

На правах рукописи

ВАСЁХА Михаил Викторович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА
СУЛЬФИТНОЙ КОНВЕРСИИ ЖЕЛЕЗИСТОГО КЕКА
МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Специальность 02.00.01 – «Неорганическая химия»

АВТОРЕФЕРАТ

*диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук*

Апатиты
2006

Работа выполнена в Мурманском Государственном Техническом Университете на кафедре химии и в Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН

Научные руководители:

кандидат технических наук

Шибанов Вячеслав Николаевич

доктор технических наук, профессор
Мотов Давид Лазаревич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук
Воскобойников Никита Борисович

доктор технических наук
Петров Георгий Валентинович

Ведущая организация:

ОАО «Комбинат Североникель»

Защита состоится ___ мая 2006 года в ___ ч. ___ мин. на заседании диссертационного совета Д 002.105.01 при Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН по адресу: 184 209, г. Апатиты, ул. Ферсмана, 26а., Академгородок

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН

Автореферат разослан ___ апреля 2006г

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.т.н.

Громов П.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Необходимость переработки промышленных отходов медно-никелевой подотрасли – железистых кеков в пигментный оксид железа(III) с попутным извлечением и возвратом цветных металлов в производственный цикл обуславливает актуальность исследования.

Особый интерес представляет использование сернистых солей, в частности сульфита натрия, как продукта утилизации отходящего диоксида серы, в качестве реагента-восстановителя, позволяющего осуществить конверсию гидроксида железа(III).

Рациональным является использование пептизатора для разрушения мицеллярной аморфной структуры железистого кека, что дает возможность более полно переводить ионы цветных металлов в раствор и осуществлять восстановление железа(III) без применения автоклава.

Выпуск товарного продукта из отходов позволит снизить антропогенное воздействие на окружающую среду, получить дополнительный экономический эффект и дать народному хозяйству железосодержащие пигменты. Попутное извлечение цветных металлов из отвального железистого кека и их возврат в производственный цикл уменьшит потерю никеля, кобальта и меди, осаждающихся совместно с гидроксидом железа(III).

Работа выполнялась в Мурманском государственном техническом университете на кафедре химии и в Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН.

Цель работы.

Физико-химическое исследование системы $Fe(OH)_3(H_2SO_4)-Na_2SO_3-H_2O$ как базы для разработки малоотходной технологии конверсии железистого кека, включающее установление механизма протекающих в ней химических процессов, определение растворимости сульфита железа(II), обоснование условий основных

технологических операций для выделения прекурсора пигментного оксида железа(III).

Научная новизна.

Проведено физико-химическое исследование системы $Fe(OH)_3(H_2SO_4) - Na_2SO_3 - H_2O$ с выяснением степени восстановления железа(III) и осаждения $FeSO_3 \cdot 2,75H_2O$.

Предложен способ графического представления многокомпонентных гетерогенных систем путем сочетания на плоской диаграмме изолиний, описывающих Red-Ox процессы совместно с отношением компонентов.

С помощью визуализированного изображения системы $Fe(OH)_3(H_2SO_4) - Na_2SO_3 - H_2O$ путем сочетания изолиний – изоредукт и изорелят – установлен механизм химических процессов, протекающих при сульфитной конверсии железистого кека.

Определено произведение растворимости сульфита железа(II) в температурном интервале 298-328 К, рассчитаны термодинамические функции процесса его диссоциации. На основании зависимости $K_s^y(FeSO_3) - pH$; pSO_3^{2-} определена область существования осадка сульфита железа(II). Рассчитана диаграмма зависимости « $E - pH$ » процесса сульфитизации и экспериментально подтверждена область осаждения $FeSO_3 \cdot 2,75H_2O$, образующегося при восстановлении $Fe(III)$ сульфитом натрия.

Установлен механизм термогидролитического разложения дитионата натрия с диспропорционированием серы и отгонкой 75% ее массы в виде диоксида.

Выполнена термодинамическая оценка процесса восстановления железистого кека и определены оптимальные условия проведения основных технологических операций.

Разработана технология сульфитной конверсии железистого кека с использованием оборотного сульфита натрия, получаемого при утилизации диоксида серы.

Практическая значимость работы.

Предложена технология сульфитной конверсии железистого кека с выделением пигментного оксида железа(III).

Показано влияние пептизатора на процесс извлечения цветных металлов из железистого кека и установлено, что образующийся при пептизации золь гидроксида железа(III) после сернокислотной активации способен восстанавливаться сульфитом натрия без применения автоклавного режима.

Определены оптимальные условия основных технологических операций конверсии железистого кека в малорастворимый сульфит, служащий прекурсором для получения пигментного оксида железа(III).

Основные положения, выносимые на защиту.

Результаты исследования в системе $Fe(OH)_3(H_2SO_4)-Na_2SO_3-H_2O$ окислительно-восстановительных процессов, происходящих совместно с осаждением сульфита железа(II).

Метод визуализации информации в сложных гетерогенных системах, основанный на совмещении количественных характеристик различных по природе физико-химических процессов в виде изолиний.

Механизм разложения дитионата натрия при проведении термогидролиза с диспропорционированием серы и регенерацией 75% ее массы в виде диоксида.

Технологическая схема переработки железистого кека медно-никелевого производства с получением прекурсора пигментного оксида железа(III) и возвратом соосажденных цветных металлов в производственный цикл.

Апробация работы.

Материалы, вошедшие в диссертационную работу, были представлены на:

- VIII Международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (г. Кемерово, 2001 г.);
- V Всероссийской научно-технической конференции «Новые химические технологии: производство и применение» (г. Пенза, 2003 г.);
- Международной научно-технической конференции «Наука и образование» Мурманского государственного технического университета (г. Мурманск, 2003–2005 гг.);
- Научной школе молодых учёных «Комплексность использования минерально-сырьевых ресурсов – основа повышения экологической безопасности региона» (г. Апатиты, 2005 г.).

Публикации.

По материалам работы опубликовано 7 статей, 10 тезисов докладов, получено 2 патента на изобретения.

Структура и объём диссертации.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, библиографического списка используемой литературы из 157 наименований и 8 приложений. Она изложена на 132 страницах, содержит 21 рисунок и 31 таблицу.

Автор считает своим долгом выразить благодарность за постановку работы и неоценимую помощь Шибанову В.Н. (посмертно), а также Мотову Д.Л., без научного руководства которого невозможно было выполнить данную работу.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведено обоснование актуальности работы, рассмотрено современное состояние проблемы, сформулированы цели и задачи исследований, показаны практическая значимость и основные научные результаты.

