

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

на правах рукописи
УДК: 767.62.

АБДУМАННАПОВ ДОНИЁР АБДУЖАФФОРОВИЧ

**ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА (II) ИЗ ЖЕЛЕЗОСОДЕР-
ЖАЩИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОТХОДОВ**

ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание ученой степени магистра
Специальность: 5A522401-“Химическая технология неорганических
веществ”

Научный руководитель:
Доктор химических наук, профессор,
академик АН РУз

Тухтаев С.

ТАШКЕНТ-2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	
Глава 1. Литературный обзор	
1.1. Металлосодержащие отходы производства и их способы переработки	
1.2. Технологии получения сульфата железа (II) и способы его применения	
Глава 2. Экспериментальная часть	
2.1. Объекты и методы исследования	
2.2. Лабораторная установка для переработки железосодержащих отходов ...	
Глава 3. Результаты и их обсуждение	
3.1. Исследование процесса сернокислотного выщелачивания железа из железосодержащих промышленных металлических отходов	
3.2. Изучение состава продукционного раствора и кристаллизации сульфата железа (II)	
Глава 4. Разработка технологии получения сульфата железа (II)	
4.1. Изучение фильтруемости пульп с осадками сульфата железа (II)	
4.2. Принципиальная технологическая схема получения сульфата железа (II) из железосодержащих промышленных металлических отходов	
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	

Актуальность. Соединения железа используются в сельском хозяйстве, медицине, лакокрасочной, кожевенной, текстильной промышленности, а также в водоподготовке и очистке сточных вод. Однако, в настоящее время в Узбекистане соединения железа не производятся, а потребность народного хозяйства обеспечивается за счет импорта. В то же время в республике имеются достаточные сырьевые железосодержащие материалы.

Многолетнее использование полезных ископаемых, их переработка для получения основного компонента, а также отсутствие безотходной технологии привели к накоплению огромного количества промышленных металлосодержащих отходов.

В черной металлургии для производства одной тонны стали необходимы несколько тонн исходных и дополнительных результатов переработки которых образуется до тонны побочных продуктов и отходов. При этом металлургическим предприятиям приходится искать решения по рациональному использованию собственных отходов таких как доменного и сталеплавильного производств и прокатных цехов, а также использования отходов других отраслей промышленности.

К вышеуказанным железосодержащим ресурсам можно отнести металлические промышленные отходы, а также железные руды, имеющиеся в Узбекистане.

Таким образом, вовлечение в производство промышленных отходов в некоторой степени способствует улучшению экологии, с другой стороны разработка приемлемой технологии переработки железосодержащих промышленных отходов с целью получения импортозамещающей продукции является актуальной задачей.

Цель и задача исследования. Изучение кинетических закономерностей и механизма сернокислотной переработки железосодержащих промышленных металлических отходов. Разработка технологии получения сернокислых солей железа.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- изучить сернокислотного выщелачивания железа влияние концентрации серной кислоты, соотношения Т:Ж, температуры и продолжительности процесса на степень извлечения железа из железосодержащих промышленных отходов;
- определить оптимальных условий получения сернокислотного железа (II) из железосодержащих промышленных отходов;
- разработать технологии получения железного купороса.

При количественном анализе были использованы общеизвестные методы аналитической химии. Твёрдые фазы изучались методами химического и рентгенофазового анализов.

Научная новизна. Изучены кинетические параметры сернокислотного выщелачивания железа из железосодержащих промышленных отходов. Показано, что взаимодействие оксида железа с серной кислотой протекает по реакции первого порядка. Определены оптимальных условий получения сернокислотного железа (II) из железосодержащих промышленных отходов. Предложено, что процесс сульфатизации начинается в кинетическом режиме, со временем сдвигается в область диффузионной кинетики, где диффузии серной кислоты в реакционную зону через слой образовавшихся сульфатов затруднена.

Практическая значимость. На основе кинетических данных разработана технология получения железного купороса из железосодержащих промышленных отходов. Составлены технологическая схема на получение железного купороса.

На защиту выносятся:

- кинетические закономерности сульфатизации и выщелачивания железа из железосодержащих промышленных отходов;
- оптимальные условия получения железного купороса из железосодержащих промышленных отходов;
- технология получения раствора и кристаллического железного

купороса из железосодержащих промышленных отходов.

Предмет исследования. Предмет исследования – получения железного купороса из железосодержащих промышленных отходов.

Апробация работы. Основные положения диссертации доложены и обсуждены на IV-Республиканской научно-технической конференции «Аналитик Киме фанининг долзарб муаммолари» (Термиз, 2014 г.);

Опубликованность результатов. По материалам диссертации опубликовано 2 журнальной статьи и 1 тезиса докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка использованной литературы, включающего 86 наименований отечественных и зарубежных источников и приложения. Работа изложена на 67 страницах компьютерного текста, содержит 12 рисунков и 16 таблиц.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.

1.1. Металлосодержащие отходы производства и способы их переработки.

В результате многолетнего использования полезных ископаемых, их переработки на получение только основного компонента в настоящее время накоплено огромное количество промышленных отходов. Наиболее отходоёмкими являются химическая, металлургическая, нефтегазовая промышленность и машиностроение.

В отвалах АГМК в настоящее время накоплены десятки миллионов тонн забалансовой руды, шлаков, отвальных хвостов обогатительных фабрик. Только шлаков отражательной плавки и кислородно-факельной плавки медеплавильного завода заскладировано около 10 миллионов тонн (табл.1).

Отходы металлургической промышленности наряду с суммой цветных и редких металлов содержат остатки фотореагентов, что усложняет их переработку.

Основными отходами химической, нефтегазовой промышленности являются отработанные катализаторы на основе алюмо- и силикогелей, легированные активаторами (Mo, Ni, Co, Cr, Fe), платиновыми металлами и др. В теплоэнергостанциях используют в качестве топлива уголь, мазут и природный газ. При сжигании топлива остаётся зола, например, при сжигании Ангреноского угля в золах концентрируются некоторые редкие металлы. В накопленных до настоящего времени золах, по предварительным данным, заскладировано, т: 180-200Ge; 80-100Ga; 700-800Mo; 450-500 W.

Существующими технологиями эти металлы извлечь невозможно из-за их низкого содержания в золе. В таблице 2. приведена классификация металлосодержащих отходов по типу производства [1-3].

Таблица 1. Химический состав отходов, находящихся в отвалах Алмалыкского горно-металлургического комбината

Наименование	Находится в отвалах, тыс.тон	Ежегодный выпуск тыс.тон	Химический состав, %								
			Cu	Au, г/т	Ag, г/т	Pb	Zn	S	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Руда медная забалансовая окисленная	32600	120	0,4	0,5	1,9	0,03	0,05	1,5	4,0	61,0	12,3 1
Руда медная забалансовая сульфидная	82900	4000	0,23	0,15	1,8	0,029	0,087	1,5	4,0	65,0	13,7
Руда медная забалансовая смешанная	19500	430	0,34	0,13	1,9	0,03	0,04	2,0	4,4	60,0	12,7
Отвальный клинкер цинкового завода	420		0,16	0,4	26,0	0,37	1,2	40,0	18,0	10,0	0,7
Шлак отражательный и КФП медеплав завода.	9000	330	0,7	0,4	3,5	0,25	1,3	1,1	37,0	36,0	6,2
Отвальные хвосты свинцово-цинковой обог. фабрики.	114000	4000	0,013	0,033	3,0	0,3	0,3	0,96	3,4	10,5	0,05
Отвальные хвосты медной обогат. Фабрики	636000	25000	0,112	0,214	1,1	0,014	0,02	1,54	3,8	63,0	13,0

Таблица 2. Классификация металлсодержащих отходов по типу производства.

Машиностроение	Металлические отходы, Отходы сплавов, Техногенное сырьё
Металлургия	Отвалы обогатительных фабрик Забалансовые руды Шлаки, шламы
Химическая, нефтегазовая	Отработанные катализаторы
Энергетическая	Зола теплоэлектростанции
Гальваническая	Шламы.

Отходы гальванического производства образуются в результате нейтрализации кислых отработанных электролитов и сточных вод [4-9].

В процессе нейтрализации стоков образуются осадки, которые называют «гальваническими шламами». Они содержат следующие соединения:

- гидроксиды и основные соли цветных металлов железа, алюминия, хрома и других, а также соединения редких металлов, используемых в процессе нанесения покрытий;
- трудно растворимые соли кальция (карбонаты, фосфаты, сульфаты); - трудно растворимые цианокомплексы металлов;
- водо-растворимые нейтральные соли, масло жиры, ПАВ и органические добавки к электролитам.

Большое количество отходов приходится на долю химической и нефтегазовой промышленности: в стадии обогащения и дальнейшей переработки концентратов пиро- или гидрометаллургическими способами образуются отходы, содержащие различные цветные и редкие металлы.

Однако низкое содержание металлов не оправдывает их переработку. Практический интерес представляют железосодержащие катализаторы образующиеся от нефтегазовой и химической промышленности.

Высокоскоростная переработка промышленных и бытовых отходов любых типов в расплавленной ванне позволяет осуществить разложения этих материалов с последующим синтезом трех потоков коммерческих: металлические сплавы, шлаки и синтетический газ, что предопределяет их использование в металлургической, нефтегазовой, химической и других областях с высокой рентабельностью. В этом направлении уже отработаны барботажные варианты воздействия низкотемпературной плазмы на расплав с целью утилизации металлургических шлаков, а также получения качественных литейных сплавов стали и чугунов [10, 11].

Шлаки предприятий металлургии занимают огромные территории вокруг плавильных заводов. Металлургические шлаки из старых отвалов. Средне уральского медеплавильного завода в настоящее время подвергаются обогащению, но хвосты флотации ещё содержат значительное количество ценных элементов. Состав этого сырья представлен в таблице 3:

Проведены исследования по получении удовлетворительных показателей гидрохимической переработки техногенного сырья. При этом предусмотрена комплексная переработка шламов производства глинозема, пиритных концентратов. В частности для переработки пиритных концентратов предложена окислительная плавка с получением сернистых газов для серной кислоты и концентрата благородных металлов; восстановление шлака с получением чугуна и высоко глиноземного цемента.

Установлено, что при выщелачивании хвостов флотации лежалых шлаков металлургического производства введение в выщелачивающий раствор солей трёхвалентного железа в качестве окислителя не влияет на результаты процесса, так как в самом сырье присутствует достаточное количество растворимых соединений железа в том числе трёхвалентного.

Использование бактериального метода выщелачивания даёт следующие преимущества по сравнению с химическим вариантом:

Таблица 3. Вещественный состав пробы шлаков металлургического производства.

Элемент	Количество %	Форма нахождения	Количество %
Fe _{общ}	36,68	Окисленная пиритная сульфидная	35,08 0,11
Cu _{общ}	0,46	Окисленная Сульфидная(I) Сульфидная(II) Ферритная Металлическая Связан. Окислен.	1,34 0,056 0,032 0,256 0,077 0,033 0,006
Zn _{общ}	3,47	Окисленная Водо-растворимая Сульфидная Силикатная Ферритная	0,132 0,014 1,01 0,131 2,21
S _{общ}	0,865	Сульфатная Сульфидная	0,065 0,8

- сокращение удельного расхода кислоты в два раза;
- снижение в два раза количества переходящего в продуктивный раствор железа, затрудняющего дальнейшую переработку раствора;
- присутствие в растворе железа только в трёхвалентной форме, что облегчат последующие очистку раствора.

В последнее время в мире большое внимание уделяется различным технологиям производства чугуна, помимо доменного, позволяющим перерабатывать отходы металлургического производства, такие как шлаки, шламы, пиритные огарки и другие. На предприятиях чёрной и цветной металлургии в отвалах уже накоплено миллионы тонн отходов, и эти цифры постоянно увеличивается. Кроме того, в связи с интенсификацией производства в отвалах увеличивается процентное содержание пенных компонентов - вплоть до величин, превышающих в исходном сырье. В таких материалах, кроме компонентов цветных металлов, в значительных количествах присутствует соединения железа, содержание которых превышает 30-35% (по железу), что практически равно его концентрации в исходных рудах для чёрной металлургии.

Переработка таких отходов традиционным способом производства чугуна - доменным - не представляется возможной, во всяком случае в массовом порядке. С другой стороны, извлечение многих цветных металлов, как отмечено в работе, [12-18] может быть осуществлено только при достаточно полном постановлении железа. Поэтому, весьма важным направлением развития технологии является создание процесса, позволяющего одновременно извлекать железо и в то же время разделять компоненты цветных металлов, или во всяком случае, проводить обогащение для дальнейшей переработки. Для этих целей может быть предложен разработанный в Московском государственном институте стали и сплавов процесс жидкофазного восстановления РОМЕЛТ [19,20,22].

Однако, разделение цветных и благородных металлов пирометаллургическим способом сложнее и менее эффективно чем гидрометаллургический способ.

Термины «экологически чистые», «ресурсосберегающие» по отношению к технологиям, начиная с 70-80-х годов стали одними из самых распространенных. Однако часто желаемое выдается за действительное: не менее 90% работ по природоохранной тематике не имеют никакого отношения к сбережению ресурсов и защите окружающей среды. Авторы статьи [21] берут на себя смелость утверждать, что следование рекомендациям данных работ в народнохозяйственном масштабе приведет к обратному перерасходу ресурсов и ухудшению состояния природных систем. Причина проста - все в техносфере взаимосвязано: достигнутый положительный эффект в ограниченном пространстве вызывает непрогнозируемые, чаще всего, негативные изменения на других участках производственного цикла.

В настоящее время практически отсутствует система объективных критериев перспективности различных технологических и конструктивных разработок, отбора наиболее совершенных из них и, наоборот, запрета неэффективных и экологически неприемлемых. Последние рекомендации международных организаций, касающиеся общих принципов оценки и сертификации продукции и технологий мало известны в России, что негативно влияет на конкурентоспособность продукции; существует дефицит информации по этим крайне актуальным проблемам.

Историю человечества можно представить как последовательность ресурсо-экологических кризисов. Так средневековье, ознаменовалось стремлением расширить границы территории, пригодной для существования. Это обусловило начало эпохи всемирных географических открытий. Миф о неисчерпаемости ресурсов был окончательно развенчан к началу промышленной революции которая сама явилась результатом кризиса ручного труда. Бурное развитие промышленности заставило общество

признать необходимость введения системы учета расхода ресурсов. Прежде всего, в развитых странах осознали неразрывную связь проблемы эффективного использования ресурсов и нагрузки на окружающую среду. (В печатных трудах эти понятия иногда подменяют: использование ресурсов обозначают экологической проблемой). Однако хотя они взаимосвязаны, но не равнозначны. Исходя из этого, авторы настоящей статьи считают оправданным использование обобщающего понятия «ресурсо-экологический подход». Иными словами, любые решения в социально – экономической сфере имеют две стороны - собственно ресурсную и экологическую: чем больше востребовано в деятельности человека энергетических, материальных и других ресурсов, тем выше уровень его экспансии по отношению к окружающей среде (нарушается экология, сокращается видовое разнообразие флоры и фауны и пр). Таким образом, основную роль в снижении давления на окружающую среду играет сокращение суммарного расхода потребляемых ресурсов.

