

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **18.04.2006**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **31.10.2007**
(Věstník č. 44/2007)

(21) Číslo dokumentu:

2006-253

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

B01D 9/02 (2006.01)

C01F 7/76 (2006.01)

C01F 7/74 (2006.01)

C01B 17/96 (2006.01)

(71) Přihlašovatel:

Výzkumný ústav anorganické chemie, a. s., Ústí nad
Labem, CZ
Kemwater ProChemie, s. r. o., Bakov nad Jizerou, CZ

(72) Původce:

Hora Lukáš Ing., Ústí nad Labem, CZ
Pešava Petr Ing., Praha, CZ

(74) Zástupce:

Výzkumný ústav anorganické chemie, a.s., Ing. Stanislav
Babický, Revoluční 84, Ústí nad Labem, 40001

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob odstraňování síranu draselného-
hlinitého při výrobě roztoku síranu hlinitého**

(57) Anotace:

Způsob odstraňování síranu draselného-hlinitého při výrobě roztoku síranu hlinitého spočívá v tom, že vstupní roztok síranu hlinitého o obsahu hliníku 6 až 8,5 % hmotn. Al_2O_3 , 0,02 až 0,5 % hmotn. draslíku a nejvýše 1 % hmotn. volné kyseliny sírové se za míchání ochladí z teploty 25 až 45 °C na teplotu 0 až 20 °C, s výhodou 5 až 15 °C. Rychlost ochlazování je maximálně 0,6 °C/min, s výhodou 0,2 až 0,4 °C/min. Pak se z výsledného roztoku oddělí vzniklé krystaly. Výhodný způsob odstraňování síranu draselného-hlinitého při výrobě roztoku síranu hlinitého spočívá v tom, že se roztok síranu hlinitého po ochlazení před oddělením krystalů míchá minimálně 60 minut. Výsledný roztok síranu hlinitého je stabilní při teplotách od -10°C výše.

Způsob odstraňování síranu draselno-hlinitého při výrobě roztoku síranu hlinitého

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu odstraňování síranu draselno-hlinitého při výrobě roztoku síranu hlinitého.

Dosavadní stav techniky

Při sanaci kyselých roztoků, zbylých po extrakci uranu z podzemních ložisek, vzniká dodekahydrát síranu amonno-hlinitého neboli kamenec amonný, který obsahuje celou řadu kontaminantů. Tento kamenec amonný je do značné míry unikátní surovinou, protože těžba uranu in-situ vtláčením kyseliny sírové je ve světě ojedinělá. Složení kamence amonného značně kolísá v závislosti na způsobu jeho krystalizace. Tento kamenec amonný obsahuje 56 až 57 g/kg hliníku, 0,2 až 7 g/kg draslíku, 70 až 200 mg/kg železa a 30 až 50 mg/kg thalia.

Z tohoto kamence amonného se kalcinací vyrábí práškový síran hlinitý. Při kalcinaci přecházejí některé kontaminanty z kamence amonného v různé míře do práškového síranu hlinitého. Složení práškového síranu hlinitého včetně obsahu kontaminantů kolísá v závislosti na způsobu kalcinace. Z důvodu proměnlivého složení se práškový síran hlinitý chová při výrobě roztoku síranu hlinitého různě a je tedy nutné způsob jeho zpracování operativně přizpůsobovat. Tento práškový síran hlinitý je považován za nestandardní surovinu pro výrobu roztoku síranu hlinitého. Složení tohoto práškového síranu hlinitého je 16 až 18,3 % hmotn. hliníku, 26 až 26,9 % hmotn. síry, 0,01 až 2 % hmotn. draslíku, 0,07 až 0,18 % hmotn. železa a 0,008 až 0,02 % hmotn. thalia. Vedle draslíku a thalia jsou v tomto práškovém síranu hlinitém obsaženy také další jednomocné kamencotvorné prvky, zejména malá množství cesia a rubidia. V případě nedokonalé kalcinace uvedeného kamence amonného se v práškovém síranu hlinitém mohou vyskytovat také ionty amonné.