Глава 1. Литературный обзор. Проведен анализ отечественной и зарубежной литературы, рассмотрены основные имеющиеся способы переработки железистого кека медно-никелевого производства. Обобщен материал авторских свидетельств и патентов по основным направлениям переработки железистого кека с использованием различных реагентов в качестве восстановителей. Рассмотрены гидроксокомплексы железа(II) и железа(III) в водном растворе. Обсуждены структурные особенности сульфит-иона и формы его существования в растворе в зависимости от концентрации. Дана характеристика механизма реакций сульфитизации гидроксида железа(III). Приведены данные о составе и свойствах ряда кристаллогидратов сульфита железа(II). Отмечено отсутствие в литературных источниках сведений о растворимости сульфита железа(II) в водном растворе. Обоснована необходимость поиска безавтоклавного способа переработки железистого кека медно-никелевого производства в товарный продукт с использованием сульфита натрия, образующегося при утилизации диоксида серы.

Глава 2. Методики исследования. Рассмотрены предмет и объекты исследования, приведены данные анализов исходных материалов, описаны методики исследования и применяемое оборудование.

Глава 3. Термодинамический анализ возможных химических процессов в системе $Fe(OH)_3(H_2SO_4)-Na_2SO_3-H_2O$. В данной главе на основании известных литературных данных проведен термодинамический анализ кислотно-основных и окислительно-восстановительных процессов в исследуемой системе.

Установлено, что в железистом кеке в результате гидролиза при различных значениях pH среды и равновесных концентраций железа(III) возможно образование следующих гидроксокомплексов: $FeOH^{2+}$; $Fe(OH)_2^+$; $Fe(OH)_3$ и $Fe(OH)_4^-$, а также полиядерного $Fe_2(OH)_2^{4+}$.

Окислительно-восстановительное равновесие Fe^{3+}/Fe^{2+} в исследуемой системе описано с помощью уравнения Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \quad (1)$$

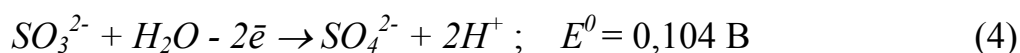
В слабокислых растворах ионы железа(III) образуют гидроксоформы и величина $a_{Fe^{2+}}$ определяется растворимостью $Fe(OH)_3$. Принимая в стандартных условиях $K_S^0 = a_{Fe^{3+}} a_{OH^-}^3 = 10^{-37,4}$, найдем:

$$a_{Fe^{3+}} = \frac{K_S^0 (Fe(OH)_3)}{a_{OH^-}^3} = \frac{K_S^0 (Fe(OH)_3 \cdot a_{H^+}^3)}{K_w^3} \quad (2)$$

Подставляя значение $a_{Fe^{3+}}$ в уравнение Нернста, получим:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{10^{4,59} \cdot a_{H^+}^3}{a_{Fe^{2+}}} \quad (3)$$

Окисление сульфит-иона протекает по реакции:



и уравнение Нернста с возможным равновесием SO_3^{2-}/SO_4^{2-} преобразуется в вид:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{SO_4^{2-}} \cdot a_{H^+}^2}{a_{SO_3^{2-}}} \quad (5)$$

Изменение разности потенциалов при сульфитизации в зависимости от pH показаны в виде диаграммы $E=f(pH)$ (рис. 1).

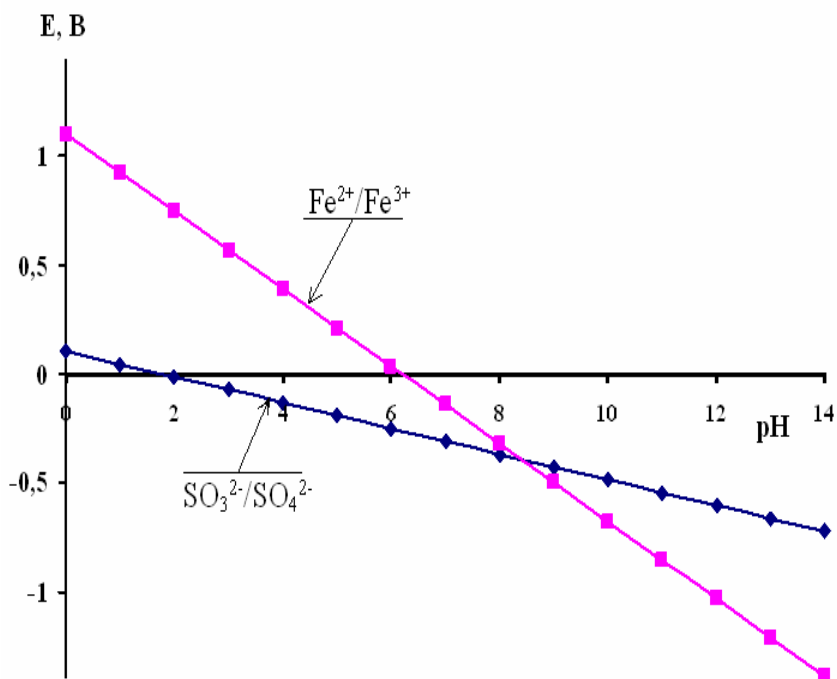


Рис. 1. Зависимость « $E-pH$ » для процесса сульфитизации гидроксида железа(III).

Расчет данной диаграммы проводился без учета примесных компонентов, содержащихся в железистом кеке. Из представленной зависимости следует, что с

повышением pH разность Red-Ox потенциалов уменьшается, а значит, снижается восстановительная способность сульфит-иона.

Окислительно-восстановительные процессы в системе $Fe(OH)_3(H_2SO_4)-Na_2SO_3-H_2O$ протекают совместно с осаждением восстановленного $Fe(II)$ в виде малорастворимого осадка – сульфита железа(II). Поэтому проведен расчет условий осаждения железа(II) из раствора, содержащего сульфит натрия, в зависимости от концентрации реагирующих компонентов и величины pH . Установлено, что при концентрации Na_2SO_3 , равной 0,1 моль/л, pH начала образования осадка сульфита железа(II) имеет значение 3,7. При увеличении концентрации SO_3^{2-} и Fe^{2+} до 1 моль/л величина pH понижается до 2,7.

Из теоретического анализа взаимодействий в системе $Fe(OH)_3(H_2SO_4)-Na_2SO_3-H_2O$, следует, что, с одной стороны, рабочая область сульфитизации железистого кека ограничивается разностью окислительно-восстановительных потенциалов, которая при достижении pH , равного 8,39, стремится к нулю, и, с другой – величиной pH начала образования осадка сульфита железа(II).

Глава 4. Система $Fe(OH)_3(H_2SO_4)-Na_2SO_3-H_2O$ как основа конверсии железистого кека. В данной главе представлен комплекс исследований системы $Fe(OH)_3(H_2SO_4)-Na_2SO_3-H_2O$, проведенный с целью оптимизации конверсии железистого кека и установления механизмов процессов на основных стадиях.