После распада СССР в странах СНГ возник дефицит некоторых видов сырья. В России к этому относится, в первую очередь, к марганцу, хрому, барию, стронцию, йоду, брому, фосфориту, бентониту, каолину - месторождения которых в настоящее время не разрабатываются.

Однако экологические требования, прежде всего, снижение, а не расширение размера освоенных территорий, ограничивают возможности разработок новых месторождений. Таким образом, дефицит природных ископаемых в России превращается в серьезную государственную проблему. Между тем, огромное количество металла сосредоточено в техногенных отходах: ежегодно в Российской Федерации образуется около семи миллиардов тонн отходов, при этом используется 2 млрд тонн, или 28 %.

Переработка техногенных отходов - единственная на длительную перспективу возможность решить проблему источников сырья. (Переработка

отходов является основой направления, которое зарубежом получило название «рециклинг» [23-31].

Выпуск продукции высокого качества стал требованием времени при появлении признаков дефицита природных ресурсов, граничащих с опасностью для окружающей среды. Таким образом, в качестве продукции является таким же ресурсом, как энергозатраты и потребление материалов, и экологически чистого производства, как уже отмечалось, включает в себя выпуск продукции высокого качества, подтвержденного сертификацией изделий.

В металлургической, электронной, машиностроительной промышленности имеются значительные отходы, содержащие редкие и тугоплавкие металлы [32,33]. Разработаны различные технологические процессы извлечения молибдена, вольфрама, рения, ниобия, и др. металлов из соответствующих отходов.

Для электрохимической переработки вольфрам- и молибден-содержащих отходов предложен аммиачный электролит с последующим получением аммонийных солей Mo и W [35,36].

1.2. Технология получения сульфата железа (II) и способы его применение

Сульфат железа (II) FeSO_4 , кристаллизуется из водных растворов при $-1,82 \div +56,8$ °C в форме семигидрата $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – голубовато - зеленные кристаллы и называется железным купоросом. На воздухе выветривается и окисляется, окрашиваясь в желтый цвет вследствие образования на поверхности $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$. При $- \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $56,8 - 64$ °C устойчив $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -зеленого цвета, выше 64 °C - белый $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Последний полностью обезвоживается при 300 °C. Безводный FeSO_4 - белый порошок, может быть получен обезвоживанием кристаллогидратов в токе водорода.

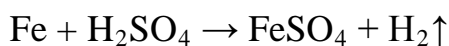
Растворимость в воде в расчете на безводную соль (%): 14,91 (-1,8°), 21,01 (20°), 35,03 (56,7°), 35,57 (64°), 27,15 (90°). В присутствии свободной серной кислоты растворимость уменьшается. В водном растворе FeSO_4 гидролизуется с выделением осадка основной соли, а в присутствии кислорода окисляется до $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

В водном растворе сульфат железа (II) восстанавливает ионы меди (II) до солей Cu(I) , соли золота и серебра- до металлов. Нитрат- и нитрит- ионы при взаимодействии с раствором сульфата железа(II) восстанавливаются до окиси азота(II), с которым FeSO_4 образует окрашенный комплекс $\text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}$. Эта реакция используется для качественного обнаружения нитрит- и нитрат-ионов [36].

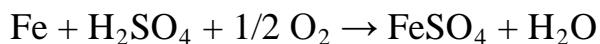
В лабораторных условиях сульфат железа (II) получают растворением железных опилок в 20% серной кислоте. Для чего железные опилки очищают от ржавчины и растворяют в 20% растворе серной кислоты. При этом необходимо присутствие избытка опилок. Смесь нагревают не выше 50-60 °С до прекращения взаимодействия железа с кислотой. Затем раствор быстро отфильтровывают, подкисляют разбавленной серной кислотой и насыщают сероводородом для осаждения сульфидов примесных металлов. Осадок сульфидов отфильтровывают и упаривают до половины объема. После охлаждения кристалл, железного купороса быстро отсасывают, промывают ледяной водой, затем спиртом и высушивают при 30°С [37].

В промышленности железный купорос производится как побочный продукт на металлообрабатывающих заводах из травильных растворов, которые получают при обработке стальных изделий с целью удаления с них окалины перед дальнейшей обработкой поверхности. Кристаллический железный купорос может быть выделен из травильных растворов при охлаждении до -5-10 °С или выпариванием с последующей кристаллизацией при охлаждении до 20-25°С [38]. Таким образом, основным сырьем для получения сульфата железа (II) служат железосодержащие металлические отходы.

Процесс растворения металлического железа в серной кислоте является сложным. Установлено, что растворимость железа увеличивается до 50%-ного раствора серной кислоты. Дальнейшее повышение концентрации серной кислоты резко снижает растворимость железа, из-за повышенной окислительной способности концентрированной кислоты [39]. При взаимодействии железа с серной кислотой выделяется водород [40]:



Однако существует мнение о том, что в этой реакции принимает участие также кислород, вследствие чего выделение водорода не происходит [41]:



Из вышеизложенного видно, что в процессе получения железного купороса из промотхода возможно протекание сложных конкурирующих реакции.

Для получения солей и других товарных продуктов из промотходов, необходимо в каждом конкретном случае, в зависимости от фазового, химического и гранулометрического состава сырья, отрабатывать технологию их переработки [14,42-43].

Гидрометаллургическим способом изучен процесс сернокислотного выщелачивания железа из металлических отходов, содержащих не менее 80% железа [43]. Для выявления оптимальных условий выщелачивания железа изучены кинетические параметры процесса растворения железа. Установлено, что основным фактором, определяющим скорость и полноту перехода железа в сернокислотный раствор, является температура. Показано, что в интервале 55 - 95°C извлечение железа увеличивается до 98%. Оптимальным соотношением Т:Ж найдено 1:4. Выявлено, что при концентрациях серной кислоты 10-31% степень извлечения железа достигается до 96%, дальнейшее повышение концентрации кислоты приводит к понижению содержания железа в растворе, что согласуется с окислительным свойством концентрированной серной кислоты [39].

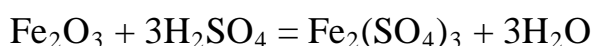
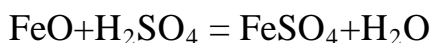
На основе найденных оптимальных параметров разработана технология получения железного купороса из металлических отходов и проведена опытно-промышленная проверка [44].

Способ получения железного купороса путем растворения металлического железа в серной кислоте в настоящее время утратил своё значение, в связи с тем, что на металлообрабатывающих заводах в числе отходов имеются большие количества травильных растворов, которые могут быть использованы для получения железного купороса. Это соединение является также побочным продуктом при получении двуокиси титана из титановых руд.

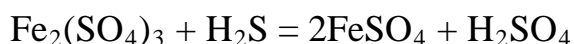
Сульфат железа содержится в сточных водах красящих растворах, из которых он может быть регенерирован [45]. Кристаллический железный купорос получают из травильных растворов путем их охлаждения воздухом, водой, или в вакуум кристаллизационных растворах [46].

Высаливание железного купороса можно также осуществлять ацетоном и бутиловым спиртом. При смешивании 1л травильного раствора можно выкристаллизовать до 85% железного купороса [47].

Железный купорос можно получать из колчеданного огарка охлажденного после обжига колчедана без доступа воздуха [48]. Такой огарок состоит из (%): Fe_2O_3 -45, FeO -25, и FeS -10-15. При обработки его серной кислотой образуются сульфаты закиси и окиси железа:



Наряду с этим образующийся при разложении сульфида сероводород восстанавливает сульфат окиси железа:



При недостатке сульфида для восстановления сульфата окиси железа применяют кристаллическое железо:



Таким образом, для получения одной тонны железного купороса расходуется 0,3-0,35т колчеданного огарка, 0,45-0,50т серной кислоты (100%), 0,13-0,14т металлического железа и 1,5т пара.

Наиболее доступным сырьем для получения сульфата железа (II) в Узбекистане является пиритный концентрат образующийся при получении медного концентрата [49]. Пиритный концентрат содержит (%): железа-37,4; серы (общая)- 40,6; меди-0,44; молибдена-0,058; золота 3,5г/т, серебра 10г/т и другие. Окисление пиритного концентрата с переводом железа в водорастворимую сульфатную форму осуществлено обработкой концентрированной серной кислотой [43]. Сульфатизация пирита проведена при 200-300 °С. Установлено, что чем выше температура, тем больше степень сульфатизации пиритного концентрата. Наряду с сульфатизацией протекают побочные процессы, приводящие к образованию нерастворимых соединений железа. В виду образования твердых продуктов и протекания многих побочных реакций в кинетическом отношении процесс сульфатизации пиритного концентрата представляем достаточно сложным [50,51]. Несмотря на такие сложности, разработана технология водного выщелачивания спека сульфатизации пиритного концентрата с получением железного купороса, концентрата цветных и благородных металлов [52].

Таким образом, в Республике Узбекистан имеются достаточные сырьевые ресурсы для производства железного купороса. Этот продукт применяется для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур, в текстильной промышленности, для приготовления пигментов [53].

Используется в качестве коагулянта при очистке питьевой и технологической воды. Отбросные растворы сульфатов железа перерабатывают на изоляционный материал феррон или феррыгипс, представляющий собой смесь гидратов окислов железа и гипса с наполнителем [36].

Нами в качестве исходного сырья для получения сульфата железа выбраны шлак отражательной печи медеплавильного производства и

отработанные железосодержащие катализаторы. Выше было отмечено, что для каждого сырья, в зависимости от фазового, химического состава, необходимо разрабатывать соответствующую технологию.

ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

2.1. Объекты и методы исследования.

В качестве исходного объекта исследования с целью получения сульфата железа были использованы железосодержащих промышленных металлических отходов и серная кислота.

Объектом исследования послужили железосодержащие промышленные металлические отходы, имеющие в составе более 80% железа. Это отход в зависимости от его происхождения весьма разнообразен как по свойствам, так и по размерам, форме кусков и наличию в нем таких компонентов как чугун, легированные стали, цветные металлы, неметаллические включения и мусор. Имеются три источника металлических отходов: оборотный, металлообрабатывающей промышленности и амортизационный.

Одной из серьезных проблем, связанных с использованием этих отходов, является его очистка от металлических и неметаллических включений (до 10%). Металлические отходы содержат значительное количество влаги и смазочных масел (автолы АК-15, АК-10, масло промышленное 24, 30 и другие). Для удаления масел из этих отходов широко применяются различные термические способы.

На рис.1 показаны рентгенограммы отходов. На рентгенограмме отхода обнаружены окись железа ($d=2,48; 1,50; 2,07; 2,50; 1,68; 1,47$) $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($d = 2,54; 2,28; 1,66; 1,55;$), а также $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($d = 2,48$) и Fe_3O_4 ($d = 2,54; 1,47$), ферросиликат и другие минералы [54-59].

Изучено выщелачивание железа из железосодержащие промышленные металлические отхода в зависимости от концентрации серной кислоты соотношения Т:Ж (твёрдого к жидкому), времени и температуры выщелачивания.

Методы анализа: железо – определяли фотометрический с сульфасалициловой кислотой [60] и трилометрически [61,62].

Химический состав твёрдых осадков определяли методом полного кислотного разложения навески и анализировали растворы на компоненты по [64,65].

Плотность растворов различной концентрации полученного сульфата железа определили пикнометрическим способом. Рентгенофазовый анализ, выполнен на дифрактометре ДРОН - 2 с медным антикатодом, термограммы снимали на дериватографе системы Паулик - Паулик- Эрдей [66].

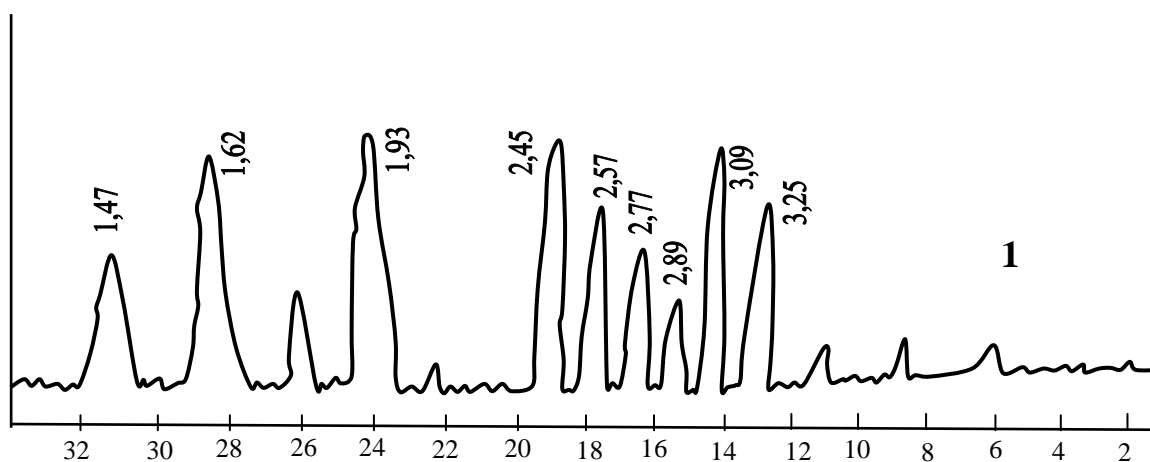


Рис. 1. Рентгенограммы: 1. Промышленные металлические отходы.

Определение содержания закисного сернокислого железа FeSO_4 (X) в процентах вычисляли по формуле:

$$X = V \cdot 0,1519 \cdot 100 / m$$

где V - количество точно 0,1 н. раствора марганцового кислого калия, израсходованное на титрование, мл;

m - масса . г ;

0,1519 - количество сульфата железа, соответствующее к 1 мл 0,1 н, раствора марганцовокислого калия, г.

За результат анализа принимали среднее арифметическое из трёх результатов параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не превышали 0,7 %. Содержание свободной серной кислоты (X_1) вычисляют по формуле:

$$X_1 = V * 0,0049 * 500 * 100 / m * 250$$

где **V** - количество точно 0,1 н. раствора едкого натра израсходованное на титрование, мл:

m - масса навески, г;

0,0049 - количество серной кислоты, соответствующее 1 мл точно один раствора едкого натра, г.

2.2. Лабораторная установка для переработке железосодержащих отходов

На рис. 2. приведена схема лабораторной установке для переработке железосодержащих промотходов. Процесс выщелачивания железа изучали при комнатной температуре и при 80 °С.

