

**Определение оптимальных условий технологии  
по переработке основного отхода титанового производства**

Барсукова А.В.<sup>1</sup>, к.т.н. Вакал С.В., Карпович Э.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Сумский государственный университет

+380660091070, rodik-1983@mail.ru

<sup>2</sup>ГП «Сумский государственный научно-исследовательский институт минеральных

удобрений и пигментов – «МинДиП»

+380503078819, vacal@mail.ru

**Аннотация.** Предложено радикальное техническое решение по утилизации накопленного железного купороса – отхода производства пигментной двуокиси титана на ПАТ «Сумыхимпром». Построен алгоритм и выявлены основные физические и химические процессы разрабатываемой технологии. Рассмотрены условия протекания процесса аммонолиза, окисления и процесса фильтрации полученного осадка, обнаружено, что полученный осадок представляет собой магнетит, который может быть использован в металлургии.

**Ключевые слова:** железный купорос, аммонолиз, окисление, закись–окись железа (магнетит)

Среди ряда экологических проблем, которые имеют место в Украине, особенно остро стоит проблема обращения с отходами. Основным источником образования отходов в Сумской области является предприятие химической промышленности ПАТ «Сумыхимпром». При производстве пигментной двуокиси титана формируется многотоннажный твердый отход на основе сульфата железа. В результате длительной деятельности цехов по производству пигментной двуокиси титана в отвале на территории ПАТ «Сумыхимпром» накопилось около 1,5 млн. т железного купороса. Указанный отвал, по сути, имеет масштабы техногенного месторождения, однако он не перерабатывается из-за отсутствия приемлемой технологии. Ситуация усложняется тем, что сохраняется значительная разница между объемами накопления отхода и объемом его обезвреживания и использования. Поэтому накопление сернокислого железа (II) является основной причиной ухудшения экологических показателей региона, что делает утилизацию накопленного отхода является актуальной проблемой.

Целью данного исследования является разработка технического решения, которое позволит перерабатывать большие объемы отхода. Для достижения этой цели рассмотрена технология переработки железного купороса на смесь оксидов железа  $Fe_xO_y$  и раствор сульфата аммония.

Главной задачей на сегодняшний день является получение железорудных окатышей для металлургической промышленности. Они позволят сократить добычу железной руды и улучшить состояние окружающей среды регионов, где расположены предприятия по производству двуокиси титана.

Данный подход к утилизации сульфатов железа многократно изучался [2], однако информация о полученных результатах свидетельствует о том, что для переработки брался достаточно чистый железный купорос. В качестве конечного продукта разработчики пытались получать высокорентабельные продукты типа пигментов или материалов с магнитными свойствами. Недостатком таких технических решений является их относительная маломасштабность по привлечению железного купороса к переработке.

Первым этапом создания новой технологии был проведен анализ исходного сырья.

В цехе ЦКСК (цех концентрирования серной кислоты) осуществляется процесс концентрирования гидролизной серной кислоты с концентрацией 18 – 22%  $H_2SO_4$  до получения упаренной гидролизной серной кислоты с концентрацией 53 – 55%  $H_2SO_4$ . При этом в качестве отхода производства по технологии выводится одноводный железный купорос  $FeSO_4 \cdot H_2O$ , содержащий до 24% свободной серной кислоты. Выход одноводного железного

купороса на 1 т  $\text{TiO}_2$  составляет 1,2434 т. При проектной нагрузке цеха количество одноводного железного купороса, который отправляется в отвал, достигает 144 т /сут [3].

В таблице 1 представлены данные о качестве железного купороса одноводного, который отобран в ЦКСК ПАТ «Сумыхимпром».

Таблица 1

Название	смесь Иршинска и Вольногорска	Смеси Иршинска и Вольногорска с хромом
$\text{H}_2\text{SO}_4$ общ., %	56,2	56,5
$\text{H}_2\text{SO}_4$ своб., %	21,0	20,8
$\text{Fe}_{\text{общ.}}$ , %	19,2	19,6
$\text{Fe}^{+2}$ , %	19,0	17,1
$\text{TiO}_2$ , %	0,6	1,2
Весовое соотношение $\text{Fe}/\text{SO}_4$	2,86	2,82
$\text{CrO}_3$ , %	0,0018	0,13

Общие сведения, которые дают представление о составе отвального железного купороса как сырья, приведены в таблице 2 (образец изучен в МХТИ им. Д.И. Менделеева в 1985 году).

Таблица 2

Название компонента	Массовая доля, %	Название компонента	Массовая доля, %
$\text{Fe}_{\text{общ.}}$	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	$\leq 0,0001$
Mn	0,13	Pb	$\leq 0,001$

Состав образца железного купороса, который использовался в ходе исследования.

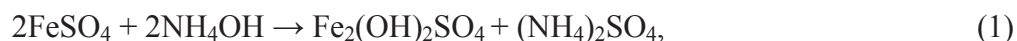
Массовая часть:  $\text{Fe}_{\text{общ.}}$  – 19,2 %,  $\text{Fe}^{+2}$  – 19,0%,  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{общ.}}$  – 56%,  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{своб.}}$  – 21%.

