

Изобретение относится к способам химического окисления хлорида железа (II) до хлорида железа (III) в солянокислых растворах кислородом воздуха, используя в качестве катализатора систему, состоящую из нитрозильных комплексов железа и монооксида азота, и может быть использовано для химической регенерации отработанных травильных растворов о производстве плат печатного монтажа металлов и сплавов; в водоподготовка - для очистки воды от соединений железа; в производстве коагулянтов для обработки сточных вод на очистных сооружениях; для подачи растворимых и нерастворимых соединений железа (III).

Целью изобретения является упрощение процесса за счет устранения стадии рециркуляции окисляемого продукта, увеличение степени хемоабсорбции нитрозных газов и хлористого водорода и повышение экологической безопасности при сохранении выхода готового продукта.

На чертеже (фиг.) изображена схема, реализующая предлагаемый способ.

На схеме представлены реакторы 1 - 4, хемоабсорбер 5, нейтрализатор газовоздушной смеси 6, трубопровод 7 для подачи воздуха, трубопровод 8 для ввода и вывода газовоздушной смеси, трубопровод 9 для подачи хлористого железа, трубопровод 10 для подачи соляной кислоты, трубопровод 11 для перемещения окисляемого раствора, трубопровод 12 для отвода раствора хлорида железа (III), трубопровод 13 для подачи нитратсодержащего раствора, трубопровод 14 для подачи водного раствора мочевины.

Пример 1. В каждый из четырех реакторов 1 - 4, соединенных между собой трубопроводами для ввода и вывода жидкости и газообразных продуктов, загружают по 75л раствора, содержащего по 0,2303кмоль хлорида железа (II), подкисленного эквивалентным количеством концентрированной (36,32%) соляной кислоты, взятой в количестве 0,2303кмоль (19,636 литра).

Хемоабсорбер 5 заполняют исходным солянокислым раствором хлорида железа (II) в количестве 750л, содержащим 392,51кг хлорида железа (II) (2,303кмоль) и 196,36л (2,303кмоль) 36,23% - ной соляной кислоты. При этом весьма существенно, чтобы объем исходного раствора в хемоабсорбере 5 превышал суммарный объем окисляемого раствора, находящегося в реакторах 1 - 4 в два раза и более.

Процесс окисления хлорида железа (II) протекает следующим образом. В реактор 1 по трубопроводу 7 подают воздух на продувку. Одновременно при этом осуществляют подвод тепла к реактору 1 и в течение 10мин доводят температуру окисляемого раствора до 85°C. По достижении температуры реакционной смеси 45°C небольшими порциями подают нитрат-ионы в количестве  $50 \pm 6\%$  от расчетного количества, необходимого для формирования каталитической системы, используемой для окисления раствора хлорида железа (II) в реакторах 1 - 4 (300л раствора). По окончании ввода нитрат-ионов, содержащийся в реакторах 1 - 4 солянокислый раствор хлорида железа (II) продувают воздухом в течение 35 минут. После этого прекращают подачу воздуха на продувку, отключают нагрев реактора 1, готовый раствор хлорида железа (III)

перемешивают по трубопроводу 12 из реактора 1 потребителю. В освобожденный реактор 1 по трубопроводу 11 подают окисляемый раствор из реактора 2, в реактор 2 - из реактора 3, в реактор 3 - из реактора 4, в реактор 4 - из хемоабсорбера 5, в хемоабсорбер подают 75л раствора, содержащего 29,251кг (0,2303кмоль) хлорида железа (II) и 19,636л (0,2303кмоль) 36,23% - ной соляной кислоты.

Пример 2. Приготовленную как указано в примере 1 реакционную смесь нагревают в реакторе 1 до 75°C в течение 10 минут. Одновременно при этом при достижении температуры 45°C небольшими порциями вводят в реактор 1 нитрат-ионы в количестве  $32 \pm 6\%$  от расчетного количества, необходимого для формирования каталитической системы, используемой для окисления первых 300л раствора хлорида железа (II). Одновременно с началом подвода тепла к реакционной системе в реакторе 1 подают воздух на продувку реакторов 1 - 4. Длительность продувки - 40 минут. Все остальные операции по окислению хлорида железа (II) осуществляют как описано в примере 1.

