



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

228428

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 03 05 82
(21) (PV 3156-82)

(51) Int. Cl.³
G 01 G 49/14

(40) Zveřejněno 15 09 83

(15) Vydáno 15 04 86

(75)
Autor vynálezu

KADLAS PRAVDOMIL ing. CSc., PŘEROV

(54) Způsob rekrytalizace odpadního síranu železnatého

1

Vynález se týká způsobu zpracování síranu železnatého silně znečištěného kyselinou sírovou, který krystaluje z roztoku ve zředěné kyselině sírové při zahušťování tohoto roztoku kontaktem s horkými plyny na technicky použitelný heptahydrát síranu železnatého, přičemž se dosahuje zvýšeného výtěžku produktu a zkrácení doby rekrytalizace, potřebné k jeho dosažení.

V československém autorském osvědčení na vynález č. 220 463 se popisuje zdokonalený postup rekrytalizace odpadního mono- nebo tetrahydrátu síranu železnatého v koncentrované suspenzi s vodou, případně obsahující kyselinu sírovou a síran železnatý. Popsaný postup však umožňuje při únosně dlouhé době operace výtěžky, vztažené na vstupní FeSO_4 do 75 % hmotnosti. Zbývající nevykrystalovaný síran železnatý odchází ve formě silně kyselého roztoku do odpadních vod. Tím se zvyšují nároky na jejich úpravu před vypouštěním do veřejného toku.

Vyšších výtěžků nelze dosáhnout jednak pro nevhodný poměr tuhé fáze ke kapalině ve finální suspenzi a dále pro zvýšený obsah kyseliny sírové v kapalně fázi, čímž se podstatně prodlužuje doba rekrytalizace, zejména při její koncentraci nad 20 % hmotnosti. Experimentálně bylo za těchto podmínek zjištěno, že se mění mechanismus procesu: nevzniká přechodný produkt $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ale přeměna probíhá plynule přímým rozpouštěním $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ jako nestabilního krystalohydrátu při současné krystalizaci $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, vůči němuž je roztok přesycen. Tato změna charakteru procesu a zvýšená koncentrace doprovodných nečistot (MgSO_4 , TiOSO_4 , MnSO_4 , $\text{Fe}_2/\text{SO}_4/3$, $\text{Al}_2/\text{SO}_4/2$ a další) vedou k tomu, že prodlužování doby krystalizace se zvyšováním koncentrace již neprobíhá lineárně, ale nutná doba je delší. Experimentálně bylo např. zjištěno, že při koncové teplotě 20 °C je k dosažení 96,6 % rozpouštění $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ potřebná doba 260 minut při obsahu H_2SO_4 v matečném roztoku při ukončení rekrytalizace

228428

22,75 % hmotnosti, přičemž by podle známé závislosti při nižších koncentracích měla být tato doba nejvýše 225 minut při 100 % rozpuštění monohydrátu síranu železnatého. Jeho úplného rozpuštění se pak nepodařilo za nových podmínek dosáhnout ani za 325 minut. Rovněž výtěžek rekrystalizace stoupal pomaleji, než se očekávalo, a 85 % se podařilo dosáhnout jen při snížení koncové teploty na 15 °C za 205 minut při koncentraci kyseliny sírové v matečném roztoku 24,4 % hmotnosti. Prodlužování doby rekrystalizace a nutnost pracovat při snížených teplotách zvyšují náklady průmyslového procesu.

Výše uvedené nedostatky nemá způsob rekrystalizace odpadního síranu železnatého v koncentrované suspenzi podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že po přidání zahuštěné vratné suspenze ke koncentrované prvotní suspenzi se po 120 až 250 minutách rekrystalizace ukončí při koncové teplotě nejvýše 25 °C, vzniklá suspenze se rozdělí na filtrační odstředivce s filtrační přepážkou na druhotnou řídkou suspenzi jemných krystalů nerozpuštěného monohydrátu síranu železnatého, přičemž vzniklá druhotná řídká suspenze se zahustí a s celkovým obsahem až 20 % hmotnosti síranu železnatého a v množství až 35 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost výchozí koncentrované suspenze, se jako vratná suspenze odvádí zpět do procesu před zahájením rekrystalizace.

Uvedená vratná suspenze se však může také přidat během rekrystalizace, s výhodou uprostřed cyklu před dalším chlazením. Toto chlazení se může vést buď plynule až do konce cyklu, nebo ve stupních, přičemž se zahazuje, jakmile začne krystalizace heptahydrátu, tj. zastaví se pokles teploty nebo dojde případně k jejímu mírnému stoupnutí za podmínky, že chlazení bylo před tím vyřazeno.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že se zkracuje při požadovaném vysokém výtěžku krystalů heptahydrátu FeSO_4 doba rekrystalizace výchozího monohydrátu, a tím i nároky na objem krystalizačního zařízení, potřebného na zpracování stejného množství výchozí odpadní látky, případně není nutné používat nevhodných nižších koncových teplot.