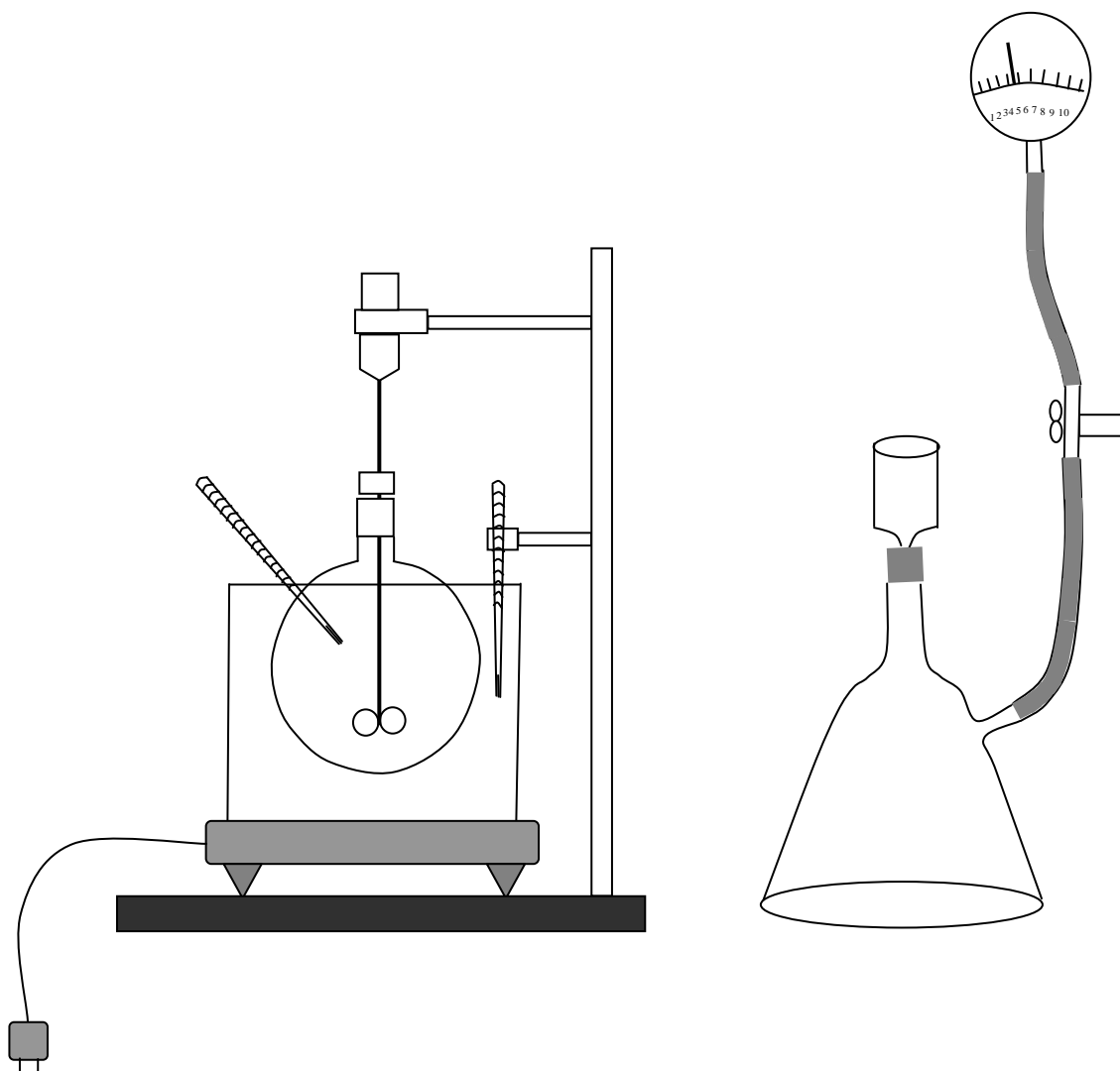


Рис.2. Схема лабораторной установки для переработки железосодержащих промотходов.

При проведение процесса в колбу сначала загружали 20 гр измельченного и проведенного через сито 04, железосодержащего промотхода 20-30% -ный раствор серной кислоты, определяли начальную кислотность раствора и начинали процесс выщелачивания. Через

определенное время останавливали процесс выщелачивания и полученный раствор фильтровали с фильтром на фарфоровых воронках, промывали разбавленным раствором (1:10) серной кислоты, затем дистиллированной водой до удаления остатков сульфат иона. Полученный осадок высушивали и анализировали. Фильтрат также анализировали на содержание железа.

Проведение эксперимента по выщелачиванию железа из железосодержащие промышленные металлические отходы в зависимости от концентрации серной кислоты, соотношения Т:Ж, температуры, продолжительности (времени) выщелачивания. На рис.3 приведены зависимости степени выщелачивания железа из шлака от различных кинетических параметров. Показано что наибольшее выщелачивание железа наблюдается при концентрации серной кислоты 30% и соотношении Т:Ж = 1:6. Первые 150-180 минут степень выщелачивания железа, при выше найденных условиях, возрастает. Дальнейшее продолжение выщелачивания и повышения концентрации кислоты не влияет на извлечение железа. Это по видимому, объясняется окислительными свойствами концентрированной кислоты и образованном плохорастворимых сульфатных комплексов железа.

Таким образом, найдены следующие оптимальные условия выщелачивания железа из шлака: концентрация кислоты 30%, соотношение Т:Ж = 1:6, время выщелачивания 150-180 минут [67,68]. На рис 4 приведена зависимость степени выщелачивания железа из шлака от температуры и продолжительности выщелачивания при Т:Ж = 1:6, концентрации серной кислоты 30%. Видно, что степень выщелачивания железа зависит от температуры и времени, причём в раствор переходит 95-98% железа.

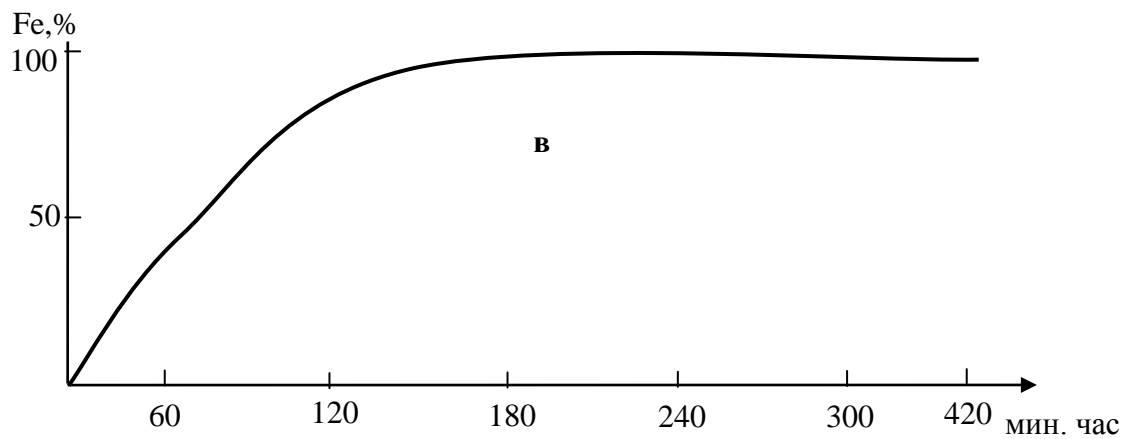
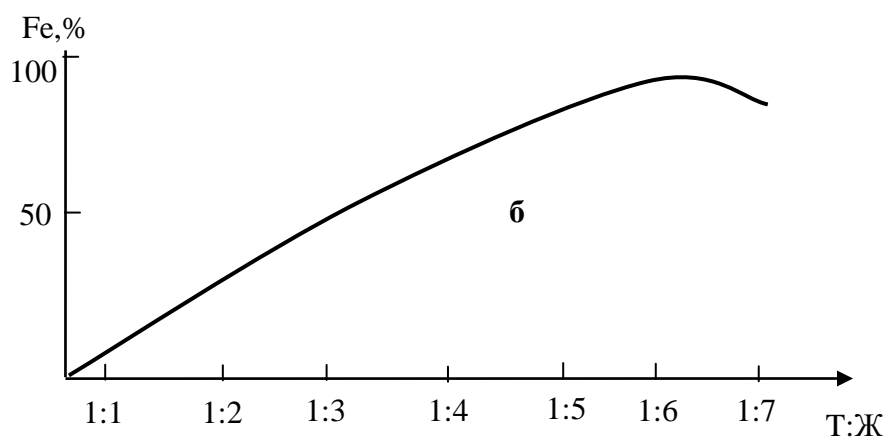
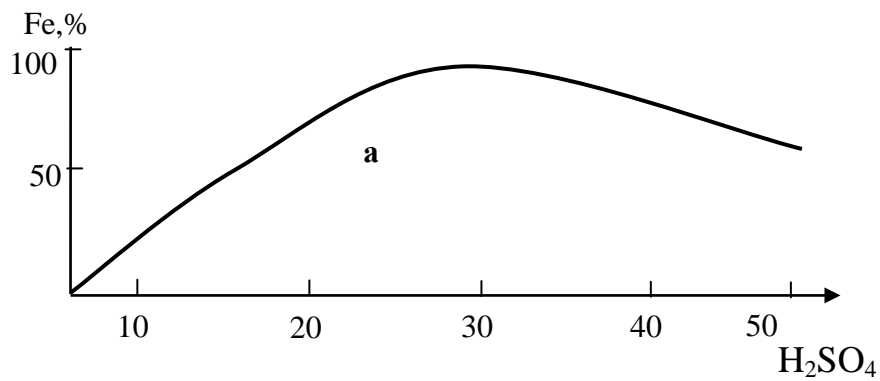


Рис. 3. Зависимость степени выщелачивания железа из отхода от концентрации H_2SO_4 (а), соотношения Т:Ж (б) и времени выщелачивания при $C[H_2SO_4] = 30\%$ и Т:Ж = 1:6 (в), температура 60-90 °С.

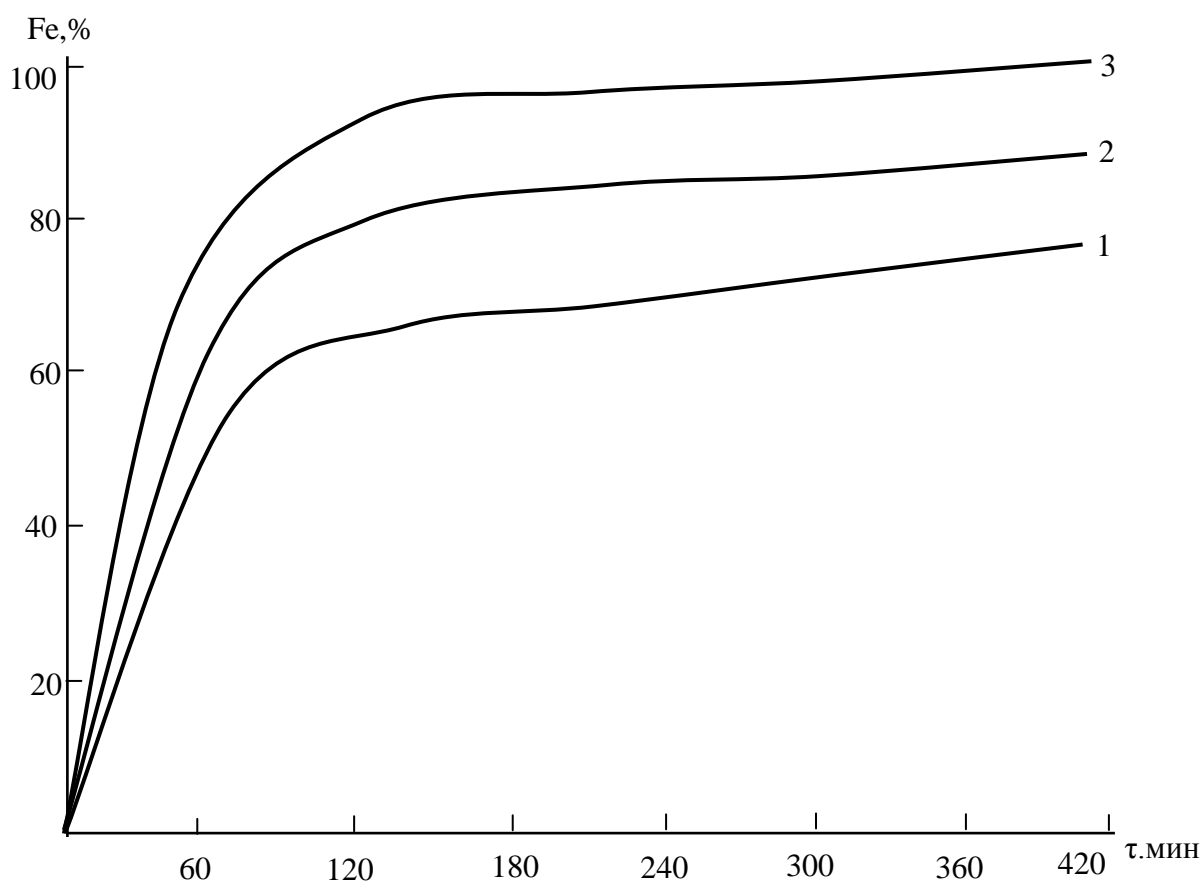


Рис. 4. Зависимость степени выщелачивания железа из отхода от температуры и времени выщелачивания при Т:Ж = 1:6 концентрации серной кислоты 30%, при 1-333; 2-348; 3-363 К.

Раствор выщелачивания подвергался кристаллизации с целью получения железного купороса. На рис.5 показаны рентгенограммы исходного отхода и полученного железного сульфата железа (II).

Видно, что после кислотной переработки в отходе уменьшается соединении железа. Рентгенограмма полученное соединения после кристаллизации раствора выщелачивания соответствует сульфата железа [54].

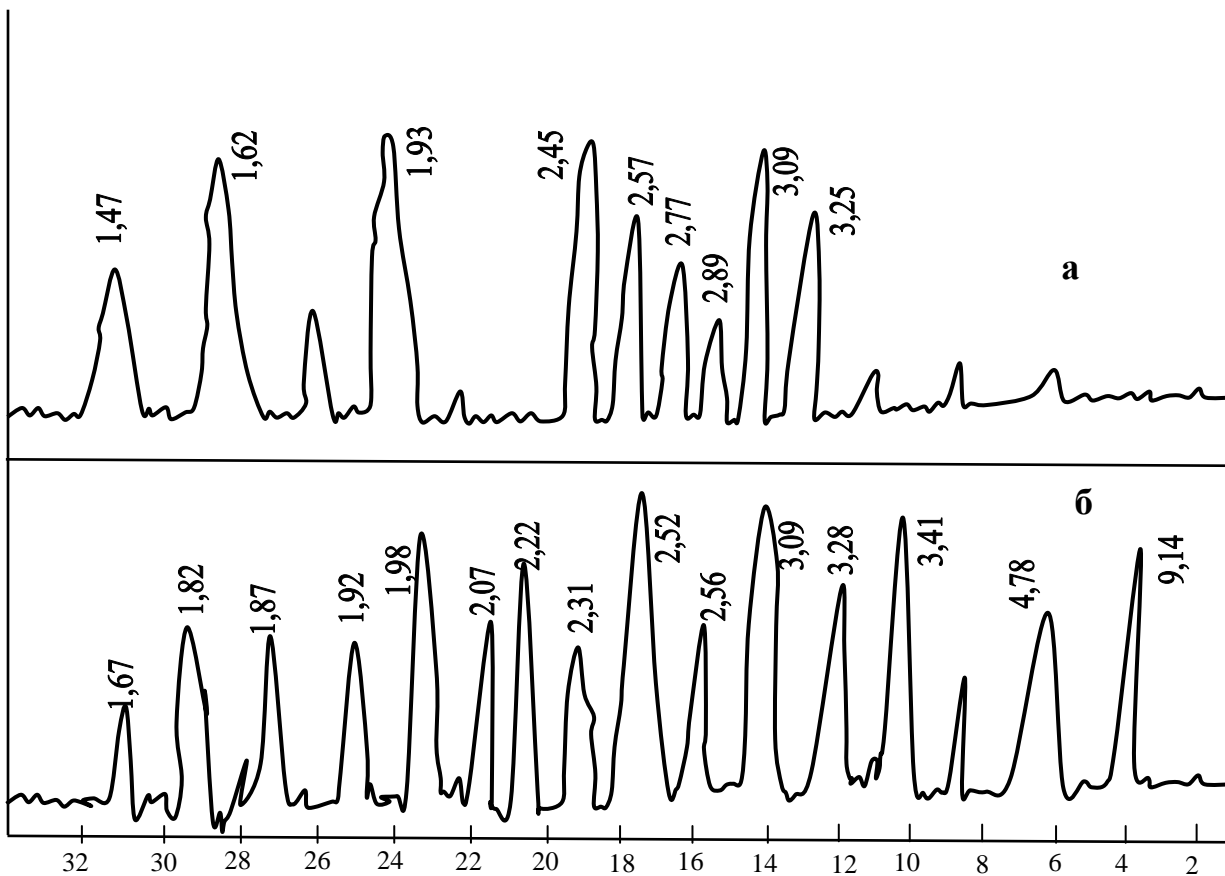


Рис. 5. Рентгенограммы: а- промышленной отход и б- сульфата железа (II) полученного из растворов выщелачивания отхода.

