



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО МЕТАЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОЗНАНИЕ

**КАТЕДРА „МЕТАЛУРГЧНИ ТЕХНОЛОГИИ, ЕЛЕКТРОТЕХНИКА И
ЕЛЕКТРОНИКА“**

Инж. Лъчезар Костадинов Стаменов

**„ИЗСЛЕДВАНЕ НА ПРОЦЕСА НА КРИСТАЛИЗАЦИЯ
НА ФЕРИСУЛФАТНИ СОЛИ ОТ ОТПАДЪЧНИ
РАЗТВОРИ, ПОЛУЧЕНИ ПРИ АВТОКЛАВНО
РАЗТВАРЯНЕ НА ПИРИТЕН КОНЦЕНТРАТ“**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор“

по научна специалност 5.9 Металургия

(Металургия на цветните и редки метали)

Научен ръководител: Доц. д-р инж. Владислава П. Стефанова

Научно жури:

1. Проф. д-р инж. Емил Г. Михайлов – **Председател, рецензент**
2. Доц. д-р инж. Иван Н. Груев - **рецензент**
3. Проф. д-р инж. Иван П. Домбалов
4. Проф. д-р инж. Петър Н. Бакарджиев
5. Доц. д-р инж. Владислава П. Стефанова

София, 2019

Дисертационният труд е написан на 109 страници и съдържа 43 фигури и 32 таблици. Цитирани са 101 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на научен съвет на научното звено на катедра **„Металургия на цветните метали и полупроводникови технологии“**, състояло се на 12.02.2019 г..

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на **15.04.2019 г. от 14:00ч.** в зала **424**, сграда **A**, на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересувашите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности“, стая 406 ет.4, сграда A на ХТМУ.

ВЪВЕДЕНИЕ

Най-често срещаните желязосъдържащи сулфидни минерали, придружаващи минерализацията на цветни метали, като халкопирит (CuFeS_2), енаргит (Cu_3AsS_4), халкозин (Cu_2S), тенантит ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), марматит (Zns.FeS) и др., са пирит (FeS_2) и пиротин (Fe_7S_8). Обикновено те се считат за безполезни минерали и при процеса на конвенционална флотация се депресират и концентрират в отпадъка.

При някои пиритни руди и концентрати се наблюдават включвания на фино диспергирано в пиритната матрица злато. В този случай материалът се смята за ценен и се подлага на вторична флотация, при което се получава златосъдържащ пиритен концентрат.

За определяне стратегията за извличане на благородните метали от този концентрат, все още се търсят съвременни, екологосъобразни методи за разрушаване на желязно-сулфидната матрица така, че златото да стане достъпно за комплексобразуващите реагенти използвани при извличането му.

При хидрометалургичните процеси заедно с цветните метали като Cu, Zn, Ni, Co и др. в разтвора преминава и желязото под формата на Fe^{3+} или Fe^{2+} йони [1].

В повечето случаи присъствието на желязото в разтвора е нежелателно, тъй като води до сериозни усложнения в технологичния процес и понижаване качеството на основния продукт.

Разработените понастоящем методи за третиране на желязосъдържащи разтвори имат за цел отстраняване на желязото в стабилни съединения, отговарящи на екологичните изисквания за депонирането им в хвостохранилища.

В металургичната практика се използват четири основни процеса за отстраняване на фери- йоните от промишлени разтвор: ферихидроксиден [7], ярозитен [7,8], гьотитен [8, 9] и хематитен [8]. Получените желязни утайки, с изключение на хематита (Fe_2O_3), са отпадъчни продукти и се депонират в специално подготвени за тази цел хвостохранилища.

При проведените тестови опити по разтваряне на златосъдържащ пиритен концентрат в автоклав 220°C и налягане 700 kPa бяха получени отпадъчни разтвори с висока концентрация на желязо ($\sim 60,3 \text{ g/L}$) и на сярна киселина ($\sim 60,3 \text{ g/L}$). В резултат на силно окислителната атмосфера, над 98 % от присъстващото в разтвора желязо е под формата на фери- йони, а сулфидната сяра на концентрата е напълно окислена до SO_4^{2-} йони. Концентрацията на медта в разтвора достига до $1,25 \text{ g/L}$. В разтвора преминават и някои от примесите, присъстващи в концентрата. Златото от пиритната матрица остава в неразтворима утайка, от която след това то се извлича с комплексобразуващи съединения.

В литературата липсва информация относно оползотворяването на отпадъчни разтвори, получени след високотемпературно, окислително разтваряне на златосъдържащ пиритен концентрат. Високата концентрация на фери- йони и на сярна киселина в отпадъчния разтвор, както и сравнително ниската концентрация на примеси, са добри предпоставки за търсене на нови, иновативни методи за оползотворяване на съдържащото се в тях желязо.

Ето защо, с цел търсене на нови технологии за оползотворяване на този вид отпадъчни разтвори. От икономическа гледна точка интерес представлява получаването на два вида соли: амониев ферисулфат додекахидрат и ферисулфат чрез кристализация. И двете соли са търговски продукти с широко приложение за пречистване на битови и промишлени води .

Цел и задачи на дисертационния труд

Имайки предвид високата концентрация на фери- йони и на сярна киселина в отпадъчния разтвор, получен след автоклавно разтваряне на златосъдържащ пиритен концентрат, както и направените по-горе обобщения относно високите цени на ферисулфатни соли и търговското им търсене, може да се формулира основната цел на дисертационната работа:

„Аналитично и експериментално изследване на процеса на кристализация на ферисулфатни соли от отпадъчния разтвор: амониев ферисулфат додекахидрат и ферисулфат хидрат, търговски продукти подходящи за пречистване на битови и промишлени води“

За постигане на така поставената цел е необходимо да бъдат решени следните основни задачи:

- Литературно проучване и анализ на изследователските разработки относно оползотворяването на сярно-кисели ферисулфатни разтвори;
- Съставяне на методики за аналитично и експериментално изследване на процеса на кристализация на ферисулфатни соли;
- Аналитично изследване на системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$;
- Експериментално изследване на процеса на кристализация на амониев ферисулфат додекахидрат - $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ чрез изсолване;
- Експериментално изследване на процеса на изотермична кристализация на ферисулфат хидрат – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$;
- Съставяне на технологични схеми за производството на ферисулфатни соли и икономическа оценка на рентабилността им.

В настоящия дисертационен труд, с цел изследване процеса на кристализация на ферисулфатни соли, на експериментално изследване са подложени синтетични и отпадъчен разтвор, получен след разтваряне на пиритен златосъдържащ концентрат в автоклав. Въз основа на проведеното литературно проучване са избрани следните техники: получаване на амониев ферисулфат додекахидрат чрез изсолване с амониев сулфат и изотермична кристализация на ферисулфат хидрат от преситения разтвор.

За определяне фазовия състав, структурата и морфологията на кристали, количеството на адсорбционна и кристална вода са използвани: рентгенофазов, микроскопски и дериватографски анализи.

1. ЛИТЕРАТУРНО ПРОУЧВАНЕ И АНАЛИЗ НА ИЗСЛЕДОВАТЕЛСКИ РАЗРАБОТКИ ОТНОСНО ОПОЛЗОТВОРЯВАНЕ НА СЯРНОКИСЕЛИ, ФЕРИСУЛФАТНИ РАЗТВОРИ

Въз основа на литературното проучване могат да бъдат направени следните по-важни изводи и констатации:

➤ Най-често използвани в металургичната практика методи за отстраняване на фери- йони от разтвора са: хидролизно утаяване на желязо под форма на ферихидрооксид, гьотит, ярозит или високотемпературно получаване на хематит в автоклав. И в трите случая рН на разтворите е ~ 3 . Получените утайки, с изключение на хематита, представляват отпадъчни продукти и се депонират в хвостохранилища.

➤ При висока концентрация на сярна киселина и на фери- йони в разтвора процесът на редукция на Fe^{3+} до Fe^{2+} е икономически необоснован поради необходимостта от използване на катализатори като амониев, калиев или натриев цианид, които са силно токсични. Използването на активен въглен в разтвора изисква въвеждане на други операции, като декантиране и филтруване, което е свързано с допълнителни разходи.

➤ Понастоящем ферисулфатните разтвори са намерили практическо приложение само при излугване на уранови и халкопиритни руди. Потенциални възможности за оползотворяване на ферисулфатните разтвори представлява получаването на феро- и ферисулфатни соли, поради високата им цена и търговско търсене.

➤ В литературата липсва информация относно оползотворяването на сярнокисели с висока концентрация на фери- йони разтвори, получени след високотемпературно окислително разтваряне на пиритен концентрат. Това налага търсене на нови, иновативни технологии за тяхното оползотворяване с цел получаване на търговски продукти.

2. ТЕОРЕТИЧНИ ОСНОВИ НА ПРОЦЕСА НА КРИСТАЛИЗАЦИЯ НА СОЛИ ОТ ВОДНИ РАЗТВОРИ

В хидрометалургичната практика процесът на кристализация се използва за: отделяне на целевия метал от примеси, разделяне на близки по свойства метали, пречистване на разтвори от примеси и др. [65]. Той включва четири основни стадия: получаване на преситен разтвор, поява на кристални зародиши, нарастване на кристалните зародиши и прекристализация.

В зависимост от условията, при които се извършва кристализацията, тя може да бъде изотермична или изохидратна.

2.2. Преситени разтвори

Преситените разтвори се получават: при бавно охлаждане на наситен разтвори, изпаряване на разтворителя при атмосферно или понижено налягане и изсолване, при което се получава ново съединение, концентрацията на което е по-голяма от разтворимостта му в разтвора.

Стабилността на преситените разтвори се характеризира с понятието пределно пресищане (или пределна концентрация), при достигането на която започва спонтанна кристализация. Тя зависи както от природата на разтвореното вещество и разтворителя, така и от редица външни фактори като разбъркването, материала на стените на кристализатора, количество на примеси и др.

Пресищането на разтвора се характеризира с коефициент - степен на пресищане γ :

$$\gamma = \frac{c}{c_H} \quad (2.2)$$

Където: c е дадената концентрация на разтвореното вещество; c_H – равновесна концентрация на наситения при зададената температура разтвор. Очевидно е, че за преситени разтвори $\gamma > 1$.

2.6. Влияние на условията на кристализация върху качеството на продукта

Качеството на продукта при масовата кристализация се характеризира с два основни показателя – размера на кристалите и химическата чистота. Стремежът в практиката е получаване на едрокристален продукт и по-рядко ситнокристален такъв. Във двата случая той трябва да е химически чист.

Размерът на кристалите при масовата кристализация зависи от съотношението между скоростта на образуването на кристални зародиши и тяхното нарастване. Ако скоростта на образуване на кристалните зародиши значително превишава тази на нарастване, пресищането на разтвора ще се изразходва за образуване на голям брой центрове на кристализация, което води до получаване на ситнокристален продукт.

При оценка на условията на масова кристализация трябва да се отчете едновременно влиянието на условията на кристализация върху скоростта на двата основни стадия: образуване на зародиши и нарастване на кристалите.

Основните параметри влияещи върху процеса на кристализация са: степен на пресищане на разтвора, температура на кристализация, разбъркване и присъствие на разтворени и неразтворени примеси.

3. ТЕРМОДИНАМИЧЕН АНАЛИЗ НА СИСТЕМАТА $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Въз основа на проведения термодинамичен анализ на системата могат да се направят следните изводи и констатации:

➤ От термодинамична гледна точка, процесът на кристализация на ферисулфатни соли от сярнокисели разтвори, съдържащи фери- и феро- йони, може да се опише със системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Основните йонни видове присъстващи в системата са: H^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} , HSO_4^- , FeSO_4^+ , FeSO_4^0 , FeHSO_4^{2+} , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$.

➤ В зависимост от потенциала на системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, температурата и концентрацията на фери- и феро- йоните от разтвора, могат да се утаят следните железни съединения: хематит, магнетит, гъотит, хидратирани железни оксиди, брусит, хидроксониев ярозит, малентерит ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), розенит ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), шомолнокит ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), ромбоклаз [$\text{FeH}(\text{SO}_4)_2$], кокуимбит

($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$), корнелит ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$), желязо-хидрокси-сулфати ($Fe_x(SO_4)_y \cdot H_2O_z$) и др.

4. МЕТОДИКИ НА АНАЛИТИЧНО И ЕКСПЕРИМЕНТАЛНО ИЗСЛЕДВАНЕ НА ПРОЦЕСА НА КРИСТАЛИЗАЦИЯ НА ФЕРИСУЛФАТНИ СОЛИ

Решаването на поставената в дисертационния труд цел - „Аналитично и експериментално изследване на процеса на кристализация за получаване на ферисулфатни соли от отпадъчния разтвор: амониев ферисулфат додекахидрат и ферисулфат хидрат, търговски продукти подходящи за пречистване на битови и промишлени води" и произтичащите от нея задачи изискват използване на следните изследователски методики и техники:

➤ Термодинамичен анализ на областите на стабилност на йонните и нейонни форми на желязото в системата $Fe_2(SO_4)_3$ - $FeSO_4$ - H_2SO_4 - H_2O , с която може да бъде описан процесът на кристализация на ферисулфатни соли;

➤ Кристализационни методики:

- Методика за изследване на процеса на кристализация на амониев ферисулфат додекахидрат чрез изсолване с амониев сулфат;
- Създаване на методика за построяване на псевдо-тройната диаграма на разтворимостта на амониевия ферисулфат в системата $Fe_2(SO_4)_3$ -(NH_4) $_2$ SO_4 - H_2SO_4 - H_2O ;
- Изотермичен метод за изследване на процеса на кристализация на ферисулфатни хидратни соли.

➤ Аналитични методики за определяне на химични състави на ферисулфатни соли и матерни разтвори:

- Комплексометричен анализ за определяне на концентрацията на общо желязо ;
- Бихроматен метод за определяне концентрацията на двувалентно желязо;
- Тегловен метод за определяне на сулфатна сяра;
- Тегловен метод за определяне на амониеви йони;
- Обеман анализ за определяне на сярна киселина;
- Атомно адсорбционен (ААА) и ICP анализи за определяне на концентрацията на примеси в разтворите и кристалните утайки.

➤ Рентгенофазов и микроскопски анализи на получените кристални утайки;

➤ Дериватографски анализ за определяне на абсорбционната и кристализационната вода в получените кристали;

➤ Съставяне на методика за изчисляване рентабилността на производствата на амониев ферисулфат додекахидрат и ферисулфат хидрат (CAPEX и OPEX).

4.1. Методика за изчисляване и построяване на Eh-pH диаграми на системата $Fe_2(SO_4)_3$ - $FeSO_4$ - H_2SO_4 - H_2O

При проведеното от нас аналитично изследване е използвана професионална програма HSC Chemistry Ver.7.1 [81] и Ver.9.7 [82] – модули „Eh-pH Diagrams” и „Reaction Equation” за оценка на термодинамичното равновесие и построяване на Eh-

pH диаграми. При построяване на диаграмите са взети предвид концентрациите на присъстващи в разтвора Fe и S, изразени в молове/kg_{H2O}. Eh-pH диаграмите са построени за температури 25, 100, 120 и 200 °C и pH от -2 до 8.

4.2. Методика за изследване на процеса на кристализация на амониев ферисулфат додекахидрат чрез изсолване с амониев сулфат

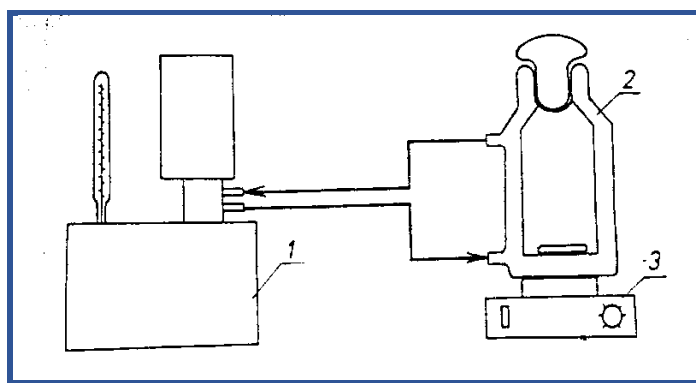
При проведеното от нас експериментално изследване на процеса на кристализация на AFS в качеството на реагент се използва амониев сулфат - (NH₄)₂SO₄.

Процесът на кристализация на AFS додекахидрат е проведен в бехерова чаша с разбъркване на сместа чрез магнитна бъркалка. Изходният разтвор и амониевият сулфат се нагряват до температура 60 °C, до пълно разтваряне на (NH₄)₂SO₄, след което разтворът се охлажда до зададена температура. Температурата се контролира непрекъснато с помощта на електронен термометър.

Получените при процесите на кристализация утайки се разделят от матерния разтвор чрез филтруване, като за целта се използва бюхнерова фуния и вакуум помпа на фирмата BOECO R300. Получените при оптимални условия кристални утайки са подложени на химичен, рентгенофазов и микроскопски анализи.

4.3. Създаване на методика за построяване на псевдо-тройната диаграма на разтворимост на амониев ферисулфат в системата Fe₂(SO₄)₃-(NH₄)₂SO₄-H₂SO₄-H₂O

Опитите за построяване на псевдо-тройна диаграма са проведени по метода на Хлопин за изотермично снемане на пресищането [83]. Използваната опитна постановка е показана схематично на фиг. 4.1 [83].



Фиг. 4.1. Схема на опитната постановка за изследване на диаграмата на разтворимост
1-термостат, 2-реактор с термостативно стъкло, 3-механична бъркалка

В стъклена бехнерова чаша се поставят предварително претеглени на аналитична везна реагенти и се добавя необходимото количество разтвор. Сместа се разбърква непрекъснато с магнитна бъркалка. След достигане на температура - 60 °C тя се сменя, охлажда се до стайна температура, след което се поставя в стъклен

реактор с непрекъснато охлаждане и разбъркване в продължение на 2 часа при температура 18 °C. След 2 часа разтворът се филтрува и се анализира за концентрация на общо желязо, амониеви и сулфатни йони. Утайките се сушат при стайна температура до постоянно тегло и се анализират за желязо, сулфатна сяр и амониеви йони.

За определяне на химическата формула на получените кристални утайки е използван метод, основаващ се на определянето на броя молове на Fe, NH_4^+ , SO_4^{2-} и H_2O , въз основа на масата на отделните компоненти. Масата на отделните компоненти МК се изчислява по следната формула:

$$MK = m * A_i \quad (4.3)$$

където: A_i е процентното съдържание на компонента i в кристалната утайка; m е масата на утайката. Приема се, че $MK_{Fe}/Am.M_{Fe}$ – отношение на масата на Fe към атомната маса е 1 mol в химическата формула на амониевия ферисулфат додекахидрат. Броят молове на останалите компоненти се изчислява по следната формула:

$$\text{Брой молове} = \left(\frac{MK_i}{A_{TM_i}} \right) / \left(\frac{MK_{Fe}}{A_{TM_{Fe}}} \right) . \quad (4.4)$$

4.4. Изотермичен метод за изследване на процеса на кристализация на ферисулфатни хидратни соли

За изследване на процеса на кристализация на ферисулфатни хидратни соли е приложен метод на изотермична кристализация. Той се състои в частично изпаряване на разтворителя до получаване на преситени по отношение на кристализиращата сол разтвори. Изпаряването на разтворите е извършено на водна баня, за да се предотврати образуването на слабо разтворими основни сулфати.

