

Изобретение относится к области очистки сточных вод и может быть использовано для переработки отработанных растворов и промывных вод, содержащих свободную серную кислоту и железо (II), образующихся на предприятиях черной и цветной металлургии, машиностроения, в производстве пигментов.

Известен способ переработки растворов от сернокислотного травления стали [1], включающий его обработку раствором аммиака, отделение образовавшегося гидроксида железа, обработку оставшегося раствора известковым молоком, отделение осадка сульфата кальция. Полученную воду используют для приготовления раствора аммиака.

Недостатком данного способа является получение высокогидратированных не утилизированных осадков гидроксида железа и сульфата кальция, которые поступают в шламонакопитель.

Наиболее близким к предлагаемому способу по технической сущности и достигнутому эффекту является способ [2], заключающийся в том, что к отработанным травильным растворам, содержащим свободную серную кислоту и железо, прибавляют CaO , CaS и CaCO_3 до pH 1-5,5, выпадающий осадок CaSO_4 отделяют отстаиванием, центрифугированием, фильтрованием и прокаливают при 1000-1100°C до CaS или 1200-1250°C до CaO . К фильтрату прибавляют CaO , CaS , Ca(OH)_2 до pH 7-9. При этом образуются оксиды и гидроксиды металлов и CaSO_4 , которые отделяют от раствора и прокаливают при 650-750°C в окислительных условиях.

Проверка данного способа показала, что конечный продукт по составу соответствует пигменту венецианская красная: массовая доля Fe_2O_3 - от 10 до 40%, остальное - сульфат кальция.

Недостатками данного способа являются сложность разделения жидкой и твердой фаз ввиду образования аморфного осадка соединений железа, повышенные энергозатраты на испарение воды при проведении высокотемпературного обжига отделенной твердой фазы, необходимость проведения операций размола и классификации продукта прокаливания, так как он состоит преимущественно из крупных агрегатов, низкое качество целевого продукта ввиду неравномерного распределения оксида железа (III) на поверхности гипса.

Задачей изобретения является разработка способа переработки кислых железосодержащих сточных вод, обеспечивающего упрощение процесса и повышение качества целевого продукта путем получения кристаллической формы пигмента в жидкой фазе при гидротермальной обработке продукта нейтрализации.

Поставленная задача, решается способом переработки кислых железосодержащих сточных вод, включающим нейтрализацию известковым молоком, окисление и термообработку продукта нейтрализации с отделением осадка, содержащего оксиды и гидроксиды металлов и сернокислый кальций, в котором, согласно изобретению, нейтрализацию осуществляют в присутствии окислителя до остаточного содержания железа (II) в растворе 10-50% от исходного, при этом окислитель берут в количестве, обеспечивающем полное окисление осажденного железа, а термообработку подвергают продукт нейтрализации с соотношением Т:Ж, равным 1:(6-15) при температуре 140-160°C в автоклавных условиях.

Проведение процесса нейтрализации в присутствии окислителя, состав продукта нейтрализации и условия его термообработки, согласно изобретению, позволяют уже в жидкой фазе получить кристаллический продукт, представляющий собой пигмент, известный под названием "венецианская красная", практически монодисперсного состава с размером частиц менее 2 мкм. В промышленности такого класса пигменты, содержащие сульфат кальция и оксид железа (III), выпускаются с массовой долей Fe_2O_3 от 10 до 40%.

Упрощение процесса по предлагаемому способу достигается за счет исключения операций высокотемпературного обжига, размола и классификации конечного продукта. Образование кристаллического осадка в жидкой фазе улучшает условия его отделения и снижает энергозатраты при сушке по сравнению с прототипом.

Пример 1.

В реактор-нейтрализатор со скоростью 0,125 дм³/ч подают 0,25 м³ кислых железосодержащих сточных вод с массовой концентрацией H_2SO_4 - 30 г/дм³ и FeSO_4 - 40 г/дм³. В реактор дозируют 5%-ный раствор известкового молока, расход которого автоматически регулируется по данным pH-метра, поддерживая значение pH в процессе нейтрализации постоянным и равным 7,0 ± 0,1. Одновременно через суспензию осуществляют барботаж воздуха 60 дм³/ч для окисления осаждающегося железа (II) в железо (III). По истечении 2 ч остаточное содержание Fe (II) в растворе составило 25% от исходного, а в твердой фазе Fe (II) отсутствует. Суспензии дают отстояться, сливают осветленный слой, при этом в оставшемся продукте нейтрализации отношение Т:Ж составляет 1:10. В твердой фазе железо (II) отсутствует, в жидкой фазе содержится 1,08 г FeSO_4 . Реактор закрывают, продукт нейтрализации подвергают термообработке при температуре 150°C в течение 0,5 ч. После охлаждения образовавшийся пигмент - венецианская красная, отделяют фильтрованием, промывают и сушат при 110°C. Масса целевого продукта 22,2 г, массовая доля Fe_2O_3 - 17,8%, CaSO_4 - 77,2%, H_2O - 5%. размер частиц менее 2 мкм.