Для осуществления новой технологии необходима аммиачная вода.

Аммиачная вода, которая используется для аммонизации растворов железного купороса, содержит 23%  $\text{NH}_3$

В основу разрабатываемой технологии легло получение тонкодисперсных оксидов – гидроксидов железа (ОГЖ).

В процессе создания новой технологии был проведен ряд тестовых опытов. Исследования показали, что в основе технологии переработки сернокислого железа лежит известный процесс аммонолиза раствора железного купороса аммиачной водой. Исследования показали, что процесс аммонолиза растворов исходного  $\text{FeSO}_4$  сопровождается образованием тяжело разделяемой суспензии  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  соответствующим уравнениям:



Полученная суспензия содержит гидроксид железа(II), который представляет собой гелеобразный продукт зеленого цвета. Растворимость  $\text{Fe}(\text{OH})_2$   $0,96 \cdot 10^{-6}$  г/л при 20 °С, плотность 3,4 г/см<sup>3</sup>.

Суспензия, содержащая гидроксид железа(II), плохо разделяется как методом декантации, так и методом фильтрации. Известно, что технология практически никогда не включает

в себя процессы выделения  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  с нейтрализованной суспензией.

Отметим, что реакция согласно (2) уравнения протекает медленнее, чем реакция согласно уравнению (1).

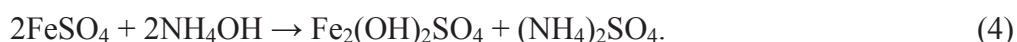
Для получения суспензии, которая должна иметь приемлемый уровень фильтрации в производстве пигментов, проводят стадию «вызревания» твердой фазы.

В ранее проведенных работах обосновано, что для формирования гидроксидов железа, которые легко фильтруются и разделяются, целесообразно в исходном растворе иметь ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и при аммонолизе в осадок выделять оксиды железа преимущественно в виде магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Возникает потребность в процессе окисления воздухом [1].

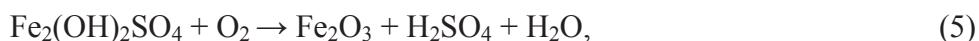
Процесс окисления воздухом проводят при интенсивном перемешивании, причем окисление и нейтрализация могут осуществляться совместно или отдельно.

Исследованиями было установлено, что для получения суспензии, которая достаточно эффективно разделяется, совсем не обязательно, чтобы в осадке соотношение  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$  было близким к их соотношению в магнетите. В ходе исследований были определены условия получения суспензии с такими фильтрационными свойствами, позволяющими ее разделять, используя технические возможности типовых вакуум-фильтров.

Зная, что в состав отхода входит значительное количество свободной серной кислоты, был предложен двухстадийный процесс осадка сложной смеси оксидов и гидроксидов железа (ОГЖ) из раствора железного купороса. При предварительной аммонизации исходного раствора проводилась нейтрализация свободной серной кислоты и частичный аммонолиз сульфата железа.

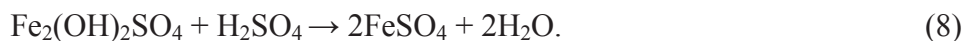


В полученной суспензии проводится затем частичное окисление воздухом двухвалентного железа до трехвалентного состояния.



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

Затем к частично окисленной суспензии вводится другая часть исходного железного купороса. При этом за счет поступления в реактор свободной серной кислоты, железо из твердой фазы суспензии легко возвращается в раствор согласно следующим уравнением:



Таким образом, формируется раствор, содержащий как ионы  $\text{Fe}^{2+}$ , так и ионы  $\text{Fe}^{3+}$ .

Полученный вторичный раствор сульфатов железа подвергается аммонолизу аммиачной водой до pH примерно 7 – 8 с одновременным окислением воздухом. При такой операции формируется суспензия, твердая фаза которой имеет сложный вещественный состав. Суспензия имеет достаточно высокую степень фильтрации. Отметим, что твердая фаза суспензии имеет четко выраженные магнитные свойства.

Процесс окисления воздухом и образование твердой фазы протекает по реакции:

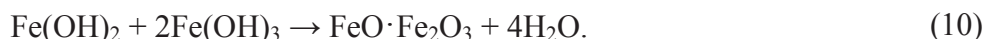


Реакцию окисления проводят при pH среды равной 8 и температуре 80 °С. Воздух бар-

ботируют при этом в раствор. Закись – окись железа (магнетит) имеет черный цвет и плотность 5,2 г/см<sup>3</sup>.

При добавлении коагулянта скорость осаждения магнетита увеличивается. Осажденный Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> имеет размер частиц от 1 до 10 микрон.

Процесс образования Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> из растворов необходимо рассматривать как взаимодействие гидратов закиси и окиси железа:



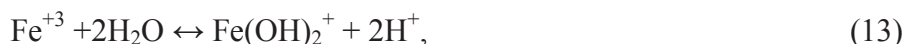
Есть мнение, что сначала гидрат закиси железа окисляется до гидрата окиси. Образующийся Fe(OH)<sub>3</sub> взаимодействует с не окисленным Fe(OH)<sub>2</sub>.