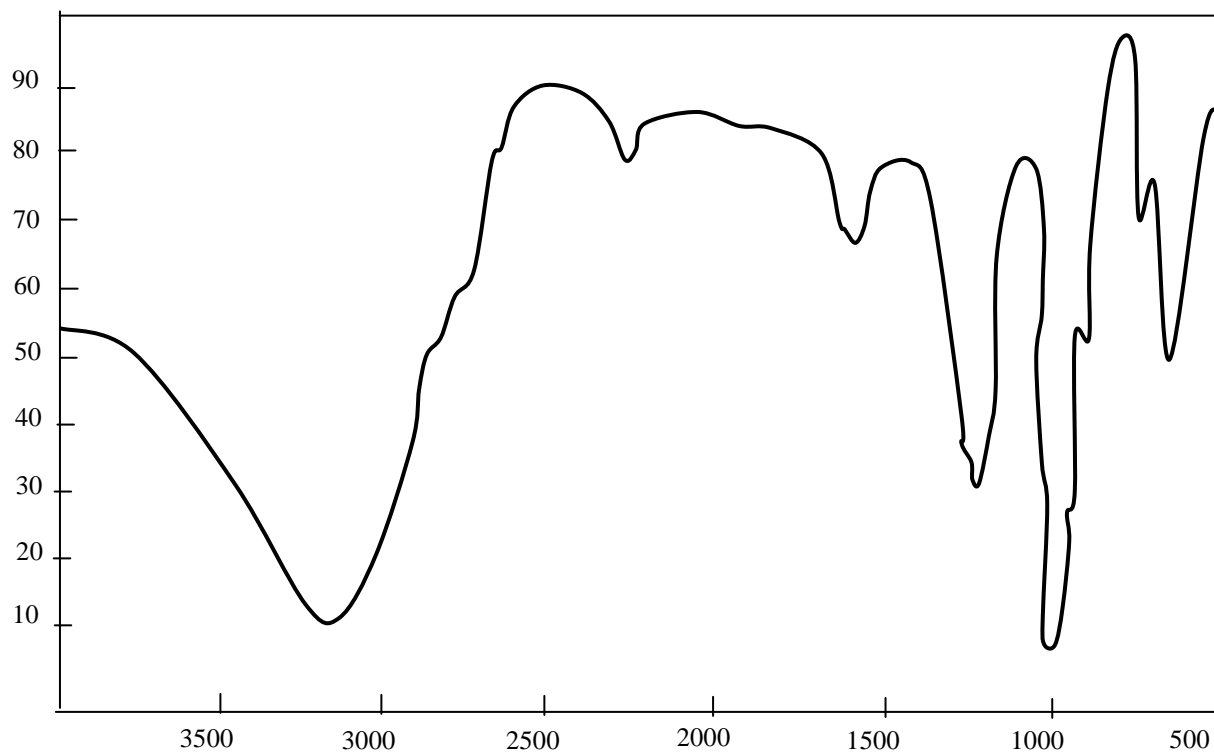


Рис. 6. ИК спектр сульфата железа (II), полученного из отхода.

В ИК спектре (рис. 6) наблюдаются полосы поглощения сульфат иона при 1106, 625 и кристаллизационной воды около 1620 см^{-1} . На основании этих данных, а также по результатам анализа железа (24-25%), полученное соединение соответствует составу $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Глава III. Результаты и их обсуждение.

В этой главе приведены результаты по экспериментальному изучению выщелачивания железа из железосодержащих промышленных металлических отходов. Изучено влияние концентрации серной кислоты, температуры, соотношения Т:Ж и времени на степень выщелачивания железа.

Таким образом, оптимальным условием выщелачивания железа из отхода установлены: концентрация серной кислоты 30%, температура 363 К, Т:Ж-1:6, продолжительность 150-180 минут.

3.1. Исследование процесса сернокислотного выщелачивания железа из железосодержащих промышленных металлических отходов.

Выше было указано о том, что в железосодержащих промышленных металлических отходах содержится 80% железа. Этот отход в зависимости от его происхождения весьма разнообразен как по свойствам, так и по размерам, форме кусков и наличию в нем таких компонентов как чугун, легированные стали, цветные металлы, неметаллические включения и мусор. Имеются три источника металлических отходов: оборотный, металлообрабатывающей промышленности и амортизационный.

Одной из серьезных проблем, связанных с использованием этих отходов, является его очистка от металлических и неметаллических включений (до 10%). Металлические отходы содержат значительное количество влаги и смазочных масел (автолы АК-15, АК-10, масло промышленное 24, 30 и другие). Для удаления масел из этих отходов широко применяются различные термические способы.

Изучен процесс очищения металлических отходов термическим методом при температурах 100-150⁰С с горячим паром. В результате получен очищенный металлический отход из которого можно получить железный купорос и другие соединения железа. Для разработки оптимальных условий

выщелачивания металлических отходов изучены кинетические закономерности процесса растворения. При этом основным фактором, определяющим скорость и полноту перехода железа в сернокислотный раствор, является температура. Поиски оптимальных режимов растворения металлических отходов проведены при температурах от 20 до 100⁰С. Результаты приведены в таблице 4.

Показано, что с повышением температуры выщелачивания от 55 до 95⁰С извлечение железа увеличивается до 93,% при 75-80⁰С. Продолжительности выщелачивания 180 мин., при этих условиях наблюдается наибольшая скорость растворения железа.

Также, изучено влияние соотношения Т:Ж на показатели выщелачивания. Из таблицы 5. видно, что увеличение жидкой фазы приводит к значительному росту извлечения железа в раствор. При Т:Ж=1:6 извлечение железа повышается до 98-99%. При установлении оптимальных значений соотношения твердого к жидкому обращает на себя внимание, что наряду с уменьшением сульфат ионов в растворе, скорость реакции снижается. Это указывает на зависимость оптимального значения растворения металлических отходов от концентрации кислоты.

Результаты процесса выщелачивания металлического отхода в зависимости от концентрации серной кислоты приведены в таблице 2.3.

Из данных таблиц 5 и 6 следует, что увеличение соотношения Т:Ж до 1:6 при оптимальной температуре (80⁰С) и продолжительности выщелачивания (180 мин.), повышается степень извлечения железа в раствор.

Установлено, что скорость растворения железа и ее переход в раствор, также зависит от концентрации кислоты. Так, при концентрации серной кислоты 10-31% извлечение железа увеличивается до 96%, дальнейшее повышение концентрации кислоты приводит к понижению содержания железа в растворе. Предположено, что при высоких концентрациях кислоты, по-видимому, образуются плохо-растворимые сульфатные комплексы железа

(II) и (III), что приводит к уменьшению содержания железа в растворе.

Таблица 4

Влияние температуры на скорость растворения и извлечение железа в раствор.

№ опыта	Температура, °С	Максимальное извлечение Fe в раствор, %	Время достижения максимального извлечения Fe, мин.	Скорость растворения железа, г/мин.
№3	55	85,0	160	0,085
№5	65	89,5	150	0,0955
№9	70	97,1	135	0,1151
№11	75	98,4	132	0,1195
№14	80	98,6	128	0,1231
№18	85	96,7	130	0,1190
№22	90	95,1	130	0,1171
№25	95	94,1	133	0,1132

Таблица 5

Зависимость извлечения железа и выхода нерастворимого остатка от соотношения твердого к жидкому (концентрация H_2SO_4 -30%; навеска 20 г; температура 80°С; τ -3 часа). (Промвода не включена.)

Т:Ж	Извлечение железа		FeSO ₄ , г	Fe ²⁺ , г/л	Выход твердого остатка, %
	Fe, г	Fe _{общ} , %			
1 :2	14,7	91,88	39,90	183,75	24,5
1 :3	15,1	94,38	40,99	188,75	22,0
1 :4	15,7	98,13	42,81	196,25	20,1
1 :6	15,8	98,80	42,89	197,50	20,0

Таблица 6

Показатели процесса выщелачивания железосодержащего
металлического отхода в зависимости от концентрации серной кислоты
(Т:Ж=1:6; время 3 часа.)

Концентрация H ₂ SO ₄ , %	Состав раствора		Полученная соль FeSO ₄ ·H ₂ O, г	Выход не- растворимого остатка, %	Скорость растворения железа, г/мин
	Fe ²⁺ , г/л	Fe _{общ} , %			
H ₂ O	-	-	-	97,3	-
11,8	89,25	44,63	35,44	64,3	0,0595
23,3	185,5	92,75	73,67	25,5	0,1236
31,0	191,75	95,88	76,15	23,3	0,1278
45,3	183,50	91,75	72,88	26,6	0,1223
60,0	179,75	89,88	71,39	28,1	0,1198

Таблица 7.

Физико-химические показатели полученных кристаллов.

№	Наименования показателей	ГОСТ 6981-75		Результаты опытов
		I сорт	II сорт	
1	Внешний вид	Голубовато-зеленные кристаллы		
2	Содержание закисного сернокислого железа, %	>52	>47	55
3	Содержание свободной серной кислоты, %	<0,3	<1,0	0,31
4	Содержание нерастворимого, остатка, %	<0,2	<1,0	0,1

Таким образом оптимальными условиями растворения железосодержащего отхода являются: концентрация серной кислоты 30-32%, соотношение Т:Ж=1:6, температура 80⁰С и время выщелачивания 180 минут.

Найденный оптимальный режим выщелачивания железосодержащих металлических отходов был проверен в укрупнено – лабораторном масштабе и предложена принципиальная технологическая схема для получения железного купороса (рис. 7).

При изучении этих процессов получен кристаллический железный купорос (таб.7), а также определена плотность растворов железного купороса с изменением основного продукта в растворе. Результаты приведены в таблица 8.

Таблица 8.

Изучение плотности раствора железного купороса с изменением процентной концентрации (H₂SO₄-0,3-0,4%).

ρ, г/см ³	K ₂ Cr ₂ O ₇ расход титранта	Fe ²⁺ , г/л	FeSO ₄ , г/л	FeSO ₄ , объем., %	FeSO ₄ масс., %
1	2	3	4	5	6
1,099	6,2	34,62	93,07	9,4	8,553
1,126	7,1	39,65	107,62	10,8	9,591
1,142	7,6	43,56	129,24	11,8	10,332
1,151	8,5	47,46	128,62	12,9	11,207
1,162	9,4	52,49	140,51	14,05	12,091
1,170	10,2	58,96	154,61	15,46	13,213
1,179	11,0	61,42	166,71	16,67	14,139
1,190	11,7	65,33	177,32	17,73	14,899
1,199	12,5	69,80	169,46	16,95	15,804
1,210	13,1	73,15	198,55	19,86	16,413
1,215	14,0	78,176	212,20	21,2	17,448
1,225	14,6	81,54	221,32	22,13	18,065
1,232	15,2	64,31	228,88	22,89	18,579
1,241	15,5	86,55	234,39	23,4	18,855
1,250	15,9	88,79	239,21	23,92	19,136
1,264	16,2	90,46	245,54	24,6	19,462
1,271	-	93,25	253,1	25,3	19,905
1,280	-	97,3	264,1	26,4	20,625
1,295	-	выпадают кристаллы при 20 ⁰ С.			

Установлено, что при достижении плотности раствора $1,29 \text{ г/см}^3$ и содержания железного купороса не менее 260 г/л , из раствора начинается выпадение кристаллов $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

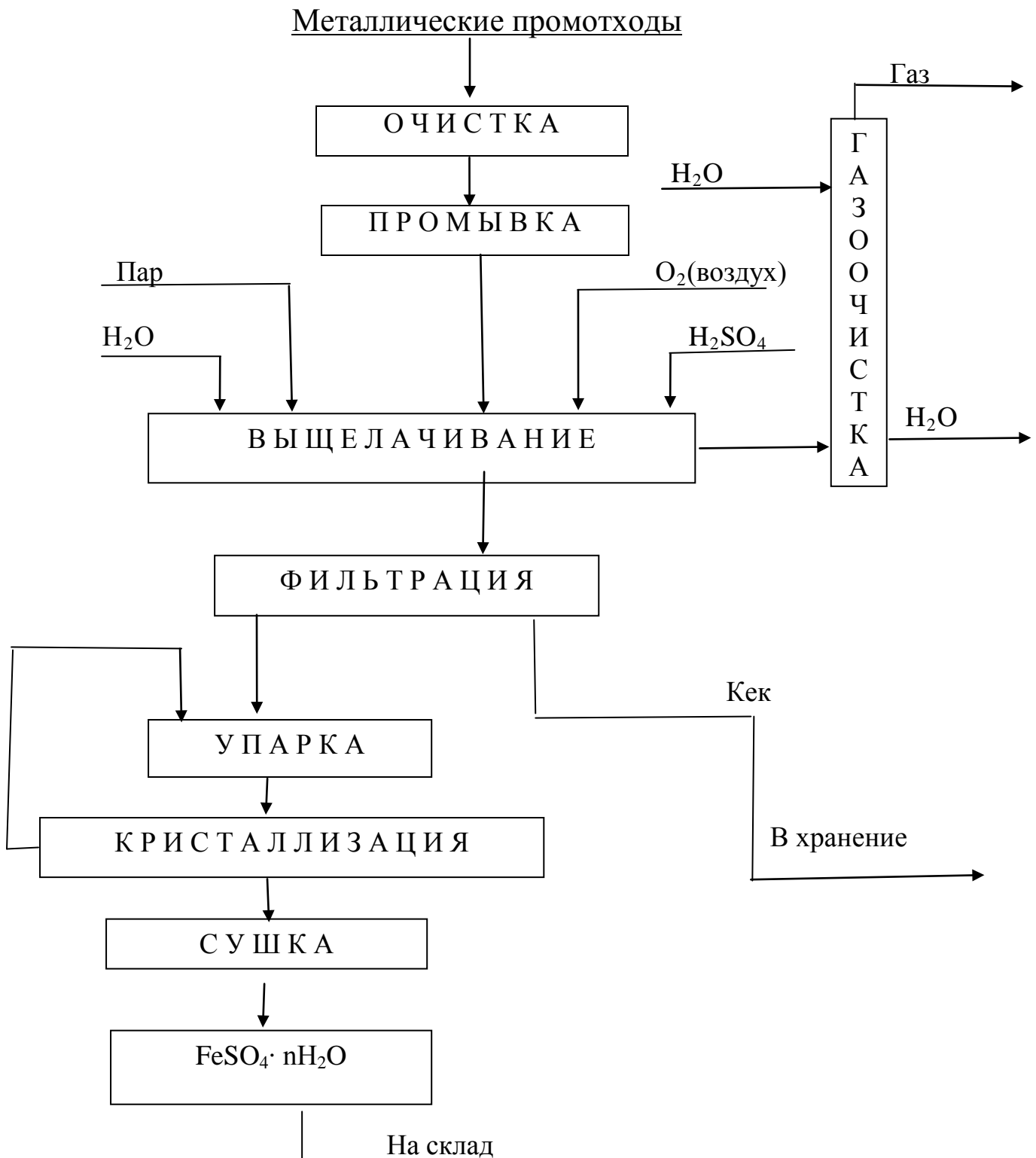


Рис.7. Принципиальная технологическая схема гидromеталлургической переработки железосодержащих металлических промышленных отходов.

