

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 771815 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 771815

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C01B

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **08.06.1977**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **08.06.1977**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **06.01.1978**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

05.07.1976 DE 2630196

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Reuterweg 14, 60323 Frankfurt am Main, SAKSA, (DE)

2 •Bayer Aktiengesellschaft, 51368 Leverkusen, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Dörr, Karl-Heinz, BRD, SAKSA, (DE)

2 •Daradimos, Georg, BRD, SAKSA, (DE)

3 •Grimm, Hugo, BRD, SAKSA, (DE)

4 •Schmidt, Georg, BRD, SAKSA, (DE)

5 •Gerken, Rudolf, BRD, SAKSA, (DE)

6 •Mücke, Christoph, BRD, SAKSA, (DE)

7 •Wieschen, Herman, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä rikkihapon valmistamiseksi jätehaposta ja rautasulfaatista

Förfarande för framställning av svavelsyra av avfallssyra och järnsulfat

77/1815

Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Reuterweg 14, 6 Frankfurt am Main

Bayer Aktiengesellschaft, 509 Leverkusen-Bayerwerk, Länsi-Saksa

23

Menetelmä rikkihapon valmistamiseksi jätehaposta ja rautasulfaatista -
Förfarande för framställning av svavelsyra av avfallssyra och
järnsulfat

Keksinnön kohteena on menetelmä rikkihapon valmistamiseksi TiO_2 -pitoisten aineiden liuennuksessa rikkihapon kanssa saatavasta rautasulfaattipitoisesta jäterikkihaposta, jolloin runsaasti kidevettä sisältävä rautasulfaatti rikkihappopitoisuutta nostamalla muutetaan niukasti kidevettä sisältäväksi rautasulfaatiksi ja suodataan erilleen kiinteänä aineena, vesipitoisensuodoksen rikkihappopitoisuus väkevöidään vettä haihduttamalla, osavirtaus väkevöidystä rikkihaposta lisätään jäterikkihappoon ja erilleen suodatetusta kiinteästä niukasti kidevettä sisältävästä rautasulfaatista otetaan rikkihappo talteen.

Liuennettaessa TiO_2 -pitoisia raaka-aineita rikkihapon kanssa saadaan jätetuotteina jäterikkihappoja ja ilmeniitti-liuennuksessa ns. vihersuolaa. Jätehapot sisältävät n. 21 paino-%:tiin asti vapaata

rikkihappoa ja metallisulfaatteja, vallitsevasti rautasulfaattia. Jähmeä vihersuola koostuu runsaasti kidevettä sisältävästä rautasulfaatista ja sisältää n. 90 paino-%:tiin asti $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Raaka-aineiden talteenottoon on ympäristönsuojelusyistä pyrittävä.

Vihersuolan suora jälkikäsitteily termisesti hajottamalla rautaoksidiksi ja SO_2 :ksi, joka jalostetaan rikkihapoksi, on hyvin kallis, koska hajottaminen tapahtuu korkeissa lämpötiloissa ja sen tähden vihersuolan sisältämä runsas kidevesi täytyy saattaa tähän lämpötilaan. Lisäksi täytyy mukaanliitetyllä kuivauskatalyyysillä kosteus poistaa hajotuskaasuista.

Jätehappojen jalostukselle termisesti hajottamalla pätee vastaava, koska rikkihappopitoisuus on hyvin alhainen. Sentähden nämä jätehapot väkevöidään ennen hajoittamista.

On tunnettua TiO_2 -pitoisia aineita rikkihapon kanssa liuennettaessa johtaa saadut jätehapot suoraan kiteyttimen sakeutusvyöhykkeeseen, siellä nostaa rikkihappopitoisuutta lisäämällä väkevöityä happoa, jossa on 60-65 % rikkihappoa, 50-55 %:n rikkihappopitoisuuteen, erottaa tällöin muodostuva ja laskeutuva niukasti kidevettä sisältävä rautasulfaatti ja suodattaa se, väkevöidä vesipitoinen suodos ja kiteyttimen ylijuoksu 50-55 %:sella rikkihapolla haihduttimessa uppopolttimen avulla 60-65 %:iin rikkihappoa, johtaa osavirta tästä väkevöidystä haposta kiteyttimeen ja toinen osavirta vielä yhden väkevöimisen jälkeen takaisin TiO_2 -liuennukseen. Erilleen suodatettu jähmeä niukasti kidevettä sisältävä rautasulfaatti ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) jalostetaan sitten rikkihapoksi (saksalainen patentti DT-PS 957 473). Tässä menetelmässä täytyy pitää yllä hyvin suuri kiertohappomäärä, niin että sekoitettaessa n. 20 % rikkihappoa sisältävää käytettävissä olevaa jätehappoa väkevöidyn kiertohapon kanssa, jossa on 60-65 % rikkihappoa, saadaan seosväkevyydeksi 50-55 % rikkihappoa. Lisäksi menetelmään ei lisätä kiinteätä vihersuolaa.

