



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

214581

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 01 G 49/14

(22) Přihlášeno 09 03 81

(21) (PV 1691-81)

(40) Zveřejněno 15 09 81

Vydáno 30 03 84

(75)

Autor vynálezu

KADLAS PRAVDOMIL ing., CSc., PŘEROV

(54) Způsob zpracování mono- nebo tetrahydrátu síranu železnatého

Účelem vynálezu je získávání použitelného heptahydrátu FeSO_4 z roztoku zředěné kyseliny sírové a odpadního monohydrátu FeSO_4 krystalizací z koncentrované suspenze obou látek. Vychází se ze směsi zředěné kyseliny sírové, obsahující 5—25 % hmotnosti FeSO_4 a do 25 % hmotnosti H_2SO_4 a odpadního mono- nebo tetrahydrátu FeSO_4 , který může být znečištěn až do obsahu 30 % hmotnosti kyselinou sírovou. Obě složky se při normální nebo zvýšené teplotě do 50 °C smísí v popsaném poměru, teplota po smísení nesmí klesnout pod 25 °C. V této fázi dochází při nepřetržitém míchání suspenze ke konverzi monohydrátu FeSO_4 na tetrahydrát. Vhodně regulovaným teplotním režimem se dosáhne krystalizace a rekrystalizace síranů železnatých ve formě heptahydrátu. Získají se krystaly $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ o střední velikosti částic 0,3 až 1 mm a obsah FeSO_4 v kyselině sírové se sníží až na 40 % hmotnosti počáteční hodnoty. Zbylé jemné krystalky mono- a tetrahydrátu FeSO_4 zůstanou v kyselině sírové, krystaly heptahydrátu lze oddělit odstředěním. Množství ulpělého matečného roztoku na povrchu krystalů heptahydrátu se podstatně sníží vykrytím nasyceným roztokem FeSO_4 ve vodě nebo slabé H_2SO_4 .

Uvedeného postupu lze využít při zpracování zředěné kyseliny sírové znečištěné síranem železnatým, která odpadá např. při výrobě TiO_2 sulfátovým způsobem nebo při moření oceli.

Vynález pojednává o způsobu krystalizace a rekrystalizace síranu železnatého do formy dobře vyvinutých málo-polydisperzních krystalů heptahydrátu ze suspenze, tvořené zředěnou kyselinou sírovou s vysokým obsahem síranu železnatého a jemnými krystalky mono- nebo tetrahydrátu síranu železnatého, znečištěného popřípadě zředěnou kyselinou sírovou.

Při různých procesech, např. výrobě titanové běloby sulfátovým postupem, moření oceli apod. odpadá síranem železnatým silně znečištěná kyselina sírová, která se obvykle zahušťuje na vyšší koncentraci nebo se z ní hlubokým ochlazením část FeSO_4 odstraňuje ve formě heptahydrátu síranu železnatého. Při úpravě zahušťováním se vlivem vzrůstající koncentrace jak kyseliny sírové tak i síranu železnatého začne tento vylučovat ve formě jemných krystalků monohydrátu o střední velikosti částic kolem 30 nm. Při separaci takto vznikající suspenze zůstává významná část kyseliny sírové zadržena ve filtračním koláči – z jeho hmotnosti tvoří 30 až 60 %. Tento částečně plastický produkt je pro technické použití prakticky nevhodný a musí se nákladným způsobem likvidovat na neutrální méně závadný odpad např. suchou neutralizací vápnem, aby zejména sloučeniny železa přešly téměř úplně do nerozpustné formy. Při tomto pochodu dochází k úplnému znehodnocení přítomné kyseliny sírové. Jiné postupy – např. skladování na volné deponii, vyložené nepropustnou fólií, jsou dočasné, odebírají značné množství půdy a vymýváním atmosférickými srážkami se tvoří silně kyselý roztok síranu železnatého, který se musí periodicky odčerpávat a neutralizovat. Všechny dosud používané postupy likvidace nakonec potencionálně ohrožují spodní vody průsakem síranových iontů vlivem atmosférických srážek. Těsnění velkoplošných skládek se zatím ukazuje neúplně spolehlivé. Jiný způsob přepracování – rekrystalizaci v koncentrované suspenzi na použitelný heptahydrát síranu železnatého – je popsán např. v čs. autorském osvědčení vynálezu č. 198 928. Nevýhodou tohoto jinak aparaturně a materiálově nenákladného postupu je vznik odpadního roztoku, který lze podle známých postupů pouze neutralizovat a oddělenou tuhou fází po vysušení použít jako regulátor tuhnutí do cementu jak je to popsáno např. v čs. autorském osvědčení vynálezu č. 175 903.