След изпаряване на водата от разтворите те се оставят да се охладят до стайна температура. Получените при процеса на кристализация утайки се разделят от матерния разтвор чрез филтруване, като за целта се използва бюхнерова фуния и вакуум помпа на фирмата BOECO R300. След сушене при стайна температура, получените утайки са подложени на химичен, рентгенофазов и микроскопски анализи.

Кристализация на ферисулфат хидрат при висока температура е проведена по два начина: без предварително изпаряване на разтворите и с изпаряване на 70 % от първоначалния обем на разтвора. След това разтворите се поставят в нагревателна пещ при зададена температура и се задържат определено време. След кристализация получените утайки се темперират на стайна температура и се подлагат на химичен, рентгенофазов, микроскопски и дериватографски анализи.

4.5. Аналитични методики за определяне на химичните състави на ферисулфатни соли и матерни разтвори

Исходните разтвори, получените кристални утайки и матерни разтвори са подложени на химически анализ за определяне на: Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , H_2SO_4 , NH_4^+ и SO_4^{2-} йони. За целта се използват следните методики:

- Общата концентрация на желязните йони в разтвора се определя по комплексометричен метод с комплексон III при индикатор салицилова киселина;

- Бихроматен метод, с индикатор антранилфенилова киселина за определяне концентрацията на Fe^{2+} йони;
- Концентрацията на фери- йоните в разтвора се определя по разлика в концентрациите между общото и двувалентното желязо;
- Медта в разтвора се определя комплексометрично с индикатор мурексид.
- Обмен метод се използва за определяне на сярна киселина чрез титруване с 0.1N разтвор на NaOH в присъствие на индикатор метилоранж;
- За определяне на сулфатна сяра се използва тегловен метод с BaCl_2 ;
- Тегловен метод за определяне на концентрацията на NH_4^+ йони с натриев тетрафенилборат (НТФБ);
- ААА и ICP анализи за определяне на примесите в разтворите.

4.6. Рентгенофазов и микроскопски анализи на получените кристални утайки

За определяне на фазовия състав на кристалните утайки е използван рентгенофазов анализ (X-ray). Използван е апарат PANalytical Empyrean, оборудван с многоканален детектор (Pixel 3D).

Морфологията на получените кристали е определена с помощта на стерео микроскоп Leica 80M с дигитална цветна камера Leica EC3 и сканиращ електронен микроскоп JEOL 6400F. SEM снимките са направени при ускоряващо напрежение 20 kV в три режима: в режим на вторични електрони (Secondary electron image - SEI режим), режим на обратно отразени електрони (Back reflex electron composition image - BEC режим) и в режим на комбинирано изображение (SPI image).

4.7. Дериватографски анализ за определяне на абсорбционната и кристализационна вода в получените кристали

Термогравиметричният анализ е проведен с апарат STA PT1600 TG-DTA/DSC (STA Simultaneous Thermal Analysis), произведен от LINSEIS Messgeräte GmbH, Germany. За определяне на адсорбираната и кристална вода в получените кристални утайки е използван термогравиметричен (TG) и диференциално термичен анализ (DTA). Пробите са нагрявани в температурен диапазон от стайна температура до 800 °C, със скорост на нагряване 10 °C/min.

4.8. Методика за изчисляване на рентабилността на производствата на AFS и ферисулфат хидрат (CAPEX)

Оценката на капиталовите разходи (CAPEX) на производствата на AFS и ферисулфат хидрат е направена по метода на Bridgewater, описан в [85]. Методът използва отношението на количеството произведен продукт (Q) към коефициента на ефективност (s), при определяне производителността на фабриката.

Първоначално стойностите за CAPEX са изчислени първоначално в британски лири, след което са преизчислени EUR и са актуализирани за 2018 г. Използват се онлайн индекси на разходите в химическата промишленост.

4.9. Подготовка на разтворите

Опитите са проведени с два вида разтвори: синтетични и разтвор получен след автоклавно разтваряне на пиритен концентрат. Химичните състави на синтетичните разтвори са дадени в таблица 4.1. Те са подготвени от химичните реагенти: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, концентрирана H_2SO_4 (98%, $d=1,84 \text{ mg/L}$) и бидестилирана вода.

Химичният състав на разтвора, получен след автоклавно разтваряне на пиритен концентрат е даден в таблица 4.2.

Таблица 4.1. Химични състави на синтетични разтвори

Разтвор №	$\text{Fe}_{\text{общо}}$, g/L	Fe^{2+} , g/L	Fe^{3+} , g/L	Cu, g/L	H_2SO_4 , g/L
I	54,57	1,00	53,57	1,50	65,30
II	63,84	1,20	62,64	1,20	60,00
III	58,10	1,34	56,76	1,19	57,60
IV	60,98	1,34	59,64	1,30	61,75

Таблица 4.2. Химичен елементен състав на разтвора получен след автоклавно разтваряне на пиритен концентрат

Анализ №	$\text{Fe}_{\text{общо}}$, mg/L	Cu, mg/L	Na, mg/L	K, mg/L	Mn, mg/L	Mo, mg/L	Ni, mg/L	Pb, mg/L
RL-530	60,3	1,5	100,0	100,0	16,2	25,4	76,6	40,2
Анализ №	Sn, mg/L	Al, mg/L	Bi, mg/L	Ca, mg/L	Co, mg/L	Cr, mg/L	As, mg/L	H_2SO_4 , mg/L
RL-530	64,4	900,0	18,9	200,0	8,8	26,0	110,4	61,5

Анализ на йонните форми на желязото, медта и сярна киселина са направени в катедрата МЦМиПТ – ХТМУ и са дадени в табл. 4.3.

Таблица 4.3. Анализи на йонните форми на желязото, мед и сярна киселина (МЦМиПТ)

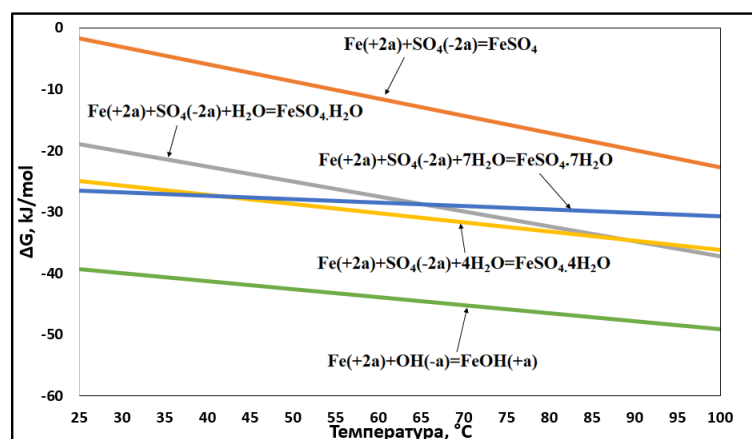
Лаборатория	$\text{Fe}_{\text{общо}}$, g/L	Fe^{2+} , g/L	Fe^{3+} , g/L	Cu, g/L	H_2SO_4 , g/L
ХТМУ	59,94	1,40	58,54	1,26	60,2

5. АНАЛИТИЧНО ИЗСЛЕДВАНЕ НА СИСТЕМАТА $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

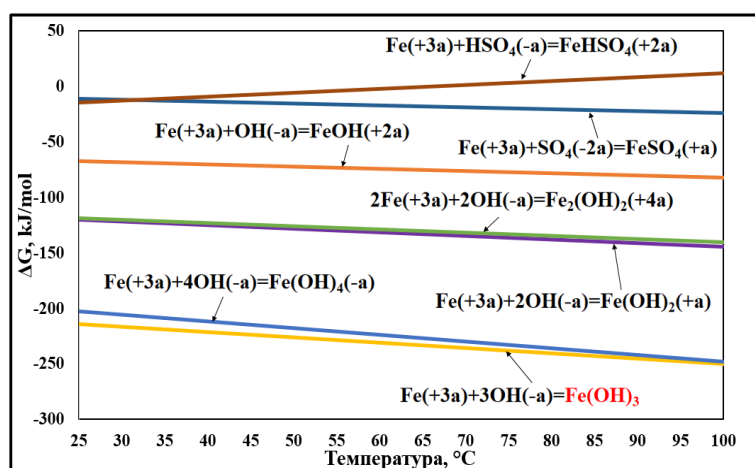
5.1. Термодинамичен анализ на системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

5.1.2. Влияние на температурата върху възможните химични взаимодействия в системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

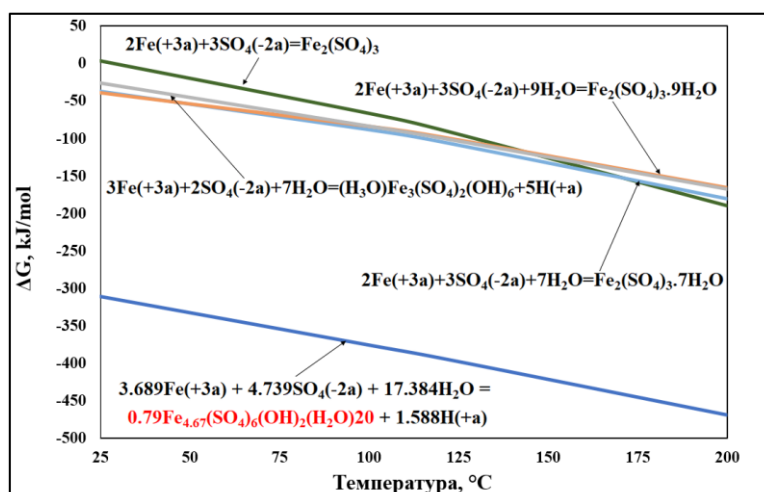
На фиг.5.1, 5.2 и 5.3 са дадени изчислените стойности на енергията на Гибс на възможните химични взаимодействия в системите $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$.



Фиг.5.1. Влияние на температурата върху енергията на Гибс на възможните химични взаимодействия в системата $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$



Фиг.5.2. Влияние на температурата върху енергията на Гибс на възможните химични взаимодействия в системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$



Фиг.5.3. Влияние на температурата в диапазона от 25 до 200 °C върху изменението на енергията на Гибс на възможните химични взаимодействия в системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Вижда се, че в температурния интервал от 25 до 100 °C, най-голяма е вероятността за образуване на $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и след това на фери- комплексите: $\text{Fe}(\text{OH})_4(-a)$,

$\text{Fe}(\text{OH})_2(+a)$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(+4a)$. Вероятността за образуване на ферисулфатните йони от вида $\text{FeSO}_4(+a)$, $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(-a)$ и $\text{FeHSO}_4(+2a)$ е много малка.

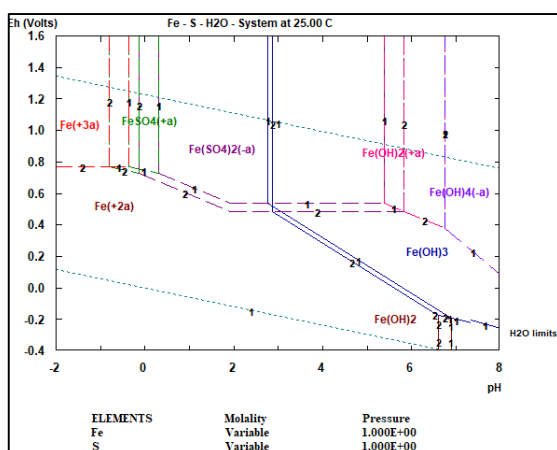
Анализът на температурните зависимости на образуване на ферисулфати и техните комплекси показва, че най-голяма е вероятността за образуване на ферикопиапит - $\text{Fe}_{4,67}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$. Вероятността за образуване на други ферисулфатни комплекси като: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и на $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ при температура 25 °C е много по-малка и съществено нараства при температури над 100 °C. Изчислените стойности на ΔG на реакцията на образуване на безводен $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ показват, че той може да се образува само при високи температури.

5.2. Изчисляване и построяване на Eh-pH диаграми на системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

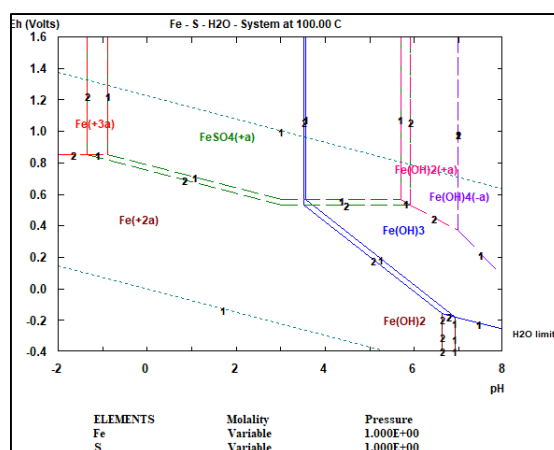
5.2.1. Влияние на концентрацията на Fe и S в разтвора върху равновесния състав на системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Eh-pH диаграмите са изчислени и построени при температури 25 °C и 100 °C за две концентрации на Fe и S в изходния разтвор - 1,073 molFe/kg H_2O и 2,211 molS/kg H_2O и в разтвора получен след изпаряване на 70 % от първоначалния обем - 3,994 molFe/kg H_2O и 6,166 molS/kg H_2O .

На фиг.5.4 и 5.5 е показано влиянието на концентрацията на $\text{Fe}_{\text{общо}}$ и на $\text{S}_{\text{обща}}$ в разтвора, върху областите на стабилност на йонните и нейонните видове на веществата присъстващи в системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при стандартната температура и при 100 °C. С индексите 1 и 2 са отбелязани съответно линиите очертаващи областите на стабилност при концентрацията на Fe и S в изходния разтвор и след изпаряване на 70 % от обема на разтвора.



Фиг.5.4. Комбинирана Eh-pH диаграма на системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при температура 25 °C за изходна концентрация на Fe и S в разтвора (индекс 1) и след изпаряване на 70% от обема (индекс 2)



Фиг.5.5. Комбинирана Eh-pH диаграма на системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при температура 100 °C за изходна концентрация на Fe и S в разтвора (индекс 1) и след изпаряване на 70% от обема (индекс 2)

Вижда се, че при стандартна температура в разтвора присъстват следните йонни видове на тривалентното желязо: $\text{Fe}(+3\text{a})$, $\text{FeSO}_4(+\text{a})$, $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(-\text{a})$, $\text{Fe}(\text{OH})_2(+\text{a})$ и $\text{Fe}(\text{OH})_4(-\text{a})$. Най-широка е областта на стабилност на $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(-\text{a})$ йон.

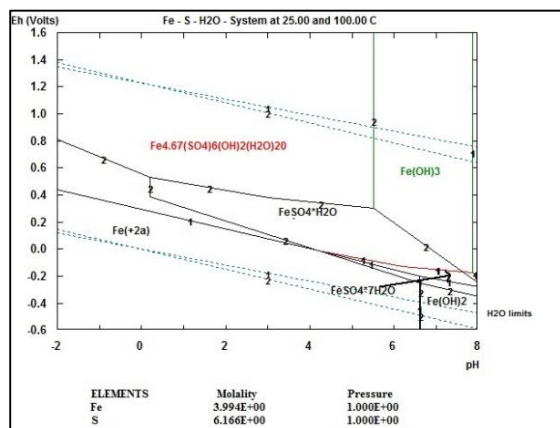
С повишаване на концентрацията на желязото и на сярата в разтвора, областта на стабилност на този йон (индекс 2) се разширява, докато тази на йоните $\text{Fe}(+3\text{a})$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2(+\text{a})$ се стеснява.

5.2.2. Влияние на температурата на кристализация върху равновесния състав на системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

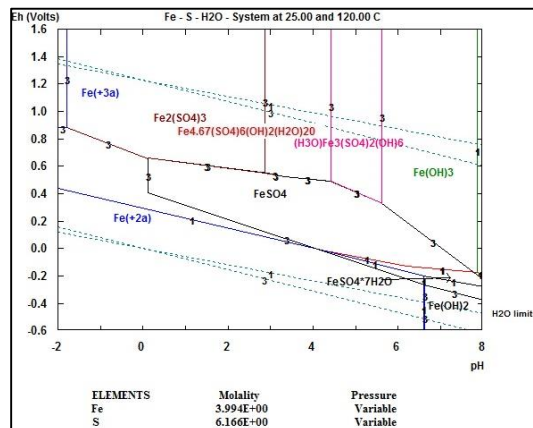
За проследяване на промените в областите на стабилност на йонните и нейонните видове на желязото и сярата с повишаване на температурата на кристализация са построени комбинирани Eh-pH диаграми при 25-100 °C, 25-120 °C и 25-200 °C (фиг.5.6, 5.7 и 5.8). Те са построени за следните концентрации: 3,994 molFe/kgH₂O и 6,166 molS/kgH₂O.

Анализът на комбинирана Eh-pH диаграма на системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ показва, че при температура 100 °C, в областта от Eh > 0,8 V и pH = -2 до Eh > 0,4 V и pH 5,8 в системата съществува широка област на стабилност на желязния комплекс $\text{Fe}_{4.67}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_{2.20}(\text{H}_2\text{O})$.

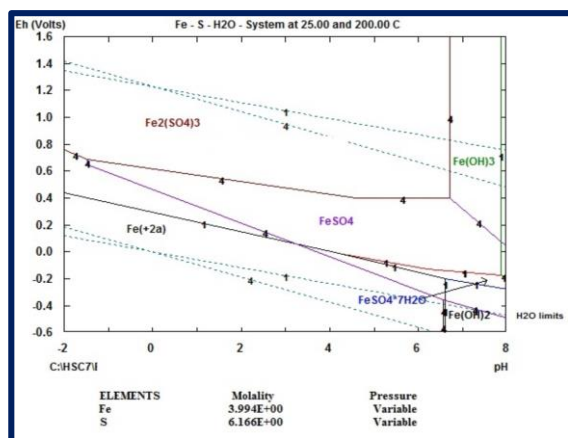
Вижда се, че дори при незначително повишаване на температурата (линия 3) областта на стабилност на $\text{Fe}_{4.67}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_{2.20}(\text{H}_2\text{O})$ значително се стеснява. В системата се появяват други желязосулфатни комплекси: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ и FeSO_4 . Ферисулфатът е стабилен в областта от Eh > 0,9 V и pH = -1,8 до Eh > 0,6 V и pH = 2,4; хидрониевият ярозит - $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ е стабилен в областта от Eh ~0,4 V и pH 4,5 до 5,5. Безводният феросулфат е стабилен при потенциал от 0,2 до 0,6 V и pH от 0 до 5,8.



Фиг.5.6. Комбинирана Eh-pH диаграма на системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ построена при температура 25°C (индекс 1) и 100 °C (индекс 2)



Фиг.5.7 Комбинирана Eh-pH диаграма на системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ построена при температури 25°C (индекс 1) и 120 °C (индекс 3)



Фиг.5.8. Комбинирана Eh-pH диаграма на системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ - FeSO_4 - H_2SO_4 - H_2O построена при температури 25 °C (индекс 1) и 200 °C (индекс 4)

Вижда се, че с повишаване на температурата до 200 °C, областта на стабилност на $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ значително се разширява ($E_h > 0,6 \text{ V}$ и pH от -2 до 6,5). Областта на стабилност на $\text{Fe}(\text{OH})_3$ се измества към по високи стойности на pH. Разширява се и областта на стабилност на безводен феросулфат FeSO_4 .