Keksinnön tehtävänä on TiO_2 -liuennuksessa saatavien jätehappojen ja kiinteän runsaasti kidevettä sisältävän rautasulfaatin jalostuksen tekeminen mahdolliseksi mahdollisimman taloudellisella ja ympäristöystävällisellä tavalla.

Tämä tehtävä ratkaistaan keksinnön mukaisesti siten, että jätehappo lämpöä tuoden väkevöidään 25-55 paino-%:n rikkihappopitoisuuteen, laskettuna suspensiosta, sekoitetaan väkevöidyn suodoksen kanssa, jonka rikkihappopitoisuus on 45-70 paino-%, laskettuna suolat-

tomasta haposta, asetetaan happoseokseen 30-65 paino-% rikkihappopitoisuus, laskettuna suspensiosta, sekoitetaan happoseos TiO_2 -liuennuksessa saatavan jähmeän runsaasti kidevettä sisältävän rautasulfaatin kanssa, seoksessa muutetaan runsaasti kidevettä sisältävä rautasulfaatti niukasti kidevettä sisältäväksi rautasulfaatiksi, suodatetaan syntynyt suspensio, erilleensuodatettu niukasti kidevettä sisältävä jähmeä rautasulfaatti hajoitetaan termisesti adheesiorikkihapon kanssa hajoituksessa ja SO_2 -pitoisista hajoituskaasuista muodostetaan rikkihappoa, vesipitoinensuodos väkevöidään lämpöä tuomalla 45-70 paino-%:n rikkihappopitoisuuteen, laskettuna suolattomasta haposta, ja vähintään osa väkevöidystä suodoksesta käytetään happosekoitusta varten.

Lämmöntuonti väkevöimistä varten voi tapahtua suoralla ja/tai epäsuoralla lämmönsiirrolla. Tällöin voidaan laajassa mittakaavassa käyttää vähäarvoisempaa lämpöä, jota saadaan alhaisemmalla lämpötilatasolla. Väkevöidyn jätehapon ja väkevöidyn vesipitoisen suodoksen happosekoitus tapahtuu tarkoituksenmukaisesti suoraan muutosvaiheessa, jossa runsaasti kidevettä sisältävä rautasulfaatti muutetaan niukasti kidevettä sisältäväksi rautasulfaatiksi. Jähmeätä runsaasti kidevettä sisältävää rautasulfaattia käytetään edullisesti suoraan tässä muutosvaiheessa. Jäämäosa väkevöidystä suodoksesta käytetään tarkoituksenmukaisesti kokonaan tai osittain TiO_2 -liuennusta varten. Loppuosa voidaan kuitenkin myös kokonaan tai osittain käyttää muihin tarkoituksiin, esim. lannoitteen valmistukseen tai muihin malminuuttoprosesseihin. Lämpötila täytyy valita niin, että menetelmässä ja erityisesti suodattamisen aikana ei tapahdu jo syntyneen niukasti kidevettä sisältävän rautasulfaatin muuttumista takaisin runsaammin kidevettä sisältäväksi. Vähimmäislämpötila on rikkihappopitoisuudesta riippuen 10 - 50°C.

Eräs edullinen muoto perustuu siihen, että ainakin osa väkevöidyn suodoksen jäämäosasta ennen käyttöä TiO_2 -liuoksessa johdetaan termisen hajoituksen kautta. Tällöin tulee menetelmässä välttämätön hapon väkevöiminen käytetyksi hyväksi hajoituksen tyhjennyksessä.

