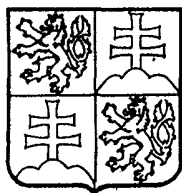


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

270 601

(21) PV 2949-89.V
(22) Přihlášeno 17 05 89

(40) Zveřejněno 13 12 89
(45) Vydáno 04 06 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 01 G 37/10

(75) Autor vynálezu FAKAN FRANTIŠEK, KAZNĚJOV

(54)

Způsob přípravy krystalizačních roztoků
síranu chromitého nebo síranu chromito-
draselného

(57) Na ferrochrom se působí roztokem síra-
nu chromitého nebo chromito-draselného zís-
kaného alespoň po první krystalizaci síranu
o obsahu 2 až 15 % kyseliny sírové při tep-
lotě 50 až 105 °C. Reakce probíhá po dobu
20 až 50 hodin, načež se roztok podrobí
krystalizaci po předchozím ochlazení pod
teplotu 70 °C.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy krystalizačních roztoků síranu chromito-draselného s lepšími krystalizačními vlastnostmi. Síran chromito-draselný (kamenec chromitý) se vyrábí rozpouštěním ferrochromu v kyselině sírové.

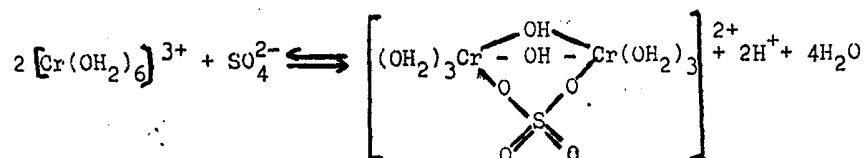
Dosud používaný způsob výroby spočívá v míšení jednotlivých druhů roztoků síranu chromitého nebo chromito-draselného, odstranění maximálního množství síranu železnatého z roztoku, dodání síranu draselného a po načerpání do krystalizátoru, jehož chlazení není řízeno jinak nebo povrchovým ochlazovačem, se podrobí rušené krystalizaci. Doba krystalizace je v současné době 6 až 7 dní, výjimečně 9 dní, tj. 144 až 168 hodin, maximálně 216 hodin. Výtěžnost krystalizace se pohybuje v oblasti 40 % na nasazený chrom. Tato výtěžnost je velmi závislá na přesně definovatelných podmínkách, které s ohledem na použitou technologii je obtížné reprodukovatelně zajistit. Nevýhodami dosavadního způsobu je nízká reprodukovatelnost přípravy technologických podmínek pro krystalizaci (koncentrace Cr, Fe, teplota, poměr cirkulačních matečných louhů apod), pomalý přechod zelené (nekrystalizující) modifikace na fialovou (krystalizující) modifikaci, dlouhá doba krystalizace a s tím spojené vysoké nároky na strojné technologické zařízení a nemožnost, resp. nízká účinnost řízené operace krystalizace. Neřízená operace (teplotní spád) snižuje výtěžnosti koncového produktu - síranu chromito-draselného s nutností extrakce síranu železnatého, který za daných podmínek často krystalizuje z roztoků spolu s kamenem chromitým.

Výroba síranu chromito-draselného se běžně provádí jednak ze solí šestimocného chromu (chromany, dvojchromany) nebo zpracováním odpadů trojmocného chromu z koželužen. Příprava síranu chromitého nebo chromito-draselného rozpouštěním ferrochromu není známá mimo území ČSFR.

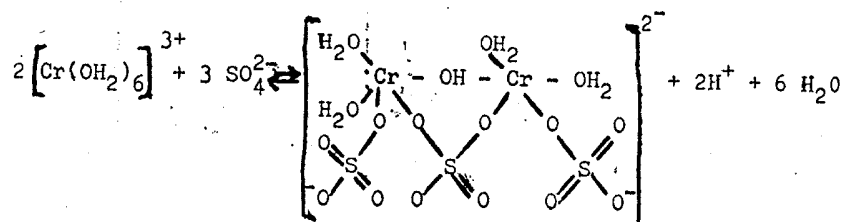
Uvedené technické a technologické nevýhody odstraňuje způsob přípravy krystalizačních roztoků podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že na ferrochrom se působí roztokem síranu chromitého nebo chromito-draselného získaného alespoň po první krystalizaci síranu chromitého nebo chromito-draselného o obsahu 2 až 15 % kyseliny sírové vztaženo k celkovému množství roztoku při teplotě 50 až 105 °C po dobu 20 až 50 hodin, načež se roztok podrobí krystalizaci po předchozím ochlazení pod teplotu 70 °C. Tento postup umožňuje jednak definované složení a jednak technologické využití poznatku o zrychlení přeměny zelené (nekrystalizující) modifikace na fialovou (krystalizující) modifikaci.

