



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

232516

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 02 06 83
(21) PV 3992-83)

(40) Zveřejněno 18 06 84

(45) Vydáno 15 08 86

(51) Int. Cl.³

C 01 G 49/14

(75)

Autor vynálezu

KADLAS PRAVDOMIL ing. CSc., PŘEROV

(54) Způsob zpracování odpadního kyselinou sírovou znečištěného monohydrátu
síranu železnatého

Vynález se týká způsobu zpracování odpadního monohydrátu síranu železnatého, znečištěného kyselinou sírovou. Navržené řešení spočívá v tom, že se odpadní síran železnatý smísí s vodou, obsahující případně i kyselinu sírovou na koncentrovanou suspenzi, jejíž teplota se upraví na 48 až 50 °C. Při této teplotě se suspenze míchá po dobu 10 až 30 minut, načež se ochladí na 35 až 40 °C, k suspenzi se přidá vratná suspenze jemných krystalů $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a v chlazení se pokračuje rychlostí 15 °C/h, až se dosáhne teploty 30 °C. V chlazení se pokračuje až ke koncové teplotě 20 až 28 °C a pak se suspenzí krystalů za konstantní teploty míchá tak dlouho, až doba od smísení s vratnou suspenzí činí 80 až 160 minut. Ze vzniklé suspenze se oddělí hrubě krystalický $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ s výhodou hydroseparací.

Vynález se týká způsobu rekrytalizace odpadního a silně kyselinou sírovou znečištěného monohydrátu síranu železnatého v koncentrované suspenzi, vyznačujícího se významným zkrácením doby rekrytalizace při zachování vysokého výtěžku hrubších krystalů heptahydrátu síranu železnatého.

V čs. autorských osvědčeních č. 214 581 a 220 463 se popisují postupy rekrytalizace silně kyselého odpadního $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, který vzniká např. při zahušťování odpadní kyseliny sírové z výroby titanové běloby nebo po moření oceli na technicky zužitkovatelný $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Výchozí operací je příprava koncentrované suspenze jemných krystalků monohydrátu FeSO_4 v prostředí až 25 % (hmotnosti) H_2SO_4 , která byla pouze limitována spodní teplotní hranicí -35°C . Během přípravy uvedené prvotní suspenze dochází k ustavení rovnováhy mezi FeSO_4 v tuhé a kapalně fázi. Avšak $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, tvořící podstatnou část tuhé fáze, se vyznačuje od určité teploty záporným koeficientem rozpustnosti. Na druhé straně bylo experimentálně ověřeno, že rekrytalizace probíhá rychleji, převede-li se během přípravy prvotní suspenze do kapalně fáze větší díl FeSO_4 z použitého odpadu. V dosavadních postupech nebyl tento faktor uvažován a doby rekrytalizace při výtěžcích $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ nad 80 % hmotnosti se pohybovaly od 120 minut výše, což se promítá do potřeby objemu krystalizačního zařízení na jednotku produkce.

Tuto nevýhodu odstraňuje postup podle vynálezu spočívající v tom, že výchozí suspenze se připraví např. použitím teplé suspenzační kapaliny (vody nebo slabé kyseliny sírové) při teplotě 48 až 55°C , kdy rozpustnost $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve vzniklém systému je maximální. Hmotnostní poměry složek se volí tak, aby obsah H_2SO_4 této prvotní suspenze byl v kapalně fázi 6 až 13 % hmotnosti. K zajištění vysokého stupně nasycení kapalně fáze síranem železnatým se v rozmezí uvedených teplot vzniklá suspenze míchá minimálně 10 minut. Její příprava může probíhat buď přímo v krystalizátoru nebo také odděleně a to i kontinuálně. V posledním případě však střední doba prodloužení musí činit minimálně 20 minut. Před zahájením vlastní rekrytalizace se může suspenze při plnění krystalizátoru chladit tak, aby její teplota neklesla pod 40°C , čímž lze dosáhnout zkrácení cyklu. Po naplnění krystalizátoru a dosažení teploty v rozmezí 34 až 40°C se bez přerušování chlazení přidá zahuštěná vratná suspenze, obsahující směs jemných krystalků tetra a heptahydrátu FeSO_4 , která vzniká řízeně v návazných operacích. V tomto okamžiku začne očkovacím účinkem drobných krystalků $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ rychlá krystalizace dalších podílů heptahydrátu, spojená s uvolňováním krystalizačního tepla a proto se případně zesílí chlazení tak, aby teplota do hodnoty 30°C klesla rychlostí nejméně $15^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$. Zabrání se tak za určitých koncentračních podmínek pro kyselinu sírovou přechodnému vzniku krystalů $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, které se musí následně rozpustit, čímž se proces úplného překrystalování tuhých fází na žádaný heptahydrát FeSO_4 zpomaluje.