Eräs edullinen muoto perustuu siihen, että väkevöidyn suodoksen jäämäosan rikkihappopitoisuutta nostetaan epäsuoralla lämmöntuonnilla. Tällöin voi hapon edelleenväkevöinti tapahtua ilman poistoilmanongelmaa.

Eräs edullinen muoto perustuu siihen, että jätehapon määräsuhte jähmeään runsaasti kidevettä sisältävään rautasulfaattiin on 0,5 - 0,9, edullisesti 0,7. Tällä alueella voi tapahtua osittainen

ilmeniitti-pohjaisen YiO_2 -laitoksen jätetuotteiden jälkikäsittely kattaen häviöt jähmeään niukasti kidevettä sisältävään rautasulfaattiin tarttuneella rikkihapolla.

Eräs edullinen muoto perustuu siihen, että jätehapon määräsuhde jähmeään runsaasti kidevettä sisältävään rautasulfaattiin on 1,5 - 2,5. Tällä alueella voi tapahtua ilmeniitti-pohjaisen TiO_2 -laitoksen jätetuotteiden täydellinen jälkikäsittely. Eräs edullinen muoto perustuu siihen, että happoseoksen määräsuhde jähmeään runsaasti kidevettä sisältävään rautasulfaattiin on vähintään 1, edullisesti 2-3. Tällä alueella on edulliset olosuhteet, mitä tulee erilleen suodatettuun jähmeään niukasti kidevettä sisältävään rautasulfaattiin tarttuneeseen rikkihappoon ja sen erottamiseen sekä suolapitoisuuden vesipitoisessa suodoksessa.

Eräs edullinen muoto perustuu siihen, että erilleensuodatettuun jähmeään niukasti kidevettä sisältävään rautasulfaattiin tarttuneen rikkihapon väkevyys on 30-60 paino-%. Täten saavutetaan edulliset käyttöolosuhteet hajoituksen tyhjennyksen ollessa huomattava.

Keksintöä valaistaan lähemmin ja esimerkin vuoksi esimerkkien ja virtauskaavion avulla, jolloin happosekoitus selvyden vuoksi on esitetty erillisenä hapon sekoituslaitteena. Jähmeätä runsaasti kidevettä sisältävää rautasulfaattia sanotaan "vihersuolaksi". Runsaasti kidevettä sisältävän rautasulfaatin muuttumista niukasti kidevettä sisältäväksi rautasulfaatiksi nimitetään "dehydraatioksi" (vedenpoistoksi).

Esimerkki 1

Liuenнетаessa norjalaista ilmeniittiä rikkihapolla saadaan tonnia kohti TiO_2 4 tonnia vihersuolaa ja 8 tonnia jäterikkihappoa.

Vihersuola sisältää 90 paino-% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ja 5 paino-% adheesiokosteutta, loput metallisulfaattihydraatteja. Jäterikkihapolla on seuraava kemiallinen koostumus:

MeSO_4 = n. 15 paino-%

H_2SO_4 = n. 21 paino-%

H_2O = n. 64 paino-%

Jäterikkihappo, 8000 kg/h, kuljetetaan varastosäiliöstä 2 johdon 2a kautta väkevoimislaitteistoon 3. Siinä jäterikkihappo väkevöidään lämpöä tuomalla 30,4 paino-%:iin H_2SO_4 , laskettuna suspensiosta. Johtimen 3a kautta kuljetetaan suspensio, 5520 kg/h, haponsekoituslaitteeseen 4. Johdon 8a kautta johdetaan väkevoimislaitteesta 8 edel-

leen 4480 kg/h jätehappoa, jossa on 65 paino-% H_2SO_4 , haponsekoituslaitteeseen. Tästä saadaan 10000 kg/h:n kokonaismäärä, jonka rikkihappopitoisuus on 45,9 paino-% ja joka johdon 4a kautta kuljetetaan vedenpoistolaitteeseen 5. Johdon 1a kautta tuodaan varastosta 4000 kg/h vihersuolaa vedenpoistolaitteeseen, jolloin syntyy 14 000 kg/h:n kokonaismäärä. Happoseoksen määräsuhte vihersuolaan on 2,5:1. Suspensiosta laskettu rikkihappopitoisuus on 32,8 paino-%, $MeSO_4$ -pitoisuus n. 230 g/kg.