Způsob rekrystalizace podle vynálezu začíná tak, že odpadní síran železnatý se buď odděleně, nebo přímo v krystalizátoru smísí s příslušným množstvím vody, obsahující případně i malá množství FeSO_4 a H_2SO_4 . S výhodou lze k tomu např. použít odpadních vod z filtrace ve výrobě titanové běloby. Přídavek této kapaliny se zvolí tak, aby koncentrace kyseliny sírové po ukončení cyklu rekrystalizace v kapalně fázi činila minimálně 20 % hmotnosti. Takto připravená suspenze, jejíž teplota nemá být nižší než 43 °C, se během 5 až 15 minut intenzívně promíchává, aby se zhomogenizovala a kapalná fáze se nasýtila síranem železnatým. Pak se zpracuje jedním z dále uvedených rovnocenných postupů:

P o s t u p A

K rozmíchané suspenzi odpadního síranu železnatého se po zhomogenizování přidá vratná suspenze, vznikající zahuštěním řídké suspenze, oddělené od krystalů heptahydrátu na filtrační odstředivce z předchozí operace a obsahující až 20 % hmotnosti síranu železnatého v rozpustné i nerozpustné formě. Její množství činí až 35 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost prvotní koncentrované suspenze. Po dostatečném promíchání se celá soustava ochladí na teplotu mezi 33 až 40 °C a po jejím dosažení se chlazení přeruší. Teplota dále pozvolna klesá a po 3 až 15 minutách se její pokles přechodně zastaví a případně dojde i k mírnému vzestupu vlivem tepla, které se začne uvolňovat počínající a rychlou krystalizací heptahydrátu síranu železnatého v důsledku přesycení kapalně fáze.

Od tohoto okamžiku se začíná znovu chladit a současně počítat čas určený na trvání krystalizace, který se pohybuje v rozmezí 120 až 250 minut. Chladit lze buď plynule během celé této doby, nebo stupňovitě tak, že se časový interval rozdělí na 2 až 3 stejné díly a chladí se pokaždé rychlostí 30 až 60 °C.h⁻¹. Po dosažení zvolené teploty se tato po vymezený zbytek času pouze udržuje občasným přichlazováním v rozmezí ± 2 °C, načež následuje další stupeň chlazení.

Po dosažení koncové teploty, která nemá být vyšší než 25 °C, se suspenze z krystalizačního zařízení vypustí a separuje na síťové odstředivce, jejíž filtrační přepážka musí být zvolena s takovou velikostí otvorů, aby jí prošel nerozpuštěný $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ale současně aby se zachytil minimálně s 95% účinností vzniklý $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Oddělená řídká suspenze (matečný roztok s obsahem H_2SO_4 alespoň 20 % hmotnosti s rozptýleným $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) se shromažďuje v zásobní nádrži, která plní funkci usazovaku. Vyčrepený přebytečný matečný roztok odchází do kanalizace chemicky znečištěných vod a zahuštěná suspenze se vrací do krystalizačního procesu.

P o s t u p B

Rozmíchaná prvotní suspenze se ochladí na teplotu mezi 33 až 40 °C a pak se chlazení zastaví. Jakmile začne krystalovat $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, začne běžet opět čas, určený na dobu jeho krystalizace z koncentrované suspenze. Chlazení se vede stejným způsobem jako u postupu A. Vratná suspenze s nerozpuštěným $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o stejném složení a ve stejném množství se přidá do provozní suspenze v průběhu rekrystalizačního procesu, s výhodou uprostřed cyklu těsně před případným dalším stupněm chlazení, čímž se výhodně využije její nízké teploty k celkovému snížení teploty vzniklé složené suspenze. Další operace jsou shodné s postupem A.

P ř í k l a d 1

700 g odpadního FeSO_4 , obsahujícího 50,4 % hmotnosti účinné složky a 17,5 % hmotnosti H_2SO_4 , bylo smícháno se 467 g vody. Teplota po řádném promíchání dosáhla během 10 minut hodnoty 45,5 °C a pak začala pozvolna klesat. V tomto okamžiku se zapojilo chlazení a teplota se během 3 minut snížila na 36 °C, načež se chlazení zastavilo. Během 5 minut teplota míchané suspenze poklesla až na 34,4 °C a pak se pokles zastavil. V tomto okamžiku se opět obnovilo chlazení takovou rychlostí, že se teplota během 15 minut snížila na 27 °C. Při ní se pak po dobu 70 minut udržovala občasným přichlazením tak, že kolísala v rozmezí 27 až 29 °C. Potom následovalo vlití 267,5 g vratné suspenze s teplotou 21 °C, obsahující 41 g FeSO_4 a 53,25 g H_2SO_4 . Teplota spojené suspenze proti prvotní poklesla o 1,5 °C. Pak se znovu zapojilo chlazení takovou rychlostí, že teploty 19 °C bylo dosaženo během 20 minut. Dalších 60 minut se přichlazováním udržovala teplota v rozmezí 19,0 až 21,5 °C. Celý rekrystalizační proces trval 175 minut. Po separaci tuhé fáze a bilančním propočtu činil výtěžek FeSO_4 ve formě heptahydrátu 87,7 % při koncentraci H_2SO_4 v kapalně fázi po ukončení procesu 23 % hmotnosti.