3.2. Изучение состава производственного раствора и кристаллизации сульфата железа (II).

Результаты исследования выщелачивания железа из железосодержащих промышленных металлических отходов в зависимости от температуры, продолжительности процесса, концентраций растворов серной кислоты и соотношений компонентов, что оптимальным условием извлечения железа из шлака является обработка последнего 30%-ным раствором серной кислоты при соотношении Т:Ж=1:6 в течении 3 часов при 80⁰С.

При этом степень извлечения железа из отхода составляет 97,80% в полученном пульпе содержание непрореагировавшего шлака составлять 2,20%, значит образуется пульпа с массовым соотношением Т:Ж=1,0:6,0. Жидкая фаза содержит 9,72% H₂SO₄, 7,38% FeSO₄, 82,9% H₂O температура кристаллизации и удельная масса раствора соответственно равняется-263К и 1,178 г/см³. Данный раствор может образовываться лишь в результате растворения сульфата железа (II) в 10,5%-ном растворе серной кислоты.

В связи с этим необходимо обоснование процесса получения сульфата железа из полученного раствора путем выпарки и кристаллизации растворимость в сечение [10,5% H₂SO₄ +84,5% H₂O] в тройной системе H₂SO₄ - FeSO₄ - H₂O. Для сравнения растворимости сульфата железа (II) в 10,5%-ной серной кислоте с растворимостью его в чистой воде изучена бинарная система FeSO₄ - H₂O. Полученные данные представлены в таблице 9 и на рис 8.

Из приведенных данных видно, что диаграмма растворимости системы [10,5%H₂SO₄+89,5%H₂O] – Fe₂SO₄ в интервале температур -8,2-100⁰С характеризуется наличием четырех ветвей кристаллизации. Выделение льда продолжается до 7,2%-ного содержания сульфата железа (II) при -8,2⁰С.

С -8,2 до 48,9⁰С в пределах 7,2 – 28,19% концентрации сульфата выше 48,9⁰С вызывает обезвоживание семи водного сульфата железа (II) и

кристаллизации в системе четырех- и одно- водных гидратов сульфата железа (II). Четырех водный гидрат в данном сечении тройной системы $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ существует в интервале температуры $48,9-57,1^\circ\text{C}$ и $28,19-29,1$ -ной концентрации сульфата железа (II). Выше $57,1^\circ\text{C}$ в системе кристаллизуется одно - водный кристаллогидрат сульфата железа (II). В области кристаллизации одно - водного гидрата растворимость Fe_2SO_4 в $10,5\%$ -ном растворе серной кислоты уменьшается. Аналогичный характер представляет растворимость сульфата железа (II) в воде, тем отличием, что растворимость сульфата железа (II) незначительно больше и температурные, концентрационные пределы образования его четырех-, одно- водных кристаллогидратов наступает несколько позже. Координата раствора с температурной кристаллизацией $-8,0^\circ\text{C}$ содержащего $9,72\%$ H_2SO_4 $7,38\%$ FeSO_4 и $82,90\%$ -ной водой на рисунке 8 соответствует в точке "P₀". Состав находится в области кристаллизации $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Из результатов анализа диаграммы растворимости сечения [$10,5\%$ серной кислоты + $89,5\%$ воды] - сульфат железа (II) в виде семи водного кристаллогидрата возможно лишь выпаркой при температуре не более $48,9^\circ\text{C}$. Это технологически не выгодно из-за продолжительности процесса выпарки.

В связи с этим целесообразно получение продукта в виде моногидрата сульфата железа (II) путем выпарки полученного раствора сульфата железа (II) с серной кислотой при 100°C .

Необходимо отметить, что по мере удаления воды из исходного раствора с содержанием $9,72\%$ H_2SO_4 , $7,38\%$ FeSO_4 и $82,90\%$ - H_2O (точка "P₀" на рис. 8.) при 100°C происходит одновременное обогащение раствора сульфата железа (II) и серной кислотой. В этой связи с целью обоснования процесса выпарки раствора «P₀» при 100°C и выдачи практических рекомендаций для получения сульфата железа (II) в виде моногидрата на основе литературных данных [68-72] по растворимости в тройной системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ построена изотермическая диаграмма растворимости при 100°C , которая представлена на рисунке 9.

Таблица 9. Данные по растворимости в сечение [10,5% H_2SO_4 +89,5% H_2O] –
 Fe_2SO_4 тройной системы $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Состав жидкой фазы, %			Темп. кр, °С	Твердая фаза
H_2SO_4	FeSO_4	H_2O		
10,5	-	89,5	-5,2	Лед
10,4	4,42	85,54	-6,9	То же
9,74	7,20	83,06	-8,2	Лед + $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
9,72	7,38	82,90	-8,0	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
9,43	10,20	80,37	0,0	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
9,11	13,21	77,68	10,8	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
8,82	16,00	75,18	20,0	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
8,67	17,42	73,91	25,0	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
8,05	23,31	68,64	40,0	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
7,54	28,19	64,27	48,9	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
7,52	28,40	64,08	50,0	$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
7,44	29,10	63,46	57,1	$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
7,48	28,79	63,73	60,0	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
8,02	23,60	68,38	70,0	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
8,25	21,41	70,34	80,0	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
8,31	20,87	70,87	90,0	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
8,67	17,40	73,93	100,0	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

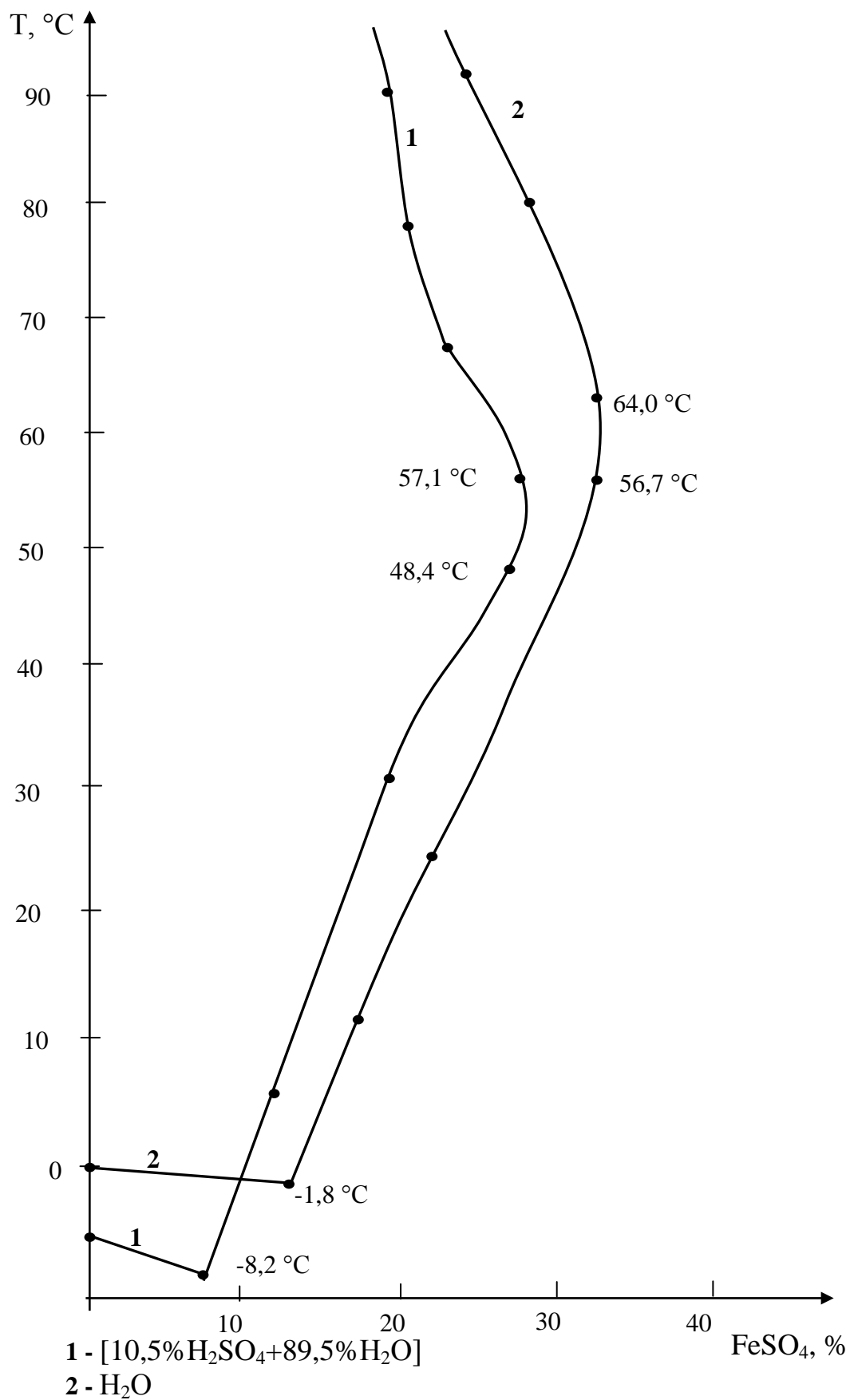


Рис. 8. Диаграмма растворимости системы
[10,5% H₂SO₄+89,5% H₂O] - FeSO₄ (1)
FeSO₄ - H₂O (2).

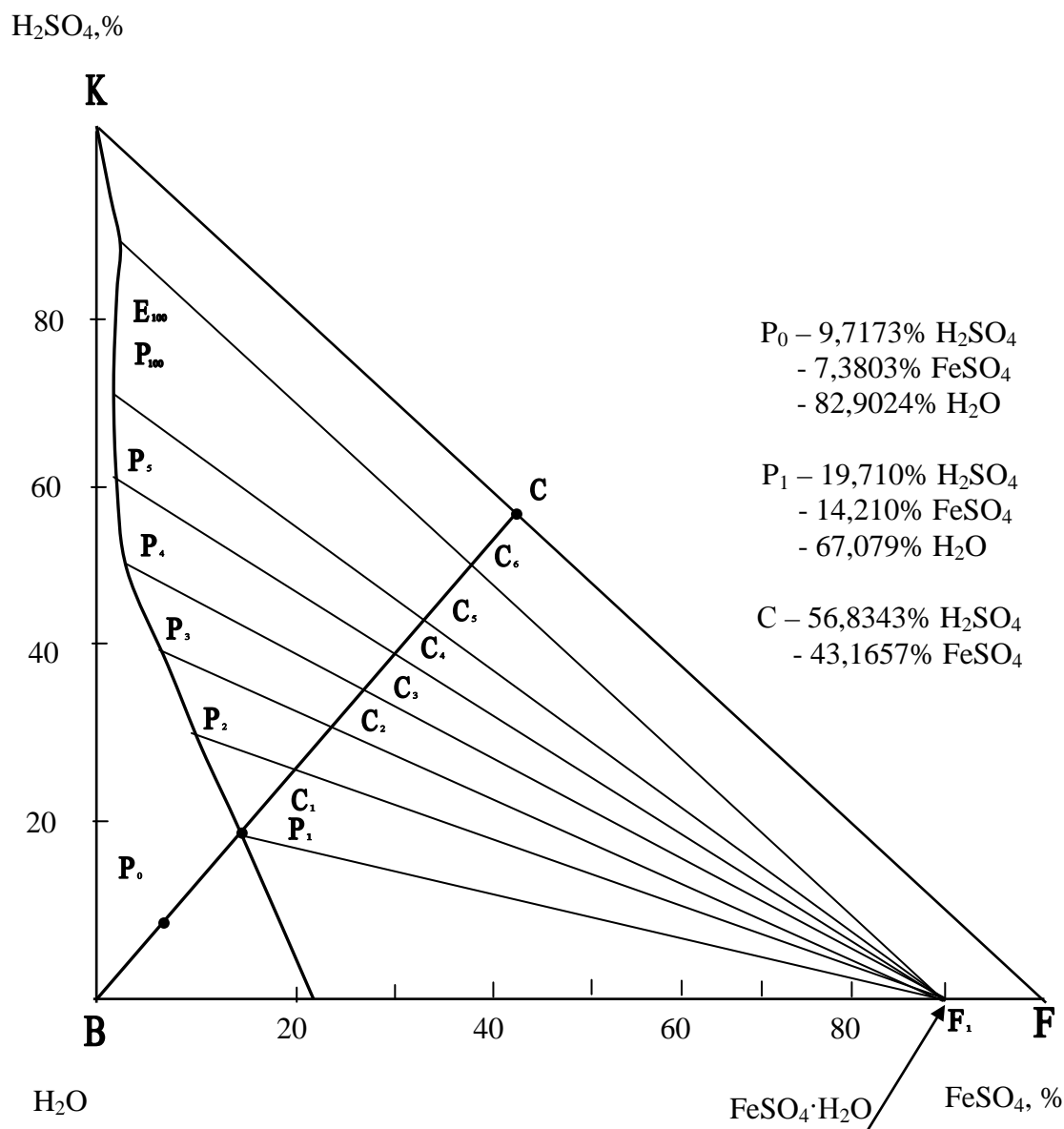


Рис. 9. Диаграмма растворимости системы серной кислоты-сульфата железа(II)- воды при 25 °С.

Из рисунка 9. видно что диаграмма растворимости системы, $FeSO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ при 100°C, состоит двух ветвей, отвечающих кристаллизации $FeSO_4 \cdot H_2O$ и $FeSO_4$. Ветвь кристаллизации моногидрата железа (II) самая большая.

Содержание серной кислоты в растворе, в области кристаллизации $FeSO_4 \cdot H_2O$ изменяется от 0 до 88,78%, а сульфата железа (II) - в пределах 0,38-22,52%. Безводная соль – $FeSO_4$ кристаллизуется, в основном, в области

системы, более богатой серной кислотой, то есть в пределах его концентрации 88,78-99,60%.

На изотерме площадь $F_1 P E_{100}$ - область кристаллизации $FeSO_4 \cdot H_2O$, а $F E_{100} K$ - область кристаллизации $FeSO_4$ площадь $F_1 E_{100} F$ соответствует кристаллизации смеси $FeSO_4 \cdot H_2O$ с $FeSO_4$.