Suodatuslaitteistossa 6 suspensio suodatetaan. Suodatuskaku, n. 5200 kg/h, sisältää $MeSO_4 \cdot H_2O$:n ohella n. 30 paino-% adheesiorikkihappoa 44,3 paino-%:sena H_2SO_4 :na ja johdetaan hajoituslaitteistoon 7. Suodos, n. 8800 kg/h väkevöidään lämpöä tuoden väkevoimislaitteistossa 8 44,3 paino-%:sesta 65 paino-%:seksi H_2SO_4 .

N. 6 000 kg/h:n kokonaismäärästä johdetaan osa, 4 480 kg/h, hapon sekoituslaitteistoon johdon 8a kautta, kun taas jäämäosa, n. 1 520 kg/h, mikä vastaa n. 990 kg/h:n rikkihappomäärää, voidaan käyttää TiO_2 -liuennukseen. Tämä osa vastaa n. 50 % jäterikkihapon sisältämän vapaanrikkihapon rikkihapposisäilystä.

Lämpötila suodatuksessa oli 40 - 50°C.

Esimerkki 2

Jäterikkihapon ja vihersuolan määrä ja koostumus kuten esimerkissä 1.

Jäterikkihappo väkevöidään väkevoimislaitteistossa 2 30,4-paino-%:seksi rikkihapoksi. Saatava suspensio, 5520 kg/h, sekoitetaan 480 kg/h:n kanssa 65-%:sta happoa 8:sta haponsekoituslaitteistossa 4. Tästä syntyy 6000 kg/h suspensiota, jonka rikkihappopitoisuus on 33,1 paino-%. Tämä määrä johdetaan vihersuolan kanssa 1:stä vedenpoistolaitteeseen. Kokonaismäärä on täten 10 000 kg/h ja sen rikkihappopitoisuus on 19,9 paino-% ja metallisulfaattipitoisuus 324 g/kg suspensiosta. Happoseoksen määräsuhte vihersuolaan on 1,5:1.

Tämän suspension suodattamisen jälkeen 6:ssa saatetaan saatava metallisulfaattimonohydraatti adheesiorikkihapon kanssa, n. 5.200 kg/h, termiseen hajoitukseen, kun taas suodos, n. 4 800 kg/h, jonka rikkihappopitoisuus on 31,3 paino-%, väkevöidään 65-paino-%:seksi 8:ssa. Osa, 480 kg/h, tällöin saatavasta n. 2300 kg/h:n jätehappomäärästä kuljetetaan haponsekoituslaitteeseen, kun taas jäämäosa, n. 1800 kg/h, jossa samoin on 65 paino-% H_2SO_4 , voidaan suoraan johdattaa TiO_2 -liuokseen. Tämän kaavion mukaan voidaan n. 70 % jätehapon

sisältämän vapaanriikkihapon rikkihapposisällöstä ottaa suoraan talteen.

Lämpötila suodatuksessa oli 60-70°C.

Esimerkki 3

Jäterikkihapon ja vihersuolan määrä ja koostumus kuten esimerkissä 1.

Jäterikkihappo väkevöidään laitteistossa 3 lämpöä tuomalla 40,8 paino-%:seksi H_2SO_4 laskettuna suspensiosta. Tällöin saatava 4 120 kg/h:n suspensiomäärä johdetaan haponsekoituslaitteeseen 4. Tähän tulee 8:sta 5 680 kg/h 65-%:sta jäterikkihappoa, jolloin syntyy 10 000 kg/h:n kokonaismäärä. Happosuspensio 4:stä ja vihersuola 1:stä johdetaan vedenpoistolaitteeseen 5. Tästä saadaan 14 000 kg/h:n kokonaismäärä, jossa on 39,4 paino-% H_2SO_4 ja 230 g/kg $MeSO_4$.

Suodattamisen jälkeen 6:ssa saadaan suodatuskakkuna n. 5 200 kg/h $MeSO_4 \cdot H_2O$, jossa on n. 30 paino-% adheesiorikkihappoa. Tämä määrä saatetaan termiseen hajoitukseen.

Suodos, n. 8 800 kg/h, jossa on 53 paino-% H_2SO_4 , väkevöidään väkevöimislaiteistossa 8 lämpöä tuoden 65 paino-%:seksi H_2SO_4 . Osa tällöin saatavasta jätemäärästä, 5 880 kg/h, kuljetetaan haponsekoituslaitteeseen, kun taas jäämäossa, n. 1300 kg/h johdetaan suoraan TiO_2 -liuennukseen. Suoraan käytetty n. 840 kg/h:n rikkihappomäärä vastaa n. 50 % jätehapon sisältämän vapaanriikkihapon rikkihapposisällöstä.

