

СУЛЬФИТНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ КАК КЛЮЧ К УТИЛИЗАЦИИ ОТВАЛЬНОГО ЖЕЛЕЗИСТОГО КЕКА МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

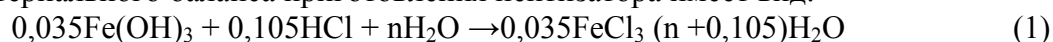
Мотов Д.Л. Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН; Васёха М.В. Мурманский государственный технический университет

Рассмотрена возможность переработки железистого кека, являющегося отходом гидрометаллургии цветных металлов. Предложена замкнутая технологическая схема сульфитной конверсии кека, базирующаяся на физико-химическом исследовании системы $Fe(OH)_3(H_2SO_4)-Na_2SO_3-H_2O$, в которой совместно протекают окислительно-восстановительные процессы: Fe^{2+}/Fe^{3+} , SO_3^{2-}/SO_4^{2-} и осаждение железа в виде сульфита $FeSO_3 \cdot 2,75H_2O$.

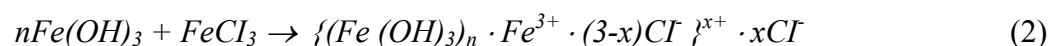
Проблема утилизации железистого кека медно-никелевого производства до настоящего времени является открытой. Ее решение может иметь важное экономическое и экологическое значение, так как позволит с одной стороны снизить потери цветных металлов за счет их возврата в производственный цикл и, с другой попутно получить железосодержащий продукт без сбрасывания отвального кека.

На основании проведенного комплекса исследований, включающего физико-химическое исследование изучение гетерогенной системы $Fe(OH)_3(H_2SO_4)-Na_2SO_3-H_2O$ [1,] с визуализацией информации [2], термодинамическим анализом окислительно-восстановительных взаимодействий [3] и исследованием растворимости сульфита железа(II) в водном растворе [4], авторами обоснована возможность сульфитной конверсии железистого кека и предложена технологическая схема (рис. 1). Железистый кек полученный осаждением из анолита отфильтровывается и направляется на стадию пептизации.

Пептизация. С целью дезагрегации мицелярной структуры гидроксида железа(III), в железистый кек вводится пептизатор $FeCl_3$ при м.о. $FeCl_3/Fe(OH)_3$, равном 0.035:1. Это позволяет вести дальнейшие операции при безавтоклавных условиях. Приготовление пептизатора осуществлялось путем растворения железистого кека в соляной кислоте. Уравнение материального баланса приготовления пептизатора имеет вид:



Непосредственно процесс пептизации описывается уравнением:



При пептизации не выдерживаются строго стехиометрические соотношения. Установлено, что n находится в пределах 25-45, а $x = 0,2-0,8$. Образовавшийся лиозоль имеет меньшую вязкость чем первичный железистый кек.

Сернокислотная активация. Гидроксид железа(III), переведенный в состояние лиозоля при обработке сульфитом натрия не восстанавливается. Для этого необходима активация, повышающая реакционную способность железистого кека. В качестве активатора применяется серная кислота, которую вводят в пульпу при м.о. $H_2SO_4/Fe(OH)_3$, равном 0.64:1.

