



(51) МПК
C01G 49/06 (2006.01)
C01G 45/02 (2006.01)
C01F 5/40 (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01)
C08K 3/22 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C01G 49/06 (2021.02); C01G 45/02 (2021.02); C01F 5/40 (2021.02); C08K 3/013 (2021.02); C08K 2003/2262 (2021.02); C08K 2003/2272 (2021.02); C08K 2003/3063 (2021.02)

(21)(22) Заявка: 2020129863, 09.09.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
09.09.2020

Дата регистрации:
30.09.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 09.09.2020

(45) Опубликовано: 30.09.2021 Бюл. № 28

Адрес для переписки:
454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных,
129, Институт экономики отраслей, бизнеса и
администрирования

(72) Автор(ы):

Капкаев Юнер Шамильевич (RU),
Добровольский Иван Поликарпович (RU),
Бархатов Виктор Иванович (RU),
Головачев Иван Валерьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Челябинский государственный
университет" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: SU 264571 A1, 03.03.1970. RU 2634017
C2, 23.10.2017. RU 2727382 C1, 21.07.2020. SU
1740320 A1, 15.06.1992.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЖЕЛЕЗО- И МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ ПИГМЕНТОВ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области металлургической и химической технологии неорганических веществ, а именно к переработке марганецсодержащих отходов, и может быть использовано также в производстве содержащих марганец продуктов. Железо- и марганецсодержащие пигменты получают из отходов производств, включающих марганецсодержащие соединения, окислитель, барийсодержащее соединение, при этом в качестве марганецсодержащих соединений используют шлам доменного производства, содержащий марганец, железо и оксиды кремния, алюминия, кальция, магния, железа и марганца в количестве 28-31 мас.%, в качестве окислителя - отработанный серноокислый раствор, содержащий 2-5% H₂SO₄ и 18-20% Fe₂SO₄, в количестве 47-48 мас.%, в качестве барийсодержащего соединения - технический оксид бария в количестве 14-15 мас.% и дополнительно доломитовую пыль-уноса

в количестве 8-9 мас.%, причем переработку отходов ведут в две стадии, на первой из которых шлам доменного производства обрабатывают отработанным серноокислым раствором до pH 4,0-4,5, проводят нейтрализацию полученной суспензии добавкой доломитовой пыли-уноса до pH 7,0-7,5, отделяют от суспензии осадок, который сушат в комбинированной сушилке «кипящего слоя» при температуре 320-340°C с избытком кислорода и одновременно измельчают до размера частиц 10-15 мкм с получением железооксидного пигмента красного цвета; а на второй стадии к отделенному от осадка фильтрату добавляют доломитовую пыль-уноса, после окончания реакций от полученной суспензии отделяют марганецсодержащий осадок, который смешивают с техническим оксидом бария и передают в комбинированную сушилку «кипящего слоя», в которой при температуре 500-550°C смесь термообрабатывают с избытком кислорода и одновременно измельчают до

размера частиц 10-15 мкм с получением пигмента зеленого цвета. Дополнительно из фильтрата, отделенного от марганецсодержащего осадка, выпаривают избыточную воду при температуре ниже 20°C, получают кристаллогидрат сульфата магния, который отделяют от полученной суспензии, направляют в комбинированную сушилку «кипящего слоя», в которой его сушат при температуре 110°C, одновременно измельчая

до размера частиц 50-60 мкм. Технический результат состоит в получении пигментов высокого качества и снижении расхода дефицитного сырья. Кроме того, данная технология позволяет также получать кристаллогидрат сульфата магния - эпсомит, обладающий высокой прочностью и термостойкостью. 1 ил., 2 табл., 2 пр.

R U 2 7 5 6 4 6 4 C 1

R U 2 7 5 6 4 6 4 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C01G 49/06 (2006.01)
C01G 45/02 (2006.01)
C01F 5/40 (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01)
C08K 3/22 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C01G 49/06 (2021.02); *C01G 45/02* (2021.02); *C01F 5/40* (2021.02); *C08K 3/013* (2021.02); *C08K 2003/2262* (2021.02); *C08K 2003/2272* (2021.02); *C08K 2003/3063* (2021.02)

(21)(22) Application: **2020129863, 09.09.2020**(24) Effective date for property rights:
09.09.2020Registration date:
30.09.2021

Priority:

(22) Date of filing: **09.09.2020**(45) Date of publication: **30.09.2021 Bull. № 28**