Dosavadní způsob rozpouštění uvedeného práškového síranu hlinitého ve vodě umožňuje výrobu roztoku síranu hlinitého o obsahu hliníku maximálně 6 % hmotn. Al_2O_3 . Nevýhodou tohoto způsobu je nízký obsah aktivní složky (hliníku), resp. vysoký obsah vody ve vyrobeném roztoku síranu hlinitého. Žádoucí je obsah hliníku v roztoku síranu hlinitého 7,6 až 8 % hmotn. Al_2O_3 .

Při výrobě roztoku síranu hlinitého o obsahu hliníku vyšším než 6 % hmotn. Al_2O_3 , např. 7,6 % hmotn., rozpouštěním uvedeného práškového síranu hlinitého ve vodě dochází ke vzniku přesyceného roztoku síranu draselného-hlinitého, který z roztoku vypadává ve formě krystalů, které obsahují minimálně 98 % hmotn. dodekahydrátu síranu draselného-hlinitého neboli kamence draselného. Nedostatkem výroby roztoku síranu hlinitého o obsahu hliníku vyšším než 6 % hmotn. Al_2O_3 z uvedeného práškového síranu hlinitého je vypadávání uvedených krystalů, neboť tyto krystaly způsobují nežádoucí inkrustace a tím ucpávání výrobního zařízení, např. čerpadel.

Patent CH619430 popisuje způsob získání hliníku ve formě síranu hlinitého z roztoku obsahujícího další sloučeniny. Proces vychází ze způsobu získávání síranu hlinitého rozpouštěním hlinito-křemičitých materiálů v kyselině sírové. Získaný roztok obsahuje mimo jiné velkého množství volné kyseliny sírové a též síran draselný.

Podstatou vynálezu je získání krystalů síranu hlinitého $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot (11 \text{ až } 12) \text{H}_2\text{O}$ ve čtyřech krystalizátorech s dobou zdržení v řádu několika hodin.

Z výchozího roztoku o složení:

Al	(jako Al_2O_3)	6,88 %
Fe	(jako Fe_2O_3)	0,196 %
Na	(jako Na_2O)	1,5 %
Ti	(jako TiO_2)	0,113 %
K	(jako K_2O)	1 %
volná H_2SO_4		29,7 %

se postupem podle uvedeného vynálezu získají krystaly $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot (11 \text{ až } 12) \text{H}_2\text{O}$ o složení:

Fe	(jako Fe_2O_3)	0,0089 %
Na	(jako Na_2O)	0,2 %
Ti	(jako TiO_2)	0,07 %
K	(jako K_2O)	0,1 %

Nevýhodou tohoto způsobu je vysoký obsah volné kyseliny sírové ve výchozím roztoku. Další nevýhodou je, že se tímto způsobem získává krystalický produkt, který by se při výrobě roztoku musel ještě rozpouštět ve vodě. Nevýhodou tohoto způsobu je rovněž to, že obsah

0,04 % hmotn. draslíku v roztoku připraveném rozpuštěním krystalů $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$ (11 až 12) H_2O vyrobených podle patentu CH619430 by byl příliš vysoký.

Výše uvedené nedostatky alespoň z části odstraňuje způsob odstraňování síranu draselno-hlinitého při výrobě roztoku síranu hlinitého podle vynálezu.

Podstata vynálezu

Způsob odstraňování síranu draselno-hlinitého při výrobě roztoku síranu hlinitého, charakterizovaný tím, že vstupní roztok síranu hlinitého o obsahu hliníku 6 až 8,5 % hmotn. Al_2O_3 , nejvýše 1 % hmotn. volné kyseliny sírové a 0,02 až 0,5 % hmotn. draslíku se za míchání ochladí z teploty 25 až 45 °C na teplotu 0 až 20 °C, s výhodou 5 až 15 °C, rychlostí maximálně 0,6 °C/min, s výhodou 0,2 až 0,4 °C/min, a pak se z výsledného roztoku oddělí vzniklé krystaly.