На основа на проведеното аналитично изследване на системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ - FeSO_4 - H_2SO_4 - H_2O могат да се направят следните по-важни изводи и констатации:

➤ Установено е, че изпаряването на 70 % от първоначалния обем на разтвора, съответно увеличаване на концентрацията на желязото и сяра в разтвора, оказва незначително влияние върху областите на стабилност на йонните и нейонните видове на веществата присъстващи в системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ - FeSO_4 - H_2SO_4 - H_2O .

➤ С помощта на комбинирана Eh-pH диаграма на системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ - FeSO_4 - H_2SO_4 - H_2O е оценено влиянието на температурата на кристализация на ферисулфатни соли върху равновесния състав на разтвора след изпаряване на 70 % от първоначалния обем. Направени са следните по-важни констатации:

- В температурен диапазон от 25 °C до 100 °C, в системата съществува широка област на стабилност на желязния комплекс $\text{Fe}_{4,67}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20(\text{H}_2\text{O})$. При pH > 5,8 и потенциал > 0,6 V, най-стабилна фаза на тривалентното желязо е $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

- С повишаване на температурата до 120 °C областта на стабилност на $\text{Fe}_{4,67}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20(\text{H}_2\text{O})$ значително се стеснява и се появяват области на стабилност на следните соли: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ и безводен FeSO_4 .

- При температура 200 °C, в интервала на pH от -2 до 6,5 и $E_h > 0,6 \text{ V}$, в системата съществува широка област на стабилност на безводен $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

6. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНО ИЗСЛЕДВАНЕ НА ПРОЦЕСА НА КРИСТАЛИЗАЦИЯ НА АМОНИЕВ ФЕРИСУЛФАТ ДОДЕКАХИДРАТ - $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Изследването на процеса на кристализация на амониев ферисулфат додекахидрат е проведено със синтетични и отпадъчен разтвор, получен при автоклавно разтваряне на златосъдържащ пиритен концентрат в автоклав, в две направления:

❖ Определяне на основните технологични параметри на процеса на кристализация на AFS: излишък на реагента; температурата; време на кристализацията и скорост на разбъркване върху добива и морфологията на кристализиращата сол;

❖ Определяне влиянието на концентрацията на сярната киселина в разтвора върху областта на кристализация на амониев ферисулфат додекахидрат в псевдо-тройната система - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$.

6.1. Определяне на основни технологични параметри на процеса на кристализация на AFS

Характерна особеност на отпадъчния разтвор е високата концентрация на фери- йони (над 60 g/L) и присъствието на свободна сярна киселина (60,2 g/L). Химичните състави на използваните разтвори и методиката на провеждане на опитите са дадени в Гл. 4, табл. 4.1. При всички опити за ускоряване процеса на кристализация са добавяни кристални зародиши от $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в количество ~ 0.1 g.

6.1.1. Влияние на излишъка на реагента - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

За определяне на оптималното количество на амониев сулфат е проведена серия опити със стехиометрично количество реагент и с 75, 100, 150 и 200 % излишък.

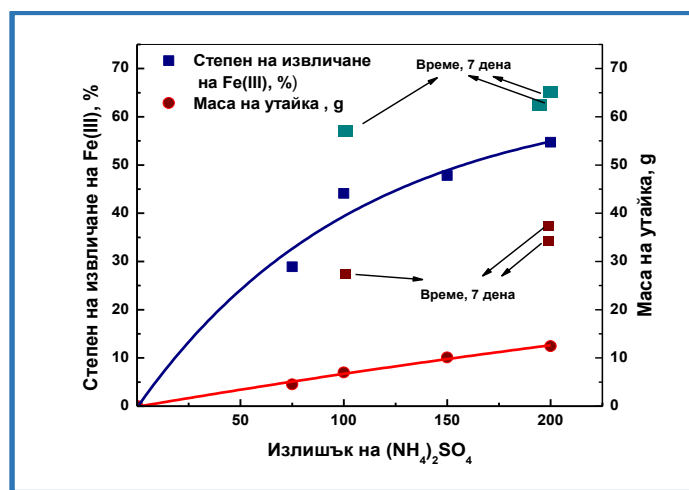
Условията на провеждане на експериментите и получените резултати са дадени в табл.6.1. Опитите №1-5 с изключение на опит №3 са проведени с 50 ml разтвор III с изходна концентрация на Fe^{3+} йони - 56,76 g/L, при $T = 20$ °C, време на кристализация 2 часа и при скорост на разбъркване - 100 обр⁻¹. Опитът №3 е проведен при същите условия с разтвор IV, с изходна концентрация на Fe^{3+} йони – 60,98 g/L.

Таблица 6.1. Влияние на излишъка на реагента върху състава на продуктите на кристализация при изотермични и неизотермични условия

№	Излишък на $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, % (време)	Продукти		Състав на филтрат			Добив %	w g/min
		Утайка (стех.), g	Филтрат ml	Fe^{3+} g/L	Fe^{2+} g/L	H_2SO_4 g/L		
1	Стехиом. (2h)	няма	50	58,10	1,34	60,2	0	-
2	75 % (2h)	4,52 (7,08)	48	42,02	0,36	32,48	28,9	0,0376
3	100 % (2h)	7,00 (11,60)	46	37,06	0,37	37,42	44,1	0,0583
4	150 % (2h)	10,11 (9,98)	51	32,96	0,39	32,48	40,8	0,0843
5	200 % (2h)	8,42 (13,40)	52	24,72	0,42	35,3	54,7	0,0702
6*	100 % (7 дни)	27,6 (25,11)	70	32,83	1,23	97,8	57,1	-
7*	200 % (7 дни)	35,8 (30,11)	70	27,75	1,45	98,6	63,7	-
8*	200 % (7 дни)	37,1 (30,49)	70	27,04	1,25	99,6	64,7	-

*) T начално на разтвора - 60 °C

В същата таблица са дадени експерименталните резултати от опитите № 6-8, проведени с 100 ml разтвор I ($53,57 \text{ g/L Fe}^{3+}$) при изохорни условия ($T_{\text{начална}} = 60^\circ\text{C}$ и $T_{\text{крайно}} = 20^\circ\text{C}$) и при 100 и 200 % излишък на реагента. Времето на кристализация е седем денонощия. Експерименталните резултати са представени графично на фиг.6.1.



Фиг.6.1. Влияние на излишъка на реагента върху степента на извличане на фери- йони в AFS и масата на получените кристали

Анализът на получените резултати показва, че при стехиометрично количество на амониев сулфат, при постоянни други условия, няма добив на кристали. При излишък на реагента 75 %, добивът на кристалите нараства до 28,9 %. Максимален добив – 54,7 %, се достига при 200 % излишък на амониев сулфат и време на кристализацията 2 часа.

На същата фигура са нанесени стойностите на добива, получен при опити № 6, 7 и 8, проведени при неизотермични условия и голям излишък на реагента. Добивът на кристали по маса достига 64,7 %.

Изчислените стойности на скоростта на кристализация (w) показват, че добавянето на излишък на амониев сулфат до 150 % води до увеличаване скоростта на изсолване, след което тя незначително намалява.

6.1.2. Влияние на температурата и времето на изсолване

Опитите са проведени при изохорни условия, с разтвор III, при 100 % излишък на амониев сулфат без и с разбъркване на разтвора. За провеждане на процеса на изсолване при температура 10°C и $3,5^\circ\text{C}$ са използвани съответно: 30 % разтвор на NH_4Cl във вода и смес от вода и лед. Условията на опитите и получените резултати са дадени в табл. 6.2.

От получените резултати следва, че с понижаване на температурата, скоростта на кристализация и добивът на кристалите съществено нарастват. Максимална степен на извличане (91,8 %) на фери- йони в амониевия ферисулфат се достига при температура $3,5^\circ\text{C}$ и време на кристализацията - 120 минути. Полученият матерен разтвор е с ниска концентрация на фери- йони ($7,65 \text{ g/L Fe}^{3+}$) и висока киселинност ($92,7 \text{ g/L}$).

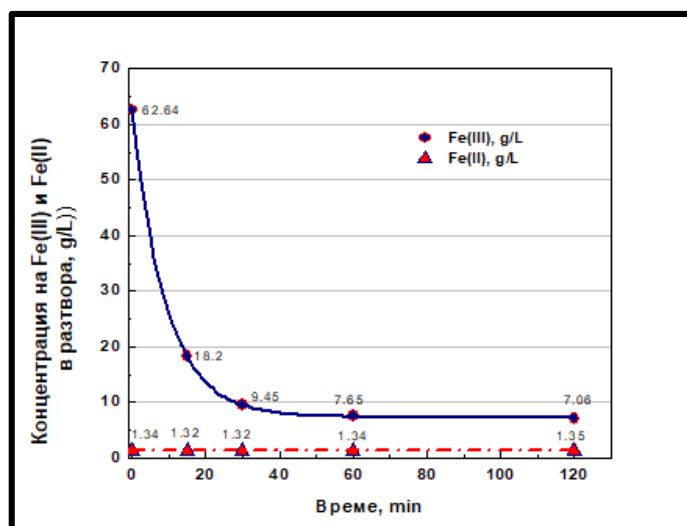
Таблица 6.2. Влияние на температурата и времето на изсолване върху продуктите на кристализация на AFS

Опит №	Т °C	Време	Продукти на изсолване		Състав на филтрат			w g/min	Добив α, %
			Утайка g	Филтрат ml	Fe ³⁺ g/L	Fe ²⁺ g/L	H ₂ SO ₄ g/L		
9	20	3 дни	17,1	70	31,34	0,56	82,3	0,004	65,0
10	10	3 дни	36,2	61	15,90	1,40	94,4	0,008	84,5
11*	3,5	1 h	56,9	57	14,05	1,45	101,0	0,948	84,3
12**	3,5	2 h	56,1	65	14,11	1,39	88,6	0,467	85,4
13*	3,5	2 h	62,1	67	7,65	1,45	92,7	1,035	91,8

*) Опити с разбъркване на разтвора, **) 200 ml изходен разтвор

Изчислената скорост на кристализация е $1,035 \frac{g}{(min.)}$ и е 124 пъти по-висока от тази, получена при температура на кристализация 10 °C и време три денонощия (опит №10).

На фиг. 6.2 е показана динамиката на изменение на концентрацията на фери- и феро- йони при провеждане на процеса на кристализация в охлаждаща смес (вода и лед). Опитът е проведен със синтетичен разтвор III при следните параметри: температура на кристализация - 3,5 °C, 100 % излишък на амониев сулфат, време на кристализация 120 min, скорост на разбъркване 200 min^{-1} и при добавяне на 0.1 g кристални зародиши.

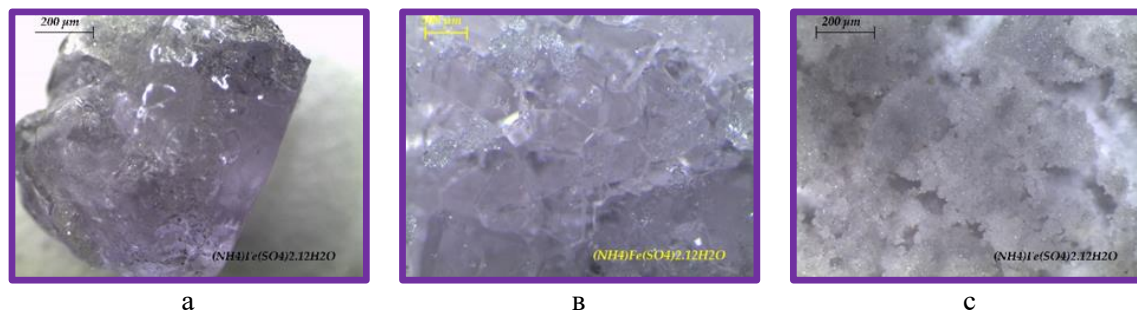


Фиг. 6.2. Изменение на концентрацията на Fe³⁺ и Fe²⁺ йони в разтвора по време на кристализация на амониев ферисулфат (опит №12)

Вижда се, че през първите 15 минути концентрацията на фери- йони в разтвора рязко намалява (18,2 g/L), след което скоростта на процеса на кристализация на AFS видимо се забавя и след 60 минути почти не се променя. Увеличаването на концентрацията на сярна киселина може да се обясни с намаляване обема на разтвора в резултат на образуване на хидратирана сол на амониев ферисулфат.

6.1.3. Морфология и фазов състав на кристалните утайки

Известно е, че размерът на получените кристали силно зависи както от скоростта на зародишообразуване, така и от скоростта на нарастване на кристалните зародиши. На фиг.6.3 е показан външният вид на кристалните утайки, получени при: (а) бавно охлаждане, без разбъркване на разтвора; (б) бързо охлаждане без разбъркване на разтвора и (в) при бързо охлаждане със бавно разбъркване.



Фиг. 6.3. Външен вид на кристали, получени при: а) бавно охлаждане без разбъркване; б) бързо охлаждане без разбъркване в) бързо охлаждане със бавно разбъркване

В първия случай се наблюдават добре оформени, големи по размер кристали с красив лилав цвят. При липса на разбъркване и бързо охлаждане също се получават лилави кристали, но техният размер зависи от времето на кристализация. И в двата случая получените кристални утайки трудно се отделят от съда, в който кристализират. Утайките, получени след бързо охлаждане и непрекъснато разбъркване, са дребнозърнести, с бледо-лилав цвят (фиг.6.3в). Те се филтруват много лесно.

За определяне на фазовия състав на получените кристални утайки, те са подложени на рентгенофазов анализ. Във всички проби е идентифицирана фазата, съответстваща на амониев ферисулфат додекахидрат $(\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$.

6.1.4. Кристализация на AFS от разтвор, получен след автоклавно разтваряне на пиритен концентрат

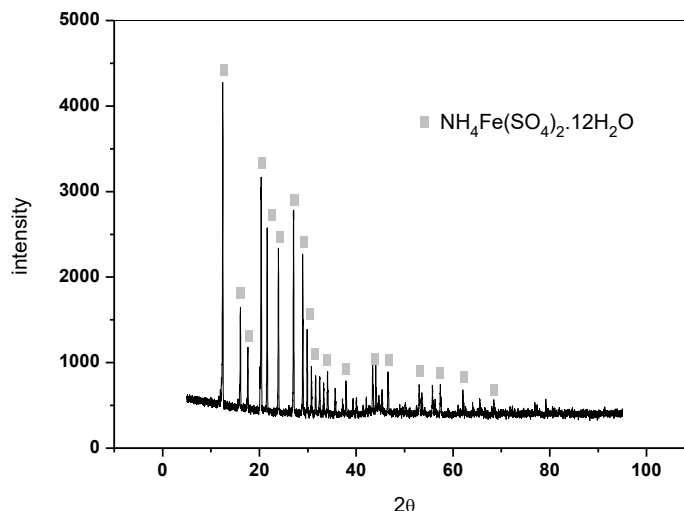
В таблица 6.3 са дадени условията и експерименталните резултати, получени при кристализация на амониев ферисулфат додекахидрат от отпадъчен разтвор.

Таблица 6.3. Условия и експериментални резултати на изсолване на AFS от отпадъчен разтвор, получен след автоклавно разтваряне на пиритен концентрат

Опит №	Излишък на $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, %	Т, °C	Време, min	Продукти на кристализация		Състав на матерен разтвор			Добив α, %
				кристали, g	филтрат, ml	Fe^{3+} , g/L	Fe^{2+} , g/L	H_2SO_4 , g/L	
14	100	3,5	120	63,2	65	7,5	1,4	109,0	91,4

Анализът на резултатите показва, че след два часа кристализация при температурата 3,5 °C, добивът на кристалите достига 91,4 %. Полученият матерен разтвор е с висока концентрация на сярна киселина (109 g/L).

На фиг.6.5 е представена дифрактограма на получената кристална утайка. Вижда се, че както при синтетичните разтвори, идентифицираната фаза съответства на кристалната сол – амониев ферисулфат додекахидрат.



Фиг.6.5. Дифрактограма на кристалната утайка от AFS, получена от отпадъчен ферисулфатен разтвор

На фиг.6.4 са предствени SEM снимки на образци от кристалната утайка, получена от отпадъчен разтвор. Те са снети при две увеличения 500X и 1000X в три режима: SEI, BEC и SPI.

При SEI изображенията се наблюдават два вида кристали – добре оформени шестоъгълни кристали и продълговати иглести кристалчета. Първите съответстват на кристалите на амониев ферисулфат додекахидрат, докато вторите представляват адсорбирани водни кристали. От получените BEC снимки се вижда, че получените кристали са еднородни по състав.

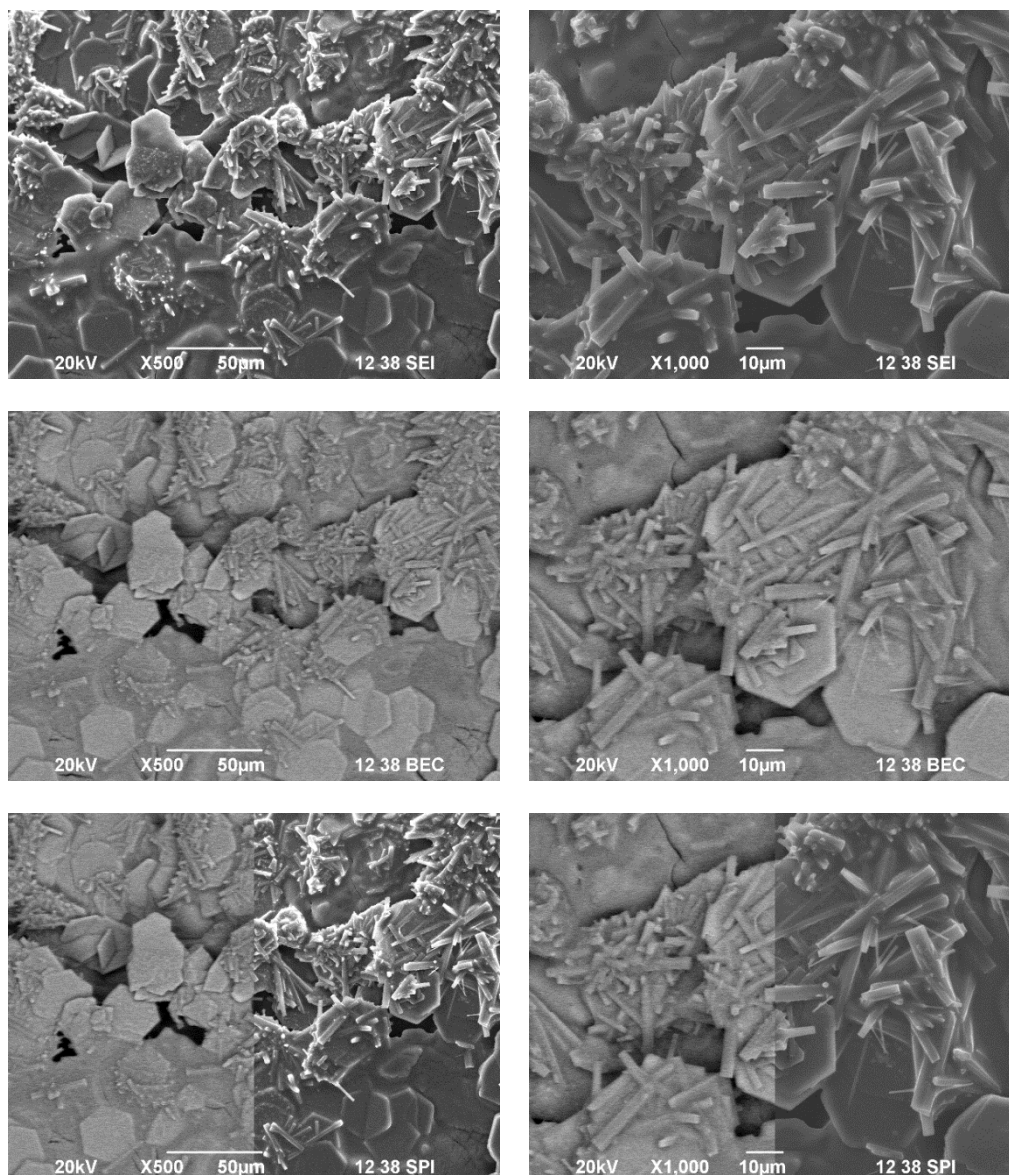
От практическа гледна точка, освен едрината на получените кристали, от изключително значение е тяхната чистота. В таблица 6.4 е дадено съдържанието на примесите в получените кристали. То е определено с помощта на ICP-OES анализ.

