

УДК 504.064.4:661.872.22**А.В. БАРСУКОВА**, аспирант

Сумский государственный университет (СумГУ), г. Сумы

С.В. ВАКАЛ, канд. техн. наук, с.н.с., директор

ГП «Сумский государственный НИИ минеральных удобрений и пигментов» (ГП «СГ НИИ «МинУиП»), г. Сумы

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОСНОВНОГО ОТХОДА ТИТАНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Рассмотрены проблемы, связанные с переработкой отходов химической промышленности. Предложено техническое решение по утилизации железного купороса в ПАО «Сумыхимпром». Выявлены физические и химические процессы разрабатываемой технологии. Определены условия протекания процессов аммонолиза, окисления и фильтрации полученного осадка. Обнаружено, что осадок представляет собой магнетит, – это дает возможность использовать его в металлургии.

Ключевые слова: железный купорос, аммонолиз, окисление, оксид-гидроксид железа (магнетит).

В последние годы одной из серьезных экологических проблем, стоящих перед Украиной, является загрязнение окружающей природной среды отходами. Основным источником образования промышленных отходов в Сумской области является предприятие ПАО «Сумыхимпром», производящее разные виды химической продукции. Например, при получении пигментного диоксида титана сульфатным способом формируется крупнотоннажный твердый отход на основе сульфата железа FeSO_4 . За время деятельности цехов по производству диоксида титана в отвале на территории ПАО «Сумыхимпром» скопилось около 1,5 млн т железного купороса. Этот отвал, по сути, имеет масштабы техногенного месторождения, однако его не перерабатывают в связи с отсутствием приемлемой, экономически выгодной технологии. Ситуация осложняется тем, что сохраняется значительная разница между объемами генерации и обезвреживания, а также использования сернистого железа (II), в результате чего его накопление стало основной причиной ухудшения экологических показателей региона, что свидетельствует об актуальности решения проблемы утилизации данного отхода.

Целью настоящего исследования является нахождение такого технического решения, которое позволило бы направлять на переработку большие объемы железного купороса. Главной задачей является утилизация этого отхода путем получения из него смеси оксидов-гидроксидов железа (ОГЖ) Fe_xO_y . Эти вещества могут применяться в металлургической промышленности, что позволит сократить добычу железной руды и улучшить состояние

окружающей природной среды регионов, где расположены предприятия по производству диоксида титана.

Данный подход к утилизации сульфатов железа изучен многими авторами [1, 2], однако информация о полученных результатах свидетельствует о том, что для переработки использовался достаточно чистый железный купорос. В качестве конечного продукта разработчики пытались получать высокорентабельные материалы с магнитными свойствами или пигменты. Недостатком таких технических решений являются скромные масштабы привлечения железного купороса к переработке.

На первом этапе создания новой технологии был проведен анализ исходного сырья. В цехе концентрирования серной кислоты (ЦКСК) осуществляется процесс упаривания гидролизной серной кислоты с концентрацией 18–22 % H_2SO_4 до содержания 53–55 % H_2SO_4 . При этом по технологии из процесса производства выводится в качестве отхода одноводный железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, содержащий до 24 % свободной серной кислоты. Его выход составляет 1,2434 т на 1 т TiO_2 . При проектной нагрузке цеха количество одноводного железного купороса, который отправляется в отвал, достигает 144 т/сут [3].

Данные о качестве одноводного железного купороса, отобранного в ЦКСК ПАО «Сумыхимпром», представлены в табл. 1.

Общие сведения о составе отвального железного купороса, которые дают представление об этом отходе как о сырье, приведены в табл. 2 (образец изучен в Московском химико-технологическом институте им. Д.И. Менделеева).



Таблица 1 – Данные о качестве одноводного железного купороса

Вещество	При работе цеха на смеси ильменитовых концентратов Иршанского ГОК и Вольногорского ГМК	
	Массовая часть, %	Массовая часть (с хромом), %
H ₂ SO ₄ общ	56,2	56,5
H ₂ SO ₄ своб	21,0	20,8
Fe общ	19,2	19,6
Fe ²⁺	19,0	17,1
TiO ₂	0,6	1,2
CrO ₃	0,0018	0,13
Массовое соотношение Fe/SO ₄	2,86	2,82

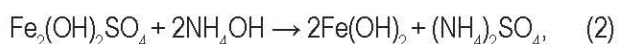
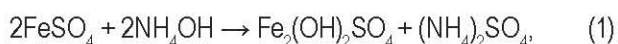
Таблица 2 – Данные о составе отвального железного купороса

Компонент	Массовая часть, %	Компонент	Массовая часть, %
Fe общ	23,46	Cu	0,0005
S	14,8	V	0,013
Ti	0,84	Zn	0,0425
Mg	0,17	Ni	0,0083
Ca	0,6	Se	0,001
Al	0,056	Sr	0,0005
Si	0,16	Hg	0,000012
F	0,004	Cd	≤ 0,0001
Mn	0,13	Pb	≤ 0,001

Исследуемый образец железного купороса имел следующий состав, %: Fe_{общ} – 19,2; Fe²⁺ – 19; H₂SO₄ общ – 56; H₂SO₄ своб – 21.