Chlazení se řídí tak, aby koncové teploty v rozmezí 20 až 28°C bylo dosaženo během 30 až 90 minut od okamžiku přidavku vratné suspenze. Potom se teplota suspenze až do ukončení cyklu pouze udržuje na příslušné teplotě. Celý cyklus podle výchozích podmínek pak trvá 80 až 160 minut, počítáno opět od vlití vratné suspenze. Vzniklá finální suspenze, ve které v tuhé fázi převažuje $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, se z krystalizátoru vypustí do zásobní nádrže a pochod se opakuje. Suspenze ze zásobní nádrže se čerpá do předlohy nad separačním zařízením, která je upravena tak, že funguje jako hydroseparátor a to do její spodní části takovou rychlostí, aby v ní vznikl vzestupný proud kapaliny s rychlostí v průřezu 0,25 až $2,5 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$. V přepadající řídké suspenzi se odnáší zpět do zásobní nádrže surové krystalové suspenze nebo do zásobníku fugátu drobné krystalky $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a nepřekrystalovaného tetrahydrátu. Zahuštěná suspenze hrubších krystalů $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, vytvořená v předlohy nádrže se rozdělí s výhodou na síťové odstředivce. Fugát, obsahující stále ještě malý podíl proších jemných krystalů se jímá do zásobníku-usazováků a vyčištěný matečný přebytečný roztok se vypouští do kanalizace. Ze spodní části se v příslušném čase odčerpává řídká suspenze do krystalizátoru, přičemž je možné ji doplnit suspenzí z hydroseparace na potřebné procesní množství. Separované krystalky heptahydrátu FeSO_4 dosahují střední velikosti částic 0,3 až 0,7 mm při koeficientu disperzity mezi 0,08 a 0,15 a výtěžku operace na nově vložený FeSO_4 80 a více hmotnostních procent. Základní podmínkou je, aby koncentrace H_2SO_4

v kapalně fázi suspenze, jdoucí na separaci, neklesla pod 15 % hmotnosti. Výhodou způsobu podle vynálezu je snížení objemu krystalizačního zařízení na jednotku produkce.

P ř í k l a d 1

500 g odpadního $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ s obsahem 51,55 % hmotnosti síranu železnatého a 11 % hmotnosti kyseliny sírové bylo smícháno s 320 g 2% H_2SO_4 , mající teplotu 47 °C. Po smíchání postupně teplota dosáhla 49 °C a mírným ohřátím byla zvýšena na 50 °C a při této držena za stálého míchání 15 minut. Rozborem kapalně fáze této prvotní suspenze v ní byl zjištěn obsah FeSO_4 ve výši 23,3 % hmotnosti a 8,3 % hmotnosti H_2SO_4 . V tuhé fázi byla zjištěna směs mono a tetrahydrátu FeSO_4 ve hmotnostním poměru 1 : 0,7, silně znečištěná MgSO_4 a TiOSO_4 . Takto připravená suspenze byla během 5 minut ochlazená na 37 °C, pak se bez přerušování intenzivního chlazení přidalo 224 g řídké vratné suspenze, obsahující 13,5 % hmotnosti FeSO_4 vedle 17,2 % hmotnosti H_2SO_4 . Teploty 30 °C bylo dosaženo za 20 minut od přidání zpětné suspenze a 25 °C za 35 minut. Při této teplotě se nechala za stálého míchání dobíhat rekrystalizace ještě 65 minut. Získaná suspenze převážně hrubších krystalků $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se zbytkem nerozpuštěného tetrahydrátu byla přelita ke dnu nádoby s horním přepadem tak, že vzestupná rychlost řídké suspenze jemných krystalků činila v průřezu 1,1 m . h⁻¹.

