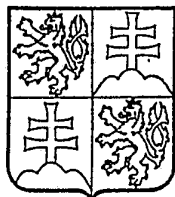


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

273 653

(21) PV 1328-87.W
(22) Přihlášeno 27 02 87

(40) Zveřejněno 14 08 90
(45) Vydáno 24 02 92

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. 5
C 01 G 49/14

(75) Autor vynálezu

DADÁK VOJTĚCH ing., PŘEROV, ZUBČEK LADISLAV ing., ČESKÁ LÍPA,
ZÁVODNÍK JIŘÍ ing., PŘEROV, PÁLFFY ALEXANDER ing. CSc., PŘEROV
HEJL VLASTIMIL ing., PŘEROV, KADERA JAN ing., PŘEROV

(54)

Způsob výroby síranu železitého

(57) Při výrobě titanové běloby z ilmenitu sulfátovým způsobem odpadá několik druhů síranu železnatého znečištěných do různého stupně.

Řeší se investičně levným a provozně jednoduchým způsobem zpracování těchto odpadních síranů železnatých na roztok síranu železitého, použitelného pro čištění vod nebo zpracování rud.

Tyto odpadní sírany železnaté jsou vhodně kombinovány tak, aby se využilo v nich obsažené volné kyseliny sírové pro vznik síranu železitého.

Vynález se týká výroby síranu železitého.

Rozvoj průmyslu a energetiky s sebou přináší potřebu čištění velkých objemů vod jak vstupujících do výrobního procesu, tak z výrobního procesu odpadajících a vypouštěných do veřejných toků. Stejně problémy jsou spojeny i s růstem městských aglomerací, pro které je nutno připravovat pitnou vodu a čistit vody odpadní.

Kvalita vyčištění odpadních vod jak průmyslových, tak i městských nabývá v poslední době, zejména z hlediska ochrany životního prostředí, zvláštní důležitosti.

Pro čištění vody jsou používány různé technologické postupy. Jednou z běžně používaných technologií je čiření vody pomocí železitých solí. Nízké pH hydrolyzy železitých solí a vysoká koagulační schopnost hydroxidu železitého pro nečistoty staví železité soli na důležité místo mezi chemikáliemi používanými pro čištění vod.

Čištění vod není jedinou oblastí, kde jsou železité soli používány. Dalším spotřebitelem železitých solí je úpravnictví nerostných surovin, kde jsou aplikovány při vyluhování chudých polymetalických rud. Při této aplikaci jsou železité soli využívány jako oxidační činidlo a jako zdroj kyselinové složky.

Pro výrobu železitých solí byla navržena řada technologických postupů. Protože se jedná o poměrně levnou chemikálii, vycházejí jednotliví výrobci obvykle z odpadních surovin, pro které nemají odbyt nebo pro které zpracování na železité soli představuje ekonomičtější zhodnocení. Důležitou roli hraje také rozsah strojního zařízení výroben, spojený s investičními náklady.

Navržené způsoby výroby železitých solí lze rozdělit do dvou základních skupin. V první skupině jsou obsaženy postupy zahrnující rozpouštění kysličníku železitého v kyselinách, druhá skupina zahrnuje technologie založené na oxidaci železnatých solí.

Podle prvního způsobu je rozpouštěn kysličník železitý, odpadající z tzv. Ruthnerova postupu moření železa v kyselině solné (Chemische Technik/Leipzig/1985, 37, č. 1) nebo v kyselině sírové. Při této technologii jsou obvykle používány odpadní zředěné kyseliny, jejichž koncentrace nebo použití v jiných oblastech výroby není ekonomicky výhodné. Vlastní technologický postup je snadno ovladatelný a realizovatelný na jednoduchém zařízení.

Podle druhého způsobu jsou oxidovány železnaté soli za použití různých oxidačních činidel na železitou sůl.

Při oxidaci vzdušným kyslíkem je například síran železnatý oxidován za vyšší teploty na bazický síran železitý a ten reakcí s kyselinou sírovou převeden na síran železitý (NSR patent 3326506/1983). Obtížně realizovatelnou operací při této výrobě je vedení oxidační reakce tak, aby bylo do vysokého stupně zoxidováno dvojmocné železo a současně zabráněno vzniku exhalací kysličníků síry.