Как компонент $Fe(OH)_3$ использовался первичный железистый кек, предварительно переведенный в состояние лиозоля обработкой пептизатором – раствором $FeCl_3$ – с последующей активацией серной кислотой. Пептизатор добавлялся к кеку при молярном отношении (м.о.) $FeCl_3/Fe(OH)_3$, равном 0,035:1. Серная кислота вводилась до постоянного м.о. $H_2SO_4/Fe(OH)_3$, равного 0,66:1. Сульфит натрия применялся в виде раствора, приготовленного из кристаллического Na_2SO_3 марки х.ч. при растворении его в дистиллированной воде. Изучение системы проводили при 25°C. Смесь перемешивали и выдерживали до образования осадка сульфита железа(II).

Система строилась по восьми разрезам в диапазоне концентраций исходного раствора сульфита натрия от 0,5 моль/л до состояния насыщения (2,17 моль/л) с концентрационным интервалом 0,25 моль/л. Введение лиозоля гидроксида железа(III) в раствор сульфита натрия сопровождалось фиксированием pH суспензии в диапазоне 3,6–1,8 с интервалом 0,2 единицы. Каждый из восьми разрезов включал 10 точек, соответствующих определенному значению pH .

Для графического представления системы разработан метод визуализации изображения, основанный на совмещении двух типов изолиний: *изоредукт* – линий равных степеней восстановления $Fe(III)$, отражающих отношение $FeO_{1.5(конечн.)} / FeO_{1.5(исходн.)}$, и *изорелят*, приходящихся на равные м.о. $Na_2SO_3/Fe(OH)_3$ (рис. 2).

Изображение системы на плоскости путем сочетания как функций отклика – проекций двух поверхностей – с помощью изолиний позволило связать Red-Ox процесс с отношением реагирующих компонентов, установив при этом механизм взаимодействия в системе $Fe(OH)_3(H_2SO_4)-Na_2SO_3-H_2O$, реализуемой при сульфитной конверсии $Fe(OH)_3$, и выделить, таким образом, рабочую область процесса сульфитизации.

Из совмещенной проекции изоредукт и изорелят следует, что имеет место взаимодействие трех молекул Na_2SO_3 с одной молекулой $Fe(OH)_3$.

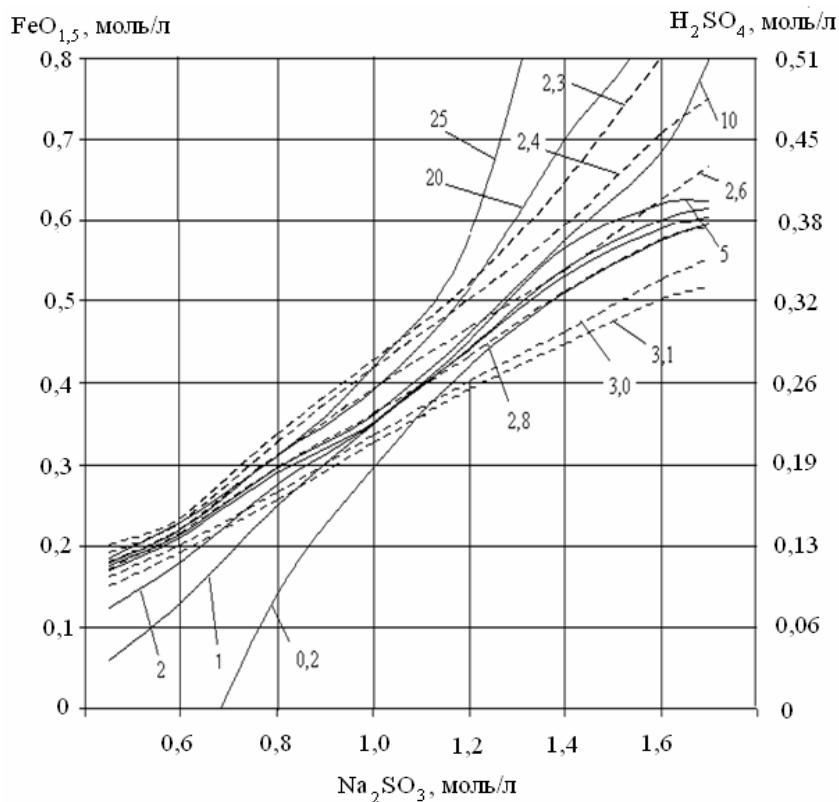
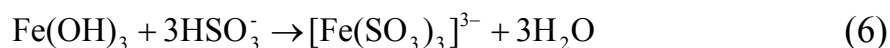
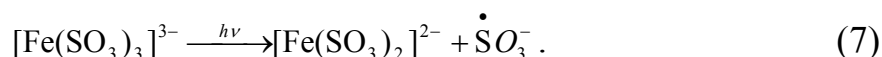


Рис. 2. Восстановление железа(III) и осаждение сульфита Fe(II) в системе $Fe(OH)_3(H_2SO_4)-Na_2SO_3-H_2O$ при 25° (сплошные линии - изоредукты $FeO_{1.5(конечн.)} / FeO_{1.5(исходн.)}$, %; штриховые линии - изореляты $Na_2SO_3 / Fe(OH)_3$, м.о.)

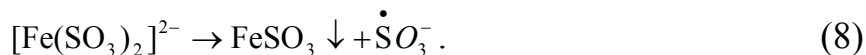
Данное взаимодействие можно представить уравнением:



Сульфитный комплекс железа(III) неустойчив и под действием света подвергается фотоиницируемому автоокислению с образованием сульфитного радикала и сульфитного комплекса железа(II):



Далее сульфитный комплекс железа(II) распадается с образованием сульфита железа(II) и второго сульфитного радикала:

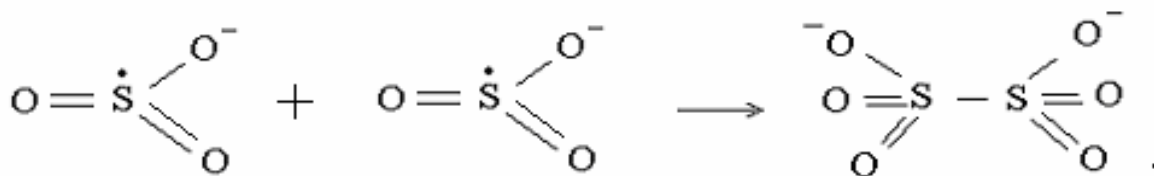


Сульфит железа(II) выпадает в осадок, а сульфитные радикалы, взаимодействуя друг с другом, дают анионы дитионовой кислоты $S_2O_6^{2-}$.

Проведен анализ фильтрата, отделенного от пульпы после проведения сульфитизации. Для этого фильтрат выдерживался в эксикаторе над концентрированной серной кислотой в атмосфере гелия до полного высыхания в течение 30 дней. Рентгенограмма образовавшихся кристаллов сопоставлена с

литературными данными и оказалось, что она соответствует соединению $Na_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$, в структуре которого имеется связь S-S.