Рассмотрим процесс выпарки раствора, полученного после извлечения железа из отхода 30%-ным раствором серной кислоты. Как было отмечено выше, полученный раствор имеет состав: 9,72% H_2SO_4 , 7,38% $FeSO_4$ и 82,90% H_2O . Температура кристаллизации – 8,2°C. На изотерме состав раствора изображается точкой « P_0 » (рис.9.). При 100 °C этот раствор ненасыщен, так как он находится ниже области кристаллизации $FeSO_4 \cdot H_2O$ и $FeSO_4$. При испарении раствора « P_0 » соотношении между H_2SO_4 и $FeSO_4$ в системе будут оставаться неизменным, так как удаляется только вода. По мере испарения фигуративная точка остающейся системы будет двигаться вдаль луча испарения «В-С», проведенного из точки «В» через точку состава раствора « P_0 ». Это луч пересекает линию $F_1 E_{100}$ растворимости $FeSO_4 \cdot H_2O$ и поле кристаллизации этой соли.

Когда система достигнет положение F_1 раствор окажется насыщенным солью $FeSO_4 \cdot H_2O$ и при дальнейшем испарении воды эта соль будет выкристаллизовывается.

По мере введения $FeSO_4 \cdot H_2O$ в твердую фазу, состав которой изображается точкой « F_1 », раствор будет обедняться этой солью, оставаясь все время насыщенным ею. Поэтому при движении точки системы от « P_1 » к « C_6 » точка раствора будет передвигаться по изотермам растворимости от «Р» к E_{100} . В любой момент времени точки растворов (P_2 - E_{100}) будут оставаться на одной соединительной прямой с точкой системы (C_1 - C_6) и точкой твердой фазы (F).

Когда точка системы достигнет положения C_6 , точка раствора передвинется в эвфтоническую точку E_{100} , и раствор окажется насыщенным

также и солью FeSO_4 (F_0). При дальнейшем испарении кроме соли $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в осадок будет переходить также и соль FeSO_4 .

Анализ изменения состава насыщенного раствора на изотерме по линии P_1 - E_{100} в процессе выпарки показывает, что наименьшее содержание FeSO_4 соответствует в точке P_{100} , при котором насыщенный раствор содержит 70,0% H_2SO_4 , 0,38% FeSO_4 и 29,62% H_2O . При дальнейшей выпарке растворимость FeSO_4 в системе незначительно повышается до эвфонической точки системы (E_{100}). Эвфонический раствор содержит 88,78% H_2SO_4 , 0,98% Fe_2SO_4 и 10,24% H_2O . Это указывает на необходимость проведения процесса выпарки раствора « P_0 » при 100 °С до точки P_{100} для получения сульфата железа (II) в виде $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

При охлаждении раствора P_{100} до 25°С кристаллизация сульфата железа не происходит, согласно данным растворимость сульфата железа (II) в системе H_2SO_4 - FeSO_4 - H_2O при 25°С больше, чем при 100°С.

С целью определения оптимальных технологических параметров выпарки и выдачи рекомендации для получения целевого продукта изучена кинетика удаления воды из раствора « P_0 » при 100 °С в зависимости от продолжительности процесса. Из раствора через определенный промежуток времени проводили периодический отбор пробы и подвергали ответствующему химическому анализу на содержание компонентов, по результатам которых, строили графическую зависимость, количество удаленной воды-продолжительности выпарки (табл. 10). Согласно полученным данным, в течение 150-160 минут при температуре 100 °С из раствора « P_0 » удаляется 76-80% воды от первоначального количества, затем скорость отгонки воды понижается. Это объясняется повышением вязкости раствора. Через 300 минут после осаждения из раствора сульфата железа (II) с серной кислотой удаляется 98,5-99,0% воды.

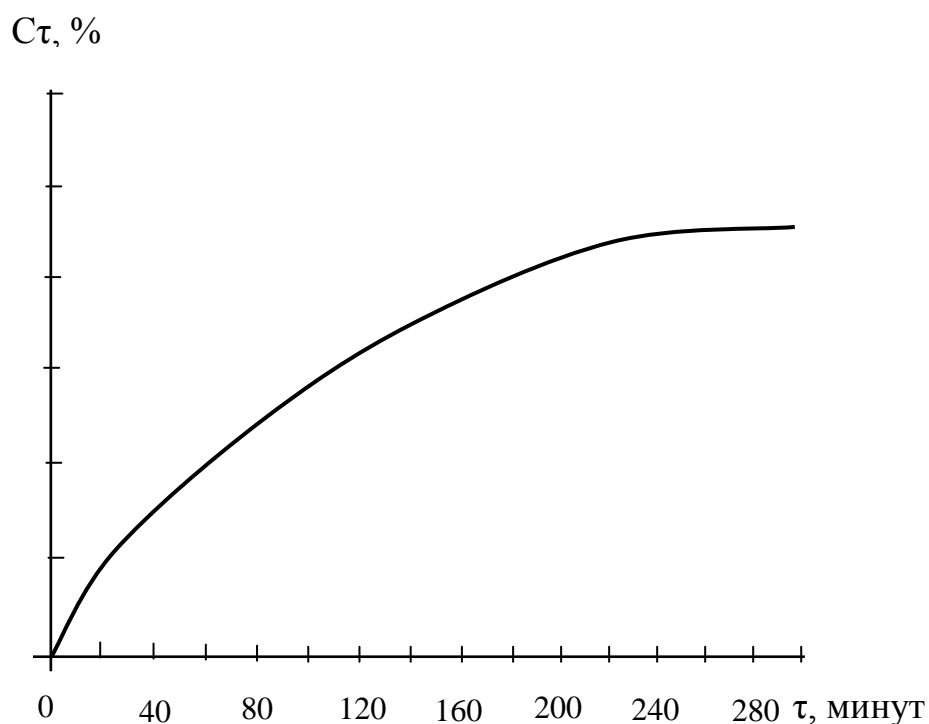
Раствор, содержащий 48,4% воды, образуется после выпарки раствора « P_0 » в течение 195-196 минут. Содержание серной кислоты и сульфат железа

(II) в полученном растворе составляет соответственно 50,0 и 1,6% (рис. 9 и 10 точка P₄).

Таблица 10. Зависимость степени удаления воды из раствора сульфат железа (II) с серной кислотой (состав «P₀») от времени

Продолжительность (E), мин	Степень удаления воды (C _ч), %	Продолжительность (E), мин	Степень удаления воды (C _ч), %
20	21,1	196	87,8
30	27,7	200	88,6
50	37,0	236	94,0
80	49,5	256	95,7
120	65,6	260	96,1
160	79,0	300	99,0

Образуется пульпа с осадками моногидрата сульфата железа (II) (рис 9 точка C₃). Раствор с минимальным содержанием сульфата железа образуется после удаления из исходного раствора «P₀» 94,50% воды. При этом образуется раствор содержащий 70% серной кислоты, 0,38% сульфата железа (II) и 29,62% воды (рис.9 и 10 точка P₁₀₀) с удаленной массой 1618,1 кг/м³. Продолжительность процесса выпарки из раствора «P₀» 94,0% воды при 100°С составляет 235 минут. Координаты образующейся при этом пульпы соответствуют в точке «C₅» (рис10.). Пульпа «C₅» обладает хорошими физико-химическими свойствами: кинематическая вязкость Ммг/с, удельная масса кг/м, соотношение Т:Ж= 1,0:1,694, обладает хорошей текучестью.



Рнс. 10. Кинетические кривые удаления воды из раствора сульфата железа (II) с серной кислотой при 100°C.

Таким образом, для получения сульфата железа (II) в виде моногидрата необходимо выпаривание раствора сульфата железа (II) с серной кислотой «Р₀» при 100°C в течение 235-240 минут. При этом из раствора «Р₀» в твердую фазу удаляется 99,285% сульфата железа (II). В конечном растворе Р₁₀₀ остаточное количество сульфата железа (II) содержит всего лишь 0,38%. Это по сравнению с его первоначальным содержанием в исходном растворе «Р₀» составляет 0,715%. В полученном растворе Р₁₀₀ содержание серной кислоты достигается до 70%, которого после соответствующих разбавлений водой можно возвращать к первоначальному циклу для извлечения железа из отхода производства.

Глава IV. Разработка технологии получения сульфата железа (II).

4.1. Изучение фильтруемости пульп с осадками моногидрата сульфата железа (II).

Исследование процесса фильтрации пульп, образующихся в процессе извлечения железа из железосодержащих промышленных металлических отходов и выпарки вытяжки сернокислотной переработки отхода проводили на лабораторной установке, состоящей из узлов накопителя и фильтрации. В качестве фильтра применяли фильтрующую кислотостойкую ткань (рис.11.). Характеристики пульпы даны в таблице 11.

Необходимое количество пульпы из накопителя (1) заливают в воронку Бюхнера (2), на которой укладывается фильтровальная ткань (3). Фильтрат из воронки (2) при фильтрации стекает в фильтрате - сборник (4).

Разделяющаяся способность пульпы на твердую и жидкую фазы при фильтрации характеризуется фильтруемостью, условно обозначаемой ϕ . Последняя не зависит от внешних условий, создаваемых для проведения процесса фильтрования, а является функцией физического состояния твердой и жидкой фаз в момент проведения.

Фильтрование. Фильтруемость численно равно произведению высоты, сформированного на фильтре слоя осадка, на объем фильтра прошедшего через единицу времени, при перепаде давления на единицу времени и определяется по формуле [72-76].

$$O = \frac{V_{\phi} \cdot h_{oc}}{\Delta P \cdot S \cdot \tau} \quad (4.1)$$

S - поверхность фильтра, m^2 ; τ - продолжительность фильтрования, сек; ΔP - разность давлений, H/m^3 ; V_{ϕ} - объем фильтрата, m^3 ; h_{oc} - высота слоя осадка, мм.

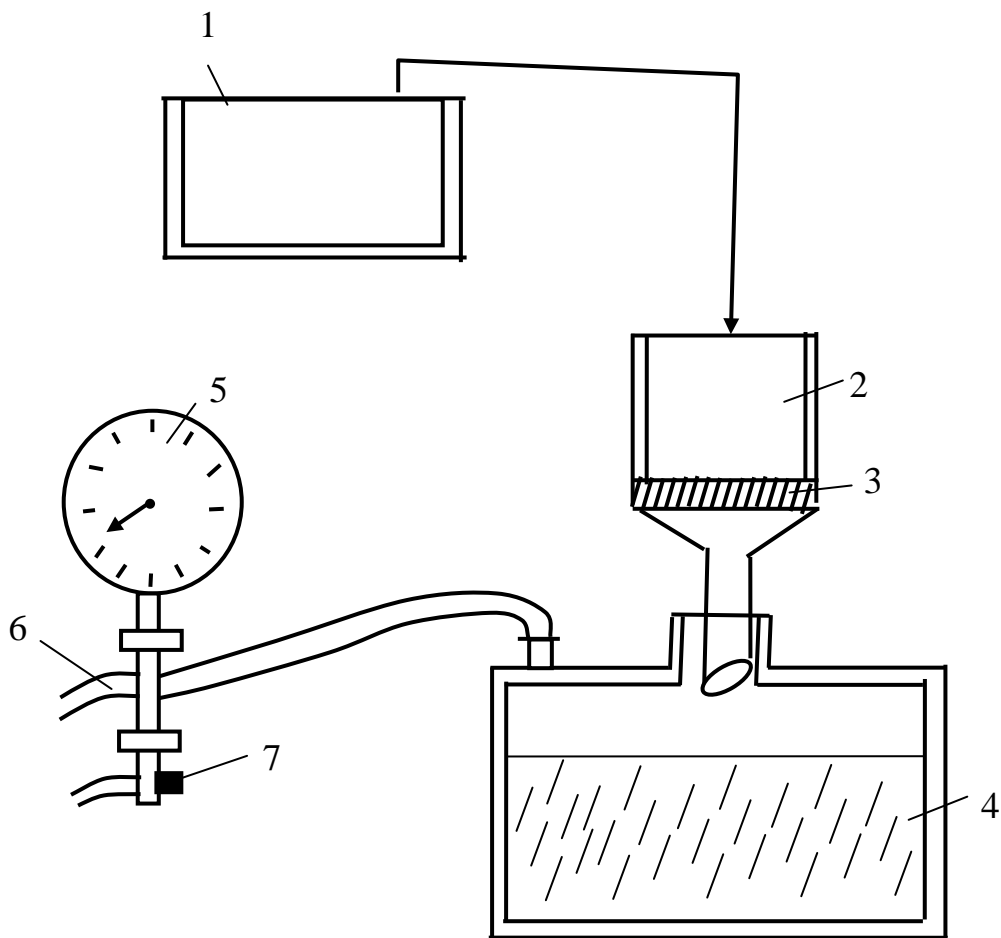


Рис. 11. Схема лабораторной фильтрационной установки

1- накопитель для пульпы, 2 – воронка Бюхнера, 3 – перегородка, 4 – фильтратосборник, 5 – вакуумметр, 6 – отвод к вакуумной линии, 7 – вентил для легулировки.

Таблица 11

Характеристика	Пульпы
	С осадками моногидрата сульфата железа (C ₅)
Соотношение Т:Ж	1,0:1,694
Содержание твердой фазы. %	37,121
Удельная масса, кг/м ³	-
Кинетическая вязкость, мм ² /с рН среды	-

Результаты опытов по исследованию процесса фильтрации пульпы с осадками моногидрата сульфата железа образуются при извлечении железа из отхода производства и выпарки вытяжки серноокислотной переработки отхода при ваточном давлении $0,3922 \cdot 155 \text{ Н/м}^2$ и площадью фильтрата $0,05024 \text{ м}^2$ при 25°С представлены в таблице 12.

Таблица 12. Фильтруемость пульпы с осадком моногидрата сульфата железа

Количество пульпы, г	Давление ΔP , $\text{Н/м}^2 \cdot 10^{-5}$	Время τ , мин	Толщина твердого остатка, мм	Фильтруе- мость Φ , $\text{м}^2/\text{н.г}$	Скорость фильтрации, $\text{кг/м}^2 \cdot \text{С}$. По твёрдой фазе по фильтрату	
100	0,3922	0,7	25	4230,0	-	-
200	0,3922	1,2	32	6312,0	-	-
300	0,3922	1,6	38	8431,5	-	-
400	0,3922	1,9	43	10712,	-	-

Результаты опытов показывают, что фильтруемость пульпы с осадками моногидрата сульфата железа (II) больше, чем фильтруемость пульпы, содержащей непрореагировавшего шлак. Производительность фильтрации для обеих пульп значительно зависит от толщина твердого остатка, сформировавшихся на фильтре. Чем меньше толщина твердого остатка, тем больше скорость фильтрации по фильтрату и твердой фазе. Это указывает на целесообразность проведения процесса фильтрации указанных выше пульп на вращающихся Алптчных вакуум фильтрах, где имеется возможность регулировать толщину твердого остатка за счет изменения скорости вращения вакуум фильтра.

4.2. Принципиальная технологическая схема получения сульфата железа (II) из железосодержащих промышленных металлических отходов.

Из результатов исследования, представленных в главе 3 вытекает целесообразность получения сульфата железа (II), путем сернокислотной обработки железосодержащих промышленных металлических отходов с последующей фильтрацией образующейся пульпы.