При производстве желтых железистоокисных пигментов путем специальных технологических мероприятий окисление проводят до образования легко фильтрующего осадка гетита.



Высвобождающиеся ионы H<sup>+</sup> снижают pH суспензии.

В водных растворах ион Fe<sup>3+</sup> при увеличении pH может гидролизироваться по следующим схемам:



В соответствии с этим из растворов солей трехвалентного железа при неудовлетворительном поведении аммонизации возможно образование нежелательных основных солей типа FeOHSO<sub>4</sub>, Fe(OH)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Fe(OH)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Основные соли Fe<sup>3+</sup> 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 может ограничить масштабы использования оксидов железа в этом направлении народного хозяйства.

### Выводы

1. Результаты предыдущих исследований позволили создавать технические решения, которые могли перерабатывать лишь небольшую долю отхода, поэтому утилизация была лишь частичной. Разработка новой технологии позволит вовлечь значительно большую часть отхода.

2. Химический состав образцов Иршинского ильменитового концентрата и отхода почти одинаков, поэтому одноводный железный купорос можно использовать в качестве сырья для металлургической промышленности, получая из него железорудные окатыши.

3. Установлено, что при простой технологии обработки раствора железного купороса аммиачной водой по схеме - «окисления - нейтрализация» или «нейтрализация - окисления» скорость окислительных процессов низкая, полученные суспензии плохо фильтруются.

4. Для формирования гидроксидов железа, которые легко фильтруются и разделяются, целесообразно в исходном растворе иметь ионы Fe<sup>3+</sup> и при аммонолизе в осадок выделять оксиды железа преимущественно в виде магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Таким образом, в разрабатываемой технологии была обоснована потребность в организации процесса окисления Fe<sup>2+</sup> до Fe<sup>3+</sup> [1].

5. Поскольку процесс «вызревания» достаточно длительный и может длиться от десятка часов до нескольких дней, данная операция не приемлема для разрабатываемой технологии. В наших исследованиях основное внимание уделялось вопросу достижения технологи-

ческой приемлемости и экономичности стадии отделения оксидов железа от раствора сульфата аммония.

6. Технология образования тонкодисперсных оксидов – гидроксидов железа позволит заменить бетонит, который вводится в качестве водопоглощающей добавки к железорудному концентрату на стадии агломерации, тем самым улучшится экологическое состояние регионов, где расположены химические предприятия по производству диоксида титана.

### Литература

1. Карпович Э.А., Зареченный В.Г. Вовлечение в производство удобрений кислого железного купороса// Труды научно-технической конференции “Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов”. Т.2.-Щелкино.- 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 Харьковский государственный университет. - 1973. - Вып. 3. –57 с.
3. Технологический регламент производства контактной серной кислоты из сульфатов железа и серы в СКЦ-6, №62-1, ПАТ «Сумыхимпром», 1986

## Выделение бутанола из водных растворов

Гарибян Ц.С.

Университет машиностроения  
8-906-728-28-73, [tsovinar1980@mail.ru](mailto:tsovinar1980@mail.ru)

*Аннотация.* Рассмотрена проблема извлечения бутанола из водных растворов. Предложен метод ультразвуковой трансформации поверхностного слоя жидкости в аэрозоль, позволяющий повысить эффективность процесса разделения, а также проведена оценка данных лабораторных измерений концентрации компонентов в исходной среде и в конденсате.

*Ключевые слова:* биотопливо, культуральная жидкость, ультразвуковое распыление, рефрактометрический метод, ПАВ, поверхностное натяжение

Стремление получить жидкое автомобильное топливо из растительного сырья постоянно увеличивается с уменьшением запасов нефти на Земле и усложнением условий ее добычи. Постепенно увеличивается потребление биотоплива, произведенного из растительного сырья. Чаще всего, в качестве добавки к автомобильным бензинам используют биоэтанол – этиловый спирт, полученный брожением сахаросодержащего сырья. Несмотря на относительно высокую цену, добавка в бензин всего 10% биоэтанола практически вдвое снижает токсичность выхлопа, что весьма важно сегодня при огромном количестве автомобильного транспорта. Однако существенная часть биоэтанола производится из пищевого сырья, что недопустимо при дефиците пищевых ресурсов для постоянно возрастающего населения Земли. Кроме того, этанол имеет ряд недостатков, усложняющих его использование в качестве автомобильного биогорючего.

Бутанол гораздо перспективнее этанола, поскольку его теплотворная способность на 30% выше, чем у этанола, температура кипения его равна 118 °С, поэтому при равных условиях бутанол испаряется в 6 раз медленнее этанола. Способность сорбировать воду в любых количествах, в том числе и из атмосферы, вынуждает транспортировать этанол в специальных цистернах, тогда как бутанол можно перекачивать даже по трубопроводам. Бутанолом можно полностью заменять бензин, тогда как замена трех четвертей бензина этанолом требует существенных изменений в конструкции двигателя [1].

Биобутанол начали производить промышленным способом в самом начале прошлого века и до последнего времени получали из сахаросодержащего пищевого сырья, сбражива-