Lämpötila suodatuksessa oli 30-40°C.

Esimerkki 4

Tällä kaaviolla jälkikäsiteltiin n. 40 % jäterikkihappomäärästä, joka saadaan TiO_2 -liuennuksessa ja joka vastaa 3 300 kg/h. Tämä määrä vastaa rikkihapposisältöä, joka suodattamisen jälkeen menee hukkaan adheesiorikkihapon muodossa metallisulfaattimonohydraateilla. Vihersuolamäärä, 4 000 kg/h ja koostumus pysyvät samoina kuin esimerkissä 1.

Jäterikkihappo väkevöidään ensin 3:ssa 30,4-paino-%:seksi H_2SO_4 , laskettuna suspensiosta. Tästä saatava 2280 kg/h:n määrä sekoitetaan laitteessa 4 7 720 kg/h:n ja 65-%:sen jätehappomäärän kanssa laitteistosta 8. Tällöin saadaan 10 000 kg/h seosta, jonka H_2SO_4 -pitoisuus on 57,2 paino-%. Tämä määrä käytetään vedenpoistoon 4 000 kg/h:sta vihersuolaa.

Tästä syntyy 14 000 kg/h suspensiosta, jossa on 40,8 paino-% H_2SO_4 ja 180 g/kg metallisulfaattia suspensiossa, joka suodattetaan laitteistossa 6. Suodatuskakku 4 100 kg/h, jossa on 30 paino-%

adheesiorikkihappoa, kuljetetaan hajoituslaitteistoon 7. Saatava suodos väkevöidään 65-paino-%:seksi H_2SO_4 ja 7 720 kg/h:n kokonaismäärä johdetaan haponsekoituslaitteistoon 4.

Lämpötila suodatuksessa oli 40 - 50°C.

Keksinnön edut ovat pääasiallisesti siinä, että on mahdollista jalostaa TiO_2 -liuennuksessa saatavat suolapitoiset jätehapot ja saatava runsaasti kidevettä sisältävä rautasulfaatti suhteelliseen vähäisin kustannuksin ja ympäristöystävällisellä tavalla. Tällöin ei joko synny ollenkaan jätetuotteita ja sisällytetyt raaka-aineet voidaan täydellisesti käyttää uudelleen omassa menetelmässä tai osittain muissa menetelmissä, niin että ei synny jätetuotteita. Myös, kun osa väkevöidystä suodoksesta täytyy hylätä, koska käyttötarkoitusta ei ole, jalostetaan ja uudelleenkäytetään suuri osa jäteaineista ympäristöystävällisellä tavalla.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä rikkihapon valmistamiseksi rikkihapolla TiO_2 -pitoisia aineita liuennettaessa saatavasta rautasulfaattipitoisesta jäterikkihaposta, jolloin runsaasti kidevettä sisältävä rautasulfaatti rikkihappopitoisuutta nostamalla muutetaan niukasti kidevettä sisältäväksi rautasulfaatiksi ja suodatetaan jähmeänä aineena erilleen, vesipitoisen suodoksen rikkihappoväkevyys väkevöidään vettä haihduttamalla, osavirta väkevöidystä suodoksesta lisätään jäterikkihappoon ja erilleen suodatetusta jähmestä niukasti kivedettä sisältävästä rautasulfaatista otetaan talteen rikkihappoa, t u n n e t t u siitä, että jätehappo lämpöä tuoden väkevöidään 25-55 paino-%:n rikkihappopitoisuuteen, laskettuna suspensiosta, sekoitetaan väkevöidyn suodoksen kanssa, jonka rikkihappopitoisuus on 45-70 paino-%, laskettuna suolattomasta haposta, asetetaan happoseokseen 30-65 paino-%:n rikkihappopitoisuus, laskettuna suspensiosta, sekoitetaan happoseos TiO_2 -liuennuksessa saatavan jähmeän runsaasti kidevettä sisältävän rautasulfaatin kanssa, seoksessa muutetaan runsaasti kidevettä sisältävä rautasulfaatti niukasti kidevettä sisältäväksi rautasulfaatiksi, suodatetaan syntynyt suspensio, erilleen suodatettu niukasti kidevettä sisältävä jähmeä rautasulfaatti hajoitetaan termisesti adheesiorikkihapon kanssa hajoituksessa ja SO_2 -pitoisista hajoituskaasuista muodostetaan rikkihappoa, vesipitoinen suodos väkevöidään lämpöä tuomalla 45-70 paino-%:n rikkihappopitoisuuteen, laskettuna suolattomasta haposta, ja vähintään osa väkevöidystä suodoksesta käytetään happosekoitusta varten.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vähintään osa väkevöidyn suodoksen jäämäosasta johdetaan ennen käyttöä TiO_2 -liuennuksessa termisen hajoituksen läpi.