Таблица 6.4. Съдържание на примеси в амониев ферисулфат додекахидрат, в мас. %

Fe ²⁺	As	K	Na	Ca	Mg	Cu	Mn	Al
0,009	0,0003	0,024	0,053	0,0298	0,0014	0,0255	0,0433	0,009

Анализът на химичния състав показва, че те съдържат 99,8 % чисто вещество – AFS и съответстват на стандарт ACS Chem.Reagent CAS №:7783-83-7 H315-H319. Според стандарта нежелателни примеси в утайката са: Fe²⁺ макс. 0,001 %; As 0,0005 %; нитрати макс. 0,01 %; Cl⁻ 0,0005 % и Pb макс. 0,0005 %. Съдържанието на други примеси не се посочва.

С цел повишаване на чистотата на получената сол, от присъстващите в получената от нас утайка примеси, йоните на Fe²⁺ предварително могат да бъдат окислени до Fe³⁺ йони. За отстраняване на медта могат да се използват широко използвани в металургичната практика методи като сулфидно утаяване или циментация с железни стружки.



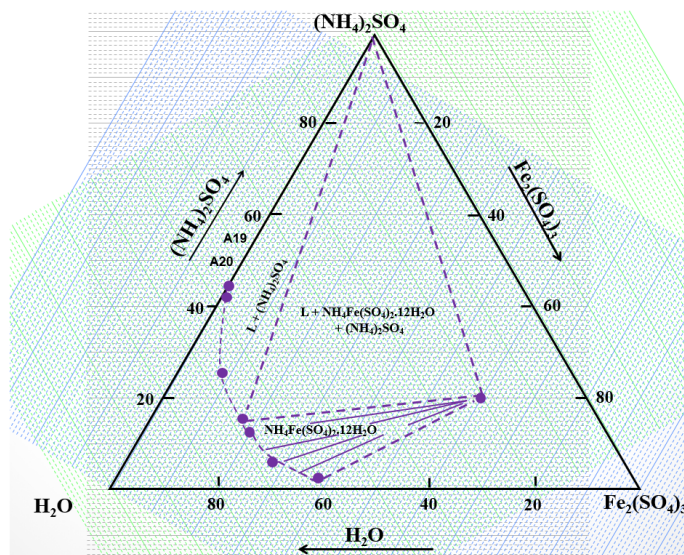
Фиг.6.4. SEM снимки (увелич. 500X и 1000X) на кристалната утайка, получена от отпадъчен разтвор (опит №14)

6.2. Влияние на сялната киселина върху областта на кристализация на амониев ферисулфат додекахидрат

От теоретична и практическа гледна точка представлява интерес определянето на областта на кристализация на AFS в присъствието на свободна сярна киселина.

При проведеното от нас изследване са използват таблични данни, цитирани в [95], за разтворимостта на AFS в тройната система $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$. Диаграмата на кристализация на AFS в тройната системата е показана на фиг. 6.6.

Анализът на тройната диаграма показва, че областта на кристализация на чисто съединение амониев ферисулфат додекахидрат в тройната диаграма е сравнително малка. Изменението на концентрацията на $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ варира от 18 до 43,1 %, на $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ от 1,9 до 14,8 % и на водата от 55 до 67,2 %.



Фиг. 6.6. Диаграма на кристализация на AFS в тройната система $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -(NH_4) $_2\text{SO}_4$ - H_2O при стандартна температура [95]

Както беше отбелязано по-горе, в отпадъчните ферисулфатни разтвори присъства свободната сярна киселина (60,2 g/L). Следователно процесът на кристализация на амониев ферисулфат додекахидрат ще протича в четворната системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -(NH_4) $_2\text{SO}_4$ - H_2SO_4 - H_2O .

Построяването на четворната диаграма изисква пространствено изображение. Ето защо за по-голяма простота е построена т.н. псевдо-тройна диаграма на системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -(NH_4) $_2\text{SO}_4$ - H_2SO_4 / H_2O . Тя е построена при температура 18 °C и при постоянно отношение H_2SO_4 / H_2O .

6.2.1. Тестови опити за построяване на псевдо-тройна диаграма на системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -(NH_4) $_2\text{SO}_4$ - H_2SO_4 / H_2O

В таблица 6.6 са дадени изходните състави на разтворите подложени на кристализацията на AFS. Процесът на кристализация е проведен при температурата 18 °C и време на задържане 2 часа при изотермични условия. След филтруване и сушене при стайна температура, получените кристали са анализирани за съдържание на общо желязо, амониеви и сулфатни йони. В матерните разтвори е определена концентрацията на общото желязо и на амониевите йони.

Химичните състави на получените кристални утайки и матерни разтвори са дадени в табл. 6.7. В същата таблица е даден добивът на кристалите.

Анализът на получените резултати показва, че химичните състави на кристалните утайки (с изключение на тест A17 и A18, чиито състави съответстват на амониев сулфат) почти не се различават. Съдържанието на желязо в тях варира от 11,09 до 11,83 %, на амониеви йони от 3,41 до 3,95 %, на сулфатни йони от 39,7 до 45,23 % и на водата от 39,79 до 45,13%. Добивът на кристалите на амониев ферисулфат додекахидрат варира от 2,59 до 97,78%.

Въз основа на химичния анализ на получените кристали са определени техните химични формули (табл.6.8). За основа на изчисленията се приема един мол желязо

във формулата и следните атомни маси: желязо - 55,845 g; амониеви йони - 18,0346 g; сулфатни йони - 96,0626 g и на вода - 18,015 g.

Таблица 6.6. Състави на изходни разтвори, използвани за построяване на областта на кристализация на AFS в системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ при 20 °C

Опит №	Състави на изходните разтвори в мас, %			Поява на кристали
	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ (60 g/L H_2SO_4)	
A1	30	10	60	да
A2	30	10	60	да
A3	30	10	60	да
A4	15	15	70	да
A5	45	5	50	да
A6	35	25	40	не
A7	21	30	49	не
A8	20	68	12	да
A9	7	24	69	не
A10	15	18	67	не
A11	24	16	60	не
A12	24	13	63	да
A13	30	5	65	да
A14	37	3	60	да
A15	20	11	69	не
A16	30	5	65	да
A17	-	45	55	да*
A18	-	40	60	да*
A19	-	45	55	не
A20	-	50	50	не

*) кристализира амониев сулфат

Таблица 6.7. Химични състави на кристални утайки и матерни разтвори, получени след процеса на кристализация от синтетични разтвори

Опит №	Кристална утайка					Матерен разтвор			Добив на кристали по Fe, %
	Маса, g	Fe, %	NH_4^+ , %	S_{SO_4} , %	H_2O , %	Обем, ml	Fe, g/l	NH_4^+ , g/l	
A1	11,72	11,39	3,85	42,30	41,2	14,60	37,05	6,53	70,74
A2	11,62	11,55	3,95	42,06	42,44	15,00	36,75	6,69	70,89
A3	12,81	11,28	3,70	45,23	39,79	14,50	37,06	6,23	72,89
A4	0,22	11,40	3,62	41,30	43,68	25,00	37,68	18,46	2,59
A5	6,35	11,83	3,41	44,45	40,31	7,00	102,95	22,37	51,04
A8	18,46	11,53	3,47	41,36	43,64	23,00	38,50	2,83	70,62
A12	27,97	11,09	3,43	40,91	44,57	4,00	17,60	0,59	97,78
A14	10,45	11,52	3,65	39,70	45,13	няма разтвор			100,00
A16	32,58	11,46	3,59	41,5	43,45	няма разтвор			100,00
A17	-	-	27,30	72,70	-	Кристализира $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$			
A18	-	-	27,30	72,70	-	Кристализира $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$			

Таблица 6.8. Химични формули на кристалните утайки, получени след процеса на кристализация

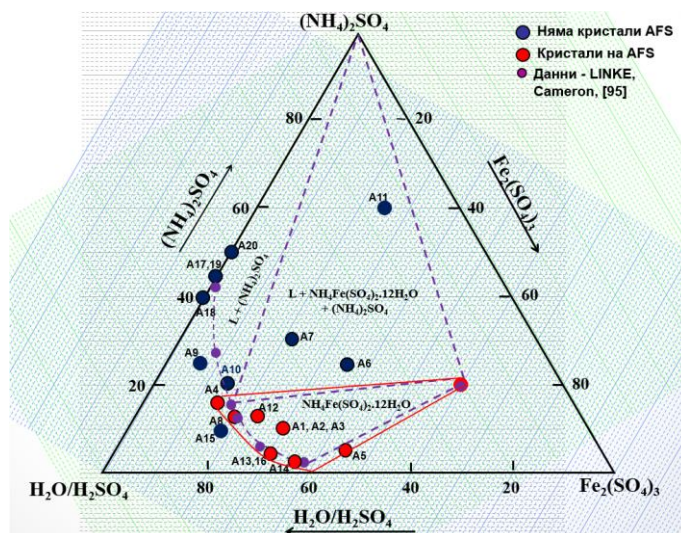
Опит №	Маса на кристали		МК, g	$\frac{MK}{Am.M}$	Брой молове	Химична формула
A1	11,72	Fe	1,3349	0,0239	1,00	$FeNH_{4(1,05)}(SO_4)_{(2,16)} \cdot H_2O_{(11,21)}$
		NH_4^+	0,4512	0,0250	1,05	
		SO_4^{2-}	4,9576	0,0516	2,16	
		H_2O	4,8286	0,2680	11,21	
A2	11,62	Fe	1,3421	0,024	1,00	$FeNH_{4(1,06)}(SO_4)_{(2,12)} \cdot H_2O_{(11,41)}$
		NH_4^+	0,4589	0,0254	1,06	
		SO_4^{2-}	4,8874	0,0508	2,12	
		H_2O	4,9315	0,1237	11,41	
A3	12,81	Fe	1,4449	0,0259	1,00	$FeNH_{4(1,01)}(SO_4)_{(2,32)} \cdot H_2O_{(10,92)}$
		NH_4^+	0,4739	0,0263	1,01	
		SO_4^{2-}	5,7939	0,0603	2,32	
		H_2O	5,0971	0,2829	10,92	
A4	0,22	Fe	0,0251	0,00045	1,00	$FeNH_{4(0,98)}(SO_4)_{(2,1)} \cdot H_2O_{(11,97)}$
		NH_4^+	0,0079	0,00044	0,98	
		SO_4^{2-}	0,0906	0,00094	2,1	
		H_2O	0,0961	0,00538	11,97	
A5	6,35	Fe	0,7512	0,0134	1,00	$FeNH_{4(0,89)}(SO_4)_{(1,18)} \cdot H_2O_{(10,56)}$
		NH_4^+	0,2163	0,0120	0,89	
		SO_4^{2-}	2,8257	0,0294	1,18	
		H_2O	2,5598	0,1421	10,56	
A8	18,46	Fe	2,1284	0,0381	1,00	$FeNH_{4(0,93)}(SO_4)_{(2,08)} \cdot H_2O_{(11,72)}$
		NH_4^+	0,6405	0,0355	0,93	
		SO_4^{2-}	7,6351	0,0795	2,08	
		H_2O	8,056	0,4467	11,72	
A12	27,97	Fe	3,1018	0,0555	1,00	$FeNH_{4(0,96)}(SO_4)_{(2,15)} \cdot H_2O_{(12,46)}$
		NH_4^+	0,9594	0,0532	0,96	
		SO_4^{2-}	11,445	0,1191	2,15	
		H_2O	12,466	0,6919	12,46	
A14	10,45	Fe	1,2038	0,0219	1,00	$FeNH_{4(0,96)}(SO_4)_{(1,97)} \cdot H_2O_{(11,92)}$
		NH_4^+	0,3814	0,0212	0,96	
		SO_4^{2-}	4,1486	0,0433	1,97	
		H_2O	4,7161	0,2618	11,92	
A16	32,58	Fe	3,7336	0,0668	1,00	$FeNH_{4(0,96)}(SO_4)_{(2,09)} \cdot H_2O_{(11,75)}$
		NH_4^+	1,1624	0,0644	0,96	
		SO_4^{2-}	13,437	0,1398	2,09	
		H_2O	14,156	0,7858	11,75	

Анализът на резултатите показва, че броят на NH_4^+ йони варира от 0,89 до 1,06, на SO_4^{2-} йони варира от 1,18 до 2,32 и на водата от 10,56 до 12,46.

Таблица 6.9. Изчислените стойности на абсолютна и относителната грешка на анализа при определяне на химическата формула на кристалите

Опит №	Fe/NH ₄ ⁺ в кристалната утайка	Fe/NH ₄ ⁺ теоретично	Абсолютна грешка	Относителна грешка, %
A1	2,96	3,10	-0,14	-4,73
A2	2,92	3,10	-0,18	-6,16
A3	3,05	3,10	-0,05	-1,64
A5	3,47	3,10	0,37	10,66
A8	3,32	3,10	0,22	6,63
A12	3,24	3,10	0,14	4,32
A14	3,16	3,10	0,06	1,90
A16	3,19	3,10	0,09	2,82

На Фиг.6.7 е показана построена от нас псевдо-тройната диаграма на системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O/H}_2\text{SO}_4$.



Фиг. 6.7. Област на кристализация на кристализация на амониев фери сулфат додекахидрат в системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ при 18°C

25

диаграма за сравнение са нанесени експерименталните точки в тройната диаграма $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ цитирана в [95].

Вижда се, че присъствието на свободна сярна киселина в разтвора води до разширяване на областта на кристализация на AFS. Това се дължи на присъствието на общ йон (SO_4^{2-}) в разтвора, който намалява разтворимостта на AFS и по този начин влияе благоприятно върху процеса на кристализация.

Въз основа на проведените експерименти могат да се направят следните изводи и констатации:

➤ Определени са оптималните технологични параметри на процеса на изсолване на амониев ферисулфат додекахидрат от разтвори с концентрация на фери- йони и на сярна киселина (над 60 g/L): 100 % излишък на реагента - амониев сулфат; температура 3,5 °C; време - 120 минути и скорост на разбъркване - 100 обр.⁻¹.

➤ Построена е псевдо-тройна диаграма на системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{/H}_2\text{O}$ за концентрация на свободна H_2SO_4 60 g/L. Установено е, че присъствието на свободна сярна киселина в разтвора влияе благоприятно върху процеса на кристализация на AFS, като разширява областта на кристализация. Това се обяснява с намаляване разтворимостта на двойната сол - $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в резултат на увеличаване на концентрацията на общ йон (SO_4^{2-}) в разтвора.

➤ Предложена е методика за изчисляване на химическата формула на кристализиращото вещество въз основа на добива и химичния състав на получените кристали. Относителната грешка на метода е ~ 4 %.

➤ На база проведеното експериментално изследване е доказана възможността за получаване на търговски продукт, AFS от отпадъчни разтвори, получени след автоклавно разтваряне на пиритен концентрат. Високата концентрация на фери- йони и висока киселинност на разтвора (над 60 g/L) са параметри влияещи благоприятно върху процеса на кристализация на AFS, проведен по метода на изсолване с амониев сулфат. Полученият продукт отговаря на стандарт ACS Chemical reagent CAS №: 7783-83-7 H315-H319.

7. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНО ИЗСЛЕДВАНЕ НА ПРОЦЕСА НА КРИСТАЛИЗАЦИЯ НА ФЕРИСУЛФАТ ХИДРАТ - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

При проведеното от нас експериментално изследване, като отправна точка е използвана построената от Р. Kobylin и др. [77] тройна диаграма на системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. При температура 25 °C в диаграмата съществуват области на кристализация на: ферисулфат хептахидрат - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; ромбоклаз - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и смес от $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Проверени са два варианта на процеса на кристализация на:

❖ Ферисулфат хидрат от синтетични разтвори и отпадъчен разтвор при стайна температура;

❖ Ферисулфат хидрат от синтетични разтвори и отпадъчен разтвор при висока температура.

7.1. Кристализация на ферисулфатни соли от синтетични разтвори и отпадъчен разтвор при стайна температура

7.1.1. Влияние на количеството изпарена вода върху процеса на кристализация

Експериментите са проведени със синтетичен разтвор IV. Съставът на разтвора е даден в Гл. 4, табл. 4.1. Синтетичните разтвори (150 ml) се изпаряват до: 20, 40, 50, 60, 70, 73 и 75 % от обема на изходния разтвор, след което се охлаждат до стайна температура. Процесът на кристализация продължава 2 часа. При всички опити са добавяни кристални зародиши от ферисулфат ч.з.а, в количество 0,1 g.

В таблица 7.1 са дадени условията на проведените експерименти и химическия състав на разтворите получени след изпаряване.

Таблица 7.1. Условия и химическия състав на разтворите след изпаряване

Опит №	Вид разтвор	Изпарена вода, %	Разтвор след изпаряване			
			Fe, g/L	Fe ³⁺ , g/L	Fe ²⁺ , g/L	H ₂ SO ₄ , g/L
1	синтетичен р-р		61,0	59,6	1,3	61,7
2	отпадъчен р-р		60,3	59,1	1,2	61,5
3	синт.	20	67,0	65,4	1,6	72,0
4	синт.	40	82,0	80,1	1,9	87,0
5	синт.	50	119,5	117,3	2,2	100,0
6	синт.	50	115,4	113,0	2,3	109,7
7	синт.	50	115,7	113,3	2,4	110,6
8	синт.	60	145,0	142,3	2,7	134,9
9	синт.	60	133,9	131,0	2,9	135,8
10	синт.	60	141,2	138,2	3,0	136,0
11	синт.	70	181,3	178,2	3,1	144,7
12	синт.	70	189,5	186,4	3,1	161,1
13	синт.	70	188,4	185,4	3,1	160,8
14	отп.	70	184,6	181,7	2,9	159,3
15	синт.	73	231,5	227,9	3,6	179,2
16	синт.	75	231,5	227,9	3,6	186,7
17	синт.	75	231,5	227,9	3,6	186,9
18	отп.	75	229,7	226,2	3,5	186,0

Въз основа на химичния състав на компонентите от табл. 7.1 и плътността на разтворите след изпаряване са изчислени масовите проценти на: Fe₂(SO₄)₃, H₂SO₄ и H₂O (таблица 7.2). Те са нанесени върху тройната диаграма на системата Fe₂(SO₄)₃-H₂SO₄-H₂O (фиг. 7.1).