Krystalizace chromitých solí (Cr^{3+}), zejména kamenců typu $\text{M}^{\text{I}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, kde M^{I} je jednomocný alkalický kov nebo radikál, je provázena složitými fyzikálně chemickými změnami uvnitř molekuly. Hydratovaný síran chromitý je snadno rozpustný ve vodě a dává běžné reakce iontů chromitých Cr^{3+} a síranových SO_4^{2-} . Zahříváním se fialový roztok barví zeleně. Zelené ionty chromité jsou chudší vodou a méně rozpustné než fialová forma a mají i jinou konstituci. Z reakcí jejich roztoků vyplývá, že síranové zbytky jsou vázány naionogeně. Je nutno je proto považovat za soli sulfatochromité. S přeměnou fialového síranu chromitého v zelený je spojeno i zvýšení vodivosti roztoků spočívající v odštěpování H^+ iontů. Z vodivostních titrací (ERDMAN H.) lze usuzovat na následující rovnováhy ve vodných roztocích:

I.



II.



Rovnováha (I) má svoji úlohu pouze ve velmi zředěných roztocích. Ve středně zředěných a koncentrovaných roztocích převládá rovnováha (II). Reakce podle I a II probíhají rychleji zleva doprava, zejména za tepla, přičemž v obráceném směru jen velmi pomalu. Ukazuje to, že na rozklad dvojjaderných sulfatokomplexů je zapotřebí velké aktivační energie.

V praktickém využití - v podmínkách provozní praxe - pak tato skutečnost podstatným způsobem ovlivňuje rozhodující výrobní operaci - krystalizaci kamence chromito - draselného. Dlouhá doba přeměny zelené modifikace na krystalizující fialovou sůl akvachromitou, pak klade značné nároky na vybavení základními výrobními prostředky pro svoji nízkou kapacitu. Dosud je tato operace přímo závislá na čase přeměny.

Řízený posun a změna modifikace je předmětem a podstatou vynálezu. Změna z nekrystalizující chromité sulfatosoli se získá zahřátím fialové akvasoli chromité. Zpětný posun, tj. zrušení struktury sulfatosoli, vyžaduje značnou aktivační energii. Chceme-li se vyhnout posunu v čase a operaci urychlit, lze toto provést zpřesněním s upravením technologických podmínek, za nichž dojde k přítomnosti iontů dvojmocného chromu Cr^{2+} . Ionty Cr^{2+} zřetelně urychlují posun rovnováhy zprava doleva. Celou operaci lze proto uskutečnit buď elektrochemicky nebo chemicky.

Vynález řeší chemickou generací iontů dvojmocného chromu s cílem urychlit přechod zelené nekrystalizující modifikace síranu chromitého nebo chromito-draselného na krystalizující fialovou modifikaci. K vybavení iontů dvojmocného chromu dojde v silně redukčním prostředí, které navodíme tím, že volnou kyselinu sírovou z cirkulačních matečných louhů nebo po přidávku působíme na ferrochrom v průběhu zahušťování matečných louhů a jejich pozdějším ochlazením pod 70°C .