В основу разрабатываемой технологии легло получение тонкодисперсных ОГЖ. Как показали проведенные тестовые опыты, технология переработки сернокислого железа базируется на известном процессе аммонолиза раствора железного купороса аммиачной водой. В новой технологии для аммонизации растворов железного купороса используется аммиачная вода, содержащая 23 % NH₃.

В ходе исследований выяснилось, что процесс аммонолиза растворов FeSO₄ сопровождается образованием трудноразделяемой суспензии, содержащей Fe(OH)₂, в соответствии со следующими уравнениями



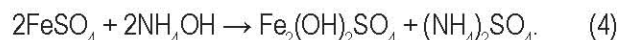
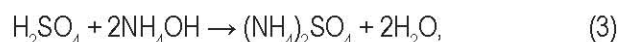
при этом реакция (2) протекает медленнее реакции (1).

Растворимость гидроксида железа (II), представляющего собой гелеобразный продукт зеленого цвета, равна 0,96·10⁻⁶ г/л (при 20 °С), плотность – 3,4 г/см³. Суспензия плохо поддается разделению как методом декантации, так и фильтрацией, поэтому в подобных технологиях практически никогда не используют процессы выделения Fe(OH)₂ из нейтрализованной суспензии. При производстве пигментов для получения суспензии с приемлемым уровнем фильтрации проводят стадию «вызревания» твердой фазы.

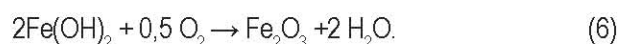
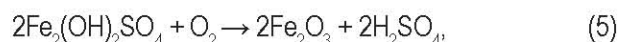
В проведенных нами работах обосновано, что для формирования легко фильтруемых и разделяемых гидроксидов железа необходимо, чтобы исходный раствор содержал ионы Fe³⁺. Кроме того, при аммонолизе целесообразно выделять в осадок оксиды железа преимущественно в виде магнетита Fe₃O₄. Таким образом, возникает потребность в процессе окисления раствора воздухом [1]. Этот процесс проводят при интенсивном перемешивании, причем окисление и нейтрализация могут осуществляться как совместно, так и отдельно.

Установлено, что для получения эффективно разделяемой суспензии соотношение между ионами Fe²⁺ и Fe³⁺ в осадке необязательно должно быть близким к их соотношению в магнетите. Опытным путем определены условия получения суспензии, обладающей высокими фильтрационными свойствами, позволяющими разделять ее с помощью типовых вакуум-фильтров.

Учитывая, что в состав отхода входит значительное количество свободной серной кислоты, предложен двухстадийный процесс осаждения сложной смеси ОГЖ из раствора железного купороса с предварительной аммонизацией исходного раствора, включающей нейтрализацию этой кислоты и частичный аммонолиз сульфата железа:



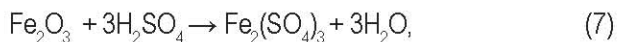
В полученной суспензии проводится частичное окисление двухвалентного железа кислородом воздуха до трехвалентного состояния:



В процессе окисления pH суспензии снижается с 7–7,5 до 4–4,5.

Затем в частично окисленную суспензию вводится другая часть исходного железного купороса, при этом благодаря

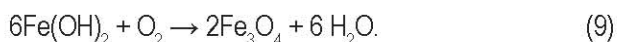
поступлению в реактор свободной серной кислоты железо из твердой фазы суспензии легко возвращается в раствор, что описывается следующими уравнениями:



В итоге формируется раствор, содержащий как ионы Fe^{2+} , так и ионы Fe^{3+} .

Полученный вторичный раствор сульфатов железа подвергается аммонолизу аммиачной водой до pH = 7–8 с одновременным окислением воздухом. При такой операции образуется суспензия, твердая фаза которой имеет сложный вещественный состав и четко выраженные магнитные свойства. Степень фильтрации суспензии достаточно высокая.

Процесс окисления гидроксида железа воздухом с образованием твердой фазы протекает по реакции



Реакцию окисления проводят при водородном показателе среды, равном 8, и температуре 80 °С. Раствор барботируют воздухом. Сложный оксид железа – магнетит – имеет черный цвет и плотность 5,2 г/см³. Размер частиц осажденного магнетита колеблется в интервале от 1 до 10 мкм. Скорость осаждения частиц при добавлении коагулянта увеличивается.

