



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 12.12.78 (P. 211715)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 25.08.80

Opis patentowy opublikowano: 8.08.1983

Int. Cl.⁸
C01G 3/10

Twórcy wynalazku: Jadwiga Tilly, Marek Lewicki, Zbigniew Tomaszewski, Jacek Toczkowski, Józef Kępiński

Uprawniony z patentu: Politechnika Szczecińska, Szczecin (Polska)

**Sposób otrzymywania siarczanu miedziowego z miedzi
i z gazów, zwłaszcza kominowych zawierających
dwutlenek siarki**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania siarczanu miedziowego z miedzi i z gazów, zwłaszcza kominowych, zawierających dwutlenek siarki. Sposób ten jest jednocześnie sposobem związania dwutlenku siarki odprowadzanego do atmosfery z gazami kominowymi.

Dotychczas znany sposób otrzymywania siarczanu miedziowego polegał na roztwarzaniu miedzi w kwasie siarkowym i jednoczesnym utlenianiu tlenem powietrza. Sposób otrzymywania siarczanu miedziowego z gazów zawierających dwutlenek siarki, opisany w opisie patentowym PRL nr 98682, polega na działaniu tymi gazami i tlenem na miedź i/lub tlenki miedzi w środowisku wodnym, w podwyższonej temperaturze. Proces prowadzi się w półkowym reaktorze pianowym, działając w przeciwprądzie materiałowym gazem reakcyjnym na przepływający w sposób ciągły roztwór siarczanu miedziowego i doprowadzaną w sposób ciągły sproszkowaną miedź i/lub tlenki miedzi.

Wadą tego sposobu jest konieczność stosowania miedzi o dużym stopniu rozdrobnienia. Według innego opisu patentowego PRL nr 97938 siarczan miedziowy otrzymuje się przez działanie gazami kominowymi na zawieszoną zasadowego siarczanu miedziowego w wodnym roztworze siarczanu miedziowego, w podwyższonej temperaturze. Zasadowy siarczan miedziowy można otrzymać przez działanie tlenem lub tlenem powietrza na złożo

2

miedzi zraszane wodnym roztworem siarczanu miedziowego. W takim przypadku zasadowy siarczan miedziowy osadza się częściowo na miedzi metalicznej blokując z czasem jej powierzchnię, co powoduje zmniejszanie się szybkości procesu w czasie.

Celem wynalazku jest usunięcie powyższych wad i niedogodności przez opracowanie nowego sposobu prowadzenia procesu otrzymywania siarczanu miedziowego.

Sposób otrzymywania siarczanu miedziowego według wynalazku polega na zastosowaniu przeciwprądu materiałowego w temperaturze 30—90°C z ciągłą cyrkulacją roztworu siarczanu miedziowego w układzie szeregowo połączonym co najmniej jednego absorbera z co najmniej jednym reaktorem.

Proces prowadzi się metodą ciągłą. Do absorbera doprowadza się gaz zawierający dwutlenek siarki wraz z nadmiarem tlenu, w przeciwprądzie do przepływającego roztworu siarczanu miedziowego. Dwutlenek siarki i tlen absorbują się w roztworze i reagują z wytworzeniem kwasu siarkowego. Stężenie powstającego w roztworze kwasu zmienia się wraz ze zmianą stężenia SO₂ w gazie.

Ze wzrostem stężenia kwasu szybkość tworzenia kwasu maleje. Dlatego też roztwór z absorbera kieruje się do reaktora wypełnionego miedzią gra-

nulowaną lub złomem miedzianym. Do reaktora, w przeciwnym kierunku do przepływającego roztworu, doprowadza się tlen lub gaz zawierający tlen. W reaktorze kwas siarkowy reaguje z miedzią i z tlenem rozpuszczonym w roztworze. W wyniku reakcji powstaje siarczan miedziowy. Roztwór z reaktora, po całkowitym lub częściowym przereagowaniu kwasu, jest ponownie kierowany do absorbera. W sytuacji odwrotnej, kiedy stężenie SO_2 w gazie maleje, a tym samym stężenie kwasu w roztworze jest niższe — kwas przereagowuje całkowicie w pierwszych partiach złoża miedzi.