Výše uvedená nedostatky postupů likvidace silně kyselého monohydrátu síranu železnatého do značné míry odstraňuje způsob společného zpracování zředěné kyseliny sírové, obsahující 5 až 25 % hmotnostních FeSO_4 a do 25 % hmotnostních H_2SO_4 s odpadním mono- nebo tetrahydrátem FeSO_4 , popřípadě znečištěným až do obsahu 30 % hmotnostních kyselinou sírovou podle vynálezu. Podstata způsobu spočívá v tom, že obě složky se při normální nebo zvýšené teplotě do 50°C smísí v takovém poměru, aby se výchozí obsah H_2SO_4 v kapalně fázi vzniklé suspenze pohyboval v rozmezí 19 až 26 % hmotnosti, poměr tuhé ke kapalně fázi nebyl nad 1 : 1,3 (hmotnostně) a teplota po smísení nebyla nižší jak 25°C. V takto připravené suspenzi dojde při trvalém míchání nejprve k případné kon-

verzi monohydrátu FeSO_4 na tetrahydrát. Jestliže po smísení vystoupí teplota vlivem uvolňovaného tepla rekrystalizací a ředěním kyseliny sírové na 32°C a výše, musí se suspenze ochladit pod tuto teplotu a pak se chlazení přerušit. Teplota dále mírně poklesne až do okamžiku, kdy se v suspenzi vytváří centra krystalizace $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, k čemuž dojde v intervalu teplot mezi 25 až 32°C v závislosti na koncentraci kyseliny sírové v kapalně fázi. V tomto okamžiku se pokles teploty zastaví a popřípadě dojde i k jejímu mírnému vzestupu až o 2°C. Jakmile začne teplota opět klesat, zapojuje se znovu chlazení. Přítomný tetrahydrát síranu železnatého postupně přechází na heptahydrát. Opětné chlazení suspenze se dále řídí tak, aby na zvolenou koncovou teplotu mezi 10 až 25°C, trvalo 100 až 300 minut. V určité fázi se koncentrace H_2SO_4 v kapalině vlivem ochuzování o vodu při tvorbě heptahydrátu zvýší natolik, že na jeho tvorbě se začne podílet i síran železnatý rozpuštěný v kapalně fázi. Přechod tetrahydrátu na heptahydrát FeSO_4 je časově značně závislý a úplné konverze se podle koncentrace kyseliny sírové dosáhne alespoň za 6 hodin. Tato doba je neúnosně dlouhá zejména pro nároky na velký objem zařízení, potřebný k provedení pochodu. Je proto účelné proces ukončit ve výše uvedeném časovém rozmezí, ve kterém dochází k 90 až 99 % přeměně tuhého tetrahydrátu síranu železnatého na heptahydrát. Z použité kyseliny sírové vlivem postupného vzestupu její koncentrace v kapalně fázi a snižování teploty se odstraní až 60 % hmotnosti původně přítomného rozpuštěného síranu železnatého.