В соответствии с этим нами предложена принципиальная технологическая схема получения сульфата железа из железосодержащих промышленных металлических отходов (рис. 12).

В реактор синтеза (1) через весы (2) загружается промотхода, туда же подают расчётное количество вода и серная кислота через мерники (5, 6). Растворение промототхода в 30%-ный серной кислотой производится интенсивным перемешиванием с помощью механической мешалки при температуре $75\div 80^{\circ}\text{C}$ в течение 150-180 минут. При непрерывном перемешивании реакционной смеси образуется однообразная суспензия сульфата железа (II). Суспензию из реактора (1) направляют в кристаллизатор (12), где при температуре $20-25^{\circ}\text{C}$ в течение 2-3 суток происходит кристаллизация железного купороса. Выпавшие зеленовато-синие моноклинные кристаллы железного купороса, затем подают в узел расфасовки (15). Готовый продукт расфасовывают в полиэтиленовые мешки, которые запаивают и отправляют на склад.

Технология получения раствора железного купороса из железосодержащих металлических отходов приведена на рис. 3.1. Процесс выщелачивания металлического отхода в растворах серной кислоты рекомендуется осуществлять в реакторе и других оборудовании из нержавеющей стали [83-86].

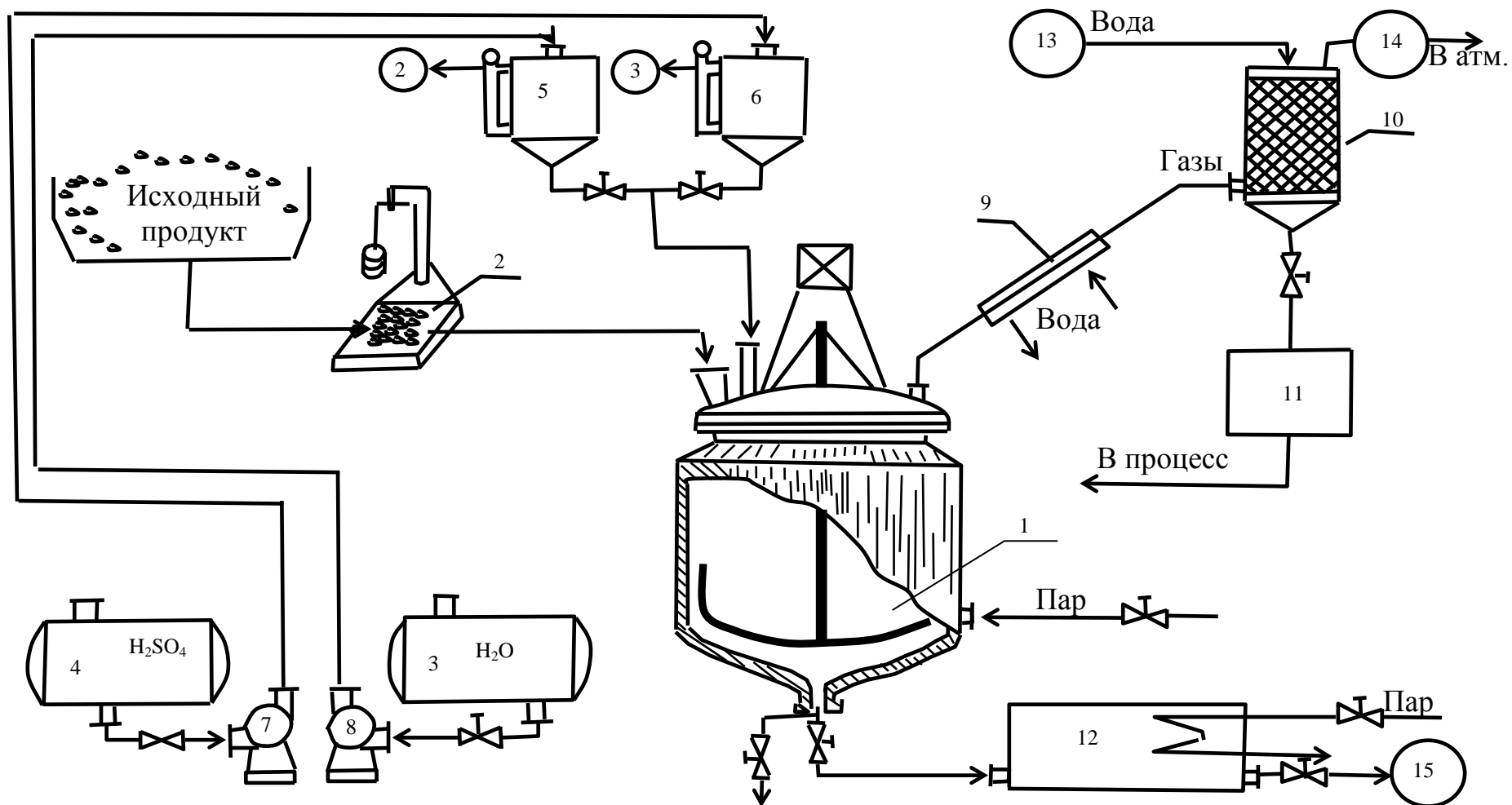


Рис. 12. Аппаратурная схема установки сернокислотного выщелачивания промышленных отходов. 1-реактор; 2, 3-емкости; 4-весы; 5, 6-мерники; 7, 8-насосы; 9-холодильник; 10-абсорбер; 11-сборник; 12-кристаллизатор; 13-вентилятор; 14-водяной насос; 15-узел расфасовки.

Расходные коэффициенты на переработку железосодержащего металлического отхода приведены в таблице 13. Расчет проводился из материальных потоков, рассчитанных по переделу выщелачивания на основании испытаний, а также практических результатов лабораторных испытаний.

Таблица 13.

Расходные коэффициенты на 1 т железосодержащего металлического отхода производства (укрупненные данные).

№	Наименование расходуемых видов сырья и энергоресурс.	Единица измер.	Количество
1	Кислота серная, ГОСТ 2184-77	т	1,4
2	Горячая вода (70-80 ⁰ С)	м ³	2,1
3	Вода техническая	м ³	5,0
4	Пар	м ³	2,5-3,0
5	Фильтроткань ПХБ артикул 86005	п.м.	4-5

Норма технологических режимов процесса получения раствора железного купороса приведена в таблице 14. В ней также показаны все операции, происходящие в процессе.

Таблица 14.

Нормы технологического режима процесса получения раствора железного купороса.

№	Наименование операций и реагентов	Продолжительность стадии	Температура, °С	Давление	pH	Т:Ж	Примечания
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Прием, хранение и загрузка серной кислоты а) Загрузка серной кислоты в бак-сборник (поз.3) б) Из бака-сборника кислота насосом (поз.7.) подается в мерник (поз.6.)	1,5-2,0 Часа	(летом +35 зимой -30)	атм.	-	-	Подается из цистерны
2	Подготовка отхода а) По транспортеру отход загружается в весы б) Загружается в реактор в) Промывка с горячим паром, вода сливается из реактора.	40-60 мин. 10-15 мин. 5-10 мин. 25-35 мин.	- 90-100	атм. атм.	- -	- 1:2	Подается из грузовых автомобилей Слив собирается в бак
3	Выщелачивание (поз.1) а) Загрузка технической воды	20 мин.	комнат.	-	7	-	Подается из мерника

Продолжение таблиц 14.

1	2	3	4	5	6	7	8
	б) Загрузка серной кислоты	20 мин.	комнатная	-	1	-	Подается из мерника Число оборотов мешалки 400 мин ⁻¹
	в) Выщелачивание	3,5-4,5 час	70-80	15-40 мм.вод. с.	1,5-1,8	1,4	
	г) Выгрузка пульпы	0,5-1,0 час	70-80	атм.	1,8	-	Орошение абсорбера раствором натриевой щелочи
4	Улавливание газовой фазы	непрерывно	50-70	1,5 атм.	-	-	
5	Фильтрация пульпы	0,5-1,0 час.	40-60	атм.	1,8	-	
6	Фильтрация слива	0,5 час	65-75	разряж	-	-	В конце упарки контролируется плотность р-ра
7	Упарка раствора	1,0-1,5 час.	90-98	разряж	-	-	
8	Кристаллизация FeSO ₄ ·7H ₂ O	1,0-1,2 час	30-60	разряж	-	-	
9	Упаковка готового продукта	0,5-1,5 час.	комнат	атм.	-	-	Упакуется в бумажных мешках.

В ходе испытаний отмечена затруднительная фильтрация раствора железного купороса, но при температуре 30-50⁰С раствор хорошо фильтруется. Полученный FeSO₄·7H₂O представляет собой зеленовато-синие моноклинные кристаллы с плотностью 1,898 г/см³, при 18⁰С, температура плавления 64⁰С [77-82].

Результаты опытных испытаний подтвердили в целом лабораторные исследования по выщелачиванию железосодержащего металлического отхода в кислых средах. Уточнено аппаратное оформление передела выщелачивания в реакторах с механическим перемешиванием и обогревом глухим паром. Возможен вариант воздушного аэрирования пульпы.

На основании испытаний рассчитан материальный баланс способа, представлено возможное аппаратно-технологическое оформление его. Технологическая схема состоит из очистки металлического отхода, одностадийного сернокислотного выщелачивания, фильтрации, упарки растворов и кристаллизации железного купороса.

В таблице 15. приведены данные по контролю производства. Из таблицы видно, что в процессе каждой операции в определенное время надо проверять и по состоянию раствора проводить анализы.

На основании опытно-промышленных испытаний рассчитан материальный баланс способа, и возможное аппаратно-технологическое оформление его (таблица 16.).

Таблица 15.

Контроль производства железного купороса.

№	Операция процесса, аппарат, место изм.	Что контролируется	Частота контроля	Нормы и технические показатели	Осуществление контроля	Способ контроля
1	2	3	4	5	6	7
1	Исходные сырье и реагенты: Железосодержащий металлический отход	Содержание железа, влаги и цветных металлов	Каждая Партия	Fe 80% влаги 3,5%. Al=1÷1,5%; Cu=0,5÷1.0%; Zn=0,5÷1.0%;	Хим. лаборант.	Показывающий Показывающий Регистрирующий
2	Серная кислота	Плотность	Каждая партия	$\rho=1,79-1,83$ г/см ³	Хим. лаборант	
3	Горячая вода (умягченная)	Температура	Перед промывкой	Температура 70-90 ⁰ С	Аппаратчик	
4	Промывка исходного отхода	Температура воды	Перед промывкой	90-100 ⁰ С По расчету Т:Ж=1÷(2÷3)	Аппаратчик	
5	Выщелачивание	Количество воды Количество отхода (продукта)	Перед выщелачиванием		Аппаратчик	

Продолжение таблицы 15.

1	2	3	4	5	6	7
6	Газоочистка (абсорбция)	pH	В процессе	1,5-1,8	Аппаратчик	Регистрирующий
		Температура пульпы	В процессе	80-90 ⁰ С	Аппаратчик	Показывающий
		Хим. анализ раствора	1 раз в смену	-	Аппаратчик	Показывающий
		Разряжение	Постоянно	10-15 мм. вод. ст.	Аппаратчик	Показывающий
		Общий расход газа	при работе абсорбера		Аппаратчик	Показывающий
7	Фильтрация пульпы	Содержание Н ₂ S	1 раз в смену		Газовая служба	
		Содержание сернистых газов (SO ₂)	1 раз в смену		Газовая служба	
		Давление	Постоянно в процессе	0,6-0,8	Аппаратчик	Показывающий

Продолжение таблицы 15.

1	2	3	4	5	6	7
8	Упарка раствора	Содержание Fe SO_4 Плотность	Каждая партия 1-2 раза в смену	Fe SO_4 200-250 г/л $\rho=1,23-1,27$ г/см ³	Хим. лаборат. Аппаратчик	
9	Бак-хранилище для раствора $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Содержание FeSO_4	1 раз в сутки	Содержание, г/л FeSO_4 230-250	Хим. лаборат.	Хим. анализ
10	Бак-хранилище для технической воды	Содержание H_2O	1 раз в сутки	По ГОСТу	Хим. лаборат.	
11	Проверка готового продукта перед отправкой	Содержание FeSO_4 , твердых частиц и свободной серной кислоты	Каждая партия	По временному ТУ.	Хим. лаборат.	Регистрирующий

Таблица 16.

Сводный материальный баланс гидрометаллургической переработки железосодержащих металлических промышленных отходов с получением 1 т. железного купороса по схеме очистка, промывка, выщелачивание, упарка, кристаллизация и сушка.

№	Операции	Материалы баланса	Единица измерения	Всего	В том числе, кг		
					Fe ²⁺	H ₂ SO ₄	Остатки
1	2	3	4	5	6	7	8
I	Очистка и промывка	ПОСТУПИЛО:					
		1)металлический отход	т	0,320	-	-	-
		2)вода	м ³	0,4			
		3)пар	м ³	0,3			
		ПОЛУЧЕНО:					
		1)металлический отход	т	0,304	-	-	-
		2)промвода	м ³	0,6			16
II	Выщелачивание	ПОСТУПИЛО:					
		1)металлический отход	т	0,304			
		2)вода на выщелачивание	м ³	3,1			
		3)серная кислота	т	0,42		420	
		4)пар	м ³	0,6			
		5) вода на промывку	м ³	0,20			
		ПОЛУЧЕНО:					
		1)фильтрат	м ³	3,9	228	2,5	4

Продолжение таблицы 16.