Při oxidaci chlorem je plynný chlor uváděn do styku s roztokem železnaté soli v absorpčních zařízeních různého typu (NSR pat. 2147999 /1971/; NSR pat. 2710969/1977/). Technologicky nejdůležitější je zařízení pro absorpci plynného chloru v roztoku železnaté soli. V případě nižší účinnosti absorpce než 100 % je nutné zachycovat zbytky chloru v alkalických roztocích za vzniku dalšího vedlejšího produktu, například chlornanu sodného. Manipulace s velkým množstvím chloru vyžaduje speciální bezpečnostní opatření.

Oxidaci železnaté soli lze provádět elektrolyticky při oddělení katolytu a anolytu ionexovou membránou. Elektrolytickou oxidaci železnaté soli je možno spojit s výrobou plynného vodíku nebo s jinou redukční reakcí na katodě, například s redukcí titanových roztoků. Velikost nejdůležitějšího zařízení, elektrolyzeru je odvislá od dosažené proudové hustoty. Elektrolytická výroba železitých solí při současné redukcí titanového roztoku má význam zejména pro snížení produkce zelené skalice při výrobě titanové běloby z ilmenitu sulfátovým způsobem.

Oxidaci železnatých solí lze provádět také chemickými oxidačními prostředky jako jsou ozon, peroxid vodíku (čs. autorské osvědčení č. 195208/1978/), kyselina dusičná a kyslíkaté sloučeniny chloru. Ozon a peroxid vodíku jsou pro výrobu železitých solí poměrně nákladná oxidovadla. Oxidace levnou kyselinou dusičnou vyžaduje zařízení pro následné zpracování kyslíčnicku dusíku. Z kyslíkatých sloučenin chloru jsou pro oxidaci železnatých solí z cenových důvodů vhodné chlornany a chlorečnany, přičemž použití chlornanů je z hlediska čistoty železité soli málo výhodné, protože poskytuje produkt značně znečištěný balastními chloridy. Použití chlornanů a chlorečnanů k oxidaci chloridu železnatého za přítomnosti kyseliny solné je navrhováno v japonském patentu 82 067 027 /1980/ a v evropském patentu 110848 /1983/.

Způsob výroby síranu železitého podle vynálezu spočívá v oxidaci různých druhů síranů železa, které odpadají v tuhé formě a v roztoku při výrobě titanové běloby nebo moření železa roztokem chlorečnanu sodného. Při výrobě titanové běloby sulfátovým způsobem z titanových surovin s obsahem železa odpadají dva druhy síranu železnatého v tuhé formě a roztok síranu železnatého ve zředěné kyselině sírové. Při odželezování roztoku oxidosíranu titaničitého odpadá síran železnatý heptahydrát (zelená skalice) v poměrně málo znečištěném stavu. Hlavními nečistotami u tohoto produktu jsou síran hořečnatý a oxidosíran titaničitý.

Z hydrolýzy roztoku oxidosíranu titaničitého odpadá tzv. štěpná kyselina, což je cca 20% kyselina sírová s rozpuštěným síranem železnatým. Mimo síran železnatý obsahuje štěpná kyselina síran hořečnatý, manganatý, hlinitý, oxidosíran titaničitý a řadu dalších. Při vakuové krystalizaci se vylučuje ze štěpné kyseliny málo znečištěný síran železnatý heptahydrát. Při zahušťování na cca 50% kyselinu sírovou se vylučuje ze štěpné kyseliny síran železnatý monohydrát, který je silně znečištěný kyselinou sírovou, oxidosíranem titaničitým, síranem hořečnatým, manganatým a řadou dalších síranů.