W dalszych partiach złoża miedzi zraszanego roztworem siarczanu miedziowego nie zawierającym kwasu, powstaje zasadowy siarczan miedziowy, osadzając się na powierzchni złoża. Przy ponownym wzroście stężenia kwasu, zasadowy siarczan miedziowy reaguje z kwasem siarkowym tworząc siarczan miedziowy. Siarczan miedziowy powstający w reaktorze odprowadza się z układu w sposób ciągły przez międzystopniowe ciągle chłodzenie części lub całości roztworu i krystalizację.

Szybkość tworzenia kwasu siarkowego zależy w niewielkim stopniu od stężenia siarczanu miedziowego, wobec czego roztwór do krystalizacji można odprowadzać zarówno przed jak i za reaktorem. Ubytek wody spowodowany krystalizacją, uzupełnia się w dowolnym punkcie układu.

Sposób według wynalazku polega na zastosowaniu przeciwnych kierunków przepływu materiału w temperaturze $30-90^\circ\text{C}$ z cyrkulacją roztworu siarczanu miedziowego w układzie szeregowo połączonych co najmniej jednego absorbera z co najmniej jednym reaktorem. Proces prowadzi się metodą periodyczną. Do absorbera doprowadza się gaz zawierający dwutlenek siarki wraz z nadmiarem tlenu, w przeciwnym kierunku do przepływającego roztworu siarczanu miedziowego. Do reaktora doprowadza się tlen lub gaz zawierający tlen, również w przeciwnym kierunku do przepływającego roztworu siarczanu miedziowego. W absorberze i w reaktorze zachodzą reakcje takie, jak w metodzie ciągłej. W przeciwieństwie do metody ciągłej, roztwór siarczanu miedziowego cyrkuluje w układzie aż do osiągnięcia żadanego stężenia, po czym jest w całości odprowadzany z dowolnego punktu układu i chłodzony. Z ochłodzonego roztworu oddziela się kryształy pięciowodnego siarczanu miedziowego, a roztwór po krystalizacji uzupełnia się wodą i wykorzystuje w następnym cyklu.

Zaletą sposobu według wynalazku jest możliwość wykorzystania w procesie otrzymywania siarczanu miedziowego odpadowego dwutlenku siarki zamiast, jak dotychczas, kwasu siarkowego. W stosowanej metodzie wymagane jest utrzymanie stężenia kwasu w określonym zakresie stężeń. W sposobie według wynalazku stężenie kwasu siarkowego może być dowolne, również znacznie niższe do obecnie stosowanego. Uzyskuje się dzięki temu dużą elastyczność procesu, polegającą na możliwości odsiarczania gazu, w którym stężenie dwutlenku siarki zmienia się w czasie (np. gaz kominowy z wytwórni kwasu siarkowego w hut-

nictwie miedzi, w którym stężenie może się wahać w granicach $0-1,5\%$ SO_2).

Dzięki wprowadzeniu dwóch aparatów: absorbera i reaktora w sposób według wynalazku można stosować miedź granulowaną lub złom miedziany zamiast, jak w cytowanym opisie patentowym proszku miedzi. Powoduje to znaczne obniżenie kosztów produkcji siarczanu miedziowego.

W znanych procesach technologicznych otrzymany produkt wydzielą się przez krystalizację z reguły za reaktorem w którym ten produkt powstaje. W sposobie według wynalazku krystalizację siarczanu miedziowego można prowadzić za reaktorem jak również za absorberem dzięki małej zależności szybkości tworzenia kwasu siarkowego od stężenia siarczanu miedziowego. W drugim przypadku krystalizacja przebiega w roztworze kwaśnym, w którym rozpuszczalność siarczanu jest mniejsza, dzięki czemu ilość wydzielonego produktu jest większa, co stanowi dodatkową zaletę.

Przedmiot wynalazku przedstawiono w poniższych przykładach wykonania.