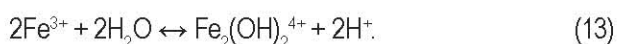
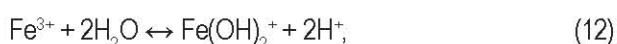
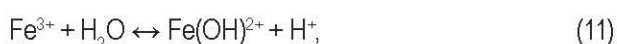
Процесс образования Fe_3O_4 из растворов необходимо рассматривать как взаимодействие гидратов оксидов железа



Существует предположение, что сначала гидрат оксида железа (II) окисляется до гидрата оксида железа (III). Образующийся $\text{Fe}(\text{OH})_3$ взаимодействует с неокисленным $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

При производстве желтых железистоокисных пигментов окисление проводят до образования легкофильтрующегося осадка гетита (FeOOH) и ионов H^+ , которые снижают pH жидкой фазы суспензии.

В водных растворах ион Fe^{3+} при увеличении pH может гидролизаться по следующим схемам:



При неудовлетворительном ведении процесса аммонизации из растворов солей трехвалентного железа могут образоваться нежелательные основные соли типа FeOHSO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{SO}_4$, $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$. Они плохо растворимы в воде и образуют самостоятельную твердую фазу. Появление в составе осадка таких соединений приводит к повышенному содержанию сульфатов в оксиде железа как в продукте.

Наличие серы ухудшает качество металлургического сырья и ограничивает масштабы использования оксидов железа.

ВЫВОДЫ

1. Результаты предыдущих исследований дают возможность создавать технические решения, пригодные для обеспечения переработки лишь малой доли образующихся отходов. Для утилизации значительно больших объемов необходимо разработать новую технологию.

2. Химический состав образцов Иршанского ильменитового концентрата и изученного отхода почти одинаков, поэтому одноводный железный купорос можно использовать в качестве сырья для металлургической промышленности.

3. Установлено, что при простой технологии обработки раствора железного купороса аммиачной водой по схеме окисление – нейтрализация или нейтрализация – окисление скорость окислительных процессов низкая и полученные суспензии фильтруются плохо.

4. Для формирования гидроксидов железа, которые легко фильтруются и разделяются, целесообразно в исходном растворе иметь ионы Fe^{3+} и при аммонолизе выделять в осадок оксиды железа преимущественно в виде магнетита Fe_3O_4 .

5. Поскольку процесс «вызревания» может длиться от 10 часов до нескольких дней, т.е. он достаточно долгий, данная операция неприемлема для разрабатываемой технологии (в наших исследованиях основное внимание уделялось именно вопросу достижения технологической приемлемости и экономичности стадии отделения оксидов железа от раствора сульфата аммония).

6. Технология образования тонкодисперсных оксидов-гидроксидов железа позволит заменить ими бентонит, который используют на стадии агломерации металлургического производства в качестве водопоглощающей добавки к железорудному концентрату. В результате улучшится экологическое состояние регионов, на территории которых расположены химические предприятия по производству диоксида титана.



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Карпович Э.А., Зареченный В.Г. Вовлечение в производство удобрений кислого железного купороса // Экология и здоровье человека, охрана водного и воздушного бассейнов, утилизация отходов : тр. конф., 11–15 июня 2001 г., г. Щелкино. В 3-х т. Т. 2. – Х., 2001. – С. 396–398.
2. Ганз С.Н. Исследование процесса конверсии сульфата железа в сульфат аммония и нерастворимые соли железа // Вопросы химии и химия технологии. – Х. : Изд-во Харьковского гос. ун-та, 1973. – Вып. 3. – 57 с.
3. Технологический регламент производства контактной серной кислоты из сульфатов железа и серы в СКЦ-6, № 62-1. – Сумы : ПАО «Сумыхимпром», 1986.

Поступила в редакцию 16.01.2014

Висвітлено проблему відходів хімічної промисловості. Запропоновано технічне рішення з утилізації залізного купоросу в ПАТ «Сумихімпром». Виявлено основні фізичні і хімічні процеси розроблюваної технології. Розглянуто умови протікання процесу амонолізу, окислення і процесу фільтрації отриманого осаду. Виявлено, що осад є магнетитом, – це дає можливість його використання в металургії.

One be examined problems of treatment of chemical waste. One be proposed radical solution for utilization of green vitriol at PJSC «Sumykhimprom». One be defined physical and chemical processes of developed technology. One be determined conditions for ammonolysis, oxidation and filtration of forming precipitate. It is found that precipitate is in form of magnetite – it is given possibility to use it in steel industry.