Вижда се, че съставите на изходните синтетични разтвори и отпадъчен разтвор не попадат в областта на кристализация на ферисулфат хептахидрат. С увеличаване

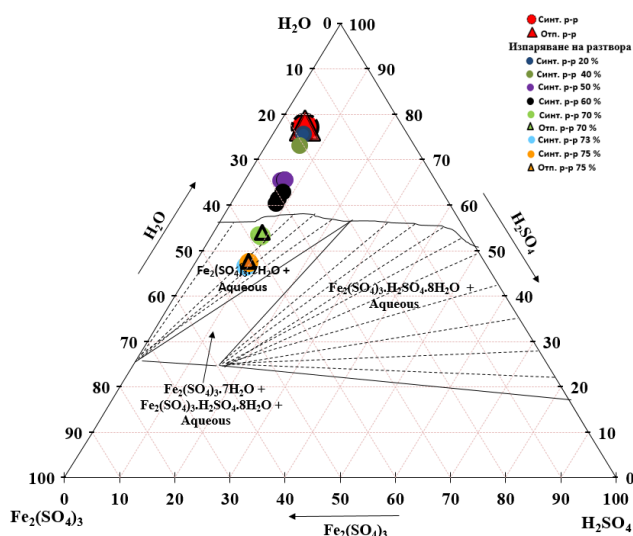
обема на изпарената вода, те се изместват в посока на областта на кристализация на $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Химичните състави на получените след изпаряване кристали и на матерните разтвори са дадени в таблица 7.3.

Таблица 7.2. Влияние на изпареното количество вода върху масов състав на разтворите

Опит №	Изпарена вода, %	Плътност на разтвора, g/L	Масов състав на разтвора преди кристализация, %		
			$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	H_2SO_4	H_2O
1	-	1226	17,76	5,04	77,20
2*	-	1228	17,54	5,01	77,45
3	20	1275	18,77	5,65	75,59
4	40	1412	20,74	6,16	73,10
5	50	1524	28,00	6,56	65,44
6	50	1512	27,25	7,25	65,50
7	50	1517	27,23	7,29	65,47
8	60	1647	31,44	8,19	60,37
9	60	1652	28,95	8,22	62,83
10	60	1653	30,51	8,23	61,27
11	70	1700	38,08	8,51	53,40
12	70	1788	37,86	9,01	53,13
13	70	1786	37,67	9,00	53,32
14*	70	1778	37,08	8,96	53,96
15	73	1885	43,87	9,51	46,62
16	75	1925	42,95	9,70	47,35
17	75	1926	42,93	9,70	47,37
18*	75	1922	42,70	9,68	47,62

*) отпадъчен разтвор



Фиг.7.1. Тройната диаграма на системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C с нанесените върху нея състави на разтвори, получени след изпаряване

Таблица 7.3. Условия на изпаряване, добив на кристалите и химичен състав на матерните разтвори след кристализация при 20 °С в продължение на 2 часа

Опит №	Вид разтвор	Изпарена вода, %	Кристали			Матерен разтвор			
			Маса, g	Fe, %	Добив, %	Fe, g/L	Fe ³⁺ , g/L	Fe ²⁺ , g/L	H ₂ SO ₄ , g/L
1	Изх. синтетичен р-р		-	-	-	61,0	59,6	1,3	61,7
2	Изх. отп. р-р		-	-	-	60,3	59,1	1,2	61,5
3	синт.	20	-	-	-	65,4	1,6	72,0	72,0
4	синт.	40	-	-	-	80,1	1,9	87,0	87,0
5	синт.	50	-	-	-	117,3	2,2	100,0	100,0
6	синт.	50	-	-	-	113,0	2,3	109,7	147,0
7	синт.	50	-	-	-	113,3	2,4	110,6	148,5
8	синт.	60	-	-	-	142,3	2,7	134,9	136,0
9	синт.	60	-	-	-	131,0	2,9	135,8	171,5
10	синт.	60	-	-	-	138,2	3,0	136,0	172,4
11	синт.	70	15,2	17,3	55,5	136,2	3,6	80,0	196,0
12	синт.	70	15,0	17,3	58,0	140,2	3,2	76,4	76,4
13	синт.	70	15,0	17,3	53,1	139,5	3,5	74,5	74,5
14	отп.	70	15,8	17,6	56,4	134,0	3,6	75,5	75,5
15	синт.	73	48,9	18,4	98,3	липсва			
16	синт.	75	45,7	18,6	98,1	липсва			
17	синт.	75	48,9	18,4	98,1	липсва			
18	отп.	75	49,8	18,2	99,1	липсва			

Анализът на резултатите показва, че процесът на кристализация започва след изпаряване на 70 % от обема на изходните разтвори (опити от №11 до №18). Средната стойност на добива по желязо при опити от №11 до №14 е ~55,75 %. При опитите от №15 до №18 стойността му варира от 98,3 до 99,1 %. При тези опити липсва матерния разтвор. Процесът на кристализация на ферисулфата от отпадъчния разтвор протича със съутаяване на присъстващите в него примеси, което е крайно нежелателно.

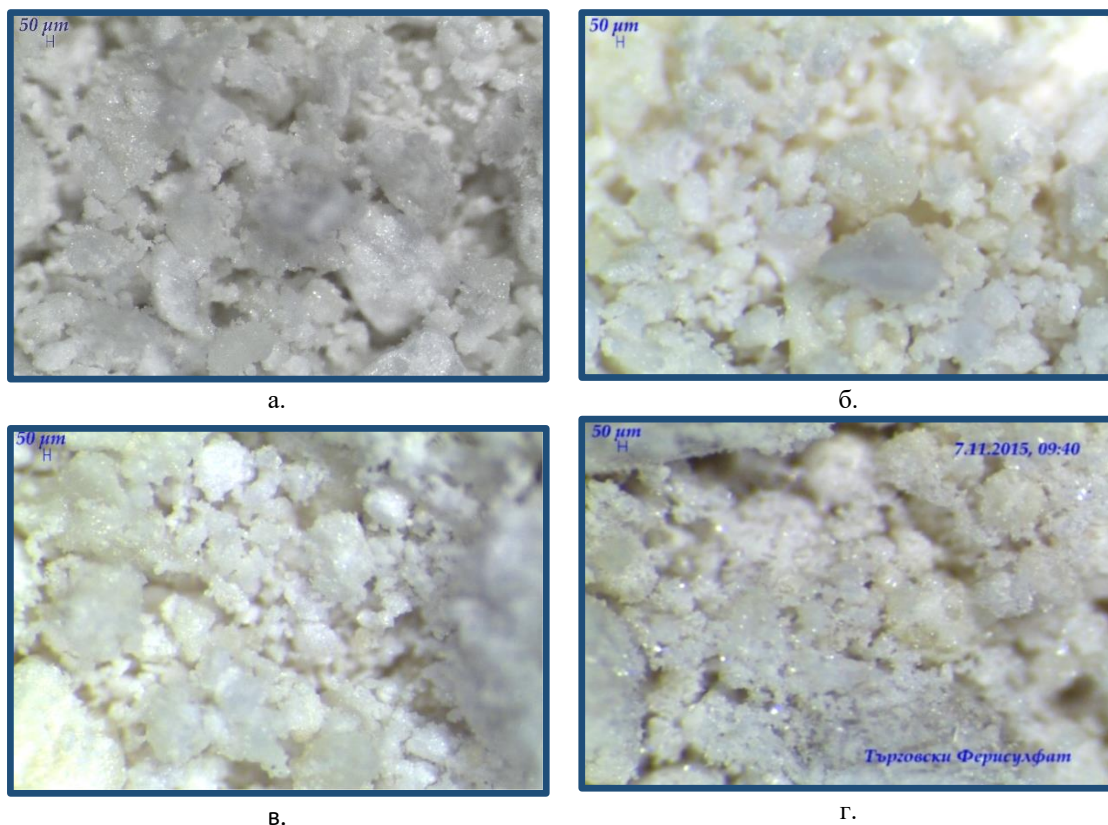
Външният вид на кристалните утайки, получени след изпаряване на 70, 73 и 75 % от обема на разтвора е показан на фиг. 7.3. На същата фигура са показани и кристалите на ч.з.а ферисулфат.

Вижда се, че получените кристалните утайки не се различават по едрина и цвят от кристалите на ч.з.а ферисулфат.

За определяне на фазовия състав на кристалните утайки, получени след изпаряване на 70 % (опит №14) и 75 % (опит №18) от обема на отпадъчния разтвор, са подложени на рентгенофазов анализ.

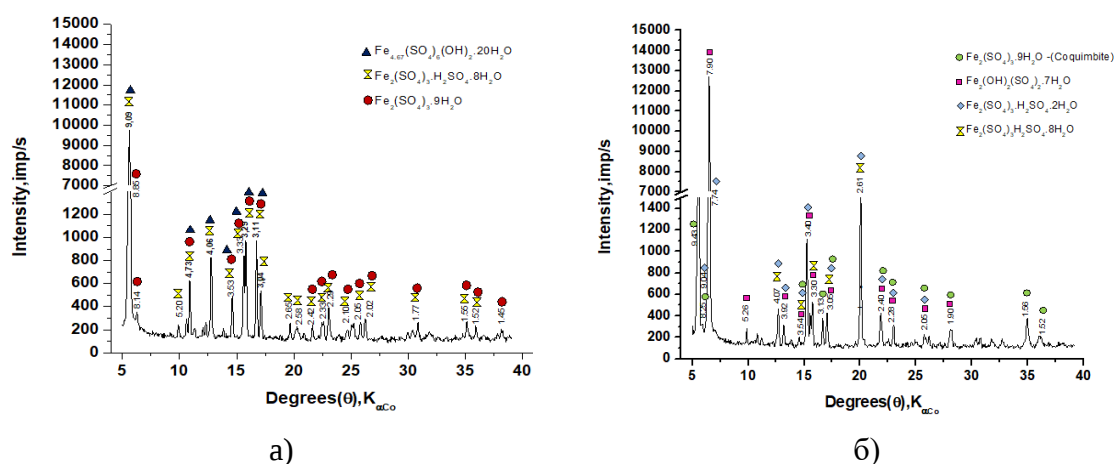
Получените дифрактограми са показани на фиг.7.4 а и б.

Вижда се, че основни фази присъстващи в кристалната утайка от опит №14 са: ферикопиапит - $\text{Fe}_{4.67}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ и паракокуимбит - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Идентифицирана е и фаза $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ - ромбоклаз.



Фиг. 7.3. Външен вид на кристалните утайки, получени при: а) 70 %, б) 73 %, в) 75 % изпаряване и г) кристали на ч.з.а ферисулфат

В кристалната утайка, получена след изпаряване на 75 % от обема на разтвора и охлаждане при стайна температура (опит №18) с най-голям интензитет на линиите са фазите на хохманит - $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и на ромбоклаз $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. С по-нисък интензитет са линиите на фазите на: кокуимбит - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и железен хидроген сулфат хидрат - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Фиг.7.4. Дифрактограми на кристалите, получени при експерименти №14 (а) и №18 (б)

Същите проби са анализирани за съдържание на примеси. Резултатите от химичният анализ са обобщени в табл.7.4.

Таблица 7.4. Съдържание на примеси в кристалните утайки, получени при опити №14 и №18

Опит №	As, %	K, %	Na, %	Mn, %	Ni, %	Pb, %	Al, %	Ca, %
14	0,0005	0,0018	0,0010	0,0003	0,0010	0,0002	0,0038	0,0029
18	0,0200	0,0100	0,0100	0,0016	0,0012	0,0009	0,0011	0,0175

Вижда се, че в кристалите от опит №14, съдържанието на примеси е значително по-ниско в сравнение с това при опит №18. Това се дължи на липса на матерен разтвор при опит №18, което води до пълно съутаяване на всички примеси присъстващи в разтвора.

За оценка на практическата приложимост на получените кристални утайки, техния химичен състав е сравнен с два стандарта: ANSI/NSF Standard 60 за пречистване на питейна вода [97] и ANSI/AWWA B406-97 за пречистване на промишлени води [98].

Установено е, че кристалите получени при опит №14 по химичен състав отговарят на стандарт ANSI/AWWA B406-97 и могат да се използват за пречистване на промишлени води. Кристалната утайка получена при опит №18 не отговаря на двата стандарта, поради завишените съдържания на As, Pb и Mn.

7.2. Кристализация на ферисулфат хидрат от синтетични разтвори и отпадъчен разтвор при висока температура

Проведеното аналитично изследване показва, че с повишаване на температурата над 100 °C, областта на стабилност на паракокуимбит - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и безводен ферисулфат значително се разширяват. За проверка на това предположение, са проведени два успоредни опита - със синтетичен разтвор IV и с отпадъчен разтвор, получен след автоклавно разтваряне на пиритен концентрат.

След изпаряване на 70 % от обема на разтворите, пробите са поставени в затворени съдове при температура 116 °C в продължение на две денонощия. Външният вид на получените кристали е показан на фиг.7.5

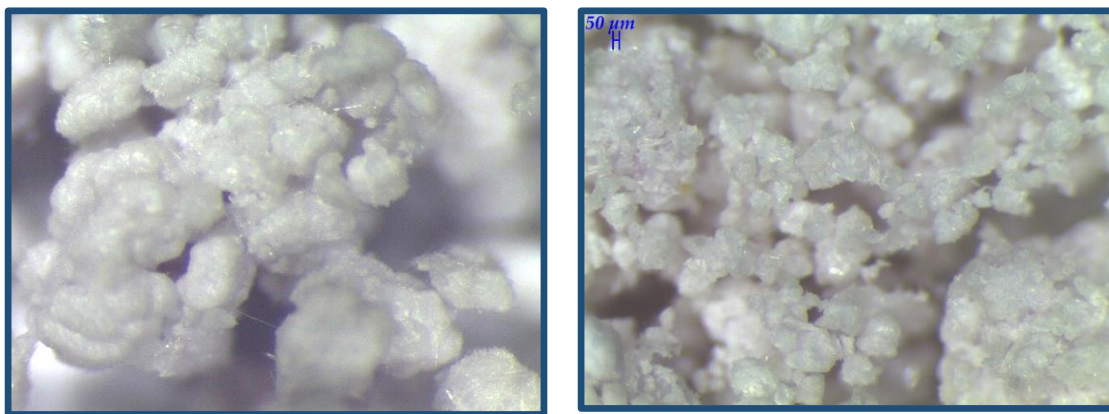
Вижда се, че при по-висока температура на кристализация, получените кристали са леко затопени, без ясно изразена кристална форма.

На фиг.7.6 е представена дифрактограма на кристалната утайка, получена от отпадъчния разтвор.

Вижда се, че основната фаза присъстваща в кристалната утайка е кокуимбит $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Идентифицирана е, макар и в по-малки количества, също фазата на основен ферисулфат с 8 молекули вода - $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

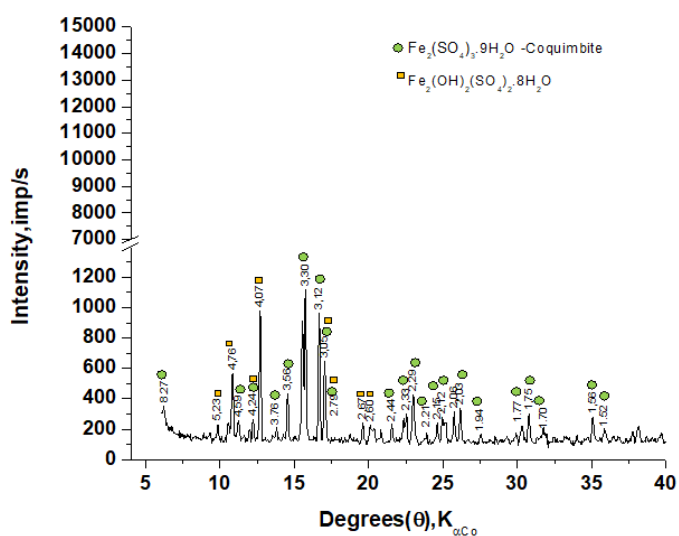
Със следващата серия от опити е проверена възможността за получаване на кристални утайки при температури: 100, 120 и 200 °C, без предварително изпаряване на разтвора и след изпаряване на 70 % от изходния обем. Опитите са проведени със синтетични разтвори и с отпадъчен разтвор.

Условията на кристализация и получените резултати са дадени в табл. 7.5.



а. б.

Фиг.7.5. Външен вид на кристали, получени след кристализация от а) синтетичен и б) отпадъчен разтвори при температура 116 °C



Фиг.7.6. Дифрактограма на кристалната утайка, получена от отпадъчния разтвор след процеса на кристализация при температура 116 °C

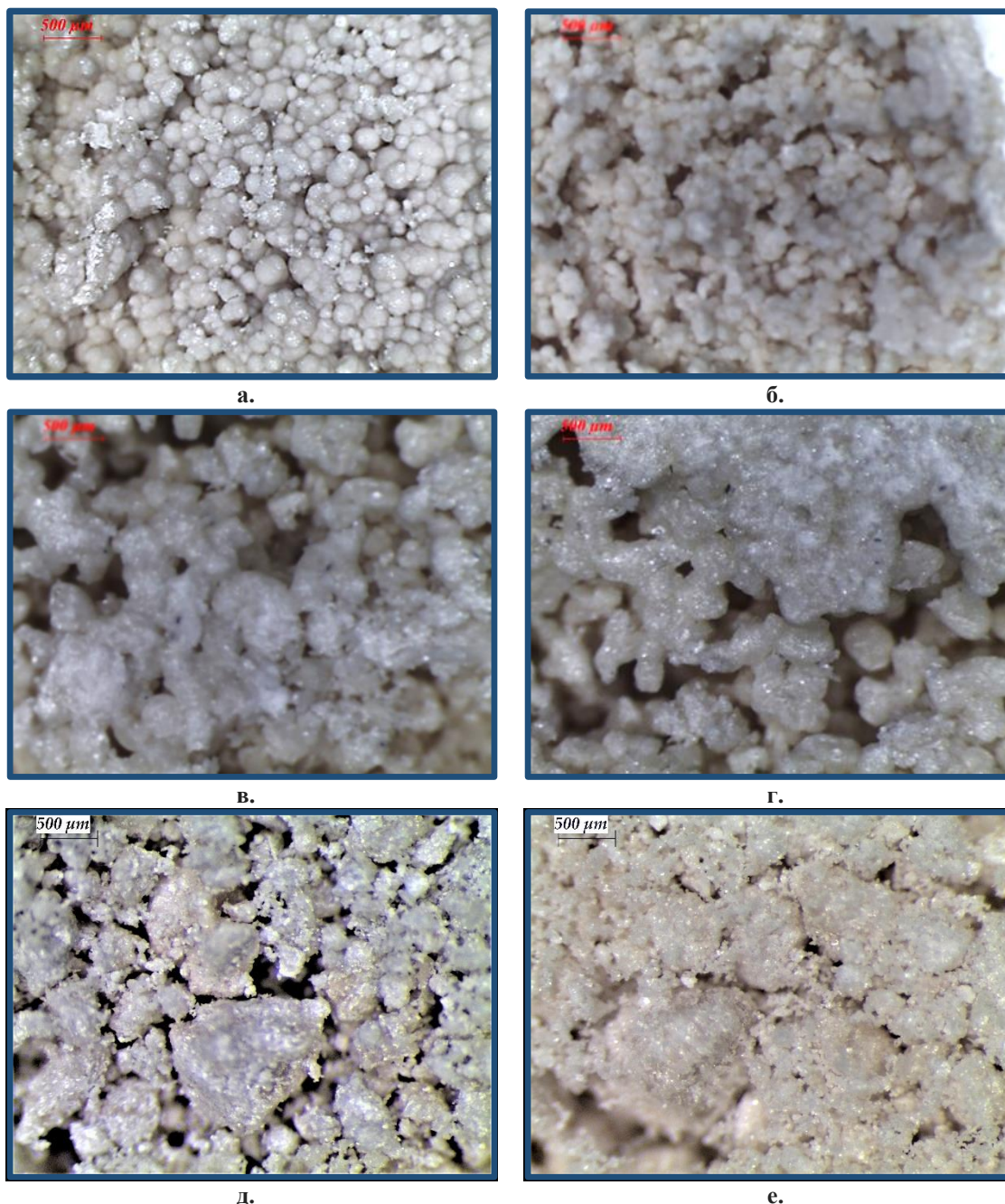
Таблица 7.5. Условия на кристализация, маса и химичен състав на кристалните утайки.

