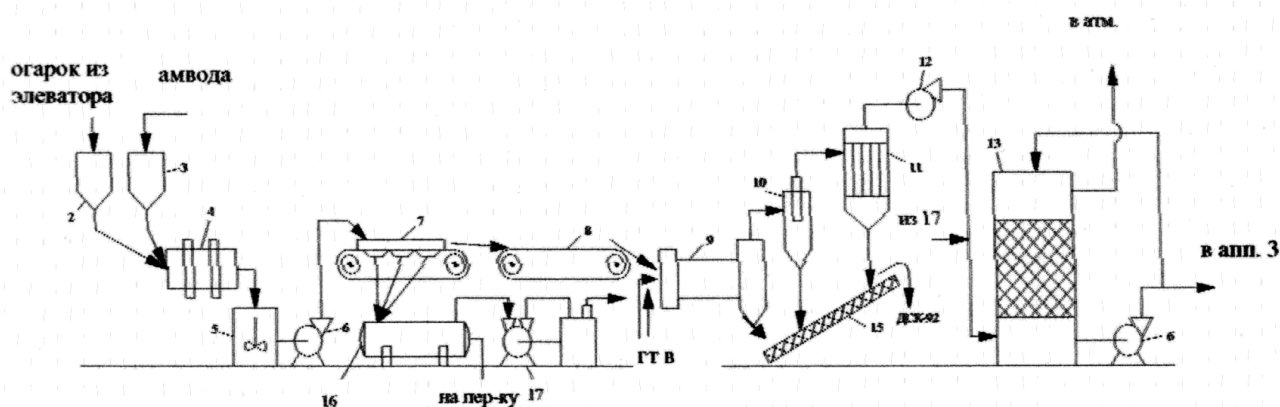


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема переработки пиритного огарка:

1 – элеватор; 2 – бункер-дозатор; 3 – напорный бак аммиачной воды; 4 – шаровая мельница; 5 – сборник слива; 6 – насос; 7 – ленточный вакуумный фильтр; 8 – питатель; 9 – сушильный барабан; 10 – циклон-пылеуловитель; 11 – рукавный фильтр; 12 – дымосос; 13 – скруббер; 14 – дезинтегратор; 15 – шнековый питатель и затарочное устройство; 16 – вакуум-сборник фильтрата; 17 – вакуум-насос

После отмывки огарка от водорастворимых и размола в шаровой мельнице происходит вскрытие зерна: при разбеле 0,3 граммов пигмента 1 граммом титановых белил цвет мазка становится приятно розовым с достаточной интенсивностью, окрас приобретает благородный оттенок. Для сравнения испытан размол огарка в вибрмельнице и ультразвуковым измельчением – качество мазков уступает варианту с отмывкой и размолом в шаровой мельнице.

Библиографический список

1. **Васильев, Б.Т.** Проблемы использования пиритных огарков в СССР и за рубежом / Б.Т. Васильев, Л.А. Филонова / Обз. инф. Сер. 3 «Минеральные удобрения и серная кислота». – М.: НИИТЭХИМ, 1983. – 30 с.
2. **Щукин, Е.Д.** Механические испытания катализаторов и сорбентов / Е.Д. Щукин, А.Н. Бессонов, С.А. Паранский. – М.: Наука, 1971. – 54 с.
3. **Коузов, П.А.** Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов / П.А. Коузов. – 2-е изд., испр. – Л.: Химия, 1974. – 280 с.
4. **Буянова, Н.Е.** Определение удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом тепловой десорбции аргона / Н.Е. Буянова, А.П. Карнаухов. – Новосибирск: Наука, 1965. – 60 с.
5. Технология катализаторов / И.П. Мухленов [и др.]; под ред. И.П. Мухленова. – 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1979. – 328 с.
6. Оборудование, сооружения, основы проектирования химико-технологических процессов защиты биосферы от промышленных выбросов / А.И. Родионов [и др.]. – М.: Химия, 1985. – 352 с.
7. **Перетрутов, А.А.** Физико-химические основы растворения тяжелых цветных металлов аммиачно-аммонийными растворами / А.А. Перетрутов, М.Н. Чубенко, С.И. Горюнов. – Дзержинск, 2000. – 9 с. Деп. в ВИНТИ № 1857-В00 от 04.07.00. Д/ф Нижегород. гос. тех. университета.

*Дата поступления
в редакцию 04.02.2010*

A.A. Peretrutov, N.V. Ksandrov, M.N. Chubenko, P.P. Kim

PHYSICOCHEMICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF PYRILE CINDER AS RAW MATERIAL FOR THE PRODUCTION OF RED IRON-OXIDE COLORING AGENT AND ITS CLEANING FROM ZINC AND COPPER COMPOUNDS

The research has determined physical-mechanical and physicochemical structural properties of pyrile cinder from dumps: breakup, mechanical strength, angle of friction, bulk weight, porosity, specific inside surface, pores radius and hydraulic mean depth; it has been stated that the cinder is disperse material of globular macroporous structure having porosity of 0,48 cm³/cm³, primary particles magnitude from 130 to 270 nm, pores radius from 45 to 95 nm. It has been established that completeness of heavy nonferrous metals extraction in a ball crusher is higher than in a reactor with a stirring device and it is a function of ammonia concentration, solid-to-liquid ratio (S:L) and processing time. It has been shown that the best lixiviating properties are revealed by 3–5 % ammonia solutions, grinding fineness meets the requirements TC for red iron-oxide coloring agent, sieve residue № 0063 is less than 3%.

Key words: cinder, properties, sedimentation, porosity, lixiviation, coloring agent.