Při haldování síranu železnatého heptahydrátu a monohydrátu na otevřeném prostranství vznikají vlivem povětrnostních podmínek a působením vzdušného kyslíku další druhy tuhých síranů železa, které se liší od původně uložených různým stupněm zoxidování železa a obsahem kyselinové složky. Jako další produkt při haldování vzniká roztok síranů železa vyluhováním hald dešťovou vodou. Pro některé z těchto vedlejších produktů výroby titanové běloby nebylo dosud nalezeno přímé použití. Jedná se zejména o haldování částečně zoxidovanou zelenou skalici, výluhy z hald a silně znečištěný síran železnatý monohydrát. Tak zvaná štěpná kyselina je použitelná až po nákladném zahuštění a odželezení a zelená skalice, při výskytu ve velkých množstvích, má omezenou možnost odbytu.

Při způsobu výroby železitých solí podle vynálezu jsou oxidovány různé druhy síranů železa chlorečnanem sodným buď jednotlivě, nebo ve směsi tak, aby se dosáhlo výrobku s žádanými vlastnostmi při nejnižších výrobních nákladech. Například ekvivalent kyseliny sírové, potřebný ke vzniku síranu železitého ze síranu železnatého, je možno dodat ve dvojí formě. Při výrobě síranu železitého pro přípravu pitné vody lze použít čistou (kontaktní) kyselinu sírovou a čerstvě vyrobenou nebo haldováním jen málo znečištěnou zelenou skalici. Při výrobě síranu železitého, určeného k čištění odpadních vod nebo k vyluhování rud, je možno použít více znečištěného síranu železnatého a kyselinu sírovou dodat spolu se síranem železnatým monohydrátem nebo s tzv. štěpnou kyselinou. Dále z hlediska snížení výrobních nákladů (úspory chlorečnanu sodného) lze využívat k výrobě síranu železitého oxidované partie hald zelené skalice. Dalšího zlevnění výroby se dosáhne použitím roztoku chlorečnanu sodného přímo z elektrolýzy místo krystalické soli, přičemž odpadne technologický stupeň krystalizace.

Vlastní reakce oxidace síranu železnatého je vedena tak, aby v produktu zbylo malé množství dvojmocného železa, a tím bylo zaručeno kvantitativní zredukování chlorečnanu na chlorid a eventuálně přítomného chromanu na sůl chromitou. Z důvodů kvantitativního průběhu reakce je volen poměr kyseliny k železnaté soli vyšší než stechiometrický.

Příklad 1

K 1,54 kg zelené skalice o složení: Fe^{2+} - 17,61 %; Fe^{3+} - 0,27 %; Ti^{4+} 0,20 %; SO_4^{2-} - 32,07 % přidáno 300 ml vody a 70 ml koncentrované kyseliny sírové (92 %). K suspenzi za míchání přililo během 10 min. 100 ml roztoku NaClO_3 z elektrolytické přípravy o složení: NaClO_3 - 452 g/l; NaCl - 119 g/l; Na_2CrO_4 - 4,6 g/l. Po skončení přidávání roztoku NaClO_3 přililo dalších 76 ml kyseliny sírové a během 10 min. přidáno za míchání dalších 100 ml roztoku NaClO_3 . Celkem přidáno 146 ml koncentrované kyseliny sírové a 200 ml roztoku NaClO_3 . Teplota roztoku vystoupila na 59 °C.

Protože vzorek roztoku nedával po zředění vodou reakci na Fe^{2+} (s $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$), byla postupně v malých dávkách přidávána zelená skalice, až vzorek roztoku dával slabou reakci na Fe^{2+} . Dodatečně přidáno 10 g zelené skalice.

Vyrobeno 1,46 l temně hnědého roztoku síranu železitého o složení: Fe^{3+} - 185,93 g na litr, Fe^{2+} - 0,56 g/l; SO_4^{2-} - 483,38 g/l.