Образование дитионата при сульфитизации железистого кека можно представить соответствующей схемой:



При этом валентность серы составляет 4,5.

Констатация валентности серы 4,5 позволила установить механизм термогидролитического разложения $Na_2S_2O_6$, протекающего с диспропорционированием серы и образованием при этом 0,5 моль сульфата с выделением 1,5 моль диоксида серы, вместо принятого в литературе по общей химии представления о распаде дитионата натрия с выделением 1 моль SO_2 и 1 моль Na_2SO_4 .

В исследуемом концентрационном диапазоне системы $Fe(OH)_3(H_2SO_4) - Na_2SO_3 - H_2O$ образуется одна твердая фаза, состав которой описывается формулой $FeSO_3 \cdot 2,75H_2O$. Кристаллооптическим анализом установлено, что она состоит из изотропных кристаллов с показателем преломления $N = 1,670 \pm 0,005$.

Термогравиметрический анализ $FeSO_3 \cdot 2,75H_2O$ показал, что дегидратация фазы начинается при 130 и заканчивается при 455 °С с одновременно идущим окислением как Fe(II), так и S(IV) и переходом в соединение $FeO_{0,5}SO_4$, которое при 570 – 740 °С трансформируется с потерей SO_3 в $FeO(SO_4)_{0,5}$, а затем – в Fe_2O_3 .

Для определения полноты осаждения железа(II) в виде сульфита проведено изучение растворимости данной соли в воде при 25 °С методами прямой кондуктометрии, остаточных концентраций и изотермии.

Опытные образцы готовились путем смешивания исходных растворов сульфита натрия и хлорида железа(II) заданной концентрации с последующей выдержкой в атмосфере инертного газа в течение 30 суток при регулярном перемешивании.

Величина произведения растворимости, определенная тремя независимыми методами (табл. 1), находится в интервале $(3,42-3,63) \cdot 10^{-6}$ и отличается друг от друга на 4 %, что находится в пределах погрешности определения растворимости.

Таблица 1

Значения растворимости сульфита железа(II)

Метод определения	K_S
Остаточных концентраций И.В. Тананаева	$3,42 \cdot 10^{-6}$
Изотермический	$(3,49 - 3,63) \cdot 10^{-6}$
Прямой кондуктометрии	$3,49 \cdot 10^{-6}$

Методом прямой кондуктометрии определена растворимость сульфита железа в интервале температур 25 - 55 °С (табл. 2).

Таблица 2

Растворимость и произведение растворимости в интервале температур 25-55 °С

	25°С	35°С	45°С	55°С
S (FeSO ₃), моль/л	$1,87 \cdot 10^{-3}$	$2,57 \cdot 10^{-3}$	$3,32 \cdot 10^{-3}$	$4,30 \cdot 10^{-3}$
K_S	$3,49 \cdot 10^{-6}$	$6,62 \cdot 10^{-6}$	$1,10 \cdot 10^{-5}$	$1,85 \cdot 10^{-5}$

Низкая растворимость сульфита железа(II) позволяет практически полностью осадить железо из раствора, отделив его от примесных ионов, остающихся в растворе.

По зависимости $\ln K_S / f(1/T)$ рассчитаны термодинамические функции процесса диссоциации сульфита железа(II), представленные в таблице 3.

Таблица 3

Термодинамические функции процесса диссоциации сульфита железа(II) в водном растворе

ΔH^0 , кДж/моль	44,85
ΔS^0 , Дж/моль К	-256,96
ΔG^0 , кДж/моль	121,42

При проведении сульфитизации две молекулы из трех сульфита натрия расходуются на восстановление железа(III), а одна – на образование сульфита железа(II). Когда в реакционную смесь вводится избыточное по отношению к сульфиту натрия количество железа(III), его восстановление происходит не полностью и в пульпе накапливается аморфный $Fe(OH)_3$, содержащий ионы цветных металлов. Их переход в раствор лимитируется степенью восстановления $Fe(III)$. С целью выявления эффективности процесса сульфитизации система $Fe(OH)_3(H_2SO_4)-Na_2SO_3-H_2O$ представлена с функцией отклика: удельный выход FeO на единицу объема пульпы (рис. 3).

При удельном выходе $FeO / V_{пульпы}$ менее 0,3 моль/л процесс сульфитизации нерационален. Наиболее высокий удельный выход (0,55) достигается с пульпой, близкой к насыщению по сульфиту натрия. Характеристики процесса позволили установить рабочую зону концентрации Na_2SO_3 в жидкой фазе пульпы, составляющую 1,4–1,8 моль/л.

$FeO/V_{пульпы}$

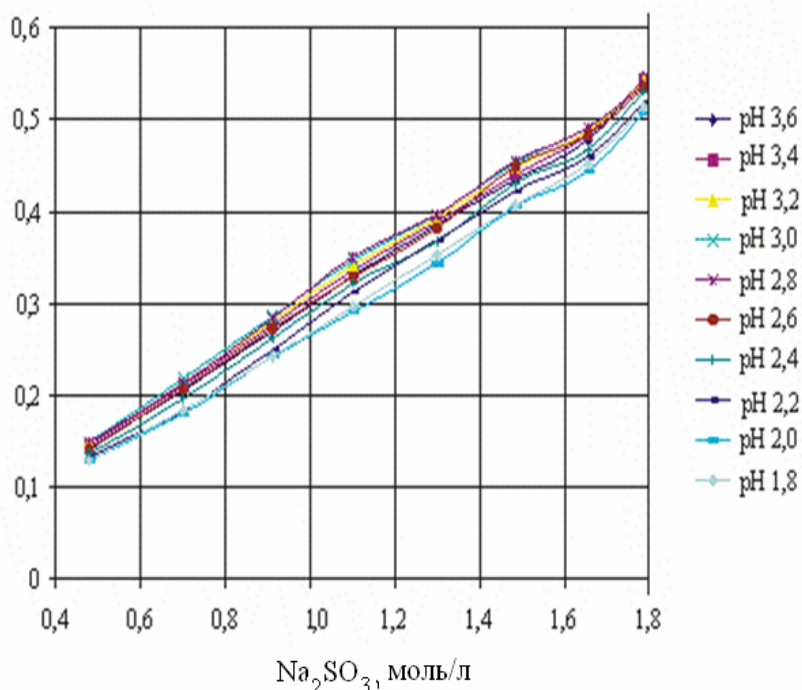


Рис.3. Удельный выход $FeO / V_{пульпы}$, моль/л

При объемном изображении системы $Fe(OH)_3(H_2SO_4)-Na_2SO_3-H_2O$ в зависимости от pH (рис. 4) можно ограничить рабочую

зону сульфитизации началом подъема от плоской части поверхности. Более высокий подъем означает увеличение доли невосстановленного железа в пульпе, а значит – выход из рабочей зоны. На плоской части поверхности имеет место перерасход сульфита натрия и, соответственно, более высокое значение pH пульпы.