Popsaným pochodem se získají krystaly $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ o střední velikosti částic 0,3 až 1 mm, které je vhodné oddělit např. odstředivkou se síťovým bubnem s vhodně volenými šterbinami. Vzhledem k vysokému separačnímu faktoru tohoto zařízení jemné zbylé částice $\text{FeSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ se strhnou z velké části matečným roztokem, takže oddělený $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ jich obsahuje technicky zanedbatelné množství. Krystaly však obsahují až 1,5 % hmotnosti H_2SO_4 v úplném matečném roztoku na jejich povrchu a pro některá použití je tento obsah vysoký. Lze ho podstatně snížit vykrytím nasyceným roztokem FeSO_4 ve vodě nebo slabé kyselině sírové s maximální koncentrací do 12 % hmotnosti. Množství vykryvacího roztoku se volí tak, aby po smísení s odděleným matečným roztokem koncentrace H_2SO_4 v něm neklesla více jak o 0,5 % hmotnosti.

Výše uvedený postup chlazení je možno ještě upravit následovně: V okamžiku, kdy se začne v makroměřítku tvořit $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (zastaví se pokles teploty míchané suspenze eventuálně dojde k jejímu mírnému vzestupu) se zapojuje chlazení rychlostí 12 až 60°C/h na tak dlouho, až se dosáhne zvolené koncové teploty v rozmezí 10 až 25°C. Pak se chlazení přerušit a teplota se začne vlivem rekrystalizace mírně zvyšovat a to až o 2°C. Jakmile se tento druhý vzestup teploty zastaví, suspenze se ochladí zpět na zvolenou teplotu stejnou rychlostí a při ní se pak udržuje tak dlouho, aby celkový

čas od zahájení chlazení na počátku rekrytalizace $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ na heptahydrát činil opět 100 až 300 minut.

Výhodou vynálezu je, že se tímto upraveným postupem dosáhne zvětšení střední velikosti částic heptahydrátu až o 0,2 mm a snížení koeficientu disperzity až o 0,02, což je výhodné vzhledem k účinnějšímu odstranění nepřeměněného tetrahydrátu při separační operaci a snížení množství zachycené kapalné fáze na krystalech.

Příklad 1

500 g odpadního monohydrátu síranu železnatého o základním složení:

FeSO_4	53,1 % hmotnosti
H_2SO_4	10,6 % hmotnosti

zbytek voda a ostatní sírany,

s teplotou 22°C bylo smíšeno se 130 g odpadní kyseliny sírové se základním složením:

H_2SO_4	21,1 % hmotnosti
FeSO_4	11,4 % hmotnosti

a 38°C teplé. Po dokonalém promíchání obou komponent se teplota vzniklé suspenze krátce ustálila na 38°C a pak začala mírně klesat. Nato byla během 10 minut ochlazená na 30°C a chlazení bylo zastaveno. Propočtem bylo zjištěno bez přihlédnutí k případnému malému dosycení kapalné fáze síranem železnatým z monohydrátu, že vzniklá prvotní suspenze obsahuje 20,7 % hmotnosti kyseliny sírové a poměr tuhé fáze ke kapalné činí 1 : 4,35 (hmotnostně). Teplota suspenze po přerušení chlazení dále mírně klesla během 13 minut na 29,2°C. Pak se pokles náhle zastavil a během 14 minut se teplota suspenze zvýšila na 29,75°C. Po dalších 2 minutách začala mírně klesat a v tomto okamžiku bylo zapojeno chlazení. V současně odebraném vzorku suspenze byly pod lupou zjištěny ojedinělé dobře patrné krystalky heptahydrátu FeSO_4 . Chlazení bylo dále řízeno tak, že konečné teploty 14,8°C bylo dosaženo za 194 minut. Celková doba od zastavení prvního poklesu teploty po přerušeném chlazení až do jeho ukončení ve II. fázi činila 210 minut. Krystalová suspenze obsahovala převážně heptahydrát FeSO_4 . Rozdělena byla na laboratorním plochém filtru s polypropylénovou pláčetkou z řídké tkaniny s oky průměru 0,1 mm.