Příklad 2

K 1,51 kg haldované zelené skalice o složení Fe^{2+} - 13,05 %; Fe^{3+} - 5,20 %; SO_4^{2-} - 28,58 % přidáno 300 ml vody a 100 ml koncentrované kyseliny sírové (92 %). K suspenzi za míchání postupně přililo během 10 minut 80 ml roztoku NaClO_3 o koncentraci 500 g/l. Přidáno dalších 87 ml koncentrované kyseliny sírové a během 5 minut 45 ml roztoku NaClO_3 . Celkem přidáno 187 ml koncentrované kyseliny sírové a 125 ml roztoku NaClO_3 , přičemž teplota roztoku vystoupila na 60 °C. Protože roztok síranu železitého nedával reakci na Fe^{2+} (s $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$), přidáno 20 g zelené skalice. Po zhomogenizování dával roztok slabou reakci na Fe^{2+} . Roztok ponechán 2 hodiny sedimentovat od nerozpustných látek.

Vyrobeno 1,45 l kalného roztoku síranu železitého o složení Fe^{3+} - 179,21 g/l; Fe^{2+} - 1,12 g/l; SO_4^{2-} - 507,52 g/l; Ca^{2+} - 0,72 g/l.

Příklad 3

1,46 kg zelené skalice o složení Fe^{2+} - 17,6 %, Fe^{3+} - 0,27 %, Ti^{4+} - 0,20 %, SO_4^{2-} - 32,07 % vneseno do směsi 300 ml štěpné kyseliny o složení Fe^{2+} - 50,68 g/l, Fe^{3+} - 0 g/l, Ti^{4+} - 4,20 g/l, SO_4^{2-} - 364,95 g/l a 99 ml koncentrované H_2SO_4 (92 %) a směs rozmíchána. K suspenzi přidáno za míchání během 26 minut 180 ml roztoku NaClO_3 o koncentraci 500 g/l. Po skončeném přidávání roztoku NaClO_3 dával roztok slabou reakci na Fe^{2+} (s $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$). Roztok doředen 100 ml vody na celkový objem 1,5 l.

Složení produktu: Fe^{3+} - 181,80 g/l, Fe^{2+} - 0,52 g/l, SO_4^{2-} - 482,75 g/l.

Příklad 4

1,38 kg síranu železnatého monohydrátu o složení Fe^{2+} - 16,70 %, Fe^{3+} - 0,10 %, Ti^{4+} - 1,62 %, SO_4^{2-} - 48,38 % a 0,24 kg zelené skalice o složení Fe^{2+} - 17,61 %, Fe^{3+} - 0,27 %, Ti^{4+} - 0,20 %, SO_4^{2-} - 32,07 % rozmícháno s 0,4 l vody 85 °C teplé a při počáteční teplotě suspenze 40 °C za míchání zahájeno dávkování roztoku NaClO_3 o koncentraci 500 g/l. Dávkování roztoku NaClO_3 ukončeno po 1,5 hodině při celkové spotřebě 179 ml, kdy vzorek roztoku dával jen slabou reakci na Fe^{2+} (s $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$). Roztok NaClO_3 uváděn pod hladinu míchané suspenze. Během dávkování roztoku NaClO_3 vystoupila teplota samovolně na 85 °C.

Roztok síranu železitého doplněn 220 ml vody na celkový objem 1,5 l.

Složení produktu: Fe^{3+} - 181,0 g/l, Fe^{2+} - 1,7 g/l, Ti^{4+} - 14,9 g/l, SO_4^{2-} - 490,2 g/l.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby síranu železitého, vyznačující se tím, že se pomocí chlorečnanu sodného oxiduje suspenze síranu železnatého za přítomnosti volné kyseliny sírové.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako síran železnatý se použijí různé druhy síranu železnatého, odpadající v tuhé formě nebo v roztoku při výrobě titanové běloby a moření železa kyselinou sírovou.
3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako volná kyselina sírová se využije kyselina sírová doprovázející síran železnatý v tuhé formě nebo v roztoku.
4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že síran železnatý s nízkým obsahem volné kyseliny sírové se smísí se síranem železnatým s vyšším obsahem volné kyseliny sírové v takovém poměru, aby ve výsledné směsi připadlo na 1 mol železa minimálně 1,5 molu kyseliny sírové.
5. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako chlorečnan sodný se použije roztok chlorečnanu sodného vznikající při jeho elektrolytické výrobě.