

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

261617
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 09 C 1/36

(22) Přihlášeno 08 01 86
(21) (PV 161-86.A)

(40) Zveřejněno 15 07 88

(45) Vydáno 15 05 89

(75)
Autor vynálezu

DADÁK VOJTĚCH ing., ZÁVODNÍK JIŘÍ ing.,
PÁLFFY ALEXANDER ing. CSc., PŘEROV, ZUBČEK LADISLAV ing.,
NOVÁK LUBOŠ ing. CSc., ČESKÁ LÍPA, HINTERHOLZINGER OTTO ing.,
LIBEREC

[54] Způsob zpracování odpadu při výrobě titanové běloby za vzniku síranu železitého a síranu titanitého

1

2

Řešení problému odpadů při výrobě titanové běloby spočívá v současné elektrolytické redukci technického roztoku oxidosíranu titaničitého a oxidaci roztoku odpadní zelené skalice z výroby titanové běloby v elektrolyzáru s elektrodovými prostorami navzájem oddělenými aniontoměničovou membránou nebo diafragmou, za vzniku síranu železitého a síranu titanitého.

Vynález se týká zpracování odpadu při výrobě titanové běloby za vzniku síranu železitého a síranu titaničitýho.

Výroba titanové běloby sulfátovým způsobem z ilmenitu spočívá v rozkladu ilmenitu kyselinou sírovou na směs oxidosíranu titaničitýho, síranu železnatého, síranu železitého a dalších doprovodných látek. Tyto sírany jsou rozpuštěny ve vodě, síran železitý je kovovým železem redukován na síran železnatý a malá část oxidosíranu titaničitýho na síran titanitý. Z roztoku jsou sedimentací odstraněny mechanické nečistoty, ochlazením je část železa vyloučena jako heptahydrát síranu železnatého, matečný roztok po oddělení heptahydrátu síranu železnatého je zahuštěn odpařením a hydrolyzován na hydroxid titaničitý. Hydroxid titaničitý je od zředěné kyseliny sírové (cca 20 %) oddělen filtrací a dále zpracován promýváním vodou, kalcinací a mletím na finální výrobek, titanovou bělobu. Při promýváním hydroxidu titaničitýho vznikají vody znečištěné kyselinou sírovou a síranem železnatým.

Při tomto způsobu výroby titanové běloby zniká značné množství vedlejších produktů. Na 1 tunu vyrobené titanové běloby odpadá 4,2 tuny heptahydrátu síranu železnatého (zelené skalice), 1,3 až 1,6 tuny kyseliny sírové ve formě 20% roztoku a proměnlivé množství znečištěných vod s obsahem 0,4 až 0,6 tuny kyseliny sírové.

Vznik uvedených odpadů souvisí s vlastní technologií výroby titanové běloby. Titanová běloba, jako vysokoprocenní oxid titaničitý, je vyráběna ze suroviny, která mimo titan obsahuje též vysoké procento železa. Další železo v kovové formě je při výrobě používáno k redukci titanových roztoků.

Kyselina sírová je používána k rozkladu ilmenitu a protože netvoří součást výrobku, vystupuje opět z výroby buď ve formě zředěných roztoků, nebo vázána na železo jako síran železnatý.

Oba vedlejší produkty, zelená skalice a zředěná kyselina sírová jsou znečištěny oxidosíranem titaničitým a sírany dalších kovů, jako hořčíku, manganu, hliníku apod., původně přítomných v ilmenitu. Hlavní nečistotou ve zředěné kyselině sírové je síran železnatý.

Likvidace uvedených odpadů činí značné obtíže. Zelená skalice může být používána k čištění odpadních vod, termickým způsobem zpracovávána na oxid železitý a kyselinu sírovou, chlorací převáděna na chlo-

ridosíran železitý FeSO_4Cl , použitelný jako koagulační činidlo při čištění pitných nebo chladicích vod, nebo haldována. Většímu rozšíření použití zelené skalice, odpadající při výrobě titanové běloby, však brání obsah nečistot. Zředěná kyselina sírová se obvykle zahušťuje odpařením a takto upravená se používá při výrobě fosforečných hnojiv. Při zahušťování kyseliny sírové odpadá další podíl silně nečištěného síranu železnatého ve formě monohydrátu v množství 0,9 až 1,0 tun na 1 tunu vyrobené titanové běloby.

Třetí druh odpadu z výroby titanové běloby — znečištěné oplachové vody — jsou obvykle s částí zředěné kyseliny sírové neutralizovány hydroxidem vápenatým a vzniklý síran vápenatý, znečištěný hydroxydy železa a titanu, se odděluje a ukládá na skládkách nebo se suší a používá jako surovina při výrobě cementu.