Mail address:

**454001, g. Chelyabinsk, ul. Bratev Kashirinykh,
129, Institut ekonomiki otraslej, biznesa i
administrirovaniya**

(72) Inventor(s):

**Kapkaev Yuner Shamilevich (RU),
Dobrovolskij Ivan Polikarpovich (RU),
Barkhatov Viktor Ivanovich (RU),
Golovachev Ivan Valerevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Chelyabinskij gosudarstvennyj
universitet" (RU)**

(54) METHOD FOR PRODUCING IRON- AND MANGANESE-CONTAINING PIGMENTS FROM INDUSTRIAL WASTE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the field of metallurgical and chemical technology of inorganic substances, namely to processing of manganese-containing waste, and can also be used in production of manganese-containing products. The iron- and manganese-containing pigments are produced from industrial waste including manganese-containing compounds, an oxidising agent, a barium-containing compound, wherein blast furnace processing sludge containing manganese, iron and silicon, aluminium, calcium, magnesium, iron and manganese oxides in the amount of 28 to 31% wt. is used as manganese-containing compound, spent sulphuric acid solution containing 2 to 5% H₂SO₄ and 18 to 20% Fe₂SO₄ in the amount of 47 to 48% wt. is used as an oxidising agent, technical barium oxide in the amount of 14 to 15% wt. and additionally carryover dolomite dust in the amount of 8 to 9% wt. are used as a barium-containing compound, wherein the waste is processed in two stages, at the first whereof the blast furnace

processing sludge is treated with the spent sulphuric acid solution to a pH of 4.0 to 4.5, the resulting suspension is neutralised by adding the carryover dolomite dust to a pH of 7.0 to 7.5, the residue is isolated from the suspension, dried in a combined "fluidised bed" dryer at a temperature of 320 to 340°C with excess oxygen and simultaneously ground to a particle size of 10 to 15 mcm producing a red iron oxide pigment; and at the second stage, the carryover dolomite dust is added to the filtrate isolated from the residue, upon completing the reactions, a manganese-containing residue is isolated from the resulting suspension, mixed with technical barium oxide and transferred to a combined "fluidised bed" dryer, wherein the mixture is heat-treated at a temperature of 500 to 550°C with excess oxygen and simultaneously ground to a particle size of 10 to 15 mcm producing a green pigment. Additionally, excess water is evaporated from the filtrate isolated from the manganese-containing residue at a temperature below 20°C, magnesium sulphate crystalline hydrate is produced, isolated from the

resulting suspension, sent to a combined "fluidised bed" dryer, dried therein at a temperature of 110°C and simultaneously ground to a particle size of 50 to 60 mcm.

EFFECT: producing high quality pigments and

reducing the consumption of scarce raw materials; the technology also makes it possible to produce magnesium sulphate crystalline hydrate - epsomite, exhibiting high strength and heat resistance.

1 cl, 1 dwg, 2 tbl, 2 ex

R U 2 7 5 6 4 6 4 C 1

R U 2 7 5 6 4 6 4 C 1

Изобретение относится к области металлургической и химической технологиям неорганических веществ, а именно к переработке марганецсодержащих отходов и может быть использовано также в производстве содержащих марганец различных продуктов.

Известен способ переработки марганецсодержащей пыли ферросплавных электропечей, включающий выщелачивание марганецсодержащего материала раствором серной кислоты в присутствии восстановителя, в котором в качестве восстановителя используют смеси раствора сульфита натрия и серной кислоты в соотношении (1,1-1,38) : 1 и сульфита натрия к суммарному количеству серной кислоты, равному 1:(1,16-1,42), марганцевой пыли к сульфиту натрия 1:(4,09-4,74) [А. с. №1054437, С22В 47/00, 1983].
 10 Процесс осуществляют при комнатной температуре и рН (1-3). После разделения фаз фильтрат перерабатывают известным методом.

Недостатком известного способа является:

1. Ограниченность ассортимента перерабатываемых марганецсодержащих продуктов.
2. Высокий расход серной кислоты и восстановителя и сложность очистки раствора сульфата марганца от примесей.

Известен способ переработки пыли марганца, содержащей, масс. %: SiO_2 - (6,4...8,3); MgO - (3,2...5,4); MnO - (20...24); K_2O - (36...38); Na_2O - (7...8), путем нейтрализации ее серной кислотой до рН, равного (6,5...7,5) с получением удобрений и оксида марганца [Рациональное использование земель сельскохозяйственного назначения Челябинской области, В.С. Зыбалов и др., - Челябинск, 2016, с. 120-121]. Однако этот способ имеет
 20 высокий расход серной кислоты и сложную технологию получения удобрения.