Přepadem odcházela suspenze, která obsahovala převážnou část jemných krystalků se střední velikostí pod 0,2 mm. Jakmile zehuštěná suspenze hrubších krystalků $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dosáhla až k přepadu, bylo dávkování zastaveno a provedla se separace na Büchnerově nálevce s filtrační tkaninou, mající oka o středním průměru 0,17 mm. Získané krystaly $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ obsahovaly nepatrné množství krystalků menších jak 0,1 mm a měly střední velikost 0,48 mm při koeficientu disperzity 0,12. Výtěžek rekrystalizace, počítaný na FeSO_4 ve vstupním koláči, činil 85,5 % hmotnosti při obsahu H_2SO_4 v kapalně fázi suspenze před separací 17,05 % hmotnosti.

P ř í k l a d 2

400 g odpadního síranu železnatého, obsahujícího 54,7 % hmotnosti FeSO_4 a 7,9 % hmotnosti H_2SO_4 bylo smíšeno s 250 g 2% H_2SO_4 s teplotou 45 °C. Po smísení vystoupila teplota suspenze až na 48 °C a ohřátím byla zvýšena na 51 °C a při této teplotě míchána po dobu 20 minut. Pak se zapojilo chlazení a po dosažení teploty 37 °C se přidala vratná suspenze, skládající se ze 135 g matečného roztoku, obsahujícího 17,5 % hmotnosti H_2SO_4 a 10,6 % hmotnosti FeSO_4 . Obsah tuhé fáze byl modelován přidavkem 10 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, získaným při předchozích zkouškách vykrytím nasyceným roztokem FeSO_4 ve vodě a důkladným zbavením kapalně fáze; obsah FeSO_4 činil 46,8 % hmotnosti. Po přidavku poklesla teplota suspenze skokem na 34,5 °C a nepřerušeným chlazením dosáhla za 10 minut hodnoty 30 °C. Koncové teploty 25 °C bylo dosaženo za 25 minut od přidavku vratné suspenze a při této teplotě pokračovala rekrystalizace dalších 45 minut. Ze získané husté suspenze byla jemná tuhá fáze odstraněna trojnásobnou dekantací matečným roztokem, nasyceným FeSO_4 při 25 °C. V heptahydrátu FeSO_4 se po odečtení násaďy získalo celkem 203 g FeSO_4 , což na vložené množství v odpadu odpovídalo výtěžku ve výši 92,9 % hmotnosti při koncové koncentraci H_2SO_4 v kapalně fázi 17,75 % hmotnosti.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob zpracování odpadního kyselinou sírovou znečištěného monohydrátu síranu železnatého vyznačující se tím, že se smísí s vodou, obsahující případně i kyselinu sírovou, na koncentrovanou suspenzi, jejíž teplota se upraví na 48 až 55 °C, při této teplotě se míchá po dobu nejméně 10 minut, načež se ochladí na 34 až 40 °C, přidá se k ní vratná suspenze matečného roztoku s jemnými krystaly tetra a heptahydrátu FeSO_4 a v chlazení se pokračuje minimální rychlostí 15 °C . h⁻¹ až se dosáhne teploty minimálně 30 °C, pak se v chlazení pokračuje ke koncové teplotě 20 až 28 °C takovou rychlostí, aby při ní suspenze zůstala nejméně tak dlouho, aby doba od vlití vratné suspenze činila 80 až 160 minut a potom se ze vzniklé suspenze oddělí hrubší krystalky heptahydrátu síranu železnatého.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se dále tím, že prvotní suspenze se za uvedených teplotních podmínek připravuje kontinuálně, přičemž minimální střední doba prodlení v mísiči činí 20 minut.

3. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že k oddělení hrubého podílu FeSO_4 . 7H₂O se použije separátoru na hydraulickém principu do kterého se suspenze uvádí spodem tak, aby vzestupná rychlost horem přepadající řídké suspenze jemných krystalů činila v průřezu aparátu 0,25 až 2,5 m . h⁻¹.