1	2	3	4	5	6	7	8
III	Упарка	2) провода	м ³	0,23	12		
		3) кек (по сухой массе)	кг	60	13		47
		ПОСТУПИЛО:					
IV	Кристаллизация	1) фильтрат	м ³	3,9	228	2,5	4
		ПОЛУЧЕНО:					
		1) пульпа	м ³	1,7	228	2,5	4
		ПОСТУПИЛО:					
		1) пульпа	м ³	1,7		2,5	4
		2) вода на промывку	м ³	0,18			
V	Сушка	ПОЛУЧЕНО:					
		1) маточный раствор	м ³	1,2	26	0,5	1
		2) влажный купорос	т	1,065	202	2,0	3
		ПОСТУПИЛО:					
		1) влажный купорос	т	1,065	202	2,0	3
		ПОЛУЧЕНО:					
		1) сухой купорос	т	1,012	201	2,0	3

ВЫВОДЫ

1. Исследованием процесса выщелачивания железа из промотхода в зависимости от кинетических параметров химического процесса. Установлено, что процесс выщелачивания зависит от концентрации серной кислоты, температуры, а так же соотношения Т:Ж. На основе экспериментальных данных вычислены кинетические параметры реакции взаимодействия железа с растворами серной кислоты.
2. Предложено, что начало процесса выщелачивания железа протекает в кинетическом режиме. По мере образования сульфатов железа на поверхности промотхода переход серной кислоты через соли сульфатов затрудняется и процесс выщелачивания протекает по диффузионному механизму.
3. Разработаны комплексная технология переработки металлосодержащих промышленных отходов с целью получения товарного продукта.
4. В лабораторной опытной установке получены опытные образцы железного купороса

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ходжаев О.Ф., Хасанов ТТ., Каландаров К.С. Химическая переработка металлосодержащих промышленных отходов. Цветные металлы -1999 -№12.- С.41-44.
2. Бескин А.А., Просветова А.В., АTRAS А.Н. Современные способы рационального использования металлоотходов производства (утилизация шламов отходов гальванических производств). ЦНИИТЭИ автотранс. М.,- 1989.-129с.
3. Ватолин Н.А. Переработка некоторых отходов цветной металлургии. //Химия в интересах устойчивого развития.- 1993.-№1.-С.337-341.
4. Равич Б.М., Окладников В.П., Лыгач В.Н., Менковский М.А. Комплексное использование сырья и отходов. М.: Химия.-1988.-С. 122.
5. Барбин Н.М., Казанцев Г.Ф., Ивановский Л.Е. Ионные расплавы как среды для чистых технологических процессов переработки отходов цветных металлов// Химия в интересах устойчивого развития, 1993, №1,С.227-233.
6. Букин В.И., Игумнов М.С., Сафанов В.В., Сафанов Вл.В. Переработка производственных отходов и вторичных сырьевых ресурсов, содержащие редкие, благородные и цветные металлы. М.: 2002 -204с.
7. Золотухин В.А., Попов В.А. Основные пути развития производства и потребления из лома и отходов в странах СНГ.// Цветная металлургия. - 1992.№10.-С31.
8. Доранев И.А. Внутренней и глобальный рециклинг отходов производства - путь к малоотходным технологиям. // Металлургия.-2001.-№10. С.35-36.
9. Юсупходжаев А.А. Шлаки медного производства АГМК: проблемы и пути решения. Тезисы научно практической конференции профессорско-преподавательского состава Ташкентского химико-технологического института.Ташкент 2001г.
10. Юсупходжаев А.А., Сулейманова К.И. Новая концепция создания экологически чистой технологии получения меди из полупродуктов и

отходов производства Алмалыкского медеплавильного завода и портика ее реализации в промышленность. Тезисы научно практической конференции профессорско-преподавательского состава Ташкентского химико-технологического института .Ташкент 2001г.

11. Купряков Ю.П. Шлаки медеплавильного производства и их переработка. М.: Metallurgia.-1987.-200с.

12. Антоненко Л.К., Затеев В.Г. Проблемы переработки, и захоронения отходов горно-металлургического производства. Горный журнал. -1999. -№2. -С. 70-73.

13. Мозланов А.С, Ходжаев О.Ф. Переработка железосодержащих пром-продуктов и промотходов.// В кн.: Актуальные проблемы химии и технологии переработки полиметаллического сырья Узбекистана. Ташкент.-1997.-С.48.

14. Хасанов Т.Т., Ходжаев О.Ф. Переработка алюмо-. железосодержащих промышленных отходов. В кн.: Проблемы и перспективы химии и химической технологии. Навои. 1998.-С.119.

15. Богачаева Л.М., Исмаев Х.Р. Гидрометаллургическая переработка медьсодержащих материалов. Тошкент. ФАН. -1989. -С 62.

16. Руро В.П., Ким Г.Ч., Ходжаев О.Ф., Ганиев Ш.У. Аммиачный электролит для переработки металлоотходов вольфрама и молибдена. В кн.: Актуальный проблемы химии и технологии переработки полиметаллического сырья Узб. Ташкент. -1997.-С. 22.

17. Ибрагимова М.А., Гуро В.П., Ходжаев О.Ф. Переработка промотходов вольфрама и молибдена в аммиачном электролите с разделением элементов В кн.: Проблемы и перспективы химии и химической технологии. Навои. 1998.-С.18.

18. Hjkstra James, Mikhalko Edward. Process for recovering platinum grup metals from deactivated catalyst.// Pat.№897150.GB.Int.cl. B01 f 23/96 Publ. 11.03.1962.

19. Пейкоиа В., Васильев Х., Цонева Л. Отработанные катализаторы являются сырьем для получения (вторичных) металлов платиновой группы. // Рудодоб. Metallургия.- 1968.-Т.23.-№9.-С.44-49.
20. Извлечение благородных металлов из отработанных катализаторов. // Пат .№56-160332. Япония. МКИ с 01 д 55/00. Опубл. 10.12.1981.
21. Земяков С.В., Васильев В.Д. Применение фторной технологии для переработки катализаторов. // Отчет ИНХ СО АН СССР. № Гос. рег. 0181101239. Новосибирск. 1982.-35с.
22. Ивашенцев Я.И., Тимонова Р.И. Хлорирование палладия и поведение его хлорида при нагревании. Журн.неор.химии. -1967. –Т.12. -№3. -С.592-595.
23. Ивашенцев Я.И., Негепуренко А.В. Исследование хлоридовозгонки палладия и платины из катализаторов на основе оксида алюминия. // Изв.вузов. Цветная металлургия. -1976. -№3.-С.87-90.
24. Сафонов В.В., Миреев В.А. Изучение гетерогенный равновесий конденсированных палладийсодержащих хлоридный системах. Журн.неор.химии. -1986. –Т.31. -№11. -С.2977-2982.
25. Recovery of palladium, platinum and gold. // Pat.№1090294.GB.Int.cl.C22b 11/04 Publ. 18.11.1967.
26. Дауренбсков Б., Соколовский Д.В., Попова М.М., Дорфман Я.А. Регенерации палладия из палладиевых катализаторов на носителях. Изв. АН Каз.ССР.Сер.хим. -1972. -№2. -С.6-10.
27. Негунуренко А.В., Ивашенцев Я.И. К вопросу извлечения платины из отходов производства катализаторов. // Изв. Вузов, Цветная металлургия. - 1976.-№3.-С.143-145.
28. Базилевский Н.М. Новые технологические процесса переработки отходов, содержащих благородные металлы.// В кн.: Вторичные цветные металлы. -М.: Цветметинформация.-1981.-С.47-48.
29. Бучихин Е.П., Кузнецов А.Ю., Чекмарев А.М., Уткина Л.В. Переработка отработанных катализаторов в смешанных растворителях. // Изв. ВУЗ, Цветная металлургия. - 1999. -№2. -С. 26-29.

30. Иваншенцев Я.И., Нечепуренко А.В. Исследование хлоридовозгонки палладия и платины из катализаторов на основе оксида алюминия. // Изв. ВУЗ, Цветная металлургия. 1976.-№3.-С.87-90.
31. Радусhev P.X., Прохоренко Е.Н., Бельченко М.Г., Григорьев Л.О. // Утилизация отработанного медь-хром-бариевого катализатора с использованием аммиачных сред. Изв. ВУЗ, Цветная металлургия. -2001. - №3.-С.6-10.
32. Каримов P.X., Махкамов X.M., Абдурахмонов М. и др. Способ утилизации отработанных железа хромовых катализаторов среднетемпературной конверсии оксида углерода цинк-медно катализаторов и цинковых поглотителей сероочиски природного газа. Патент 4486. 6В01.Ј37/00 ІНДР 9600 845.1. Официальный бюлл. ГПВ РУз. 1997-№3.-С50.
33. Ходжаев О.Ф. Вопросы импортзамещения в металлургии цветных и редких металлов. // Узб.хим.журн. -1996.-№1.-С.38-42
34. Cichy P. Recovery of precious Metals from spent aluminacontaining catalysts. // Pat.№4337085, USA.cl.C.22.b 11/00.U.S. cl.75-83. Publ.29.06.1982.
35. Kacso F., Campian E., Szabo J., Almasi M. proceden de ricuperare a nichelului din cftflizatori uzati. // Пат.№:67180,СРРМКИ³ С22В5/20. Оpubл.05.02.1979.
36. Лякишев Н.П., Циетков Ю.В., Лайонс P., Флоров В.А. // Экологически чистые энерго-плазменнотехнологические комплексы в металлургии будущего. Международная конференция. «Черная металлургия России и стран СНГ вXXI веке». -Москва.июль.1994.
37. Краткая химическая энциклопедия. М.:-1963.-С.37
38. Леснова Е.В. Практикум по неорганическому синтезу. М.:-1977.
39. Позин М.Е. Технология минеральных солей. Л.: Химия 1970.-С.127.
40. Некрасов Б.В. Курс общей химия М.:-1960. С.752.
41. Kiyama Masao, Tokado Toshio. Tern compounds formed by the aerial oxidation of ferrous salt solution. //Bull.Chem.Soc.Jap.-1972.-v.45.-no.6.-p.1923-1924.

42. Shuft Thomas C Vista ferrous sulfate. Palletized ferrous sulfate mono hydrate product and method for making the Sanely. L.T.D.№654871.3a*B.i.13.02.91.Ony6.-i. 22.04.92. НКИ 71/61.
43. Богачева Л.М., Исматов Х.Р., Мавланов А.С. Получение солей из отходов металлургических производств. В кн.: Проблемы разработки химической технологии импортзамещаемой продукции з Узбекис.^ . Ташкент.-1995.-С51.
44. Мавланов А.С. Разработка гидрометаллургического способа получения железного купороса из пиритного концентрата и железосодержащего отхода. // Автореф. дис.канд.техн.наук. -Ташкент. -2002.-20с.
45. Мавлонов А.С., Ходжаев О.Ф. Использование железосодержащего отхода в производстве коагулянтов. // В кн.: Узбекистонда кимё таълими, Фани ва технологияси. Тошкент.-2002.-С.217.
46. Радулова И.В., Брайкова П. Лека пром. -1956.-Т.5.-.№1.-С-41.
47. Дыбина В.П. Технология минеральных солей. М.: Госхимиздат. 1949.
48. Конюхова Е.Б., Шокин. И.Н., Кузницова А.Г. // Труды МХТИ. -1967. - №56.-С. 120,202.
49. Кулигин С.А. и др. Комплексное использование железных руд месторождения Западный Каратал. Тезис доклад Всесоюзной конф. По комплексному использованию руд и концентратов. М.: 1975. -С.9.
50. Рамазанов М.Р. Новая техника и экономическая эффективность, (об использовании FeS- пирита). // Цветные металлы. 1977.-№2.-С.1-6.
51. Мавлонов А.С, Богачева Л.М., Мирвалиев З.З. Изучение механизма и химизма сульфатизации сульфидных концентратов. // В кн.: Новые неорганические материалы (получение, свойства и применение). Ташкент.-1996.-С.67.
52. Ванюков А.В. и др. Переработка пиритных концентратов в печи ПЖВ.//Цветная металлургия, 1985. -№12. –С.30-32.

53. Мавлонов А.С., Ходжаев О.Ф. Гидрометаллургическая технология комплексной переработки пиритных концентратов. В кн.: Узбекистонда кимё талими, Фани ва технологияси. Тошкент, -2002.-С.219.
54. Мавлонов А.С. Ходжаев О.Ф. Камолов Т.О. Получение желтого железистоокисного пигмента из отходов пиритного концентрата. // Вестник Омского гос. Ун-та. Сер.Химии и хим.тех. -2001.-№2.-С.193.
55. Миркин А.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Наука -1961.-540с.
57. Руководства по рентгенофазному исследованию металлов. // Под редакцией Франк-Каменского В.А. –Л.Ю. Недра, 1975. -390с.
58. Бокий Я.Л. Порай-Кошиц М.А. рентгеноструктурный анализ. –М., МГУ, 1960. -632с.
59. Зевин Л.С., Завялов Л.Л. Количественный рентгенофазный анализ. - М.,Недра, 1974.- 184с.
60. Геллер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний. М.,Недра, 1966. -Т.1. - 362с.
61. Алексеевский Е.В. Количественный анализ. Л, Госхимиздат, -1955.-630с.
62. Пршибл П. Комплексоны и химическом анализе. М.: ил-1060.
63. Ванюков В.В. Инверсионно-вольтамперметрическое определение золота, палладия и платины Автореферат диссертации к.х.н. Ташкент – 2003. -20 с.
64. Практикум по физико-химическим методам анализа Под. ред. Петрухина О.М.: Химия.- 1987. -248 с.
65. Кнопович Ю.М., Марачевский Ю.В. Анализ минеральной сырьев. М.: Химическая литература. -1965ю-1955 с.
66. Paulik F., Paulik J., Ergey L.. Der Derivalodraph. 1. Mitteilung Ein automatish registricrender Apparat, Zur glcichzeitigen Ausfuchrung der Differential - thermogravimet - rischen Untersuchungen. // Z. Anal. Chem.- 1958.-V.160.-No.4.-P.241-250.

67. Абдуманнапов Д.А., Тогашаров А.С., Тухтаев С. Получение соединения железа из железосодержащих промышленных металлических отходов. // Композиционные материалы. -2014.-№1.-С62-65.
68. А.С. Тогашаров, Д.А. Абдуманнапов, С. Тухтаев . // Изучение выщелачивания железа из металлических отходов. «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари, IV Республика илмий-амалий анжуманининг илмий мақолалари тўплами». Термиз -2014.1-3май.-С.156-157.
69. Кармазин В.Н., Кармазин В.В. Магнитные методы обогащения. М.: - Недра.-1978. 255с.
70. Шокиров Ш.Ю., Салимов З.С., Шакаров Т.Н., Мкртчян Р.В. Обогащения Ангренский каолинов с помощью магнитной сепаратора. // Узб.хим.журн. - 1993.-№1.-С.24-27.
- 71.Абдурахманов С., Ходжаев О.Ф., Кунбазаров А., Прохоренко Г.А. Извлечение ценных компонентов из горючих сланцев Кызылкумского региона. // ДАН РУз. -1997.-№5.- С.33-36.
72. Практикум по физической химии. Под. ред. СВ. Горбачева. М.: Высшая школа. -1974.-С.496.
73. Изотерма растворимости $H_2SO_4 - FeSO_4 \cdot H_2O$
74. Спиридонов В.П., Лапаткин А.А. Математическая обработка физико-химических данных. М.: МГУ. - 1970. 220 с.
75. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М.: Высш. школа,- 1978.-319 с.
76. Шефтель Н.И. Сталь. - 1954 - № 7. - С. 655.
77. Сериков Н.Ф. Сталь. - 1954 - № 7. - С. 651.
78. Ганз С.Н., Лукьяница А.И., Бельгина Л.А. // Журн.прикл.хим.-1964.-Т.37.- №7.-С.1606.
- 79.Металлургия благородных металлов. // Под.ред. Л.В. Чугаева -М.: Metallurgia.-1987.-323с.
80. Кравченко Н.Д., Кармазин В.Н. Магнитная сепарация отходов цветных металлов. М.: Metallurgia.-1986.-451с.

81. Патанов В.Д., Ехлокова Г.П. и другие. Разделение магнетита и монокремного перротина магнитными методами обогащения руд черных металлов. М.: Недра.-1979.-213с.
82. Пирогов В.Н., Пирогова В.В. Минералогические исследования железных и марганцевых руд. М.: Недра.-1973.-480с.
83. Кравченко Н.Д., Губаревич В.Н. Магнитные и электромагнитные аппаратов для сепарации отходов цветных металлов. М.: Цветметинформация-1983.-43с.
84. Дудник А.Л., Аранович В.Л., Гурин В.Д., и др. Способ переработке кислых отходов гидрометаллургии. // Патент.РУз.№4898 от 26.08.1997. Офф.бюлл.ПВРУз.-1998.-№1.-С65.
85. Максимов В.И. Электрохлоринация как метод комплексного извлечения металлов. М.:Металлургиздат.- 1975.-320с.
86. Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. ИЛ.М.: 1954.