Наиболее близким по технической сущности является способ получения пигмента «марганцовая зеленая» ($\text{BaMnO}_4 \cdot n\text{Ba}(\text{OH})_2$, в которой $n=1...2,5$) путем прокаливания при температуре (650...750)°С в течение (1,5...3,0) часов смеси MnO или MnCO_3 с $\text{Ba}(\text{NO}_3)_3$ или $\text{Ba}(\text{OH})_2$ с окислителем - соляной кислотой. После охлаждения массу промывают (2...3) раза теплой водой и сушат при температуре 120°С, получая пигмент
 25 зеленого цвета с укрывистостью 30-35 г/м² (SU 264571, опубл. 03.03.1970). Этот способ имеет следующие недостатки:

1. Низкое качество пигмента, (особенно высокий расход на 1 м² поверхности - укрывистость).
2. Высокий расход дефицитного сырья - оксида марганца и соединения бария.
3. Повышенный расход энергии и длительность процесса.

Технической задачей предлагаемого изобретения является получение высокого качества пигментов из отходов производств, снижение расхода дефицитного сырья.

Техническая задача достигается благодаря тому, что в способе получения железно и марганецсодержащих пигментов из отходов производств, содержащих марганецсодержащие соединения, окислитель, барийсодержащие соединения, согласно изобретения, применяют производственные отходы в следующем соотношении, масс
 40 %: шлам доменного производства: 28-31, отработанный раствор травления металла серной кислотой: 47-48%, технический оксид бария: 14-15%, доломитовая пыль-уноса: 8-9%; переработку отходов ведут в три стадии, причем, на первой стадии шлам доменного производства обрабатывают отработанным раствором травления металлов серной кислотой до рН=4,0...4,5, проводят нейтрализацию полученной суспензии
 45 добавкой доломитовой пыли-уноса до рН=7,0...7,5, отделяют от суспензии осадок, который сушат в комбинированной сушилке «кипящего слоя» при температуре 320...340°С с избытком кислорода и одновременно измельчают до размера частиц

10...15 мкм, получают высокого качества железо-оксидный пигмент красного цвета; на второй стадии к отделенному от осадка фильтрату добавляют доломитовую пыль-уноса, после окончания реакций от полученной суспензии отделяют марганецсодержащий осадок, который смешивают с расчетным количеством технического оксида бария и передают в комбинированную сушилку «кипящего слоя», в которой при температуре 500...550°C смесь термообработывают с избытком кислорода и одновременно измельчают до размера частиц 10-15 мкм, получают высокого качества пигмент зеленого цвета; на третьей стадии из фильтрата, отделенного от марганецсодержащего осадка, выпаривают избыточную воду при температуре ниже 20°C, получают кристаллогидрат сульфата магния, который отделяют от полученной суспензии и направляют его в комбинированную сушилку «кипящего слоя», в которой сушат при температуре 110°C, одновременно измельчают до размера частиц 50...60 мкм и получают эпсомит.

Для получения высокого качества пигментов при помощи переработки шлама доменного производства отработанным раствором травления металлов серной кислотой, нейтрализацией полученной суспензии доломитовой пылью-уноса с добавкой технического оксида бария, указанные отходы берут в следующем отношении, масс. %.

1. Шлам доменного производства - 28-31
2. Отработанный раствор травления металлов серной кислотой - 47-48
3. Технический оксид бария - 14-15
4. Доломитовая пыль-уноса - 8-9

Предлагаемые отходы имеют приведенный ниже химический состав, масс. %:

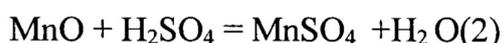
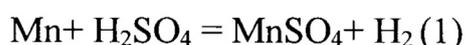
1. Шлам доменного производства Саткинского металлургического завода содержит, масс. %: SiO₂ - 8,34; Al₂O₃ - 1,75; CaO - 3,08; MgO - 9,09; FeO - 9,74; Fe₂O₃ - 32,9; Mn - 1,92; MnO - 2,32; Mn₂O₃ - 2,76; Fe - 7,25. Шлам не находит применения и 5,2 тыс. тонн его находится в отвале на хранении.