Opatrnou manipulací se podařilo jemný podíl $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ téměř úplně převést do matečného roztoku. Krystalů heptahydrátu bylo ve vlhké formě získáno celkem 645 g se složením:

FeSO_4	49,95 % hmotnosti
H_2SO_4	2,0 % hmotnosti
kapalná fáze	7,1 % hmotnosti

Oddělená kyselina sírová obsahovala v kapalné fázi 28,5 % H_2SO_4 a pouze 6,5 % FeSO_4 . Tuhé fáze v ní bylo zjištěno 4,5 g. Konverze původního $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tedy odpovídala 98,8 % a obsah FeSO_4 v kyselině sírové se snížil proti vstupujícímu množství na 50,5 % hmotnosti. Vlhké krystaly heptahydrátu síranu železnatého byly pak vykryty 30 ml nasyceného roztoku FeSO_3 ve slabě kyselé vodě a obsahoval 2 % hmotnosti H_2SO_4 . Po oddělení vykrývacího roztoku odpovídalo složení krystalů:

FeSO_4	50,5 % hmotnosti
H_2SO_4	0,4 % hmotnosti
kapalná fáze	3,6 % hmotnosti

Krystaly měly střední velikost 0,65 mm a koeficient disperzity 0,074.

Příklad 2

Zkouška byla provedena se stejným množstvím obou základních komponent o shodném složení jako v příkladu 1. Po smíchání byla suspenze ochlazená na 31,5°C a po následujícím poklesu teploty až na 27,9°C se tento zastavil a teplota se během 15 minut zvýšila na 29,3°C. Nato se suspenze za stálého míchání rovnoměrně chladila rychlostí 30°C/h až na 14,3°C a chlazení se přerušilo. Teplota pláště krystalizační nádoby byla temperována na 14,5°C a přesto teplota míchané suspenze vystoupila během 30 minut na 15,6°C. Opětovným chlazením během 2 minut byla snížena na 14,2°C a při této udržována tak dlouho, až celková doba od začátku krystalizace heptahydrátu činila 160 minut. Získané krystaly $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ měly střední velikost 0,75 mm a koeficient disperzity činil 0,064. Konverze monohydrátu na heptahydrát vlivem kratší doby rekrytalizace byla 96,2 %, kyselina sírová po krystalizaci obsahovala jen tolik síranu železnatého, že činil 53,5 % hmotnosti původně v ní přítomného množství.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob zpracování mono- nebo tetrahydrátu síranu železnatého, popřípadě znečištěného kyselinou sírovou, s nejvýše 25 % kyselinou sírovou, obsahující od 5 do 15 % hmotnosti síranu železnatého, vyznačující se tím, že obě látky se smísí v takovém poměru a při takové teplotě, aby výchozí obsah kyseliny sírové ve vytvořené směsné kapalné fázi dosáhl 19 až 26 % hmotnosti a počáteční teplota neklesla pod 25°C, načež se dobře míchaná suspenze popřípadě ochladí na teplotu

25 až 32°C, pak se chlazení za trvajících míchání přeruší do doby, kdy po případném dalším poklesu teploty se tento zastaví nebo se teplota i zvýší vlivem začínající krystalizace, a rekrytalizace síranů železnatých do formy heptahydrátu a při následujícím novém započítí poklesu teploty se suspenze začne opět řízeně chladit tak, aby koncové teploty 10 až 25°C bylo dosaženo za 100 až 300 minut, načež se získaná suspenze rozdělí tak, aby zbylé jemné krystalky mono- a tetrahydrátu síranu

železnatého odešly se skoncentrovanou a o síran železnatý ochuzenou kyselinou sírovou a zbylý hruběji krystalický heptahydrát síranu železnatého se popřípadě vykryje nasyceným roztokem síranu železnatého, obsahujícím popřípadě kyselinu sírovou do 15 % hmotnosti.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že suspenze po přechodném zastavení poklesu teploty nebo jejím mírném vzestupu se ochladí rychlostí 12 až 60°C/h na uvedenou koncovou teplotu, pak se chlazení zastaví a po ukončení následujícího vzestupu teploty se postupně ochladí znovu na koncovou teplotu.