Пример 3. Вся последовательность операций по окислению хлорида железа (II) - как описано в примере 2. Количество расходуемых нитрат-ионов составляет  $12 \pm 6\%$  от расчетного для окисления 300л раствора хлорида железа (II). Температура реакционной смеси - 65°C, время продувки воздухом растворов реакторов 1 - 4 - 45мин.

Пример 4. Вся последовательность операций по окислению хлорида железа (II) - как описано в примере 2.

Расходуемое количество нитрат-ионов -  $6-3^{+6}$  от расчетного количества, необходимого для окисления 300л раствора хлорида железа (II).

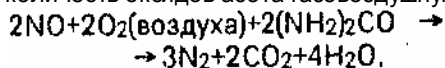
Температура реакционной смеси - 55°C, время продувки реакторов 1 - 4 воздухом - 55 минут.

При окислении первой порции 300л раствора хлорида железа (II) расход нитрат-ионов составляет 3,775 - 1,133л 57% - ной азотной кислоты. Окисление последующих порций (по 300л каждая) раствора хлорида железа (II) в вышеуказанном режиме приводит к постепенному насыщению окисляемого раствора компонентами каталитической системы. При этом расход нитрат-ионов постепенно снижается от 3,775 - 1,133л 57% - ной азотной кислоты в первой порции (отвечающее молярному соотношению  $Fe^{2+}:NO_3^- = 1:(0,050 - 0,0015)$  к десятой - пятнадцатой порции (по 300л каждая).

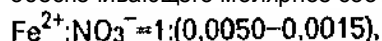
В табл.1 представлен выход хлорида железа (III) в % от теоретического в зависимости от температуры раствора в реакторе 1; в табл.2 - выход хлорида железа (III) от соотношения  $Fe^{2+}:NO_3^-$  и времени продувки окисляемого раствора воздухом; в табл.3 - сравнительные данные, полученные по известному способу и по предложенному, а также представлена зависимость выхода хлорида железа (III) от соотношения  $(Fe^{2+}): (NO_3^-)$  и времени продувки раствора хлорида железа (II) воздухом. Объем раствора хлорида железа (II) в одном реакторе 75л, в одной партии - 300л, температура в реакторе 65°C;  $K_{изб.возд.} = 4,0$ .

Согласно изобретению в первом реакторе поддерживают температуру 45 - 80°C (85°C) с

подачей всего количества воздуха в первый реактор, очистку газовой смеси от кислородных соединений азота и хлористого водорода осуществляют путем контактирования ее с подкисленным водным раствором мочевины в присутствии кислорода воздуха, что позволяет обезвредить в случае проскока следовых количеств оксидов азота газоздушную смесь



а также довести (снизить) уровень рекомендуемых нитратсодержащих соединений до количества, обеспечивающего молярное соотношение:

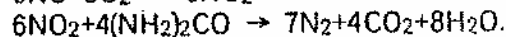
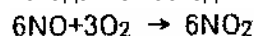


а окисляемый раствор хлорида железа (II) выдерживают в каждом из реакторов в течение 35 - 45 (50) минут.

Выполнение этих требований ведет к некоторому снижению температуры во всех реакторах, что, с одной стороны, снижает скорость процесса окисления хлорида железа (II). Однако, при более низких температурах улучшаются условия хемосорбции кислородных соединений азота, кислорода и хлористого водорода.

А увеличение в окисляемом растворе концентрации компонентов каталитической

системы  $[\text{Fe}(\text{NO})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{2+} + \text{NO}$ , где  $z=2,3$  и кислорода с избытком компенсирует снижение скорости процесса окисления хлорида железа (II) от понижения температуры реакционной смеси. Причем этот выигрыш оказался настолько существенным, что стало возможным отказаться от рециркуляции окисляемого раствора. Вследствие этого температура раствора в третьем, и особенно, в четвертом реакторах только незначительно отличается от комнатной. В свою очередь, это обстоятельство позволяет поддерживать температуру в хемоабсорбере на 20 - 25°C ниже, нежели в известном способе. Все это вместе взятое обеспечивает минимальный унос кислородных соединений азота и хлористого водорода из реакторов и хемоабсорбера и позволяет снизить расход вышеуказанных реагентов. Контактное же выходящей из хемоабсорбера газоздушной смеси с водным раствором мочевины в присутствии кислорода воздуха позволяет полностью исключить попадание последних в воздушное пространство.