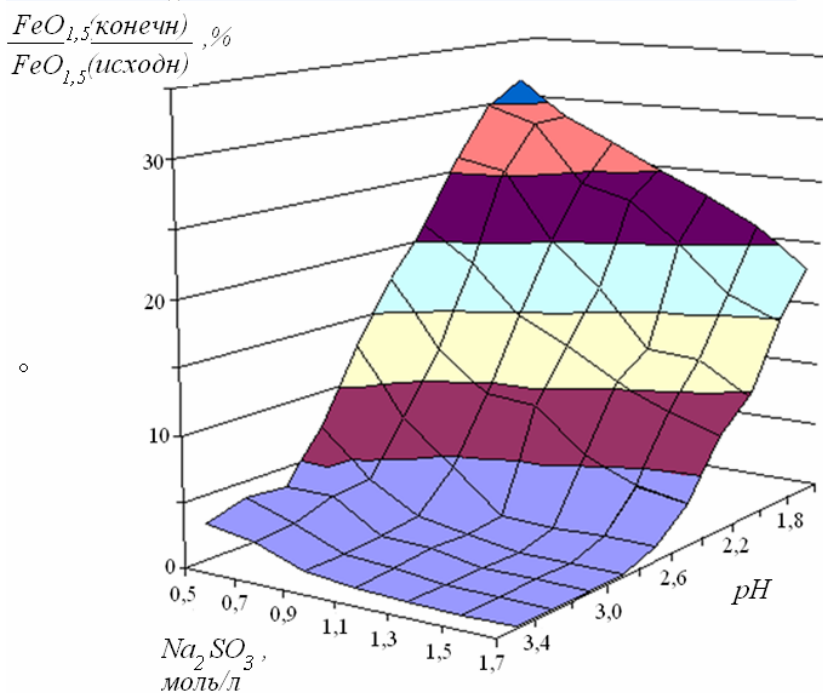


Рис.4. Восстановление $Fe(III)$ в зависимости от концентрации Na_2SO_3 и pH пульпы

Глава 5. Технология сульфитной конверсии железистого кека. В данной главе приведено описание действующей на ОАО «Комбинат Североникель» технологии железоочистки с выделением железистого кека (рис. 5) и обоснован выбор первичного железистого кека в качестве исходного продукта для сульфитной конверсии.

Описана технология сульфитной конверсии железистого кека с представлением уравнений материальных балансов, основанных на установленном механизме сульфитизации, и дан расчет материальных потоков для каждой стадии.

Пептизация. Процесс пептизации или дезагрегации коллоидных осадков известен давно и изучен достаточно полно, однако при переработке железистых кеков, которые образованы аморфным гидроксидом железа(III), он до сих пор не применялся. Ввиду того, что гидроксид железа(III) достаточно инертный продукт, при прямом взаимодействии с сульфитом реакция не идет. Для того, чтобы восстановление железа(III) протекало при нормальных условиях, необходима дезагрегация аморфной структуры кека, которая достигается за счет введения в пульпу пептизатора. При этом происходит образование адсорбционно-сольватных солей, мицелл, разжижение пульпы и высвобождение ионов цветных металлов. Быстрее и глубже процесс пептизации протекает в кислой среде. Пептизатор позволяет исключить использование дорогого автоклавного оборудования, где

разрушение аморфной структуры достигается за счет длительного воздействия в жестких условиях. В качестве пептизатора в предлагаемой технологии выбран FeCl_3 .

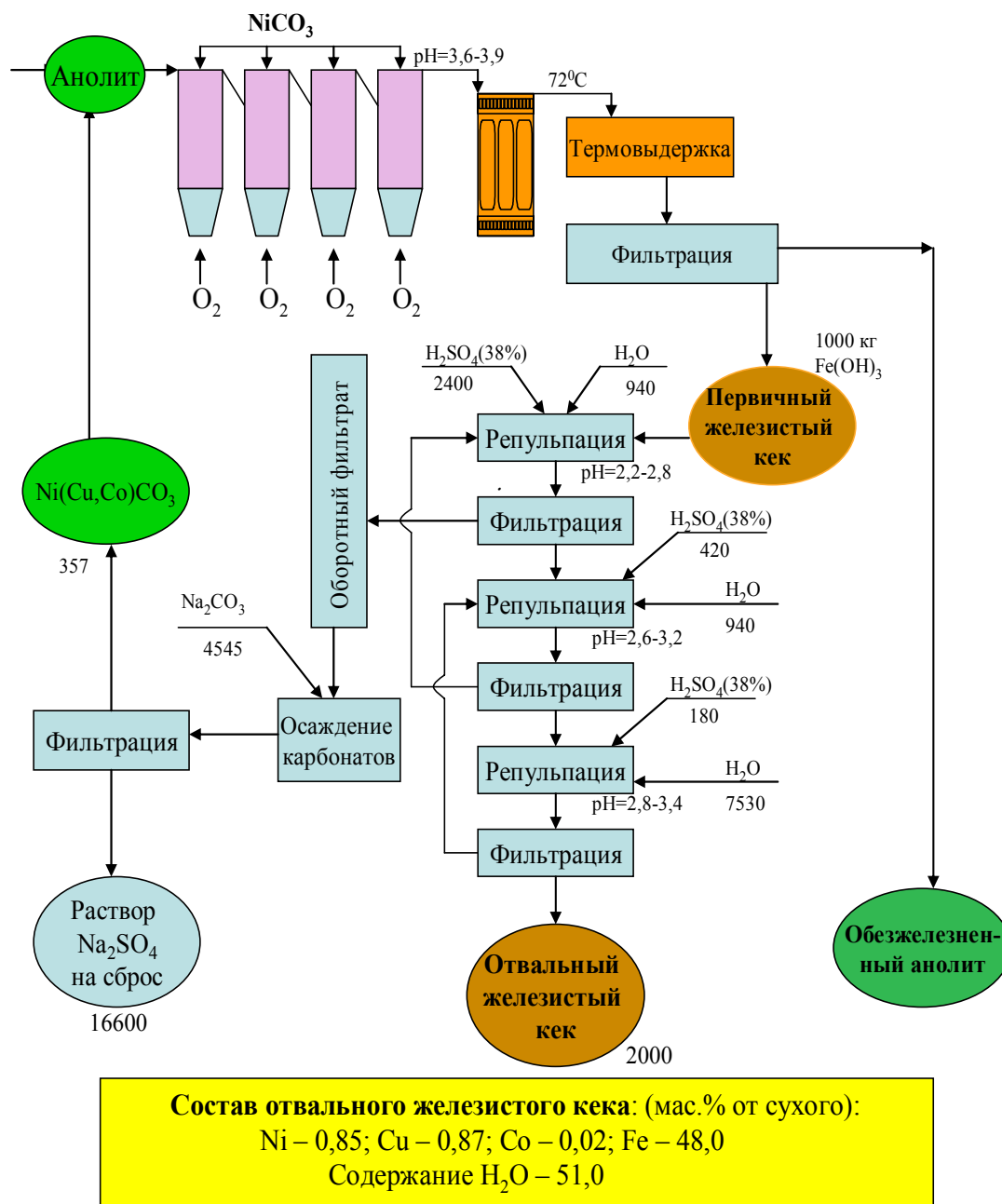
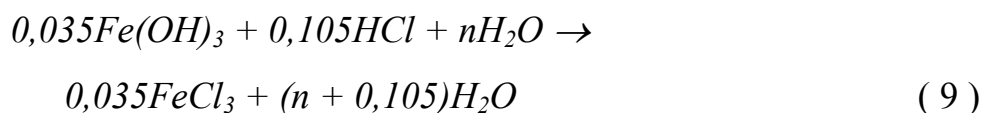
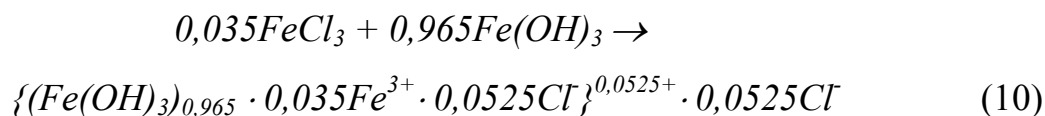


