ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

262088
(11) (B1)

(51) Int. Cl.[4]
C 01 G 49/14

(22) Přihlášeno 13 05 87
(21) (PV 3420-87.U)

(40) Zveřejněno **15 07 88**

(45) Vydáno 15 05 89

(75)
Autor vynálezu PODMOLÍK JAROSLAV ing., ZÁVODNÍK JIŘÍ ing.,
DADÁK VOJTĚCH ing., PÁLFFY ALEXANDER ing. CSc., PŘEROV

(54) Způsob výroby roztoku síranu železitého

1

Řešení se týká výroby roztoku síranu železitého oxidací síranu železnatého technicky čistým kyslíkem nebo technicky čistým kyslíkem obohaceným vzduchem za přítomnosti kyslíkatých sloučenin dusíku za tlaku, který umožňuje výrobu roztoku síranu železitého z odpadních síranů železnatých z výroby titanové běloby provozně levným způsobem, přičemž vyrobený roztok neobsahuje chloridové ionty, které jsou pro některé účely použití nežádoucí. Kyslíkaté sloučeniny dusíku slouží jako přenašeč kyslíku pro oxidaci, takže se při procesu přímo nespotřebují, jejich potřeba je proto hluboce podstechiometrická. Použitím technicky čistého kyslíku se proces stává prakticky nezodpadovým. Tím, že v důsledku použití technicky čistého kyslíku se z procesu odvádí jen nepatrné množství inertních plynů, obsažených v kyslíku a vzniklých vedlejšími reakcemi, je diametrálně usnadněno řešení exhalací oproti postupům, při nichž se síran železnatý oxiduje kyselinou dusičnou nebo vzduchem obsahujícím kysličníky dusíku.

2

Vynález se týká výroby roztoku síranu železitého z technického síranu železnatého heptahydrátu nebo monohydrátu tak, že suspenze nebo roztok síranu železnatého se za přídavku kyseliny sírové oxiduje technicky čistým kyslíkem nebo technicky čistým kyslíkem obohaceným vzduchem za přítomnosti kyslíkatých sloučenin dusíku při tlaku 0,1 až 9 MPa absolutních.

Roztok síranu železitého představuje stejně jako další železité soli, zejména chlorid železitý a chloridosíran železitý, důležitý výrobek chemického průmyslu. Největší množství železitých solí se používá při čištění vod, kde se využívá velká schopnost hydroxidu železitého, vznikajícího hydrolýzou zředěných vodních roztoků železitých solí, adsorbovat a koagulovat nečistoty. Vzrůstající potřeba pitné vody, nutnost čištění odpadních vod jak komunálních, tak průmyslových a dále pak prudký růst potřeby železitých solí pro úpravny vody pro energetiku, zejména jadernou. Další oblastí spotřeby železitých solí je zpracování polymetalických rud, při jejichž vyluhování se uplatňují oxidační vlastnosti železitých solí a aniont jako zdroj kyseliny.

Pro výrobu železitých solí a jejich roztoků byla navržena řada technologických postupů. Pro výrobu chloridu železitého se vychází buď z kovového železa, které se chloruje v kapalné fázi, nebo rozpouštěním kysličníku železitého ve vodném roztoku kyseliny chlorovodíkové (Chemische Technik, Leipzig, 1985, 37, č. 1).

Chlorid železitý lze též vyrábět oxidací chloridu železnatého chlorem. Obdobně je možno připravit chlorací roztoku síranu železnatého chloridosíran železnatý (NSR patent 2 147 999/1971, NSR patent 2 710 969/1977) nebo oxidací síranu železnatého pomocí chlorečnanů. V uvedených případech obsahuje roztok síranu železitého chloridový iont, takže je pro některé účely nepoužitelný.

Pro přípravu síranu železitého bez obsahu chloridového iontu bylo navrženo rovněž několik způsobů. Podle jednoho se rozpouští kysličník železitý v kyselině sírové za horka, což je však s ohledem na cenu surovin nákladné. Z levnějšího síranu železnatého vychází postup, při němž se při vyšší teplotě provede oxidace vzdušným kyslíkem na bazický síran železitý, který se pak reakcí s kyselinou sírovou převede na síran železitý (NSR patent 3 326 506/1983). Obtížnou operací je při této výrobě oxidace dvojmocného železa, přičemž je třeba současně zabránit vzniku exhalací kysličníků síry. Roztok síranu železnatého lze oxidovat i elektrolyticky; výroba je však energeticky náročná.

Z tohoto hlediska je výhodnější oxidace roztoku síranu železnatého kyselinou dusičnou, která je relativně levná. Nevýhodou tohoto způsobu je vznik velkého množství exhalací kysličníků dusíku, jejichž zneškodnění je nutno řešit jak z důvodu využití suroviny, tak zejména s ohledem na životní prostředí. Potřebné zařízení k tomuto účelu je ovšem velmi nákladné.