В результате этого предложенный способ окисления хлорида железа (II) отвечает самым жестким требованиям экологической безопасности.

№	Время про- дувки, мин	Температура в реакторе 1, °C	Содержание FeCl <sub>2</sub> , моль/л	Количество окисляемого FeCl <sub>2</sub>		моль
				кмоль	кг	
1	40	85	3,071	0,2303	29,191	3,071
2	45	75	3,071	0,2303	29,191	3,071
3	50	65	3,071	0,2303	29,191	2,902
4	55	55	3,071	0,2303	29,191	2,902
5	60	45	3,071	0,2303	29,191	2,902
6	60	40	3,071	0,2303	29,191	2,902
7	60	35	3,071	0,2303	29,191	2,902
8	60	30	3,071	0,2303	29,191	1,741
(по изв. способу)	60	95	3,100	0,0124	1,575	3,071

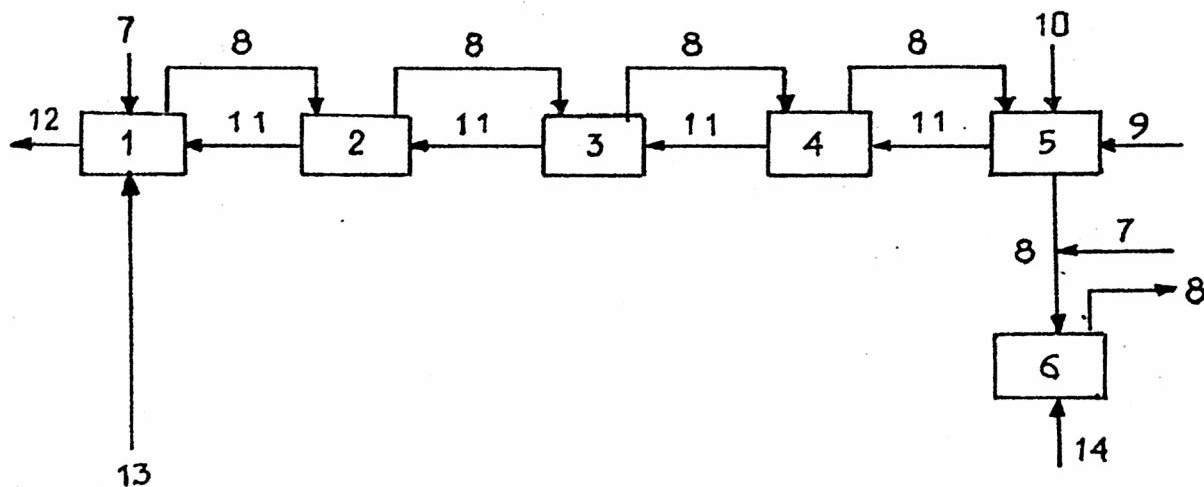
№	Содерж. FeCl <sub>2</sub> в исход- ном рас- творе, моль/л	Кол-во окисляемо- го FeCl <sub>2</sub> в одном реакторе		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Fe <sup>2+</sup>	Расходуемое к-во NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> на окисл. 75 л раство- ра		Общее к-во NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , расходуемое на окисление 300 л р-ра	
		кмоль	кг		моль	кг	моль	кг
1	3,071	0,2303	29,191	0,050	23,031	1,451	46,06	2,902
2	3,071	0,2303	29,191	0,050	14,740	0,929		
3	3,071	0,2303	29,191	0,050	5,527	0,348		
4	3,071	0,2303	29,191	0,050	2,764	0,174		