3. Patenttivaatimuksien 1 ja 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u väkevöidyn suodoksen jäämäosan rikkihappopitoisuutta nostetaan tuomalla epäsuorasti lämpöä.

4. Patenttivaatimuksien 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että jätehapon määräsuhde jähmeään runsaasti kidevettä sisältävään rautasulfaattiin on 0,5 - 0,9, edullisesti 0,7.

5. Patenttivaatimuksien 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että jätehapon määräsuhde jähmeään runsaasti kidevettä sisäl-

tävään rautasulfaattiin on 1,5 - 2,5.

6. Patenttivaatimuksien 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että happoseoksen määräsuhde jähmeään runsaasti kide-
vettä sisältävään rautasulfaattiin on vähintään 1 edullisesti 2-3.

7. Patenttivaatimuksien 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u
siitä, että erilleensuodatettuun jähmeään niukasti kidevettä sisältä-
vään rautasulfaattiin tarttuneen rikkihapon väkevyys on 30-60 paino-%.

Patentkrav:

1. Förfarande för framställning av svavelsyra av vid uppslutning av TiO_2 -haltiga material med svavelsyra erhållen järnsulfathaltig avfallssvavelsyra, varvid kristallvattenrikt järnsulfat genom ökning av svavelsyrakoncentrationen omvandlas till kristallvattenfattigt järnsulfat och avfiltreras som fast material, svavelsyrakoncentrationen av det vattenhaltiga filtratet koncentreras genom vattenavdunstning, en delström av det koncentrerade filtratet sätts till avfallssvavelsyran och ur det avfiltrerade fasta kristallvattenfattiga järnsulfatet tillvaratas svavelsyra, k ä n n e t e c k n a t därav, att man koncentrerar avfallssyran genom värmetillförsel till en svavelsyrakoncentration av 25-55 vikt-%, beräknat på suspensionen, blandar med koncentrerat filtrat med en svavelsyrakoncentration av 45-70 vikt-%, beräknat på saltfri syra, inställer i syralösningen en svavelsyrakoncentration av 30-65 vikt-%, beräknat på suspensionen, blandar syrablandningen med vid TiO_2 -uppslutningen erhållet fast kristallvattenrikt järnsulfat, i blandningen överför det kristallvattenrika järnsulfatet i kristallvattenfattigt järnsulfat, filtrerar den uppstående suspensionen, termiskt spaltar det avfiltrerade kristallvattenfattiga fasta järnsulfatet med den adherande svavelsyran i en spaltning och av de SO_2 -haltiga spaltgaserna framställer svavelsyra, koncentrerar det vattenhaltiga filtratet genom värmetillförsel till en svavelsyrakoncentration av 45-70 vikt-%, beräknat på saltfri syra, och använder minst en del av det koncentrerade filtratet för syrablandningen.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att minst en del av restdelen av det koncentrerade filtratet före användning i TiO_2 -uppslutningen leds genom den termiska spaltningen.

3. Förfarande enligt patentkraven 1 och 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att svavelsyrakoncentrationen av restdelen av det koncentrerade filtratet ökas genom indirekt värmetillförsel.