Рис. 5. Технологическая схема железоочистки никелевого анолита и выделения железистого кека. (Материальный поток – в кг на 1000 кг $\text{Fe}(\text{OH})_3$)

Процесс приготовления хлорида железа(III) в расчете на 1 моль $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в железистом кеке представлен уравнением:



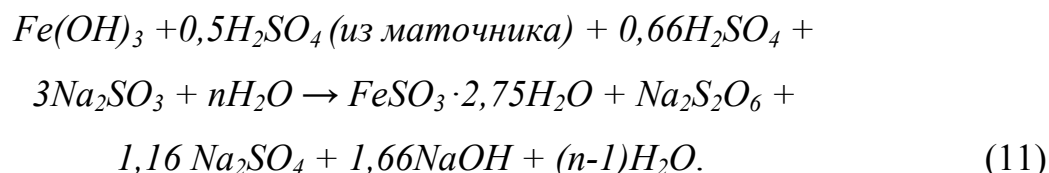
При проведении пептизации в железистый кек вводится раствор хлорида железа(III), который берут в количестве 4,5-7,5 мас % $FeCl_3$ по отношению к Fe_2O_3 в кеке. Уравнение материального баланса данной стадии имеет вид:



Сернокислотная активация. Лиозоль гидроксида железа(III) подвергают сернокислотной обработке. Его смешивают с раствором серной кислоты (50%) и выдерживают при постоянном перемешивании в течение 15 - 20 минут. Серную кислоту вводят до постоянного м.о. $H_2SO_4/Fe(OH)_3$, равного 0,64:1. В результате воздействия серной кислоты на лиозоль происходит полное разрушение мицелл гидроксида железа(III).

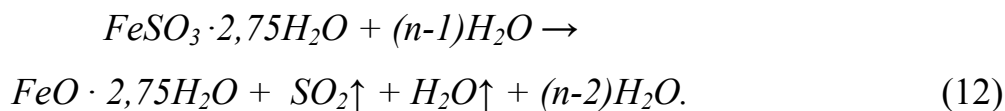
3. *Сульфитизация.* Активированный серной кислотой лиозоль гидроксида железа(III) способен переходить в сульфит железа(II) при комнатной температуре с его осаждением и отторжением ионов цветных металлов в раствор. Для этого сернокислую суспензию вливают в раствор сульфита натрия с учетом м.о. компонентов $FeO_{1,5} / Na_2SO_3 = 1/3$ и выдерживают в течении 10-30 мин. Последовательность введения реагентов 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 $pH = 3,0$.

Суммарное уравнение материального баланса сернокислотной активации и сульфитизации имеет вид:

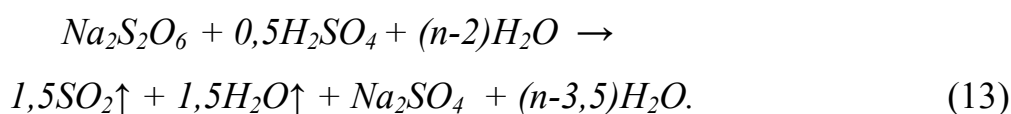


4. *Термогидролиз.* Твердая фаза $FeSO_3 \cdot 2,75H_2O$ при термообработке в суспензии с жидкой фазой в режиме кипения под разрежением подвергается термогидролизу с образованием кристаллического гидратированного оксида железа(II) и выделением диоксида серы. Отходящий SO_2 поглощается содовым раствором, в результате чего образуется сульфит натрия, который возвращается на

стадию сульфитизации. 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. Уравнение материального баланса термогидролиза имеет вид:



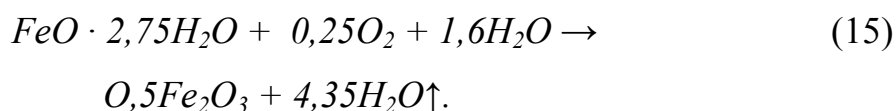
Находящийся в жидкой фазе дитионат натрия подвергается термогидролитическому разложению с диспропорционированием серы и выделением 1,5 моль SO_2 и 0,5 моль сульфата натрия:



Серная кислота вводится для компенсации подъема рН, приводящего к осаждению цветных металлов

5. Фильтрация и промывка. Полученный кристаллический осадок гидратированного оксида железа(II) легко фильтруется (скорость фильтрации при остаточном давлении 228 мм.рт.ст. $5,1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{мин}$), что позволяет достичь высокой степени извлечения (98%) цветных металлов в раствор. Фильтрат и промыводы, объединяют и подвергают обработке содой для осаждения карбонатов цветных металлов, которые направляют на железоочистку.

6. Термообработка. При нагревании промытого осадка происходит обезвоживание гидратированного оксида железа(II) и его окисление до Fe_2O_3 . Температура и продолжительность термовыдержки определяются, с одной стороны, полнотой окисления Fe(II) и с другой – дисперсностью конечного продукта, обладающего свойствами красного железистого пигмента. Установлено, что оптимальным является температурный режим в интервале 400-450 °С и время прокаливании 1 час. При температуре выше 450 °С начинается спекание частиц, что приводит к ухудшению качества продукта. Уравнение материального баланса с учетом влажности гидратированного оксида железа(II) запишется:



Описанная сульфитная технология конверсии железистого кека представлена в виде схемы (рис. 6).