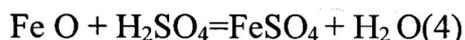
2. Отработанный сернокислый раствор травления металлов, содержащий (2...5)% H₂SO₄ и (18...20)% Fe₂SO₄, перерабатывается Златоустовским металлургическим заводом нейтрализацией его известковым молоком с образованием гипсосодержащей суспензии, отделения от нее избыточной влаги с получением низкого качества гипса.

3. Технический оксид барий, содержащий, масс. %: BaO - 97,8, N₂O - 2,2.

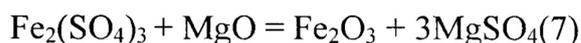
4. Доломитовая пыль-уноса, полученная прокаливанием доломита при температуре 700...800°C Челябинским металлургическим заводом, содержащая, масс. %: MgO - 89,6; CaO - 2,2; Al₂O₃ - 1,6; SiO₂ - 2,0; Fe₂O₃ - 1,6, частично используется для нейтрализации сточных вод и как добавка к бетонам.

Сущность способа получения пигментов из приведенных выше отходов заключается в их обработке в три стадии. На первой стадии шлам доменного производства обрабатывают в реакторе при работающей мешалке отработанным раствором травления металлов серной кислотой при температуре (80...90)°C и снижении pH до (4,0-4,5), которого брали в расчетном количестве, обеспечивающем перевод соединений марганца и оксида железа в растворимые состояния по приведенным ниже реакциям (1-5). (Оксиды кремния и алюминия с серной кислотой в таких условиях не взаимодействуют).

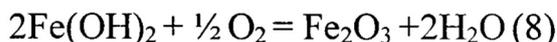




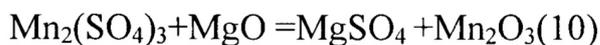
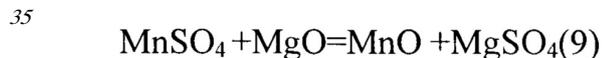
5 После окончания реакций суспензию нейтрализуют доломитовой пылью-уноса, подавая ее в этот же реактор в количестве, обеспечивающим перевод только сульфата железа в оксид, при этом протекают реакции (6 и 7) и повышается температура до (90-100)°С и pH суспензии до (7,0-7,5).



С оксидом магния при указанных условиях взаимодействуют последовательно сульфаты марганца, а затем сульфаты железа, так как железо находится в ряду напряжения ниже марганца и магния [Энциклопедия (краткая химическая), - М. 15 «Советская энциклопедия», 1964, т. 4, с. 780]. После окончания реакций от суспензии на фильтр-прессе отделяют осадок, содержащий оксиды железа с примесью оксидов кремния, и алюминия и подают осадок в комбинированную сушилку «кипящего слоя». В сушилке осадок сушат при температуре (320...340)°С с избытком кислорода по 20 приведенной ниже реакции (8) и одновременно измельчают до размера частиц (10...15) мкм, получая железо-оксидный пигмент красного цвета, содержащий небольшую примесь оксидов кремния и алюминия [Беленький Е.Ф, Рискин И.В. Химия и технология пигментов, - Л., Химия, 1974]. (При снижении температуры в сушилке ниже 320°С не 25 произойдет полностью окисление гидроксида железа, а повышение температуры выше 340°С приведет к спеканию пигмента и снижению его качества. Снижение измельчения частиц пигмента менее 10 мкм приведет к значительному перерасходу энергии при не 30 существенному повышению качества пигмента, а измельчение частиц более 15 мкм приведет к снижению качества пигмента).



30 На второй стадии фильтрат, отделенный от осадка, содержащий указанные выше сульфаты марганца, подают в реактор, в который подают так же расчетное количество доломитовой пыли-уноса, при этом происходит взаимодействие оксида магния с сульфатами марганца с образованием оксидов марганца по приведенным ниже реакциям (9-10):



После окончания реакций от суспензии на фильтр-прессе отделяют оксиды марганца и подают их с расчетным количеством технического оксида бария в двух валковый 40 смеситель и после перемешивания суспензию подают в комбинированную сушилку «кипящего слоя», в которой смесь термообработывают при температуре (500...550)°С с подачей дымовых продуктов с избытком кислорода и одновременно измельчают до размера частиц (10...15) мкм по приведенной ниже реакции с образованием пигмента зеленого цвета (11). При снижении температуры в сушилке ниже 500°С не произойдет 45 полностью окисление оксида марганца, а повышение температуры выше 550°С приведет к спеканию пигмента и снижению его качества. Снижение измельчения частиц получаемого пигмента менее 10 мкм приведет к значительному перерасходу энергии при не существенном повышении качества пигмента, а измельчение частиц более 15

мкм приведет к снижению качества пигмента.