Пример 2. В реактор-нейтрализатор в течение 1,5-2 ч со скоростью 0,125 дм³/ч подают 0,25 м³ кислых железосодержащих сточных вод с массовой концентрацией H_2SO_4 - 30 г/дм³ и FeSO_4 - 40 г/дм³. В реактор дозируют 5%-ный раствор известкового молока, расход которого автоматически регулируется по данным pH-метра, поддерживая значение pH в процессе нейтрализации постоянным и равным 7,0 ± 0,1. Суспензию перемешивают с помощью магнитной мешалки и добавляют 0,003 дм³ раствора пероксида водорода с массовой долей H_2O_2 36% для окисления осаждающегося железа (II) в железо (III). Процесс нейтрализации прекращают при достижении остаточной концентрации железа (II) в растворе 25% от исходной. Суспензии дают отстояться, сливают осветленный слой, при этом в оставшемся продукте нейтрализации отношение Т:Ж составляет 1:10. В твердой фазе железо (II) отсутствует, в жидкой фазе содержится 1,08 г FeSO_4 . Реактор закрывают, продукт нейтрализации подвергают термообработке при температуре 150°C в течение 0,5 ч. После охлаждения образовавшийся пигмент - венецианская красная, отделяют фильтрованием, промывают и сушат при 110°C. Масса целевого продукта 22,2 г, массовая доля Fe_2O_3 - 17,8%. CaSO_4 - 77,2%. H_2O - 5%, размер частиц менее 2 мкм.

В таблице приведены результаты опытов, проведенных согласно примеру 1, в заявленных и заявительских значениях остаточного содержания железа (II) в кислых железосодержащих сточных водах после нейтрализации, отношения Т:Ж продукта, нейтрализации, поступающего на термообработку, температуры ее проведения.

Содержание железа (II) в растворах и в твердой фазе, фазовый и дисперсный состав целевого продукта определяли химическим, рентгенофазовым и электрон микроскопическим методами анализа.

Установлено, что заявленный интервал значений остаточного содержания железа (II)-в растворе после нейтрализации кислых железосодержащих сточных вод известковым молоком выбран из условий, обеспечивающих полную перекристаллизацию гидроксо соединений в α -Fe₂O₃ с размером частиц целевого продукта менее 2 мкм. В случае, если остаточное содержание железа (II) в растворе ниже предельного (таблица, пример 9), то при термообработке продукта нейтрализации не происходит полной перекристаллизации и целевой продукт имеет желтый цвет и представляет собой смесь гетита, гематита и гипса с массовой долей воды 8,5%. Увеличение остаточного содержания железа (II) в растворе после нейтрализации до 60% от исходного (таблица, пример 8) приводит к увеличению размера частиц целевого продукта до 4 мкм и появлению фиолетовой окраски.

Получение продукта нейтрализации с отношением Т:Ж, равным 1:3, т.е. с уменьшенным содержанием жидкой фазы (таблица, пример 10), требует проведения дополнительной операции центрифугирования или фильтрования, а при термообработке такого продукта также не осуществляется полная перекристаллизация и получают Продукт желтого цвета с содержанием воды 6,3%. При отношении Т:Ж равном 1:20 (таблица, пример 11), т.е. повышенном объеме жидкой фазы, большое содержание железа (II) в продукте нейтрализации, поступающем на термообработку, приводит к увеличению размера частиц образующегося пигмента до 5 мкм и изменению его цвета до фиолетового.

Снижение температуры процесса термообработки продукта нейтрализации ниже предельной, например 130°C (таблица, пример 12) не позволяет получить пигмент венецианская красная, а высушенный продукт представляет собой смесь гетита и гипса. Проведение процесса термообработки при температурах выше предельной (таблица, пример 13) связано с увеличением энергозатрат, усложнением аппаратного оформления, а целевой продукт характеризуется появлением фиолетового оттенка.

Образцы пигментов, полученных в условиях, представленных в таблице примерами 1-7, по составу соответствуют техническим требованиям на пигмент венецианская красная. Целевой продукт имеет более высокое качество ввиду получения мокодисперсного Осадка с равномерным распределением α -Fe₂O₃ на поверхности частиц гипса, что невозможно при прокаточном способе с последующим измельчением агрегатов. При этом упрощается технологический процесс получения пигмента венецианская красная за счет исключения операций высокотемпературного обжига, размола и классификации конечного продукта, улучшения условий отделения продукта нейтрализации от жидкой фазы.

№ п/п	Содержание Fe(II) в рас- творе после нейтрализа- ции, в % от исх.	Продукт нейтрализации, поступающий на термообработку			Температура термообра- ботки, °C	Состав целевого продукта, %			Размер час- тиц, мкм
		Т:Ж	Fe (II) в твердой фазе	FeSO ₄ в жидкой фазе		Fe ₂ O ₃	CaSO ₄	H ₂ O	
Описываемый способ									
1	50	1:10	отс.	1,78	150	14,2	80,5	5,3	<2
2	25	1:10	отс.	1,08	150	17,8	77,2	5,0	<2
3	10	1:10	отс.	0,47	150	19,4	75,6	5,0	<2
4	25	1:6	отс.	0,64	150	19,4	75,6	5,0	<2
5	25	1:15	отс.	1,61	150	19,4	75,6	5,0	<2
6	25	1:10	отс.	1,08	140	19,3	75,4	5,3	<2
7	25	1:10	отс.	1,08	160	19,4	75,7	4,9	2
Запредельные значения									
8	60	1:10	отс.	1,96	150	13,6	81,1	5,3	4
9	5,0	1:10	отс.	0,24	150	20,8	70,7	8,5	<2
10	25	1:3	отс.	0,32	150	19,1	74,6	6,3	<2
11	25	1:20	отс.	2,15	150	19,4	75,6	5,0	5
12	25	1:10	отс.	1,08	130	18,4	71,6	10,0	<2
13	25	1:10	отс.	1,08	170	19,4	75,8	4,8	>2