Опит №	Изпарена вода, %	Т, °C	τ, h	Кристали	
				Маса, g	Fe, %
19	без изпаряване	100	24	16,52	19,20
20	70	100	24	16,73	20,60
21	без изпаряване	120	24	16,58	20,10
22	70	120	24	16,70	18,70
23*	без изпаряване	120	24	16,80	19,71
24*	70	120	24	16,20	18,87
25*	без изпаряване	200	2	16,80	19,08
26*	70	200	1	15,10	19,28

*) отпадъчен разтвор

Анализът на резултатите показва, че масата на получените кристални утайки, с изключение на опит №26 е почти една и съща. При много висока температура (200 °C) времето на кристализация се достига за два часа без изпаряване и един час, при предварително изпаряване.

Външният вид на кристалните утайки, получени при температури 100, 120 и 200 °C без предварително изпаряване и след изпаряване на 70 % от обема на разтвора са показани на фиг.7.7.

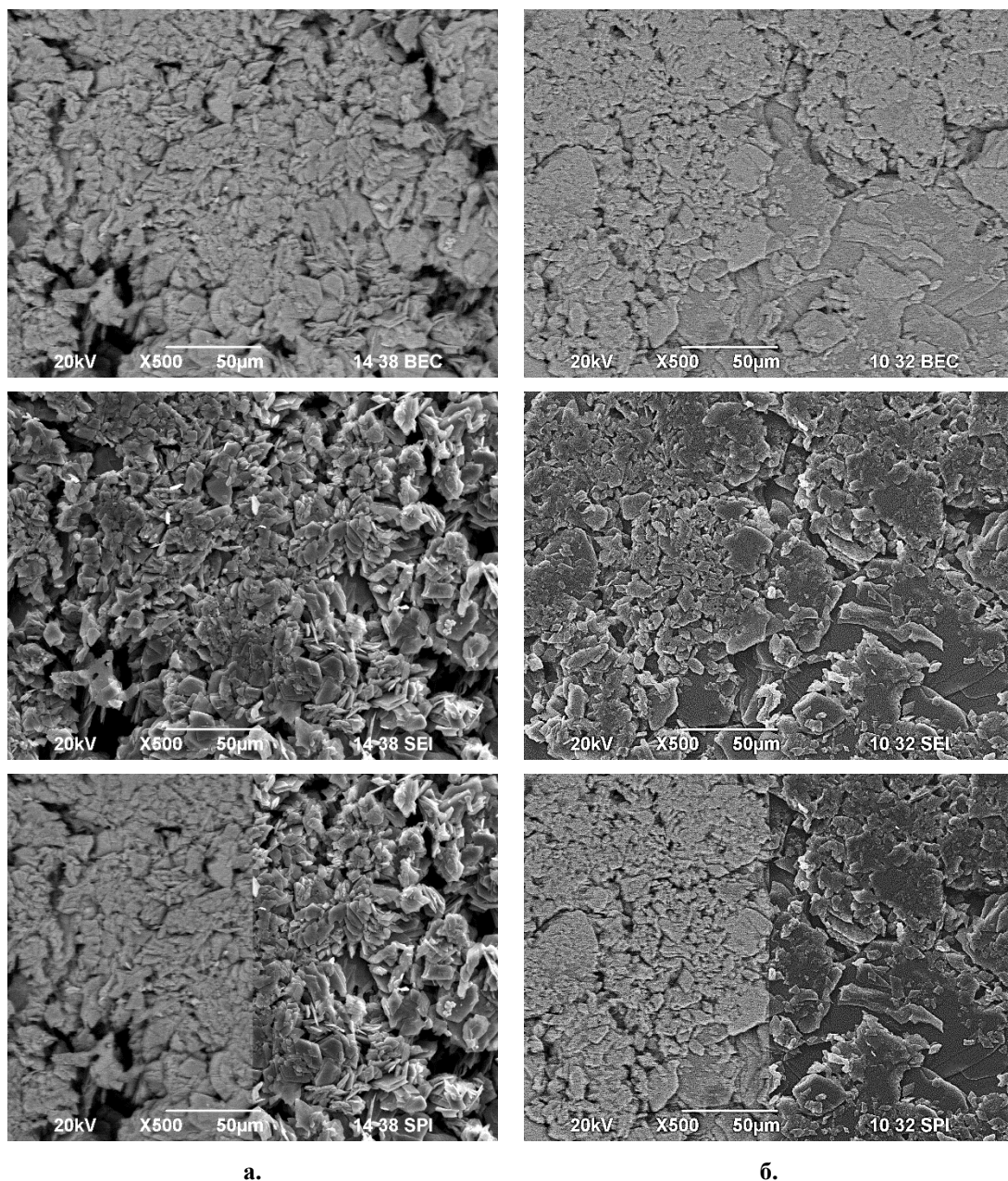


Фиг.7.7. Външен вид на кристалните утайки, получени след кристализация при: $T = 100$ °C без (а) и след изпаряване на 70 % от обема на разтвора (б); $T = 120$ °C без (в) и с изпаряване на 70 % от обема на разтвора (г) и $T = 200$ °C без (д) и с изпаряване на 70 % от обема на разтвора (е)

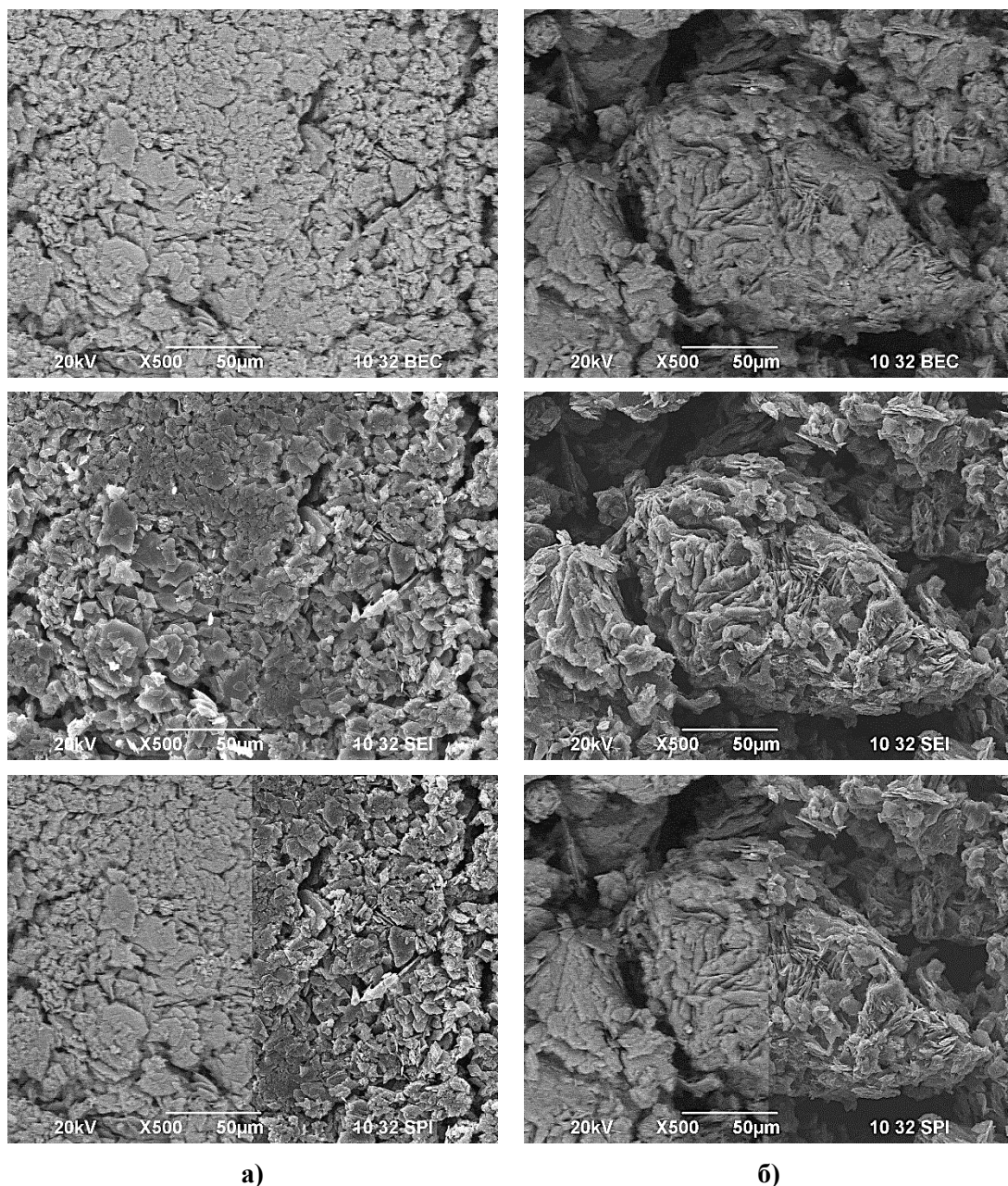
Вижда се, че и в двата случая повишаването на температурата на кристализация води до агломериране на получените кристали.

При температура 200 °C се наблюдават големи, спечени кристални агломерати.

На фиг.7.8 а) и б) и фиг.7.9 а) и б) са показани SEM снимки на кристалите, получени при две температури: 120 °C и 200 °C, директно от разтвора и след изпаряване на 70 % от обема на разтвора. Те са снети при увеличение 500X в трите режима: BEC, SEI и SPI.



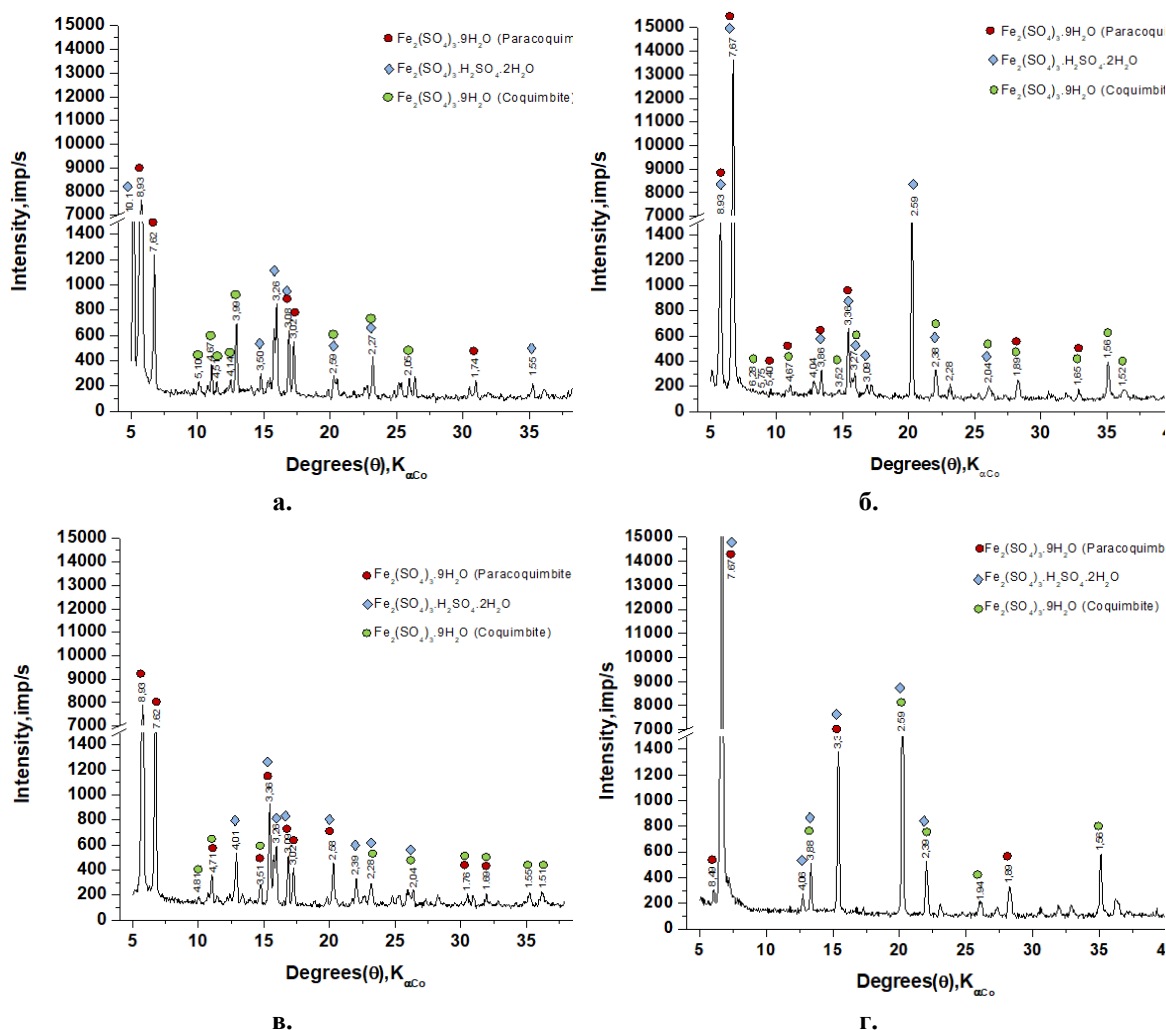
Фиг.7.8. SEM снимки на кристалите, получени при $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а) директно от разтвора и след изпаряване на 70 % от обема на разтвора (б)



Фиг.7.9. SEM снимки на получените кристални утайки при $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ директно от разтвора (а) и след изпаряване на 70 % от обема на разтвора (б)

Вижда се, че и в двата случая получените кристали са с неправилна форма. С повишаване на температурата размерът на кристалите видимо намалява, което се дължи на образуване на голям брой зародиши, но с по-малък диаметър. При кристализацията на ферисулфатни соли от разтвори, получени след изпаряване на 70 % от първоначалния обем се наблюдава агломериране на кристалите. Процесът на агломерация е най-ясно изразен при температурата – $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Дифрактограмите на кристалите, получени при температури $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ директно от разтвора и след изпаряване на 70 % от първоначалния обем са представени на фиг. 7.10.



Фиг. 7.10. Дифрактограми на кристалните утайки, получени при:

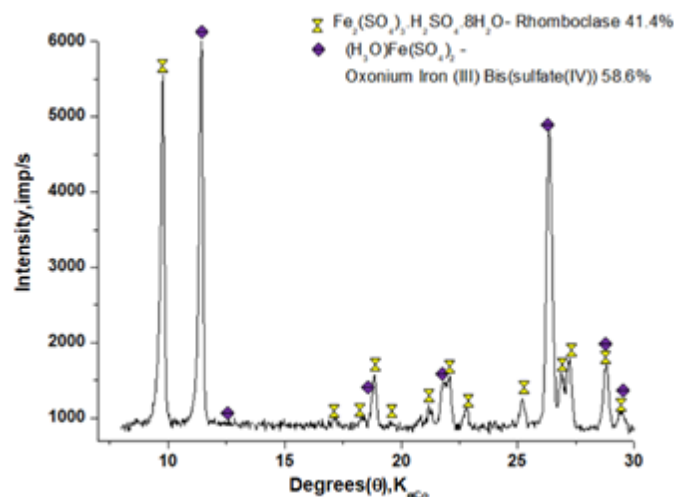
$T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ а) директно от синтетичен разтвор и б) след изпаряване на 70% от обема на разтвора;
 $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ в) директно от синтетичен разтвор и г) след изпаряване на 70% от обема на разтвора.

Вижда се, че основните фази, присъстващи в кристалните утайки получени при температура 100 и 120 °C са паракокуимбит - $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ и железен хидроген сулфат хидрат - $Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$.

По литературни данни фазата $Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ е била синтезирана от Е. Valyashko [99] при температура 140 °C от смес на ферикопиапит и сярна киселина. Продължителността на процеса е била 20-30 денонощия.

Дифрактограмата на кристалите, получени от отпадъчен ферисулфатен разтвор без изпаряване при температура 200 °C е показана на фиг.7.11.

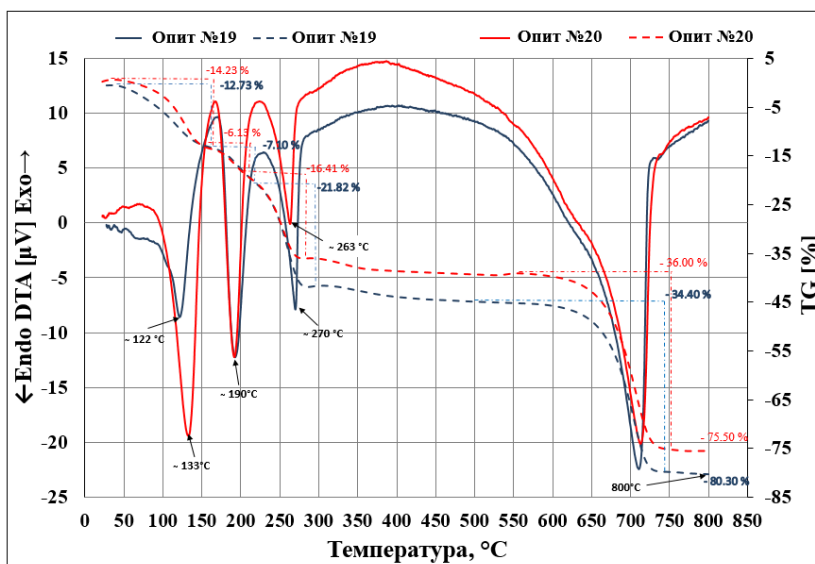
В кристалите, получени от отпадъчния разтвор при температурата 200 °C са идентифицирани две основни фази: оксониев железен бисулфат – $(H_3O)Fe(SO_4)_2$ и ромбоклаз - $Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 8H_2O$. В кристалите липсва фаза на паракокуимбит.