После окончания реакции продукт передается в бункер марганцевый зеленый

5 На третьей стадии фильтрат после отделения марганецсодержащего осадка, содержащий сульфат магния, подвергают в вакуум кристаллизаторе выпарке избыточной воды, при этом образуется кристаллогидрат сульфата магния при температуре ниже 20°C и достижении концентрации 48,78%. Условия образования кристаллогидратов сульфатов магния различного состава приведены в табл. 1 [Энциклопедия (краткая химическая). - М. «Советская энциклопедия», 1964, Т 3].

Таблица 1

Характеристика кристаллогидратов сульфата магния и условий их образования

15	Наименование соли	Формула кристаллогидрата	Количество сульфата магния %	Начало кристаллизации, °С	Пределы устойчивости, °С
	Сульфат магния	MgSO ₄ ·7H ₂ O	48,78	20,0	20,0...48,0
		MgSO ₄ ·6H ₂ O	52,63	48,0	48,0...87,0
		MgSO ₄ ·5H ₂ O	57,14	92,0	87,0...92,0
		MgSO ₄ ·4H ₂ O	62,50	92,0	87,0...92,0
		MgSO ₄ ·3H ₂ O	68,96	106,0	106,0...122,0
20		MgSO ₄ ·2H ₂ O	76,92	124,0	122,0...124,0
		MgSO ₄ ·H ₂ O	86,95	169,0	161,0...169,0

В связи с тем, что в промышленных условиях из приведенных выше кристаллогидратов наиболее широко применяется кристаллогидрат сульфата магния с семью молекулами воды, то наиболее рационально его получать, используя указанный 25 фильтрат. После вакуум кристаллизатора суспензию передают в центрифугу, в которой отделяют образованный кристаллогидрат сульфата магния и направляют его в комбинированную сушилку «кипящего слоя», в которой его подвергают сушке при температуре 110°C и одновременно измельчению до размера частиц (50...60)мкм. 30 Полученный кристаллогидрат сульфата магния - энсомит, обладает высокой прочностью и термостойкостью и пригоден для изготовления жаростойких материалов, как например фундаментов конверторов.

Предлагаемый способ поясняется схемой технологического процесса, изображенного на фиг., где показана последовательная обработка предложенных отходов в три стадии.

35 Технологическая схема включает следующее оборудование: 1 - бункер шлама доменного производства; 2 - емкость отработанного раствора травления металлов серной кислотой; 3 - бункер пыли-уноса; 4 - бункер оксида бария; 5 и 6 - реакторы; 7, 8, 9, 10 - промежуточные емкости; 11, 12 - шламовые насосы; 13, 14 - фильтр-прессы; 15 - двух валковый смеситель, 16 - вакуум кристаллизатор; 17 - центрифуга; 18, 19, 20 40 - комбинированные сушилки «кипящего слоя»; 21 - бункер железо-оксидного красного пигмента; 22 - бункер марганцевого зеленого пигмента; 23 - бункер эпсомита.

На первой стадии в реакторе 5 шлам доменного производства, подаваемый из бункера 1, обрабатывают отработанным раствором травления металлов серной кислотой, подаваемым из емкости 2, при этом по реакциям (1-5) получают при рН, равном 45 (4,0...4,5), сульфаты марганца и железа. Затем проводят нейтрализацию полученной суспензии добавкой в этот же реактор доломитовой пыли-уноса, подаваемой из бункера 3 до рН, равного (7,0...7,5), по реакциям (6, 7), после чего по мере накопления суспензии в промежуточной емкости 7 ее шламовым насосом 11 подают на фильтр-пресс 13, на котором отделяют осадок и подают его в комбинированную сушилку «кипящего слоя»

18, в которой осадок сушат при температуре (320...340)°С с избытком кислорода и одновременно измельчают до размера частиц (10...15)мкм, при этом получают по реакции (8) высокого качества железо-оксидный пигмент красного цвета, который направляют в бункер 21.