Posun a změna modifikace chemickou cestou se provede tak, že se využije nadbytku kyseliny sírové v cirkulačních loužích po oddělení síranu železnatého a síranu chromito-draselného a na tyto se nechají za tepla působit na ferrochrom. Rozpouštěním ferrochromu vzniká dostatečně silné redukční prostředí a tudíž i elektrochemický posun. Způsobem podle vynálezu se získají tudíž roztoky síranu chromitého nebo síranu chromito-draselného, jejichž krystalizační schopnost se podstatně zvýší a dojde ke snížení krystalizačních časů a zvýšení výtěžků při krystalizaci. Zavedení způsobu úpravy umožní snížit stále narůstající kyselost cirkulačních louhů a tuto udržovat na technologicky únosné úrovni a současně snížit i její potřebu. Doba změny modifikace nepřesáhne 24 až 27 hodin, při rozhodujícím podílu doby neutralizace volné kyseliny sírové. K zajištění úspěšného průběhu technologické operace je optimalizace poměru volné kyseliny sírové ku ferrochromu na hodnotách minimálně 1 ku 1,7 až 3,4. Vzhledem k tomu, že přechod fialové modifikace na zelenou probíhá za tepla relativně rychle, je nutno po skončení generace chromnatých iontů co nejrychleji roztok ochladit na teplotu nižší než 70°C . K tomu, aby změna modifikace zelené na fialovou proběhla, je nutné neutralizovat minim. 40 až 80 kg kyseliny sírové.

Příklad 1

Do železné vyolověné nádrže opatřené keramickou vyzdívkou (klingerit) objemu 11 m³, s volným odtahem par a exhalátů se předloží 1,7 až 3,5 t ferrochromu ČSN 422245 ČJK 124 352 441 011 a načerpá se cca 8 až 9 m³ matečných roztoků alespoň po první krystalizaci, které byly zbaveny zelené skalice. Ohřev roztoku se provede parou přes teplosměnný výměník. Reakce mezi volnou kyselinou sírovou a ferrochromem začne probíhat prakticky ihned, ovšem viditelný průběh je cca za 8 hodin, po dosažení teploty aspoň 70 až 80 °C. Celkový průběh je charakterizován nízkou pěnou na povrchu kapaliny. V průběhu vývoje Cr²⁺ je zapotřebí kontrolovat vlastní chod reaktoru, aby nedošlo k přepěnění a ztrátám, dále specifickou hmotnost roztoku do 1,50 až 1,60 - překročení není na závadu, snižuje však rychlost přeměny modifikací. Ukončení reakce je charakterizováno poklesem procenta volné kyseliny sírové pod 4 % (snížení min. o 2 % absol.), typickým zmizením pěny na hladině kapaliny v reaktoru, dosažením specifické hmotnosti roztoku 1,40 až 1,55 při provozní teplotě - a to vše za 24 až 32 hodin.

Ukončení operace se provede uzavřením přívodu tepla, vypuštěním a smísením s prvotními roztoky po rozpouštění ferrochromu v základních reaktorech. Rychlé vypuštění a smísení s ostatními roztoky umožní bezpečné snížení teploty tak, aby vzniklá fialová modifikace, resp. její zpětný přechod na zelenou, byl provázen co nejnižší ztrátou.

Před další operací je potřeba kontrolovat množství ferrochromu v reaktorech, které by nemělo klesnout pod 800 kg.

Příklad 2

Postup shodný s postupem v příkladu 1. Pokud matečné roztoky alespoň po 1. krystalizaci síranu chromitého nebo chromito-draselného podle příkladu 1 budou obsahovat méně kyseliny sírové než 2 až 4 %, je nutno před zahájením technologické operace přidat do reaktoru kyselinu sírovou tak, aby její obsah v roztoku byl na úrovni 6 až 7 %. To znamená přidat na každé chybějící jedno procento cca 15,0 kg stoprocentní kyseliny sírové (cca 8,2 litru 93 %). Další postup je shodný s příkladem 1.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy krystalizačních roztoků síranu chromitého nebo síranu chromito-draselného, vyznačený tím, že na ferrochrom se působí roztokem síranu chromitého nebo chromito-draselného, získaného alespoň po první krystalizaci síranu chromitého nebo chromito-draselného, o obsahu 2 až 15 % kyseliny sírové při teplotě 50 až 105 °C po dobu 20 až 50 hodin, načež se roztok podrobí krystalizaci po předchozím ochlazení pod teplotu 70 °C.