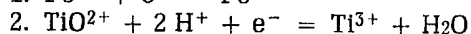
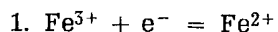
Z uvedeného vyplývá, že problém výroby titanové běloby z ilmenitu sulfátovým způsobem úzce souvisí s problémem likvidace odpadů a tím s problémem ochrany životního prostředí v okolí těchto výroben.

Způsob podle vynálezu řeší problém odpadů vznikajících při výrobě titanové běloby jednak snížením produkce odpadní skalice vztaženo na 1 tunu vyrobené titanové běloby, jednak současným zpracováním částí vyrobené odpadní zelené skalice na roztok síranu železitého, který je žádaným prostředkem pro čerění vod.

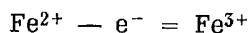
Princip způsobu podle vynálezu spočívá v současné elektrolytické redukci technického roztoku oxidosíranu titaničitýho a oxidaci roztoku odpadní zelené skalice z výroby titanové běloby v elektrolyzáru s elektrodovými prostory navzájem oddělenými iontoměničovou membránou nebo diafragmou.

Technický roztok oxidosíranu titaničitýho vzniká rozpouštěním tzv. rozkladné masy po vzájemné reakci ilmenitu a kyseliny sírové a obsahuje mimo oxidosíran titaničitý též síran železitý, síran železnatý a kyselinu sírovou. Před dalším zpracováním roztoku na titanovou bělobu je nutno zredukovat síran železitý na železnatý a malou část oxidosíranu titaničitýho na síran titanitý. Při dosavadních výrobcích titanové běloby je tento roztok redukován kovovým železem.

Při redukci technického roztoku oxidosíranu titaničitýho způsobem podle vynálezu probíhají v katodové komoře elektrolyzáru následující reakce:



zatímco v anodovém prostoru současně probíhá oxidace síranu železnatého na železitý



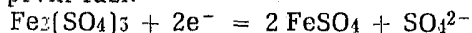
$$E^\circ = +0,77 \text{ V}$$

$$E^\circ = +0,10 \text{ V}$$

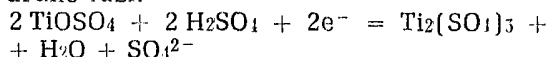
Z hlediska látkové bilance, při zahrnutí i sulfátového aniontu, je nutno zvažovat tyto reakce:

na katodě

v první fázi:



v druhé fázi:



na anodě



Elektrolytická redukce technického roztoku oxidosíranu titaničitého je popsána v řadě patentů [norský pat. 4 309 (1916), něm. patent 310 304 (1917), franc. pat. 494 672 (1917), franc. pat. 663 063 (1928)]. Jedná se však pouze o redukci na katodě, přičemž na anodě vzniká plynný kyslík.

Výhoda navrhovaného řešení spočívá ve spojení obou reakcí, tj. redukce technického roztoku oxidosíranu titaničitého na katodě a oxidace roztoku síranu železnatého na anodě v jednu operaci, čímž je využita katodová i anodová reakce k získání žádaných produktů.

Z látkové bilance redukce technického roztoku oxidosíranu titaničitého a oxidace roztoku síranu železnatého vyplývá, že náhradou redukce kovovým železem způsobem podle vynálezu se sníží množství vznikajícího síranu železnatého, odpovídající cca 0,9 t zelené skalice (s obsahem 17,8 hm. % železa) vztaženo na 1 t vyrobené titanové běloby. Dále se zpracuje cca 1,45 t zelené skalice na 2,15 t roztoku síranu železitého (s obsahem železa 180 g.l⁻¹). Celkem dojde tedy ke snížení produkce zelené skalice o 2,35 t na 1 t vyrobené titanové běloby.

Provádění způsobu podle vynálezu má výhody i pro vlastní technologii výroby titanové běloby. Zavedením elektrolytické redukce místo použití kovového železa pro redukci titanových roztoků se sníží množství nečistot zaváděných tímto železem do těchto roztoků. Jedná se zejména o kovy tvořící barevné sloučeniny, které mohou přecházet do titanové běloby a tím snižovat její kvalitu.

Pokud je prováděna redukce titanových roztoků kovovým železem přímo v rozkladných reaktorech, zvýší se zavedením způsobu podle vynálezu kapacita těchto reaktorů.

Přesným řízením elektrolytické redukce se dosáhne konstantní koncentrace trojmocného titanu v titanových roztocích, čímž se sníží ztráty na vodorozpustném titanu při hydrolyze titanových roztoků.

Způsob podle vynálezu je možno využít ve výrobnách titanové běloby sulfátovým způsobem.