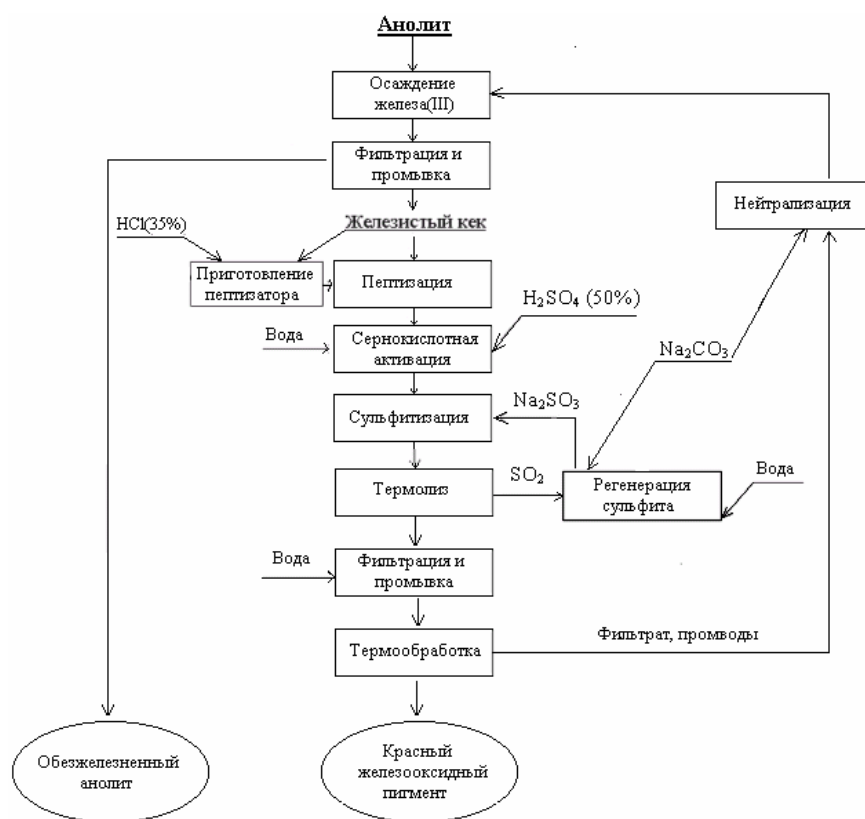
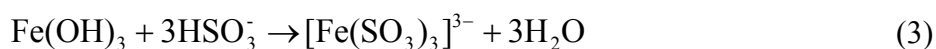
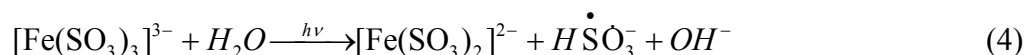


Рис. 1. Технологическая схема выделения железистого кека и его переработки

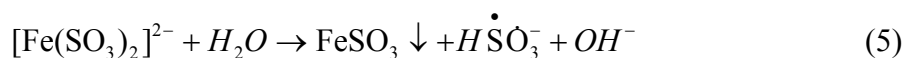
Сульфитизация. Часть сульфита натрия расходуется на восстановление железа(III), а часть – на образование сульфита железа(II). Когда в реакционную смесь вводится избыточное по отношению к сульфиту натрия количество железа(III), его восстановление не происходит и в пульпе накапливается аморфный $Fe(OH)_3$, содержащий ионы цветных металлов. Их переход в раствор лимитируется степенью восстановления $Fe(III)$. Соотношение реагентов, вводимых на стадии сульфитизации, определено на основании визуализации информации, полученной при исследовании системы $Fe(OH)_3(H_2SO_4)-Na_2SO_3-H_2O$ путем совмещения двух функций отклика – изоредукт, отражающих равные степени восстановления железа(III), и изорелят, показывающих равные соотношения компонентов [2]. Восстановление железа(III) сульфит-ионом протекает с образованием $FeSO_3 \cdot 2,75H_2O$.



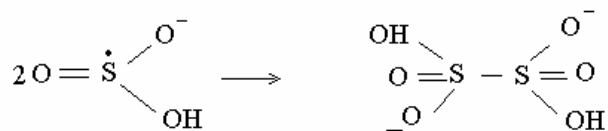
и далее



Бисульфитный комплекс железа(II) распадается с образованием сульфита железа(II) и сульфитного радикала:



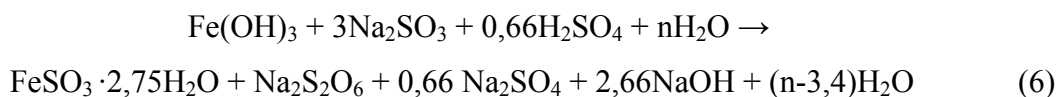
Сульфит железа(II) выпадает в осадок, а сульфитные радикалы, взаимодействуя друг с другом, образуют анионы дитионовой кислоты, в которых сера должна иметь валентность 4,5:



Для установления механизма данной реакции были проведены следующие исследования. Фильтрат стадии сульфитизации высушивался над серной кислотой в течение месяца. Сухой остаток подвергался рентгеноструктурному анализу, по результатам которого установлено, что сера входит в состав кристаллов, спектр которых соответствует дитионату натрия, описанному в работе [5].