5 На второй стадии фильтрат, отделенный на фильтр-прессе 13 и содержащий указанные выше сульфаты марганца, подают в реактор 6, в который подают так же расчетное количество доломитовой пыли-уноса из бункера 3, при этом происходит взаимодействие оксида магния с сульфатами марганца с образованием оксидов марганца по реакциям (9-10). После окончания реакций от суспензии на фильтр-прессе 14 отделяют оксиды
10 марганца и подают их совместно с расчетным количеством технического оксида бария из бункера 4 в двух валковый смеситель 15, и после перемешивания шнеком передают в комбинированную сушилку «кипящего слоя» 19, в которой смесь термообработывают при температуре (500-550)°С с подачей дымовых продуктов с избытком кислорода и одновременно измельчают до размера частиц 10-15 мкм по реакции (11) с образованием
15 высокого качества пигмента зеленого цвета, который далее передают в бункер 22 марганцевый зеленый.

На третьей стадии в фильтрате после отделения марганецсодержащего осадка в вакуум кристаллизаторе 16 производится при температуре ниже 20°С выпарка
избыточной воды, повышается концентрация сульфата магния до 48,78% и образуется
20 кристаллогидрат сульфата магния. После вакуум кристаллизатора 16 суспензию передают в центрифугу 17, в которой отделяют образованный кристаллогидрат сульфата магния и направляют его в комбинированную сушилку «кипящего слоя» 20, в которой его подвергают сушке при температуре 110°С и одновременно измельчению до размера частиц (50...60) мкм, при этом получают готовый продукт - эпсомит, который
25 направляют в бункер 23.

Предлагаемый способ поясняется следующими примерами.

Пример №1. 100 г шлама доменного производства и 160 г отработанного раствора травления металлов серной кислотой с содержанием серной кислоты 5% и сульфата
железа 18% помещают в лабораторный реактор при работающей мешалке, при этом
30 в реакторе повышается температура до 80°С и рН до 7,0 и протекают реакции (1-5). После окончания реакций в реактор при работающей мешалке загружают медленно, не допуская сильного вспенивания суспензии 24,8 г доломитовой пыли-уноса, при этом в суспензии повысилась температура до 80°С и протекают реакции (6 и 7) с образованием
35 фильтрата сульфата магния и осадка оксида железа, который термообработывают при температуре 320°С в комбинированной сушилке «кипящего слоя» и одновременно измельчают до размера частиц 10 мкм, при этом получили 72,6 г красного железо-оксидного пигмента. После окончания термообработки осадка в фильтрат добавили 3,6 г доломитовой пыли-уноса, при этом происходит взаимодействие оксида магния с сульфатами марганца с образованием оксидов марганца по реакциям (9-10). После
40 окончания реакций от суспензии на фильтр-прессе отделяют оксиды марганца и подают их с 45,9 г технического оксида бария в сушилку «кипящего слоя», в которой смесь термообработывают при температуре 550°С с подачей дымовых продуктов с избытком кислорода и одновременно измельчают до размера частиц 10 мкм, при этом по реакции (11) образуется 65,1 г пигмента зеленого цвета, а фильтрат после отделения
45 марганецсодержащего осадка подают в вакуум кристаллизатор, в котором проводят при температуре ниже 20°С выпарку избыточной воды, при этом повышается концентрация сульфата магния до 48,78% и образуется кристаллогидрат сульфата магния. После вакуум кристаллизатора суспензию передают в центрифугу, в которой

отделяют образованный кристаллогидрат сульфата магния и направляют его в комбинированную сушилку «кипящего слоя», в которой его подвергают сушке при температуре 110°C и одновременно измельчению до размера частиц 50 мкм, получая 196,6 г готового продукта - эпсомита. После завершения опыта производят взвешивание и химический анализ полученных продуктов. Результаты взвешивания и показатели качества полученных продуктов приведены в табл. 2