Příklad 1

Roztok vzniklý rozpuštěním ilmenitu v kyselině sírové a obsahující

120 g.l⁻¹ oxidu titaničitého TiO₂

95,2 g.l⁻¹ železa, Fe_{celk}

z toho 22 g.l⁻¹ železa v trojmocné formě Fe³⁺ a

410 g.l⁻¹ síranů SO₄²⁻

z toho 80 g.l⁻¹ volné kyseliny sírové

po uvedení do katodové komory membránového elektrolyzéro, která byla oddělena od anodové komory iontoměničovou membránou, byl na titanové katodě redukován při 95% proudovém výtěžku a proudové hustotě 1 A.dm⁻² a jeho složení bylo upraveno na obsah

1,8 g.l⁻¹ titanu v trojmocné formě Ti³⁺; při 72 g.l⁻¹ titanu (což odpovídá původnímu obsahu TiO₂ 120 g.l⁻¹);

95,2 g.l⁻¹ železa pouze v dvojmocné formě Fe²⁺; a

383 g.l⁻¹ síranů SO₄²⁻, z toho 80 g.l⁻¹ volné kyseliny sírové H₂SO₄.

Do anodové komory byl uváděn roztok síranu železnatého dosycovaný krystalickým heptahydrátem síranu železnatého do dosažení obsahu celkového železa 180 g.l⁻¹. Při cirkulaci roztoku přes anodovou komoru bylo veškeré železo zoxidováno do trojmocné formy na anodě z titanu aktivovaného oxidem rutheničtým při proudové hustotě 1 A.dm⁻² v 82% proudovém výtěžku.

Elektrolýza byla prováděna stejnosměrným elektrickým proudem o zvlnění max. 8 %, napětí na jednom elektrolytickém článku činilo 2,3 V. Lineární rychlost toku roztoků na povrchu elektrod činila 3 cm.s⁻¹.

Příklad 2

Roztok vzniklý rozpuštěním ilmenitu v kyselině sírové a obsahující

117 g.l⁻¹ oxidu titaničitého TiO₂,

95,6 g.l⁻¹ železa, z toho 23 g.l⁻¹ železa v trojmocné formě Fe³⁺ a

412 g.l⁻¹ síranů SO₄²⁻, z toho 76 g.l⁻¹ volné kyseliny sírové H₂SO₄,

po uvedení do katodové komory diafragmového elektrolyzéro, která byla oddělena od komory anodové diafragmou z porézního polyvinylchloridu, byl na katodě ze slitiny olova s 3 % antimonu redukován při 94% proudovém výtěžku a proudové hustotě 2,5 A.dm⁻² a jeho složení bylo upraveno takto na obsah

1,95 g.l⁻¹ titanu v trojmocné formě Ti³⁺; při 70,5 g.l⁻¹ titanu (což odpovídá původnímu obsahu TiO₂ 117 g.l⁻¹;

95,6 g.l⁻¹ železa pouze v dvojmocné formě Fe²⁺ a

381 g.l⁻¹ síranů SO₄²⁻, z toho 79 g.l⁻¹ volné kyseliny sírové H₂SO₄.

Do anodové komory byl uváděn roztok heptahydrátu síranu železnatého dosycovaný krystalickým heptahydrátem síranu železnatého do dosažení obsahu celkového železa 180 g.l⁻¹. Při cirkulaci roztoku přes

anodovou komoru bylo veškeré železo na platinové anodě zoxidováno do trojmocné formy při proudové hustotě 2,5 A.dm⁻² v 78% výtěžku. Elektrolýza byla prováděna stejnosměrným proudem o zvlnění max. 8 proc., napětí na jednom elektrolytickém článku činilo 4 V. Lineární rychlost toku roztoků na povrchu elektrod byla 3 cm.s⁻¹.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob zpracování odpadu při výrobě titanové běloby za vzniku síranu železitého a síranu titanitého, vyznačený tím, že se současně elektrolyticky redukuje stejnosměrným proudem technický roztok oxidosíranu titaničitého o obsahu

50 až 180 g/l oxidu titaničitého,
0,1 až 150 g/l železa celkově (ve dvojmocné i trojmocné formě),
až 500 g/l síranového aniontu SO₄²⁻
v katodové komoře elektrolyzéro při prou-

dové hustotě do 20 A.dm⁻² a teplotě do 95 °C do vymizení obsahu železa v trojmocné formě a dosažení obsahu trojmocného titanu minimálně 0,1 g/l a oxidace roztoku síranu železnatého neustále dosycovaného krystalickým síranem železnatým odpadajícím při výrobě titanové běloby sulfátovým způsobem z ilmenitu v anodové komoře elektrolyzéro až do dosažení koncentrace trojmocného železa minimálně 100 g/l při proudové hustotě do 20 A.dm⁻² a teplotě do 95 °C.