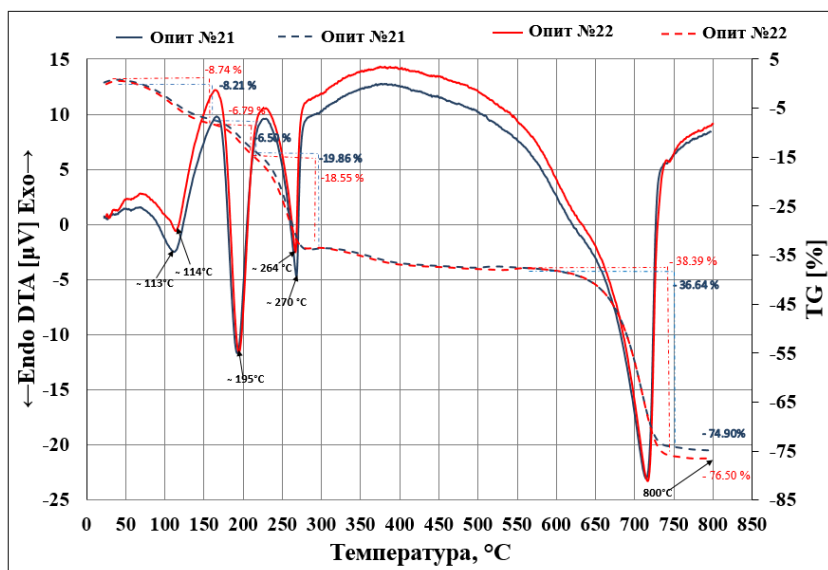
Фиг. 7.11. Дифрактограма на кристалите, получени от отпадъчен разтвор при температура 200 °C.

За определяне влиянието на температурата на кристализация и степента на изпаряване на разтвора върху количеството адсорбирана и кристална вода, получените при трите температури кристални утайки, от опити №19, №21, №25 (без изпаряване на разтвора) и опити №20, №22, №26 (след изпаряване на 70% от обема на разтвора) бяха подложени на дериватографски анализ.

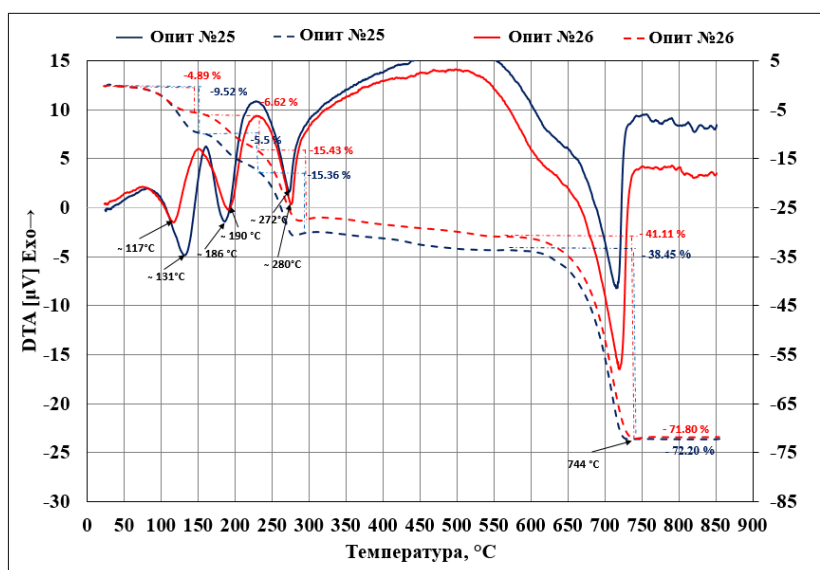
Получените термогравиметрични (TG) и диференциални (DTA) криви са показани съответно на фиг.7.12, фиг.7.13 и фиг.7.14. Изменението на масата на кристалите по време на нагряване и максимумите на ендо пиковите на термичното разлагане на пробите са дадени в табл.7.6.



Фиг.7.12. TG и DTA криви на кристалните утайки, получени при T = 100 °C; № 19 – директно от разтвора; №20 - след изпаряване на 70 % от първоначалния обем



Фиг.7.13. TG и DTA криви на кристалните утайки, получени при $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$; №21 – директно от разтвора; №22 - след изпаряване на 70% от първоначалния обем



Фиг.7.14. TG и DTA криви на кристалните утайки, получени при $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$; №25 – директно от разтвора; №26 - след изпаряване на 70% от първоначалния обем

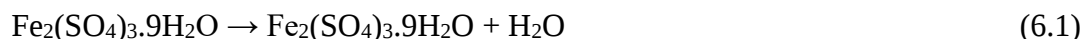
Незначителните разлики в изменението на масата на кристалите, получени директно от разтвора и след предварително изпаряване на 70 % от обема на разтвора показват, че при температури на кристализация над $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, начинът на подготовка на разтвора не оказва влияние върху количеството на адсорбирана и кристална вода.

Таблица.7.6. Числени данни от дериватографския анализ на кристалните утайки

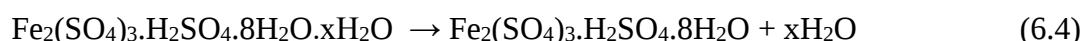
Опит №	Т, °C (Изп.)	Етап I		Етап II		Етап III		Етап IV	
		TG, % (Т, °C)	DTA °C	TG, % (Т, °C)	DTA °C	TG, % (Т, °C)	DTA °C	TG, % (Т, °C)	DTA °C
19	100 (без)	12,73 (25-172)	122	7,1 (172-214)	190	21,82 (214-280)	270	34,40 (280-740)	704
20	100 (70 %)	14,23 (25-173)	133	6,13 (173-218)	190	16,41 (218-290)	263	36,00 (290-750)	708
21	120 (без)	8,21 (25-176)	113	6,5 (176-222)	195	19,86 (222-290)	270	36,64 (290-746)	707
22	120 (70 %)	8,74 (25-171)	114	6,79 (171-218)	195	18,55 (218-290)	264	38,39 (290-747)	711
25	200 (без)	9,52 (25-151)	131	5,5 (151-204)	186	15,36 (204-283)	272	38,45 (283-744)	716
26	200 (70 %)	4,89 (25-141)	117	6,62 (141-217)	190	15,43 (217-289)	280	41,11 (289-744)	719

Въз основа на резултатите от рентгенофазовия и термогравиметричен анализи е предложена следната схема на разлагане на получените кристални утайки:

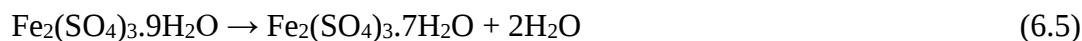
I етап на термичното разлагане на кристалните утайки, получени при опити от №19 до №22 съответства на загубата на адсорбирана от паракокуимбит вода и дехидратацията на железен хидроген сулфат по реакции:



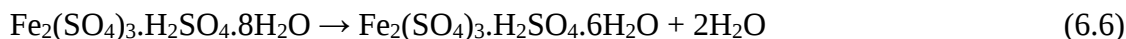
При опити №25 и №26 загубата на маса на утайката съответства на дехидратацията на оксониев железен бисулфат – $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ и отстраняване на адсорбираната вода от ромбоклаза. Реакциите на дехидратация са както следва:



През **II етап** на термично разлагане се вижда, че загубата на кристална вода е много близка при всички опити. При опити от №19 до №22 тя съответства на дехидратация на паракокуимбит до корнелит и се извършва по следната реакция:



При опити №25 и №26 протича частична дехидратация на ромбоклаза по следната реакция:



През **III етап** се наблюдава пълно отстраняване на кристалната вода. При опити от №19 до №22 то протича по следната реакция:



докато при опити №25 и №26 се извършва разпадане на ромбоклаза до безводен ферисулфат по следната реакция:



През **IV етап**, в температурен диапазон 280-700 °С, почти не се наблюдава изменение в масата на пробите. Тя намалява много бавно. Според W.Ху [64] това се дължи на изпаряването на киселината.

Значителна промяна в масата на пробите се наблюдава при температура ~750 °С, което съответства на термичното разлагане на безводния ферисулфат до хематит Fe_2O_3 и серен триокси по реакцията:



Получените от нас резултати се потвърждават от проведения в [62] термогравиметричен анализ на разлагане на паракокуимбита - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и в [64] на ромбоклаза - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Процентното изменение на масата на кристалите за всеки етап, за опити от №19 до №22 и за опити №25 и №26, са дадени съответно в табл.7.7 и 7.8. В същите таблици са дадени реакциите на разлагане и теоретично изчислени стойности на масите.

Таблица.7.7. Схема на термично разлагане на кристалните утайки при опити от №19 до №22

Етап	Реакция	Теор. %	Опити			
			№19, %	№20, %	№21, %	№22, %
I	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1 – 6,0	12,73	14,23	8,21	8.74
	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	6,74				
II	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	6,40	7,10	6,13	6,50	6.79
III	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 7\text{H}_2\text{O}$	22,42	21,82	16,41	19,86	18.55
IV	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$	39,50	34,4	36,00	36,64	38.39
Общо		75.06	76,05	72,77	71,21	72,47

Таблица.7.8. Схема на термично разлагане на кристалните утайки при опити №25 и №26

Етап	Реакция	Теор. %	Опити	
			№25, %	№26, %
I	$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \rightarrow \text{FeH}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$	6,75	9,52	4.89
	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	2,75		
II	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	5,6	5,5	6.62
III	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$	16,82	15,36	15.43
IV	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_3$	39,5	38,45	41.11
Общо		71.42	68,83	68,05

Анализът на резултатите показва, че по-значими разлики в масите на пробите се наблюдават само през първия етап, където протичат процеси на отстраняване на адсорбираната вода и частична дехидратация на кристалите. През другите етапи разликите са много малки, което напълно потвърждава механизма на разлагане на получените кристали. На практика това дава възможност за получаване на точно определени ферисулфати при нагряване в даден температурен интервал.

7.2.1. Съдържание на примеси в кристалните утайки, получени от отпадъчен разтвор

Получените при температури: 120 °C (опити №23, №24) и 200 °C (опити №25 и №26) кристални утайки са анализирани за съдържание на примеси (табл.7.9).

Таблица 7.9. Съдържание на примеси в кристалните утайки, получени от отпадъчен разтвор

Опит №	As, %	K, %	Na, %	Mn, %	Ni, %	Pb, %	Al, %	Ca, %
23*	0,0330	0,0100	0,0100	0,0050	0,0010	0,0010	0,2680	0,0150
24*	0,0300	0,0100	0,0100	0,0050	0,0010	0,0010	0,2430	0,0170
25*	0,0260	0,0090	0,0100	0,0050	0,0010	0,0010	0,2650	0,0130
26*	0,0250	0,0070	0,0100	0,0040	0,0010	0,0010	0,2040	0,0110

*) отпадъчен разтвор

Анализът на резултатите показва, че при всички опити съдържанието на примеси в получените кристали е значително. Това се дължи на липса на матерен разтвор и съутаяване на всички примеси, присъстващи в разтвора в кристалната фаза.

За оценка на практическата приложимост на получените кристали е направен сравнителен анализ на химическите им състави с двата стандарта - ANSI/NSF Standard 60 [97] за пречистване на питейна вода и за пречистване на промишлени води ANSI/AWWA B406-97 [98]. Констатирано е, че при всички опити съдържанието на As, Pb и Mn в получените кристали надвишава допустимите норми.

Въз основа на проведените експерименти могат да се направят следните изводи и констатации:

➤ Процесът на кристализация на ферисулфатни соли от синтетични и отпадъчни разтвори с начална концентрация на фери- йони и сярна киселина ~ 60 g/L започва след изпаряване на 70 % от обема на изходния разтвор;

➤ С помощта на рентгенофазовия анализ е установено, че получените при стайна температура кристали съдържат: ферикопиапит - $\text{Fe}_{4.67}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, паракокуимбит - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и ромбоклаз - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. При изпаряване на 75 % от обема на изходния разтвор, паракокуимбита не кристализира, поради дефицит на кристализационна вода.

➤ Констатирано е, че при температури на кристализация - 100 и 120 °C основните фази, в получените кристални утайки са паракокуимбит - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и железен хидроген сулфат хидрат - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. С повишаване на температурата до 200 °C от разтвора кристализират: хидратна ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и дехидратирана ($(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$) форма на ромбоклаз.

➤ Въз основа на рентгенофазовия и дериватографски анализи е предложен механизмът на термично разлагане на паракокуимбита и железния хидроген сулфат хидрат. Установено е, че в температурен интервал от 170 до 218 °C е възможно получаване на корнелит - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, който намира широко практическо приложение.

➤ Доказана е възможността за получаване на технически ферисулфат от сяркокисел ферисулфатен отпадъчен разтвор, след предварително изпаряване на 70 % от обема на разтвора и кристализация при стайна температура. Получената ферисулфатна сол отговаря на стандарт ANSI/AWWA B406-97 и може да бъде използвана за пречистване на промишлени води.

8. СЪСТАВЯНЕ НА ТЕХНОЛОГИЧНИ СХЕМИ ЗА ПРОИЗВОДСТВО НА ФЕРИСУЛФАТНИ СОЛИ И ИКОНОМИЧЕСКА ОЦЕНКА НА РЕНТАБИЛНОСТТА ИМ

Проведените аналитични и експериментални изследвания на процеса на кристализация на ферисулфатни соли от сяркокисели, с висока концентрация на ферийони отпадъчни разтвори, получени при автоклавно разтваряне на пиритен концентрат показаха възможността за получаване на два търговски продукта: амониев ферисулфат додекахидрат – $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и ферисулфатна сол, съдържаща ферикопиапит - $\text{Fe}_{4.67}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, паракокуимбит - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и ромбоклаз - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

8.1. Производство на амониев ферисулфат додекахидрат от отпадъчен ферисулфатен разтвор

Принципната блок-схема с материалния баланс на производство на AFS от отпадъчен, сяркокисел ферисулфатен разтвор е показана на фиг.8.1. Тя включва следните основни операции:

- обезмедяване на разтвора чрез циментация с метални стружки;
- изсолване на AFS с амониев сулфат;
- неутрализация на разтвора.

Помощни операции в схемата са: седиментация, филтруване, промиване и сушене.

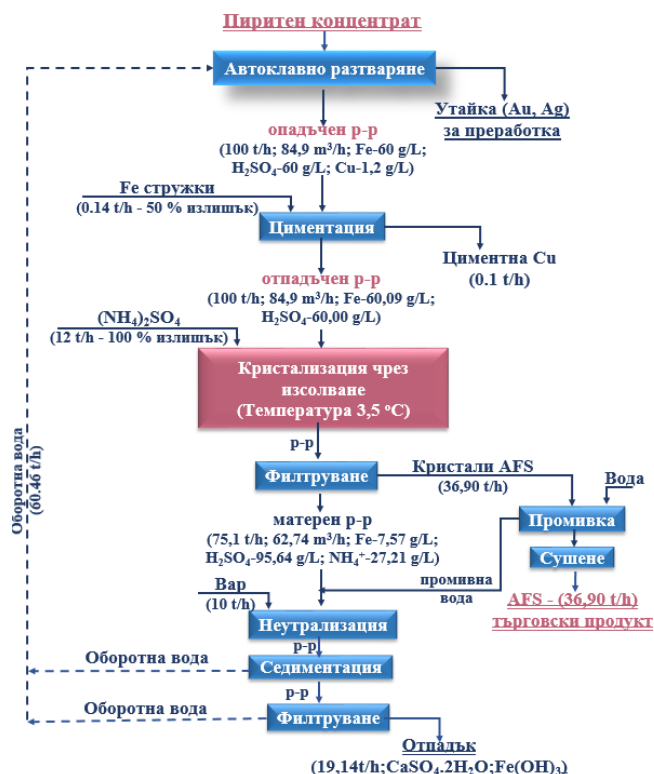
Оптимални условия на процеса на кристализация на амониев ферисулфат додекахидрат (AFS):

- излишък на реагента, амониев сулфат - 100 %;
- температура на изсолване - 3,5 °C;
- време на кристализация - 2 часа;
- скорост на разбъркване - 100 min⁻¹.

При изчисляване на материалния баланс на процеса приемаме, че началната концентрация на ферийони и на сярна киселина в разтвора е 60 g/L. Температурата на изходния разтвор е 60 °C.

Материалният баланс на процеса на изсолване на амониев ферисулфат додекахидрат е направен с помощта на програмен продукт HSC Chemistry ver.9.7. При изготвяне на баланса се приемат – производителност 100 т/ч и работен цикъл 7000 ч/год. Работния цикъл включва 2 часа престой на денонощие за почистване на апаратурата и 24 дни за ремонтни дейности за година. Включени са и всички официални празници в България (общо 11 на брой) като неработни дни.

Резултатите от материалния баланс на процеса на кристализация на AFS чрез изсолване е даден в табл.8.1.



Фиг.8.1. Технологична блок-схема за производство на амониев ферисулфат додекахидрат от отпадъчен разтвор

Таблица 8.1. Материален баланс на процеса на кристализация на AFS чрез изсолване с амониев сулфат

№	Внесено				№	Получено			
	Материал	т/ч	т/год.	%		Материал	т/ч	т/год.	%
1	Отпадъчен р-р:	100	700000	89,29	1	AFS	36,90	258300	32,95
	Fe ₂ (SO ₄) ₃	17	119000	15,18		Отпадъчен р-р:	75,10	525700	67,05
	H ₂ SO ₄	6	42000	5,36		Fe ₂ (SO ₄) ₃	1,70	11900	1,52
	H ₂ O	77	539000	68,75		H ₂ SO ₄	6,00	42000	5,36
2	Реагент	12	84000	10,71		H ₂ O	60,46	423220	53,98
	(NH ₄) ₂ SO ₄	12	84000	10,71		(NH ₄) ₂ SO ₄	6,94	48580	6,20
Общо		112	784000	100,00	Общо		112,00	784000	100,00

Приблизителните капиталови разходи са изчислени по последната версия на метода на Bridgewater [85]. Подробно описание на използваната методика е дадено в Гл.4, т.4.8.

При изчисляване на капиталовите разходи се взема предвид броя на основните операции в процеса: циментация, кристализация, филтруване, неутрализация, седиментация и филтруване. Преизчислената стойност на CAPEX за производството на AFS за 2018 год. е 74,884,548.38 EUR.

Приблизителни капиталовите разходи имат грешка от ±30 %. Те имат за цел да подпомогнат вземането на решение за последващи лабораторни или пилотни тестове, с цел подробно изследване на технологичната схема и точна оценка на разходите.

За определяне на годишните оперативни разходи са използвани данни от материалния баланс, онлайн цена на амониевия сулфат и фиксираните коефициенти за отделните групи разходи, предложени в ръководството на Sinnott [87].