Przykład I. Przez absorber z trzema przelewowymi półkami sitowymi tłoczy się gaz zawierający $0,2\%$ dwutlenku siarki i 3% tlenu. W przeciwnym kierunku, na najwyższą półkę absorbera podaje się ze zbiornika cyrkulacyjnego za pomocą pompy roztwór siarczanu miedziowego, który przepływa następnie przez reaktor wypełniony miedzią granulowaną. Do reaktora doprowadza się powietrze, w przeciwnym kierunku do przepływającego roztworu. Ponadto do reaktora i jednocześnie do absorbera doprowadza się parę wodną, utrzymując w obu aparatach temperaturę na poziomie 90°C . Roztwór siarczanu miedziowego o stężeniu 250 g/l , spływający z reaktora, rozdziela się na 2 strumienie. Jeden strumień przepływa do zbiornika cyrkulacyjnego, skąd jest podawany do absorbera. Drugi strumień, stanowiący 10% całego przepływu, kierowany jest do krystalizatora w którym roztwór chłodzi się do temperatury około 30°C i odprowadza się w sposób ciągły kryształy pięciowodnego siarczanu miedziowego. Roztwór po krystalizacji przepływa do zbiornika cyrkulacyjnego, do którego doprowadza się również wodę w ilości odprowadzonej w procesie krystalizacji.

Przykład II. Przez absorber z trzema przelewowymi półkami sitowymi tłoczy się gaz zawierający dwutlenek siarki o stężeniu zmieniającym się w granicach $0,1-0,6\%$ i tlen o stężeniu 5% . W przeciwnym kierunku, na najwyższą półkę absorbera podaje się ze zbiornika cyrkulacyjnego za pomocą pompy roztwór siarczanu miedziowego o początkowym stężeniu 180 g/l CuSO_4 , który przepływa następnie przez reaktor i jest zwracany do absorbera. Do reaktora i do absorbera doprowadza się parę wodną, utrzymując w obu aparatach temperaturę na poziomie 90°C . Do reaktora ponadto doprowadza się powietrze, w przeciwnym kierunku do przepływającego roztworu. Roztwór siarczanu miedziowego cyrkuluje w układzie absorber — reaktor aż do osiągnięcia stężenia 350 g/l CuSO_4 . Następnie roztwór odprowadza się do kry-

stálizatora i oddziela kryształy $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Roztwór po krystalizacji rozcieńcza się wodą do stężenia 180 g/l CuSO_4 i wykorzystuje w kolejnym cyklu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania siarczanu miedziowego z miedzi i z gazów, zwłaszcza kominowych, zawierających dwutlenek siarki, z zastosowaniem przeciwprądu materiałowego, w temperaturze 30—90°C i ciągłą cyrkulacją roztworu siarczanu miedziowego w procesie oraz wydzielaniem kryształów pięciowodnego siarczanu miedziowego, **znamienny tym**, że proces prowadzi się metodą ciągłą w układzie co najmniej jednego absorbera i co najmniej jednego reaktora, przy czym do absorbera doprowadza się gaz zawierający dwutlenek siarki wraz z nadmiarem tlenu w przeciwprądzie do przepływającego roztworu siarczanu miedziowego, oraz do reaktora wypełnionego miedzią doprowadza się tlen lub gaz zawierający tlen w przeciwprądzie do przepływającego roztworu siarczanu miedziowego i kwasu siarkowego, a cyrkulujący, zateżony roztwór, w całości lub w części,

poddaje się krystalizacji w dowolnym punkcie układu, zawracając roztwór pokrystalizacyjny do obiegu i uzupełniając ubytek wody, po krystalizacji, w dowolnym punkcie układu.

2. Sposób otrzymywania siarczanu miedziowego z miedzi i z gazów, zwłaszcza kominowych, zawierających dwutlenek siarki, z zastosowaniem przeciwprądu materiałowego, w temperaturze 30—90°C z cyrkulacją roztworu siarczanu miedziowego w procesie oraz wydzielaniem kryształów pięciowodnego siarczanu miedziowego, **znamienny tym**, że proces prowadzi się metodą periodyczną w układzie co najmniej jednego absorbera i co najmniej jednego reaktora, przy czym do absorbera doprowadza się gaz zawierający dwutlenek siarki wraz z nadmiarem tlenu w przeciwprądzie do przepływającego roztworu siarczanu miedziowego, oraz do reaktora wypełnionego miedzią doprowadza się tlen lub gaz zawierający tlen w przeciwprądzie do przepływającego roztworu siarczanu miedziowego i kwasu siarkowego, a cyrkulujący roztwór pozostawia się w obiegu aż do uzyskania żadanego stężenia, po czym roztwór odprowadza się z dowolnego punktu układu i poddaje się krystalizacji, a roztwór pokrystalizacyjny uzupełnia się wodą i wykorzystuje w kolejnym cyklu.