5	3,071	0,2303	29,191	0,030	13,82	0,871	27,64	1,741
6	3,071	0,2303	29,191	0,030	8,845	0,657		
7	3,071	0,2303	29,191	0,030	3,317	0,209		
8	3,071	0,2303	29,191	0,030	1,658	0,104		
9	3,071	0,2303	29,191	0,015	6,909	0,435	13,82	0,871
10	3,071	0,2303	29,191	0,015	4,422	0,279		
11	3,071	0,2303	29,191	0,015	0,829	0,052		
12	3,071	0,2303	29,191	0,015	0,658	0,104		
13	3,071	0,2303	29,191	0,0050	2,303	0,145	4,606	0,290
14	3,071	0,2303	29,191	0,0050	1,474	0,0929		
15	3,071	0,2303	29,191	0,0050	0,553	0,035		
16	3,071	0,2303	29,191	0,0050	0,276	0,017		
17	3,071	0,2303	29,191	0,0030	1,382	0,087	2,764	0,174
18	3,071	0,2303	29,191	0,0030	0,885	0,056		
19	3,071	0,2303	29,191	0,0030	0,332	0,021		
20	3,071	0,2303	29,191	0,0030	0,166	0,010		

21	3,071	0,2303	29,191	0,0015	0,691	0,044	1,382	0,087
22	3,071	0,2303	29,191	0,0015	0,442	0,028		
23	3,071	0,2303	29,191	0,0015	0,166	0,010		
24	3,071	0,2303	29,191	0,0015	0,083	0,055		
25	3,071	0,2303	29,191	0,0010	0,460	0,029	0,92	0,058
26	3,071	0,2303	29,191	0,0010	0,294	0,018		
27	3,071	0,2303	29,191	0,0010	0,010	0,007		
28	3,071	0,2303	29,191	0,0010	0,055	0,003		

Опыт	Концентрация FeCl <sub>2</sub> в исходном растворе	Исходное количество FeCl <sub>2</sub> в одном реакторе		[NO <sub>3</sub> ] [Fe <sup>2+</sup> ]	Расходуемое количество NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> на окисление FeCl <sub>2</sub> в 75 л раствора		Общее количество, расходуемое на окисление FeCl <sub>2</sub> в 300 л раствора	
		кмоль	кг		моль	кг	моль	кг
По известному способу								
1	3.071	0.2303	29.191	0.066	15.200	0.942	60.800	3.770
2	3.071	0.2303	29.191	0.050	11.515	0.714	48.060	2.902

По известному способу													
3	3.071	0.2303	29.191	0.022	5.067	0.314	20.268	1.256	60	0.892	144.655	96.80	2.973
4	3.071	0.2303	29.191	0.011	2.533	0.157	10.132	0.628	60	0.825	133.896	89.60	2.750
5	3.071	0.2203	29.191	0.0066	1.520	0.094	6.080	0.377	60	0.906	146.897	98.30	3.02
6	3.071	0.2303	29.191	0.0050	1.152	0.071	4.606	0.290	60	0.896	145.432	97.32	2.987
7	3.071	0.2303	29.191	0.0022	0.507	0.031	2.027	0.126	60	0.894	145.103	97.10	2.980
8	3.071	0.2303	29.191	0.0011	0.253	0.016	1.013	0.063	60	0.833	135.091	90.40	2.776
По предложенному способу													
9	3.071	0.2303	29.191	0.050	11.515	0.714	46.060	2.902	50	0.909	147.405	98.64	3.03
10	3.071	0.2303	29.191	0.022	5.067	0.314	20.268	1.256	50	0.899	145.925	97.65	2.997
11	3.071	0.2303	29.191	0.015	3.455	0.214	13.820	0.857	50	0.892	144.700	96.83	2.973
12	3.071	0.2303	29.191	0.011	2.533	0.157	10.132	0.628	50	0.892	144.625	96.78	2.973
13	3.071	0.2303	29.191	0.0050	1.152	0.071	4.606	0.290	50	0.886	143.773	96.21	2.953
14	3.071	0.2303	29.191	0.0022	0.507	0.031	2.027	0.126	50	0.892	144.715	96.84	2.973
15	3.071	0.2303	29.191	0.0015	0.346	0.021	1.382	0.063	50	0.881	142.862	95.60	2.937
16	3.071	0.2303	29.191	0.0011	0.253	0.016	1.013	0.063	50	0.861	139.679	93.47	2.870
17	3.071	0.2303	29.191	0.0010	0.230	0.014	0.921	0.057	50	0.749	121.582	81.36	2.479



Фиг.