В исследуемом концентрационном диапазоне в системе $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{SO}_4)\text{--Na}_2\text{SO}_3\text{--H}_2\text{O}$ образуется одна твердая фаза, состав которой описывается формулой $\text{FeSO}_3 \cdot 2,75\text{H}_2\text{O}$. Кристаллооптическим анализом установлено, что она состоит из изотропных кристаллов с показателем преломления $N = 1,670 \pm 0,005$. Термогравиметрический анализ $\text{FeSO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ показал, что ее дегидратация происходит при температуре $120\text{--}180^\circ\text{C}$ с переходом в безводный сульфит FeSO_3 , окисляющийся в присутствии кислорода воздуха в интервале температур $300\text{--}460^\circ\text{C}$ с трансформацией в $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Уравнение материального баланса стадий сернокислотной активации и сульфитизации имеет вид:



Последовательность введения реагентов при проведении операции сульфитизации имеет особое значение. Добавление раствора сульфита натрия к сернокислой пульпе не представляется возможным ввиду бурного выделения сернистого газа, поэтому лиозоль при постоянном перемешивании вводят в раствор сернистого натрия с содержанием Na_2SO_3 , равным $1,5$ моль/л, до значения $\text{pH} = 3$.

Термолиз. Твердая фаза $\text{FeSO}_3 \cdot 2,75\text{H}_2\text{O}$ при термообработке в суспензии с жидкой фазой в режиме кипения под разрежением подвергается термогидролизу с образованием кристаллического гидратированного оксида железа(II) и выделением диоксида серы. Отходящий SO_2 поглощается щелочным раствором, в результате чего образуется сульфит натрия, который возвращается на стадию сульфитизации. Термолиз ведут в течении 60 мин. За это время происходит полное удаление SO_2 из реакционной зоны и осаждается 98% железа от его содержания в исходном кеке.

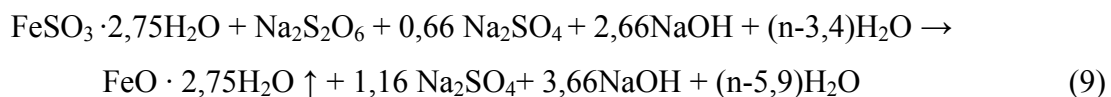
Оптимальное время проведения термолиза определялось по количеству сульфитной серы в сухом осадке. Как показывает анализ, за 1 час происходит практически полное удаление сульфитной серы из осадка в виде диоксида. Происходящие при этом процессы описываются уравнением:



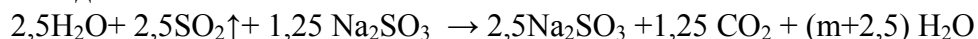
Дитионат натрия подвергается диспропорционированию с выделением SO_2 и сульфата натрия:



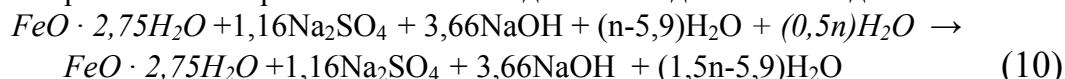
Суммарное уравнение материального баланса термолиза с отгонкой диоксида серы имеет вид:



Регенерация сульфита натрия. Диоксид серы, отходящий при термоллизе поглощается содовым раствором и направляется на стадию регенерации. Уравнение материального баланса примет вид:



Фильтрация и промывка. Полученный осадок гидратированного оксида железа(II) легко фильтруется – удельное сопротивление осадка при фильтрации составляет $0,0974 \text{ н} \cdot \text{сек}/\text{м}^4$. Извлечение цветных металлов в раствор после трехкратной промывки составляет: Ni 96,7%; Co 94,0%; Cu 83,8%. Фильтрат с промывными водами представляет собой обезжелезненный анолит, который присоединяется к основной массе очищенного от железа анолита. Уравнение материального баланса данной стадии имеет вид:



Термообработка. Промытый осадок подвергают термообработке. Температура и продолжительность термовыдержки определяются, с одной стороны, полнотой окисления Fe(II) и, с другой, дисперсностью конечного продукта, используемого в качестве красного железистооксидного пигмента (рис 2). При 400°C достаточное время термообработки составляет 60 мин. При влажности гидратированного оксида железа(II), уравнение материального баланса запишется:

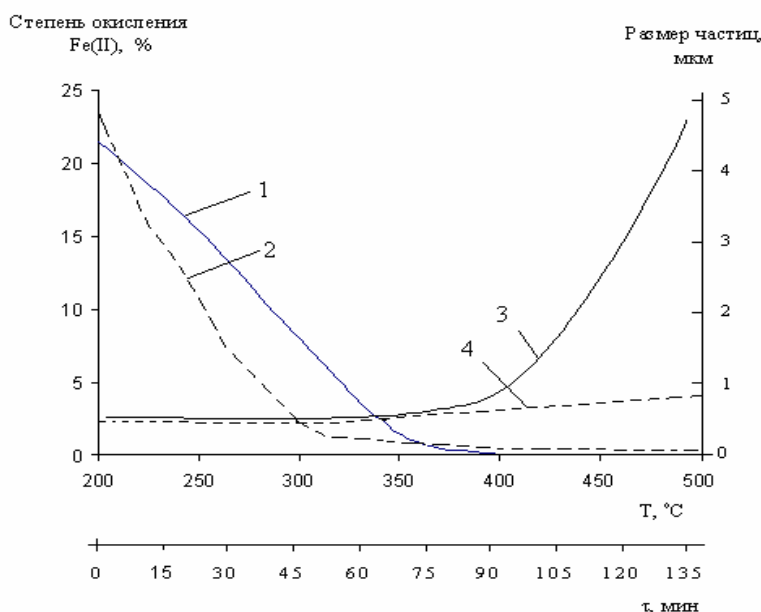
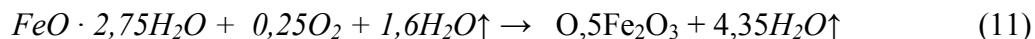


Рис.2 Выбор температуры и времени прокаливании гидратированного оксида железа(II) в зависимости от полноты перехода Fe(II) в Fe(III) и дисперсности пигмента (1 – зависимость степени окисления Fe(II) от температуры; 2 – зависимость степени окисления Fe(II) от времени прокаливании при 400°C ; 3 – зависимость дисперсности пигмента от температуры прокаливании; 4 – зависимость дисперсности пигмента от времени прокаливании при 400°C).

По своим техническим характеристикам полученный продукт соответствует марке К-2 (ТУ 6-10-002-86) группы А красных пигментов. В нем содержится не менее 95 мас.% Fe_2O_3 , водорастворимых веществ – не более 0.2%. Размер частиц находится в пределах 0.6-2.0 мкм.

Выводы. Рассмотрена проблема утилизации железистого кека – отвального продукта цветной металлургии путем его активации, перевода $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в сульфит $\text{FeSO}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ и конверсии последнего в гидратированный оксид $\text{FeO} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ с возвратом SO_2 в оборот и

выпуском Fe_2O_3 . На основании исследования системы $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{SO}_4)\text{-Na}_2\text{SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ предложена замкнутая технологическая схема конверсии железистого кека в красный железоксидный пигмент при возврате соосажденных с ним ценных компонентов в обезжелезненный анолит.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мотов Д.Л., Васеха М.В. Система $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{SO}_4) - \text{Na}_2\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ как основа конверсии железистого кека // Журн. неорган. химии. 2004. Т.49. №10, С. 1742-1745.
2. Мотов Д.Л., Васеха М.В. Визуализация изображения системы $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{SO}_4)\text{-Na}_2\text{SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и механизм сульфитной конверсии гидроксида железа(III) // ДАН. 2004. Т.397. № 1. С. 61-63.
3. Васёха М.В., Мотов Д.Л. Окислительно-восстановительные равновесия в системе $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{SO}_4) - \text{Na}_2\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ с осаждением сульфита железа(II) – прекурсора для выделения Fe_2O_3 // Журн. прикладн. химии. 2005. Т.78. Вып.1. С. 41-44.
4. Васёха М.В., Шибанов В.Н. Кондуктометрическое определение произведения растворимости сульфита железа (II) // Вестник МГТУ. 2003. Т.6. №1. С.93-96.
5. Kiers S., Piepenbroek A., Vos A. // Refinement of disodium ditionate dihydrate // Acta Cryst. 1978. В.34. Р.888-890/