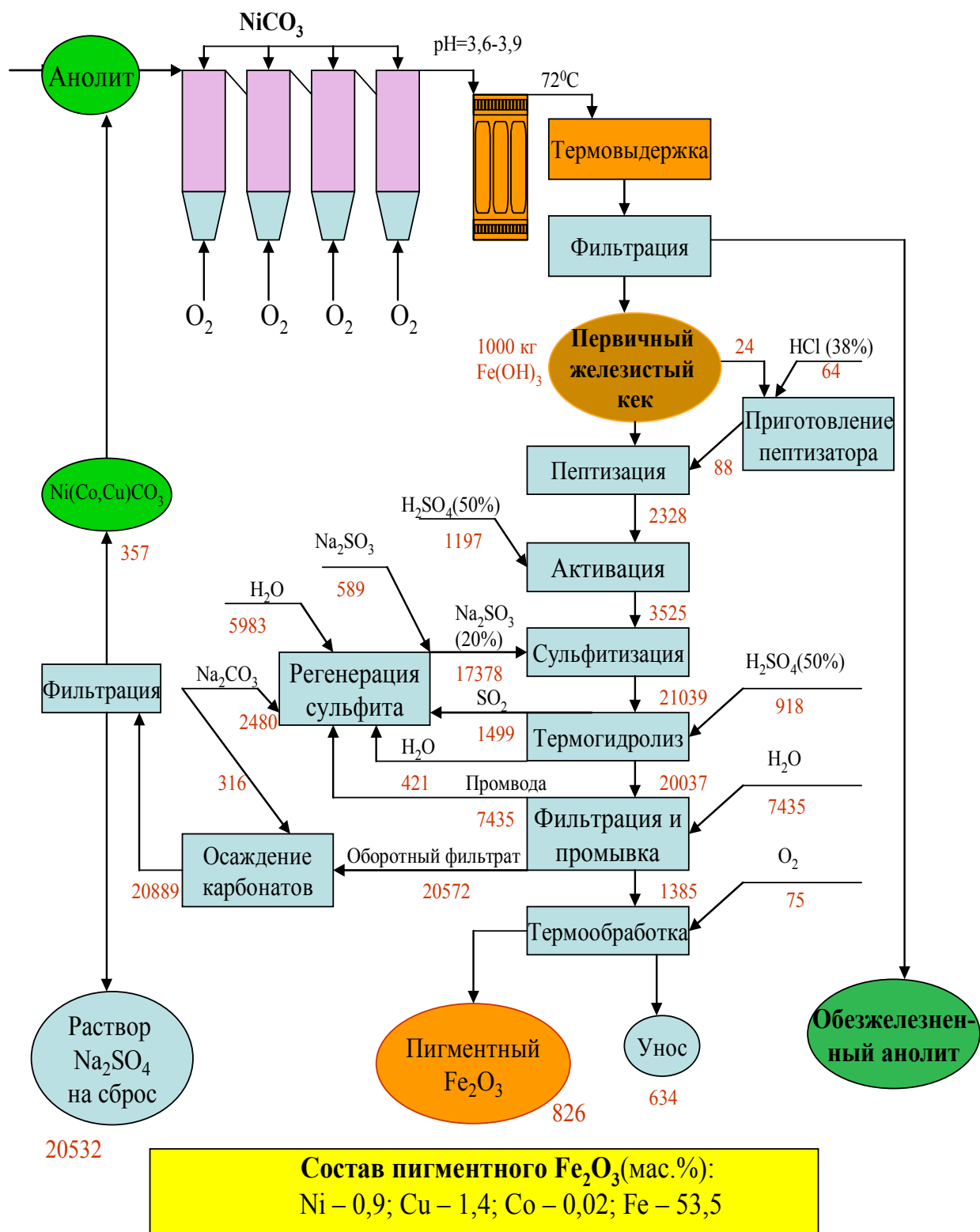


Рис. 6. Технологическая схема сульфитной конверсии железистого кека.
 (Материальный поток – в кг на 1000 кг $Fe(OH)_3$).

На основании материальных балансов для каждой стадии процесса произведена экономическая оценка предлагаемой технологии в сопоставлении с действующей в расчете на 1 тонну производимого никеля. Стоимость реагентов принята условно: H_2SO_4 по внутренней цене ОАО «Североникель», Na_2CO_3 и Na_2SO_3 по ныне действующим закупочным ценам, цветные металлы оценены в 50% от мировых цен на них, пигментный Fe_2O_3 принят в 75% от действующих цен на пигмент (табл. 4).

Таблица 4

**Экономическая оценка переработки железистого кека
(в расчете на 1 тонну никеля)**

Статьи расхода	Действующая технология		Сульфитная технология	
	масса, кг	стоимость, руб	масса, кг	стоимость, руб
1. Серная кислота (100%-ная)	50	50	57	57
2. Сода кальцинированная	200	1000	123	615
3. Сульфит натрия	—	—	26	52
4. Соляная кислота (100%-ная)	—	—	1	3
5. Складирование отвального кека	44	11	—	—
Итого		1061		727
Статьи дохода				
1. Возврат цветных металлов				
Ni	6,2	1122,8	6,3	1136,4
Cu	1,6	70,3	1,5	66,8
Co	0,03	21,4	0,03	21,4
		1214		1225
2. Сбыт пигментного оксида железа(III)	—	—	36	810

ВЫВОДЫ

1. Проведено физико-химическое исследование системы $Fe(OH)_3(H_2SO_4)-Na_2SO_3-H_2O$, включающее установление механизма окислительно-восстановительных процессов, происходящих совместно с осаждением сульфита железа(II).
2. Предложен способ графического представления многокомпонентных гетерогенных систем путем сочетания на плоскости изолиний: изоредукт, описывающих Red-Ox процессы, и изорелят, соответствующих отношению реагирующих компонентов.
3. На основании визуализированного изображения системы $Fe(OH)_3(H_2SO_4)-Na_2SO_3-H_2O$ установлено соотношение реагирующих компонентов и показано, что сульфитизация протекает при взаимодействии трех молекул Na_2SO_3 с одной молекулой $Fe(OH)_3$.
4. На основании зависимости $K_s^y(FeSO_3) - pH; pSO_3^{2-}$ определена область существования осадка сульфита железа(II). Рассчитана и экспериментально подтверждена область осаждения ионов Fe^{2+} в присутствии сульфита натрия.
5. Установлено, что в исследуемой системе твердая фаза представляет собой соединение, соответствующее формуле $FeSO_3 \cdot 2,75H_2O$, а в жидкой фазе как продукт Red-Ox процесса содержится дитионат натрия $Na_2S_2O_6$, в котором сера имеет валентность 4,5.
6. Для сульфита железа(II) определены значения растворимости в температурном интервале 298 – 328 К и рассчитаны термодинамические функции процесса его диссоциации, а для дитионата натрия установлен механизм термогидролитического разложения с диспропорционированием серы и отгонкой 75% содержащейся в нем серы в виде диоксида с окислением 25% до сульфата.
7. Проведена термодинамическая оценка процесса восстановления железистого кека, на основании которой определены оптимальные условия проведения процесса сульфитизации и рассчитана диаграмма зависимости $E=f(pH)$.
8. Установлено, что в результате пептизации образуется золь гидроксида железа(III), который восстанавливается сульфитом натрия при стандартных

условиях и не требует автоклавного режима. Показано влияние пептизатора на процесс извлечения ионов цветных металлов из железистого кека.