Uvedené nevýhody nemá způsob výroby roztoku síranu železitého podle vynálezu, při němž suspenze nebo roztok technického síranu železnatého heptahydrátu nebo monohydrátu s přídavkem kyseliny sírové se oxiduje technicky čistým kyslíkem nebo technicky čistým kyslíkem obohaceným vzduchem za přítomnosti kyslíkatých sloučenin dusíku při tlaku 0,1 až 9 MPa absolutních kyslíkaté sloučeniny dusíku slouží jako přenašeč kyslíku při oxidaci podle reakcí:

$$N_2O_3 + 2\,Fe^{2+} + 2\,H^+ = 2\,NO + 2\,Fe^{3+} + H_2O \quad (1)$$

$$2\,NO_2^- + 2\,Fe^{2+} + 4\,H^+ = 2\,NO + 2\,Fe^{3+} + 2\,H_2O \quad (2)$$

$$NO_2 + 2\,Fe^{2+} + 2\,H^+ = NO + 2\,Fe^{3+} + H_2O \quad (3)$$

$$NO_3^- + 3\,Fe^{2+} + 4\,H = NO + 3\,Fe^{3+} + 2\,H_2O \quad (4)$$

$$2\,NO + 0{,}5\,O_2 = N_2O_3 \quad (5)$$

$$2\,NO + O_2 = 2\,NO_2 \quad (6)$$

$$2\,NO_2 + H_2O = NO_3^- + NO_2^- + 2\,H^+ \quad (7)$$

Síran železnatý se kyslíkatými sloučeninami dusíku oxiduje na síran železitý podle reakcí 1 až 4. Souběžně probíhá podle reakcí 5 až 7 jejich neustálá regenerace přidávaným čistým kyslíkem. V důsledku toho se sloučeniny dusíku v procesu oxidace nespotřebovávají a potřebné doplňování je ovlivněno jen vedlejšími reakcemi a zbytkovým obsahem sloučenin dusíku v roztoku síranu železitého, takže množství kyslíkatých sloučenin dusíku oproti množství železnaté soli je hluboce podekvivalentní. Použití technicky čistého kyslíku k oxidaci umožňuje prakticky bezodpadový průběh procesu. Minimální odplynění je vyvoláno jen potřebou odstranit malé množství inertů z přiváděného kyslíku a plynů vzniklých vedlejšími reakcemi. Nepatrné množství kysličníků dusíku odváděných ve vypouštěných odplynech lze snadno zneškodnit alkalickou absorpcí, případně jiným způsobem.

Alternativně uváděná možnost oxidace vzduchem obohaceným kyslíkem je výhodná v případě, že určité množství kysličníků dusíku lze použít v existujících výrobnách alkalických dusičnanů, případně ve věžové výrobně kyseliny sírové či dusičné. Část čistého kyslíku se přitom nahradí lev-

nějším vzdušným kyslíkem. Aby bylo zaručeno požadované složení výstupního roztoku, volí se celkový přídavek kyseliny sírové tak, aby molární poměr volné kyseliny sírové k železnaté soli byl v rozmezí 0,45 až 0,55.

Příklad 1

2,8 kg technického síranu železnatého heptahydrátu bylo rozpuštěno ve 3 kg vody a přidáno 0,5 kg kyseliny sírové o koncentraci 95 % H_2SO_4. K ohřátému roztoku bylo přidáno 0,04 kg kyseliny dusičné o koncentraci 60 % HNO_3. Ke směsi byl za míchání připouštěn technicky čistý kyslík při tlaku 2,5 MPa absolutní. Po skončení reakce byl roztok odpuštěn a ochlazen. Získaný roztok obsahoval 8 % Fe_3^+, což odpovídá 28,6 % síranu železitého a 0,3 % kyslíkatých sloučenin dusíku, vyjádřeno jako HNO_3.

Příklad 2

Suspenze technického síranu železnatého monohydrátu v roztoku okyseleném postupně kyselinou sírovou o celkovém složení 38 % $FeSO_4 . H_2O$ a 11 % H_2SO_4 byl kontinuálně oxidován technicky čistým kyslíkem ve 2 stupních při tlaku 1,1 a 0,6 MPa absolutních. Do 1. stupně byl dávkován v kapalném stavu kysličník dusičitý N_2O_4 v množství 0,05 % na dávkované množství suspenze. Výsledný roztok síranu železitého obsahoval po odplynění 12,3 procent Fe_3^+ a 0,2 % Fe_2^+, což odpovídá 44 % síranu železitého. Obsah kyslíkatých sloučenin dusíku ve vyrobeném roztoku byl 0,02 % vyjádřeno jako HNO_3. Plyny z odplynění byly čištěny v alkalické pračce, kde se zachytilo 0,3 % dusitanů a dusičnanů, vztaženo na dávkovanou suspenzi.

Příklad 3

Suspenze technického síranu železnatého heptahydrátu v roztoku okyseleném postupně kyselinou sírovou o celkovém složení 60,7 % $FeSO_4 . 7 H_2O$ a 10,9 % H_2SO_4 za přídavku 0,45 % kyseliny dusičné byl oxidován vzduchem obohaceným technicky čistým kyslíkem na celkový obsah O_2 32 % objemových ve 4 stupních při tlaku 0,8 MPa, 0,75 MPa, 0,6 MPa a 0,11 MPa absolutních. Výsledný roztok po odplynění obsahoval 12,1 % Fe^{3+} a 0,1 % Fe^{2+}, což odpovídá 43,3 % síranu železitého. Obsah kysličníků dusíku v roztoku nepřesáhl 0,1 %, vyjádřeno jako HNO_3. Plyny z oxidace a odplynění byly vedeny do přilehlé věžové výroby kyseliny sírové, kde se využil jejich obsah kysličníků dusíku.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby roztoku síranu železitého z technického síranu železnatého heptahydrátu nebo monohydrátu vyznačený tím, že suspenze nebo roztok technického síranu železnatého heptahydrátu nebo monohydrátu s přídavkem kyseliny sírové se oxiduje technicky čistým kyslíkem nebo technicky čistým kyslíkem obohaceným vzduchem za přítomnosti kyslíkatých sloučenin dusíku při absolutním tlaku 0,1 až 9 MPa.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že množství kyslíkatých sloučenin dusíku při oxidaci je oproti množství železnaté soli podekvivalentní.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že celkový přídavek kyseliny sírové k síranu železnatému se volí tak, aby na 1 mol síranu železnatého připadlo 0,45 až 0,55 molu volné kyseliny sírové.