Изчислените постоянни, променливи и други оперативни разходи са дадени в табл.8.2. В същата таблица в последната колона е посочен начинът на изчисляване на разходи за всяка група. На база изготвения материален баланс е изчислена и необходимата енергия за охлаждане на разтвора от начална температура 60 °C до температура на изсолване 3,5 °C. Тя е включена в комуналните услуги.

Направените изчисления показват, че годишните оперативни разходи са 139,65 EUR/t_{AFS}. При включване на грешката на метода от порядък на 30 % изчислените разходи нарастват до 181,55 EUR/t_{AFS}.

По последни данни търговската цена на техническия AFS варира между 1587 - 2116 EUR/t [100]. Следователно, процесът на производство на технически амониев ферисулфат додекахидрат от отпадъчен разтвор, получен след автоклавно разтваряне на пиритен концентрат, ще бъде печеливш.

Таблица 8.2. Годишни оперативни разходи за производство на амониев ферисулфат додекахидрат

№	Променливи Разходи	Валута, EUR	Начин на изчисляване
1	Реагенти	9,834,396.00	количеството на (NH ₄) ₂ SO ₄ и онлайн цената
2	Комунални услуги (енергия за охлаждане, битова ел. енергия, вода и др.)	2,200,000.00	5 EUR за тон произведен AFS. Разходи за охлаждане изчислени с HSC Chemistry ver.9.7.
3	Други	748,845.48	10 % от разходите за поддръжка
	Общо:	12,783,241.48	A
	<i>Постоянни разходи</i>		
4	Поддръжка	7,488,454.84	10% от CAPEX
5	Труд	360,000.00	Заплатите на 20 работника със средната работна заплата – 1500 лв.
6	Надзор	72,000	20 % от разходите труд
7	Администрация	180,000	50 % от разходите за труд
8	Капиталови такси	7,488,454.84	10 % от CAPEX
9	Застраховки	748,845.48	1 % от CAPEX
10	Местни данъци	1,497,690.97	2 % от CAPEX
11	Концесионни такси	748,845.48	1 % от CAPEX
	Общо:	18,584,291.61	B
	Директни производствени разходи	31,367,533.10	A+B
	<i>Други разходи</i>		
12	Развойна дейност	4,705,129.96	15% от A+B
	Общо:	36,072,663.06	A+B+C
	Годишни оперативни разходи	139.65	A+B+C/год. производство (EUR/t AFS)

8.2. Производство на ферисулфатна сол от отпадъчни ферисулфатни разтвори чрез изпаряване и кристализация

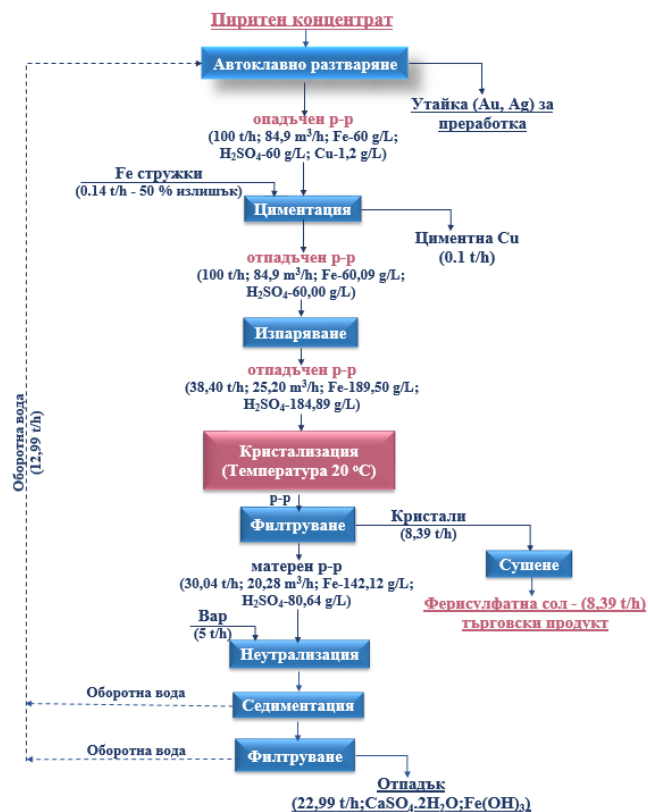
Икономическа оценка на рентабилността на предприятие, произвеждащо ферисулфатна сол съдържаща: ферикопиопит - $\text{Fe}_{4.67}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, паракокуимбит - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и ромбоклаз - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ от сярноокисел ферисулфатен отпадъчен разтвор, е направена по същата методика, както при производството на AFS.

Принципната технологична схема за производство на ферисулфатна сол от отпадъчния разтвор с материалния баланс е показана на фиг.8.2.

Тя включва следните основни операции:

- обезмедяване на разтвора чрез циментация с метални стружки;
- изпаряване на разтвора до получаване на преситен разтвор;
- кристализация;
- неутрализация на разтвора.

Помощните операции включват: охлаждане на преситения разтвор до стайна температура, седиментация и филтруване.



Фиг.8.2. Технологична блок схема за производство на ферисулфат от отпадъчен разтвор

Определените въз основа на проведеното експериментално изследване оптимални технологични параметри на процеса на кристализация на ферисулфатната сол са следните:

- изпаряване на 70 % от обема на изходния отпадъчен разтвор;
- охлаждане до стайна температура – 20 °C.
- време на кристализация – 2 часа.

Материалният баланс на процеса на кристализация на ферисулфатна сол от отпадъчен разтвор е даден в табл. 8.3. Той е изчислен с помощта на програмен продукт HSC Chemistry ver.9.7 за производителност 100 т/ч отпадъчен разтвор и работен цикъл 7000 ч/год.

При изчисляване на капиталовите разходи са взети предвид следните основни операции в процеса: циментация, изпаряване, охлаждане и кристализация, филтруване, неутрализация, седиментация и филтруване.

Преизчислената стойност на CAPEX за производството на ферисулфатна сол за 2018 год. е 50,369,283.74 EUR. Изчислените постоянни, променливи и други оперативни разходи са дадени в табл.8.4.

Въз основа на направените изчисления е установено, че годишните оперативни разходи за производството на ферисулфатна сол са 490,20 EUR/т_{ферисулфат}.

Оперативните разходи са сравнени с онлайн цената на технически ферисулфат, която по последни данни е между 260 - 600 EUR/т. [101].

Следователно, процесът на производство на технически ферисулфат от отпадъчен разтвор, получен след автоклавно разтваряне на пиритен концентрат, има потенциал да е печеливш, дори при увеличаване на оперативните разходи с 30 % (OPEX).

Таблица 8.3. Материален баланс на производството на ферисулфатна сол

№2	Внесено				№2	Получено			
	Материал	т/ч	т/год.	%		Материал	т/ч	т/год.	%
1	Отпадъчен р-р: Fe2(SO4)3 H2SO4 H2O	100	700000	100	2	Ферисулфат Отпадъчен р-р: Fe2(SO4)3 H2SO4 H2O	8,36	58520	8,36
		17	119000	17			30,04	210280	30,04
		6	42000	6			11,05	77350	11,05
		77	539000	77			6,00	42000	6,00
					3	К-во изпарена H2O	12,99	90930	12,99
							61,60	431200	61,60
Общо		100	700000	100		Общо	100,00	700000	100,00

Таблица 8.4. Годишни оперативни разходи за производство на Ферисулфат

	<i>Променливи Разходи</i>	EUR	Начин на изчисляване
1	Реагенти	-	няма
2	Комунални услуги (енергия за охлаждане, битова ел. енергия, вода и др.)	2,281,650.00	5 EUR за тон произведен AFS. Разходи за изпаряване и охлаждане изчислени с HSC Chemistry ver.9.7.
3	Други	503,692.84	10% от разходите за поддръжка
	Общо:	2,785,342.84	A
	<i>Постоянни разходи</i>		
4	Поддръжка	5,036,928.37	10% от CAPEX
5	Труд	360,000.00	Заплатите на 20 работника със средната работна заплата – 1500 лв.
6	Надзор	72000	20% от разходите за труд
7	Администрация	180000	50% от разходите за труд
8	Капиталови такси	5,036,928.37	10% от CAPEX
9	Застраховки	503,692.84	1% от CAPEX
10	Местни данъци	1,007,385.42	2% от CAPEX
11	Концесионни такси	503,692.84	1% от CAPEX
	Общо:	12,700,628.10	B
	Директни производствени разходи	15,485,970.94	A+B
	<i>Други разходи</i>		
12	Развойна дейност	2,322,895.64	15% от A+B
	Общо:	17,808,866.58	A+B+ C
	Годишни оперативни разходи	490.20	A+B+C/год. производство в EUR/т_{ферисулфат}

Въз основа на проведеното експериментално изследване и изчисленията CAPEX и OPEX разходи могат да се направят следните изводи и констатации:

➤ Предложени са технологични блок-схеми за производството на два търговски продукта от отпадъчен разтвор, получен след автоклавно разтваряне на пиритен концентрат: амониев ферисулфат додекахидрат – $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и ферисулфатна сол съдържаща ферикопиопит - $\text{Fe}_{4.67}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, паракокуимбит - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и ромбоклаз - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

➤ Направената по последната версия на метода на Bridgewater икономическа оценка на рентабилността на производство на AFS чрез изсолване с амониев сулфат, с производителност 700000 т/год. отпадъчен разтвор показва, че получаването му от отпадъчния разтвор е икономически рентабилно. Изчисленията оперативни разходи възлизат на 139,65 EUR/т_{AFS}. Производството на AFS ще бъде рентабилно, дори при увеличаване на оперативните разходи с 30 % (181,55 EUR/т_{AFS}).

➤ Икономическата оценка на процеса на производство на ферисулфатна сол, включващо изпаряване на 70 % от обема на изходния разтвор и последващата кристализация при 20 °C показва, че капиталовите разходи са по-високи (490,20 EUR/т).

в сравнение с тези за производството на AFS. Основната причина са значителните разходи за изпаряване и охлаждане на разтвора. Изчислените с 30 % оперативните разходи възлизат на 637,26 EUR/т и незначително надвишават търговската цена на техническата ферисулфатна сол.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящия дисертационен труд са изследвани възможностите за оползотворяване на сярнокисел ферисулфатен отпадъчен разтвор, получен след автоклавно разтваряне на пиритен концентрат чрез кристализация на амониев ферисулфат додекахидрат (AFS) и ферисулфат хидрат, с цел получаване на търговски продукти, подходящи за пречистване на питейни и промишлени води.

Въз основа на изчисленията и построени Eh-pH диаграми на системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ са определени областите на стабилност на йонните и нейонни форми на присъстващите в разтвора вещества. Установено е, че основен параметър влияещ, върху вида на кристализиращата сол, е температурата. При стайна температура от отпадъчния разтвор предимно ще кристализира ферисулфатна сол – ферикопиапит, $\text{Fe}_{4.67}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$.

Експериментално е доказана възможността за получаване на AFS от отпадъчния разтвор, чрез изсолване с амониев сулфат. Оптимални параметри на процеса са: 100 % излишък на реагента - амониев сулфат; температура - 3,5 °C; време на изсолване - 120 минути и скорост на разбъркване - 100 обр.⁻¹. Получените кристали са с чистота отговаряща на стандарт ACS Chemical reagent CAS №: 7783-83-7 H315-H319 и могат да се използват за пречистване на промишлени води.

Оценено е влиянието на присъстващата в отпадъчния разтвор свободна H_2SO_4 (60 g/L) върху областта на кристализация на AFS в псевдо-тройната диаграма на системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{/H}_2\text{O}$. Установено е, че увеличаването на концентрацията на SO_4^{2-} йони в разтвора води до разширяване на областта на кристализация на AFS и влияе благоприятно върху процеса на изсолване, като намалява разтворимостта на солта.

Експериментално е доказана възможността за получаване на ферисулфат хидрат от отпадъчния разтвор чрез предварително изпаряване на 70 % от обема на разтвора и кристализация при стайна температура в продължение на 2 часа. На основата на рентгенофазов и дериватографски анализи е доказано, че получената сол съдържа предимно ферикопиапит - $\text{Fe}_{4.67}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$. Получените кристали отговарят на стандарт ANSI/AWWA B406-97 и могат да се използват за пречистване на промишлени води.

Предварително изчисленията на капиталовите (CAPEX) и оперативните разходи (OPEX) за производство на AFS с производителност 700000 т/год. от отпадъчния разтвор по предложената блок-схема показват, че то е рентабилно. Изчисленията на стойности на OPEX възлизат на 181,55 EUR/т_{AFS} и са значително по-ниски от онлайн търговската цена на AFS (1587-2116 EUR/т).

Оперативните разходи за производството на ферисулфатна сол са по-високи, което се дължи на значителните енергийни разходи свързани с изпаряване и

охлаждане на разтвора. Изчислените OPEX разходи (637,26 EUR/т) надвишават незначително търговската цена на получената сол (600 EUR/т). Това показва, че след оптимизиране на някои операции в предложената блок-схема, процесът също може да бъде печеливш.

СПРАВКА ЗА НАУЧНИТЕ И НАУЧНО-ПРИЛОЖНИТЕ ПРИНОСИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Научни приноси

1. Построени са комбинирани Eh-pH диаграми на системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, с които може да бъде описан процесът на кристализация на ферисулфатни соли от отпадъчния разтвор, получен след разтваряне на пиритен концентрат. Определено е влиянието на температурата върху йонните и нейонните форми на веществата, присъстващи в системата.

2. Установено е, на базата изчислените стойности на енергията на Гибс (ΔG) и построените Eh-pH диаграми, че основен термодинамичен параметър, влияещ върху вида на кристализираща сол, е температурата. При температура 25 °C най-голяма е вероятността за кристализация на ферикопиапит - $\text{Fe}_{4.67}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ и най-малка на образуване на паракокуимбит - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. С повишаване на температурата над 100 °C вероятността за кристализация на паракокуимбит съществено нараства. Кристализацията на безводен $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ е възможна само при температури > 200 °C.

3. Построена е псевдо-тройна диаграма на системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Доказано е, че присъствието на свободна сярна киселина в отпадъчния разтвор (60 g/L) разширява областта на кристализация на амониевия ферисулфат додекахидрат.

4. Предложен е механизъм на термично разлагане на паракокуимбита и желязния водороден сулфат хидрат, който се основава на химичния, рентгенофазовия и дериватографски анализи на получените кристални утайки. Установено е, че при термичното третиране на двете ферисулфатни соли е възможно получаване на корнелит - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и на безводен ферисулфат - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Научно-приложни приноси

1. Определени са оптималните технологични параметри на процеса на кристализация на AFS от отпадъчния разтвор, получен след автоклавно разтваряне на пиритен концентрат: излишък на реагента – 100 %; температура - 3,5 °C; време на изсолване - 120 мин. и скорост на разбъркване - 100 обр⁻¹. Получената сол е търговски продукт, отговарящ на стандарт ACS Chemical reagent CAS №: 7783-83-7 H315-H319 и може да се използва за пречистване на промишлени води.

2. Предложена е методика за определяне на химичните формули на кристалните утайки от амониев ферисулфат додекахидрат. Тя се основава на масовия добив на получените кристали, техния химичен състав и атомните тегла на елементите: Fe, SO₄²⁻, NH₄⁺ и вода. Изчислената относителна грешка на предложения метод е ~ 4 %.

3. Доказана е възможността за кристализация на ферисулфат хидрат (ферикопиапит - Fe_{4.67}(SO₄)₆(OH)₂·20H₂O) от отпадъчния разтвор чрез предварително изпаряване на 70 % от обема на разтвора и кристализация при стайна температура. Получената сол е търговски продукт, отговарящ на стандарт ANSI/AWWA B406-97 и може да се използва за пречистване на промишлени води.

4. На база проведеното аналитично и експериментално изследване са предложени принципи блок-схеми за оползотворяване на отпадъчния разтвор, получен след автоклавно разтваряне на пиритен концентрат. И двата варианта позволяват включване в общата схема на автоклавното разтваряне на пиритен златосъдържащ концентрат.

5. Доказана е икономическата рентабилност на производството на технически амониев ферисулфат додекахидрат с производителност 700000 т/год. на отпадъчния разтвор. Изчислените по предложения метод оперативни разходи (OPEX) възлизат на 181,55 EUR/т_{AFS} и са значително по-ниски от онлайн търговската цена на AFS (1587-2116 EUR/т).

6. Установено е, че изчислените оперативни разходи за производство на ферисулфатна сол възлизат на 637,26 EUR/т. Те незначително надвишават търговската цена на техническата сол (600 EUR/т). Това показва, че след оптимизиране на някои операции в предложената блок-схема, процесът може да бъде рентабилен.

НАУЧНИ ПУБЛИКАЦИИ И УЧАСТИЯ В НАУЧНИ ФОРУМИ

Научни публикации

1. L. Stamenov, V. Stefanova, K. Petkov, P. Iliev, Treatment of Ferric Sulfate Waste Solutions for the Production of Ammonium Ferric Sulfate Dodecahydrate, Russian Journal of Applied Chemistry, 89, 8, 2016, 1341-1346.

2. L. Stamenov, V. Stefanova, K. Petkov, P. Iliev, Study of the Crystallization Process of Ferric Sulfate Hydrate from rich of Fe(III) Waste Solutions, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 52, 2, 2017, 333-339.

3. L. Stamenov, V. Stefanova, B. Lucheva, S. Atanasova-Vladimirova, Utilization of Waste Solutions with high Fe(III) Concentration by Crystallization of Ferric Sulfate Hydrate, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 54, 2, 2019, 379-386.

Участия в международни конференции

1. L. Stamenov, V. Stefanova, K. Petkov, P. Iliev, Study of the Crystallization Process of Ferric Sulfate Hydrate from rich of Fe(III) Waste Solutions, International Conference on Metallurgy and Materials – ICMC'16, 26-28 Sep. 2016.

2. L. Stamenov, V. Stefanova, J. Koleva, Research Influence of the H_2SO_4 on the crystallization area of $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ in the system $Fe_2(SO_4)_3-(NH_4)_2SO_4-H_2O$, 4th International Student Conference on Technical Sciences, Bor Lake, Serbia, 20-21 Oct, 2017.

Участия в национални и университетски научни форуми

1. Л. Стаменов, В. Стефанова, Изследване на процеса на кристализация на ферисулфат и ромбоклаз от разтвори получени след автоклавно разтваряне на пиритен концентрат, e-Poster, Научна сесия за млади учени, студенти и докторанти, ХТМУ – София, 6 Ноември 2015.

2. Л. Стаменов, В. Стефанова, К. Петков, Изследване на процеса на кристализация на Амониев Ферисулфат от фери-сулфатни отпадъчни разтвори, XIII Научна постерна сесия за млади учени, докторанти и студенти, София, 20 май 2016.

3. Л. Стаменов, В. Стефанова, Ж. Колева, Изследване областта на кристализация на $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ в тройната системата $Fe_2(SO_4)_3-(NH_4)_2SO_4-H_2O/H_2SO_4$, e-постерна сесия, 5 Ноември 2016.

4. Л. Стаменов, В. Стефанова, Изследване областта на Кристализация на $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ в системата $Fe_2(SO_4)_3-(NH_4)_2SO_4-H_2O/H_2SO_4$, e-постерна сесия, 5 Ноември 2017.