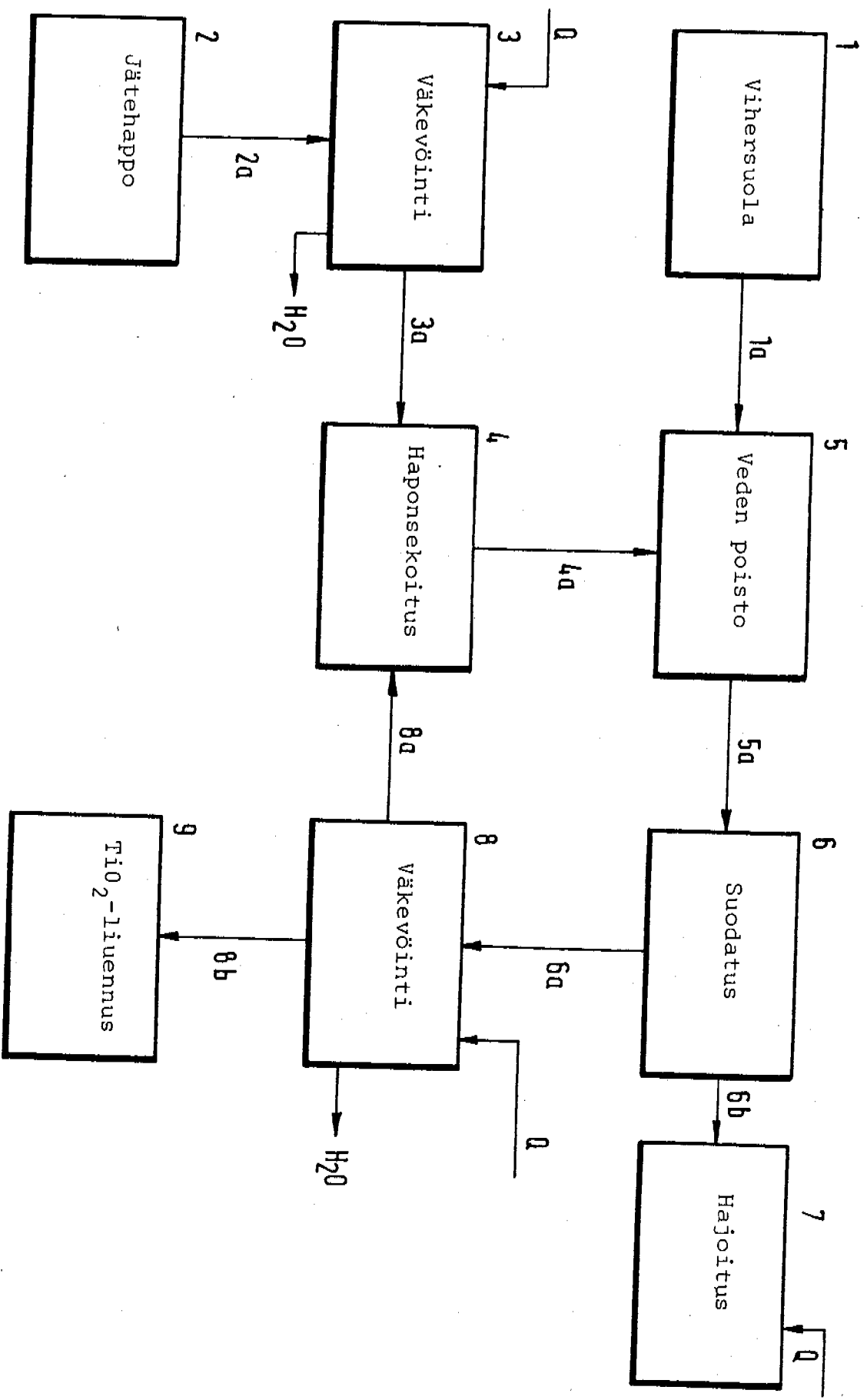
4. Förfarande enligt patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att mängdförhållandet av avfallssyra till fast kris-

tallvattenrikt järnsulfat är 0,5-0,9, företrädesvis 0,7.

5. Förfarande enligt patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k -
n a t därav, att mängdförhållandet av avfallssyra till fast
kristallvattenrikt järnsulfat är 1,5-2,5.

6. Förfarande enligt patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k -
n a t därav, att mängdförhållandet av syrablandning till fast
kristallvattenrikt järnsulfat är minst 1, företrädesvis 2-3.

7. Förfarande enligt patentkraven 1-6, k ä n n e t e c k -
n a t därav, att koncentrationen av den vid det avfilterade
fasta kristallvattenfattiga järnsulfatet häftande svavelsyran
är 30-60 vikt-%.



Kuva 1