Výhodný způsob odstraňování síranu draselno-hlinitého při výrobě roztoku síranu hlinitého, charakterizovaný tím, že se roztok síranu hlinitého po ochlazení před oddělením krystalů míchá.

Při způsobu odstraňování síranu draselno-hlinitého při výrobě roztoku síranu hlinitého je maximální počáteční teplota roztoku síranu hlinitého omezena pouze bodem varu tohoto roztoku, který je okolo 100 °C. Způsob odstraňování síranu draselno-hlinitého při výrobě roztoku síranu hlinitého začíná vytemperováním, nejčastěji ochlazením, vstupního roztoku síranu hlinitého o obsahu hliníku 6 až 8,5 % hmotn. Al_2O_3 , 0,02 až 0,5 % hmotn. draslíku a nejvýše 1 % hmotn. volné kyseliny sírové na teplotu 25 až 45 °C rychlostí nejvýše 2 °C/min. Od této teploty se rychlost chlazení sníží maximálně na 0,6 °C/min, s výhodou 0,2 až 0,4 °C/min. K vlastní krystalizaci kamence, tj. vzniku pevné fáze, dochází až při teplotě nasycení kamence draselného v roztoku síranu hlinitého. Teplota nasycení je v závislosti na koncentraci hliníku, volné kyseliny sírové a draslíku 25 až 45 °C. Minimální doba chlazení, měřená od doby dosažení teploty nasycení, závisí na zvolené konečné teplotě roztoku síranu hlinitého (0 až 20 °C), resp. na požadovaném rozsahu teploty, ve kterém má být výsledný roztok síranu hlinitého stabilní. Po dosažení konečné teploty chlazení lze s výhodou ponechat roztok síranu hlinitého s krystaly kamence draselného při této teplotě dalších 60 minut k ustálení rovnováhy.

Po odstranění kamence draselného při výrobě roztoku síranu hlinitého podle vynálezu je vyrobený roztok stabilní při teplotě $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ a vyšší. Výsledný obsah hliníku v roztoku síranu hlinitého se v závislosti na množství vykrystalovaného kamence draselného, které závisí na obsahu draslíku v roztoku, sníží maximálně o 1 % rel.

S výhodou lze též chladit koncentrovanější roztok, který se po oddělení krystalů kamence draselného na požadovaný obsah hliníku naředí. Chlazení roztoku o obsahu hliníku vyšším o cca 5 % rel. než je jeho požadovaný obsah představuje zvýšení konečné teploty chlazení o cca $5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1:

Vstupní roztok síranu hlinitého o obsahu hliníku 8 % hmotn. Al_2O_3 , 0,11 % hmotn. draslíku a 0,22 % hmotn. volné kyseliny sírové má teplotu $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Teplota nasycení roztoku je $35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Roztok síranu hlinitého se za stálého míchání postupně ochladí z teploty $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ na $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ rychlostí $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a od $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ rychlostí $0,3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Po dosažení teploty $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ se z roztoku oddělí vzniklé krystaly kamence draselného, roztok se naředí vodou na obsah hliníku 7,6 % hmotn. Al_2O_3 . Produktem je roztok síranu hlinitého stabilní od teploty $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ výše.

Příklad 2:

Vstupní roztok síranu hlinitého o obsahu hliníku 7,6 % hmotn. Al_2O_3 , 0,1 % hmotn. draslíku a 0,2 % hmotn. volné kyseliny sírové má teplotu $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Teplota nasycení roztoku je $32\text{ }^{\circ}\text{C}$. Roztok síranu hlinitého se za stálého míchání postupně ochladí z teploty $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ na $32\text{ }^{\circ}\text{C}$ rychlostí $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a od 32 do $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ rychlostí $0,3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Po dosažení teploty $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ se roztok za stálého míchání ponechá dalších 60 minut při této teplotě. Následuje separace vzniklých krystalů kamence draselného. Produktem je roztok síranu hlinitého stabilní od teploty $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ výše.