9. Определены оптимальные условия основных технологических операций конверсии железистого кека в малорастворимый сульфит, служащий прекурсором для выделения пигментного оксида железа(III).

10. Предложены уравнения материальных балансов для каждой стадии сульфитной технологии. Произведен расчет масс компонентов, участвующих в химических взаимодействиях.

11. Разработана технологическая схема переработки железистого кека медно-никелевого производства с получением прекурсора пигментного оксида железа(III) и возвратом соосажденных цветных металлов в производственный цикл.

12. Рассчитана экономическая эффективность сульфитной конверсии железистого кека медно-никелевого производства. Предполагаемый экономический эффект от внедрения составляет около 1155 руб на 1 тонну производимого никеля.

Основные положения диссертации изложены в следующих работах:

1. Васёха, М.В. Переработка железистых кеков никелевого производства / М.В.Васёха, В.Н. Шибанов // Наука и образование – 2002: Материалы всеросс. науч.-техн. конф.: в 5 ч. – (Мурманск, 2–16 апреля 2002г.). – Мурманск: Изд. МГТУ, 2002. – ч.4. – С. 739–740.
2. Васёха, М.В. Изучение зависимости дисперсности красного железистоокисного пигмента от температуры и времени прокаливания золя гидроксида железа(III) / М.В. Васёха, В.Н. Шибанов, И.В. Павлов // Наука и образование – 2003: Материалы междунар. науч.-техн. конф.: в 5 ч. – (Мурманск, 5–12 апреля 2003г.). – Мурманск: Изд. МГТУ, 2003. – ч.4. – С. 335–337.
3. Шибанов, В.Н. Равновесные соотношения в системе хлорид железа(II) - сульфит натрия / В.Н. Шибанов, М.В. Васёха // Наука и образование – 2003: Материалы междунар. науч.-техн. конф.: в 5 ч. – (Мурманск, 5–12 апреля 2003г.). – Мурманск: Изд. МГТУ, 2003. – ч.4. – С. 338–341.

4. Васёха, М.В. Изучение растворимости сульфита железа(II) и определение его термодинамических характеристик / М.В. Васёха, В.Н. Шибанов // Вестник МГТУ. – 2003. – Т.6, №1. – С. 93–96.
5. Васёха, М.В. Исследование равновесия в системе $\text{FeSO}_{3(\text{тв})} - \text{Fe}^{2+} - \text{SO}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ / М.В. Васёха, В.Н. Шибанов // Сб. статей V Международной научно-технической конференции “Новые химические технологии: производство и применение”. – Пенза: Изд. Приволжского Дома Знаний, 2003. – С. 20–21.
6. Васёха, М.В. Кондуктометрическое определение растворимости сульфита железа(II) / М.В. Васёха, В.Н. Шибанов // Сб. статей V Международной научно-технической конференции “Новые химические технологии: производство и применение”. – Пенза: Изд. Приволжского Дома Знаний, 2003. – С. 21–23.
7. Васёха, М.В. Способ переработки железистого кека никелевого производства / М.В. Васёха, В.Н. Шибанов // Сб. статей V Международной научно-технической конференции “Новые химические технологии: производство и применение”. – Пенза: Изд. Приволжского Дома Знаний, 2003. – С. 23–25.
8. Мотов, Д.Л. Извлечение цветных металлов из железистых кеков с их конверсией в пигмент / Д.Л. Мотов, М.В. Васёха // Цветные металлы. – 2004. – №7. – С. 22–25.
9. Мотов, Д.Л. 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) / Д.Л. Мотов, М.В. Васёха // Доклады Академии Наук. – 2004. – Т. 397, №1. – С. 61–63.
10. Мотов, Д.Л. 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 / Д.Л. Мотов, М.В. Васёха // Журн. неорган. химии. – 2004. – Т.49, №10. – С. 1742–1745.
11. Васёха, М.В. 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 / М.В. Васёха, Д.Л. Мотов // Журн. прикл. химии. – 2005. – Т.28, №1. – С. 41–44.
12. Мотов, Д.Л. К вопросу гидрометаллургии железистого кека / Д.Л. Мотов, М.В. Васёха // Металлы. – 2005. – №1. – С. 42–47.

13. Васёха, М.В. Разработка безотходной технологии конверсии железистого кека – отвального продукта цветной металлургии / М.В. Васёха, Д.Л. Мотов // Балансирование природопользования. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2005. – С. 50–55.
14. Васёха, М.В. Исследование системы $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{SO}_4)\text{-Na}_2\text{SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ как основы переработки железогидратных отходов / М.В. Васёха, Д.Л. Мотов // Наука и образование - 2004: Материалы междунар. науч.-техн. конф.: в 6 Т. – (Мурманск, 5–19 апреля 2004г.). – Мурманск: Изд. МГТУ, 2004. – Т.4. – С. 23–26.
15. Васёха, М.В. Реализация сульфитной конверсии железистого кека с регенерацией диоксида серы / М.В. Васёха, Д.Л. Мотов // Наука и образование - 2005: Материалы междунар. науч.-техн. конф.: в 6 Т. – (Мурманск, 6–13 апреля 2005г.). – Мурманск: Изд. МГТУ, 2005. – Т.4. – С. 95–96.
16. Васёха, М.В. Комплексное использование железистого кека – отвального продукта цветной металлургии / М.В. Васёха, Д.Л. Мотов // Материалы II школы молодых ученых и специалистов. – Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2005. – С. 63–68.
17. Мотов Д.Л. Сульфитная технология как ключ к утилизации отвального железистого кека медно-никелевого производства / Д.Л. Мотов, М.В. Васёха // Инновационный потенциал Кольской науки. – Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2005. – С. 156–159.
18. Пат. 2233894 РФ МПК⁷ C17/22B 7/00. Способ переработки железистого кека / М.В. Васёха, В.Н. Шибанов, Е.А. Хадыкина, Е.М. Соловьёв. Мурманский Государственный Технический Университет. – № 2003104248/02; заявл. 12.02.2003; опубл. 10.08.2004. Бюл. №22.
19. Пат. 2258088 РФ, МПК⁷ C22B 3/00, 23/00. Способ переработки железистого кека, содержащего цветные металлы / Д.Л. Мотов, М.В. Васёха. Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол. Науч. Центра РАН. – № 2004110668/02; заявл. 07.04.2004; опубл. 10.08.2005. Бюл. №22.