P ř í k l a d 2

50 g odpadního FeSO_4 , obsahujícího 24,14 kg FeSO_4 a 9,06 kg H_2SO_4 bylo smíšeno s 31 kg vody a důkladně promíšeno. Po 12 minutách se teplota ustálila na 47 °C a pak začala mírně klesat. V tomto okamžiku se k promíchané suspenzi přilila vratná suspenze o celkové hmotnosti 17,15 kg, obsahující 2,41 kg FeSO_4 a 3,62 kg H_2SO_4 a mající teplotu 18 °C. Teplota směsné suspenze se snížila na 41 °C a během 2 minut chlazením na 37 °C. Následoval mírný pokles teploty až na 36,5 °C a pak se zastavil. V tomto okamžiku se začalo znovu chladit takovou rychlostí, že během 10 minut se dosáhlo teploty 27,5 °C. Dalších 90 minut se teplota udržovala v rozmezí 27 až 29 °C.

Potom následoval druhý stupeň chlazení, ve kterém bylo během 20 minut dosaženo teploty 19 °C. Dalších 80 minut se teplota udržovala přichlazováním v rozmezí 18,5 až 21 °C. Doba rekrystalizace činila celkem 200 minut. Po separaci heptahydrátu síranu železnatého a analýze jednotlivých proudů byl vybilancován výtěžek rekrystalizace v heptahydrátu na 84,5 % hmotnosti. Čirá kapalná fáze po krystalizaci obsahovala 23,8 % hmotnosti kyseliny sírové.

Příklad 3

50 kg odpadního FeSO_4 , obsahujících 24,78 kg FeSO_4 a 8,91 kg H_2SO_4 bylo smíseno s 31 kg vody za intenzivního míchání. Po promísení dosáhla teplota suspenze 50°C a za 10 minut začala zvolna klesat. V tomto okamžiku bylo spuštěno intenzivní chlazení tak, že během 8 minut klesla teplota na 38°C . Chlazení bylo pak zastaveno, přičemž teplota klesala zvolna dále, až se zastavila na 37°C . V tomto okamžiku se suspenze začala znovu chladit takovou rychlostí, že teploty 27°C bylo dosaženo za 12 minut. Při této teplotě s kolísáním mezi 27 až 29°C byla suspenze udržována občasným přichlazováním po dobu 63 minut. Tím skončila první fáze chlazení a do suspenze byla vlita vratná suspenze nerozpuštěného $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ v matečném roztoku po krystalizaci v množství 13,55 kg, obsahující celkem 2,41 kg FeSO_4 a 3,62 kg H_2SO_4 a mající teplotu 17°C .

Po smísení klesla teplota směsné suspenze na $26,5^\circ\text{C}$. Během 15 minut byla ochlazena na koncovou teplotu 19°C , při níž byla udržována občasným chlazením po dobu 60 minut. Krystalizace byla ukončena při teplotě $19,7^\circ\text{C}$ a její celková doba činila 150 minut. Po separaci heptahydrátu byl ze složení a hmotnostních poměrů vstupních a přidávaných složek zjištěn výtěžek na prvotně vložený FeSO_4 , tj. pouze v koláči, 84,2 % hmotnosti ve formě heptahydrátu při koncentraci kyseliny sírové v kapalně fázi po skončení rekrystalizace 23,8 % hmotnosti.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob rekrystalizace odpadního síranu železnatého v koncentrované suspenzi, vyznačující se tím, že po přidání zahuštěné vratné suspenze ke koncentrované suspenzi se po 120 až 250 minutách rekrystalizace ukončí při koncové teplotě nejvýše 25°C , vzniklá suspenze se rozdělí na filtrační odstředivce s filtrační přepážkou na druhotnou řídkou suspenzi jemných krystalů nerozpuštěného monohydrátu síranu železnatého a větší krystaly heptahydrátu síranu železnatého, přičemž vzniklá druhotná řídká suspenze se zahustí a s celkovým obsahem až 20 % hmotnosti síranu železnatého a v množství až 35 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost koncentrované suspenze, se jako vratná suspenze odvádí zpět do procesu před zahájením rekrystalizace.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že vratná suspenze se ke koncentrované suspenzi přidává až během rekrystalizace, s výhodou uprostřed cyklu před dalším stupněm chlazení.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že chlazení při rekrystalizaci se provádí plynule nebo ve stupních bezprostředně od začátku rekrystalizace, indikovaného zastavením nebo mírným vzestupem teploty, přičemž až do tohoto okamžiku je chlazení zastaveno.