Příklad 3:

Vstupní roztok síranu hlinitého o obsahu hliníku 7,6 % hmotn. Al_2O_3 , 0,1 % hmotn. draslíku a 0,2 % hmotn. volné kyseliny sírové má teplotu $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Teplota nasycení roztoku je $32\text{ }^{\circ}\text{C}$. Roztok síranu hlinitého se za stálého míchání postupně ochladí z teploty $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ na $32\text{ }^{\circ}\text{C}$ rychlostí $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a od 32 do $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ rychlostí $0,3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Po dosažení teploty $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ se

z roztoku oddělí vzniklé krystaly kamence draselného. Produktem je roztok síranu hlinitého stabilní od teploty $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ výše.

Příklad 4:

Vstupní roztok síranu hlinitého o obsahu hliníku $7,6\text{ }\%$ hmotn. Al_2O_3 , $0,1\text{ }\%$ hmotn. draslíku a $0,2\text{ }\%$ hmotn. volné kyseliny sírové má teplotu $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Teplota nasycení roztoku je $32\text{ }^{\circ}\text{C}$. Roztok síranu hlinitého se za stálého míchání postupně ochladí z teploty $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ na $32\text{ }^{\circ}\text{C}$ rychlostí $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a od 32 do $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ rychlostí $0,3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Po dosažení teploty $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ se z roztoku oddělí vzniklé krystaly kamence draselného. Produktem je roztok síranu hlinitého stabilní od teploty $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ výše.

Příklad 5:

Vstupní roztok síranu hlinitého o obsahu hliníku $8,5\text{ }\%$ hmotn. Al_2O_3 , $0,5\text{ }\%$ hmotn. draslíku a $1\text{ }\%$ hmotn. volné kyseliny sírové má teplotu $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Teplota nasycení roztoku je $45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Roztok síranu hlinitého se za stálého míchání postupně ochladí z teploty $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ na $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ rychlostí $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a od 45 do $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ rychlostí $0,4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Po dosažení teploty $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ se roztok za stálého míchání ponechá dalších 60 minut při této teplotě. Následuje separace vzniklých krystalů kamence draselného. Produktem je roztok síranu hlinitého stabilní od teploty $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ výše.

Příklad 6:

Vstupní roztok síranu hlinitého o obsahu hliníku $6,5\text{ }\%$ hmotn. Al_2O_3 , $0,05\text{ }\%$ hmotn. draslíku a $0,1\text{ }\%$ hmotn. volné kyseliny sírové má teplotu $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Teplota nasycení roztoku je $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Roztok síranu hlinitého se za stálého míchání postupně ochladí z teploty $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ na $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ rychlostí $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a od 25 do $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ rychlostí $0,2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Po dosažení teploty $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ se z roztoku oddělí vzniklé krystaly kamence draselného. Produktem je roztok síranu hlinitého stabilní od teploty $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ výše.

Průmyslová využitelnost

Způsob odstraňování síranu draselno-hlinitého je průmyslově využitelný při výrobě roztoku síranu hlinitého.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob odstraňování síranu draselno-hlinitého při výrobě roztoku síranu hlinitého, vyznačující se tím, že vstupní roztok síranu hlinitého o obsahu hliníku 6 až 8,5 % hmotn. Al_2O_3 , 0,02 až 0,5 % hmotn. draslíku a nejvýše 1 % hmotn. volné kyseliny sírové se za míchání ochladí z teploty 25 až 45 °C na teplotu 0 až 20 °C, s výhodou 5 až 15 °C, rychlostí maximálně 0,6 °C/min, s výhodou 0,2 až 0,4 °C/min a pak se z výsledného roztoku oddělí vzniklé krystaly.
2. Způsob odstraňování podle nároku 1, vyznačující se tím, že se roztok síranu hlinitého po ochlazení před oddělením krystalů míchá po dobu minimálně 60 minut.