Пример №2. 100 г шлама доменного производства и 168 г отработанного раствора травления металлов серной кислотой с содержанием 2% серной кислоты и 20% сульфата железа помещают в лабораторный реактор при работающей мешалке, при этом в реакторе повышается температура до 90°C и рН до 8,0 и протекают реакции (1-5). После окончания реакций в реактор при работающей мешалке загружают медленно, не допуская сильного вспенивания суспензии, 26,4 г доломитовой пыли-уноса, при этом в суспензии повысилась температура до 110°C и протекают реакции (6 и 7) с образованием фильтрата сульфата магния и осадка оксида железа., которые термообработывают при температуре 340°C в комбинированной сушилке «кипящего слоя» и одновременно измельчают до размера частиц 15 мкм, при этом получили 75,3 г красного железо-оксидного пигмента. После окончания термообработки осадка в фильтрат добавили 3,4 г доломитовой пыли-уноса, при этом происходит взаимодействие оксида магния с сульфатами марганца с образованием оксидов марганца по реакциям (9-10). После окончания реакций от суспензии на фильт-прессе отделяют оксиды марганца и подают их с 48,2 г технического оксида бария в «кипящего слоя», в которой смесь термообработывают при температуре 500°C с подачей дымовых продуктов с избытком кислорода и одновременно измельчают до размера частиц 15 мкм, при этом по реакции (11) образуется 65,1 г пигмента зеленого цвета, а фильтрат после отделения марганецсодержащего осадка подают в вакуум кристаллизатор, в котором проводят при температуре ниже 20°C выпарку избыточной воды, при этом повышается концентрация сульфата магния до 48,78% и образуется кристаллогидрат сульфата магния. После вакуум кристаллизатора суспензию передают в центрифугу, в которой отделяют образованный кристаллогидрат сульфата магния и направляют его в комбинированную сушилку «кипящего слоя», в которой его подвергают сушке при температуре 110°C и одновременно измельчению до размера частиц 60 мкм, получая 203,4 г готового продукта - эпсомита. После завершения опыта производят взвешивание и химический анализ полученных продуктов. Результаты опытов и показатели качества полученных продуктов приведены в табл. 2

Таблица 2

№ п/п	Взято отходов, г				Получено продукции,			Укрывистость, г/м ²	
	шлам доменного пр-ва	отработанный раствор	оксид бария	доломитовая пыль-уноса	красный пигмент	зеленый пигмент	эпсомит	красный пигмент	зеленый пигмент
1	100	160	45,9	28,4	72,6	65,1	196,6	Соотв.ТУ	25
2	100	168	48,2	29,8	76,2	68,3	206,4	Соотв.ТУ	28

Таким образом, из приведенных данных видно, что в результате применения предлагаемого способа получены железо и марганецсодержащие пигменты высокого

качества. Кроме того, предлагаемый способ позволяет получать кристаллогидрат сульфата магния - эпсомит, обладающий высокой прочностью и термостойкостью.

(57) Формула изобретения

5 1. Способ получения железо- и марганецсодержащих пигментов из отходов
производств, включающих марганецсодержащие соединения, окислитель, барий
содержащее соединение, отличающийся тем, что в качестве марганец содержащих
соединений используют шлам доменного производства, содержащий марганец, железо
и оксиды кремния, алюминия, кальция, магния, железа и марганца в количестве 28-31
10 мас.%, в качестве окислителя - отработанный сернокислый раствор, содержащий 2-5%
 H_2SO_4 и 18-20% Fe_2SO_4 , в количестве 47-48 мас.%, в качестве барий содержащего
соединения - технический оксид бария в количестве 14-15 мас.% и дополнительно
доломитовую пыль-уноса в количестве 8-9 мас.%, при этом переработку отходов ведут
в две стадии, причем на первой стадии шлам доменного производства обрабатывают
15 отработанным сернокислым раствором до pH 4,0-4,5, проводят нейтрализацию
полученной суспензии добавкой доломитовой пыли-уноса до pH 7,0-7,5, отделяют от
суспензии осадок, который сушат в комбинированной сушилке «кипящего слоя» при
температуре 320-340°C с избытком кислорода и одновременно измельчают до размера
частиц 10-15 мкм с получением железо оксидного пигмента красного цвета; на второй
20 стадии к отделенному от осадка фильтрату добавляют доломитовую пыль-уноса, после
окончания реакций от полученной суспензии отделяют марганец содержащий осадок,
который смешивают с техническим оксидом бария и передают в комбинированную
сушилку «кипящего слоя», в которой при температуре 500-550°C смесь
термообрабатывают с избытком кислорода и одновременно измельчают до размера
25 частиц 10-15 мкм с получением пигмента зеленого цвета.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что дополнительно из фильтрата, отделенного
от марганецсодержащего осадка, выпаривают избыточную воду при температуре ниже
20°C, получают кристаллогидрат сульфата магния, который отделяют от полученной
суспензии, направляют в комбинированную сушилку «кипящего слоя», в которой его
30 сушат при температуре 110°C, одновременно измельчают до размера частиц 50-60 мкм.

35

40

45

