



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

233 171

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 29 08 83

(21) (PV 6242-83)

(51) Int. Cl.³ C 01 G 37/10

(40) Zveřejněno

17 07 84

(45) Vydáno

01 12 86

(75)

Autor vynálezu VEVERKA FRANTIŠEK RNDr., ÚSTÍ NAD LABEM,
FAKAN FRANTIŠEK, KAZNĚJOV

(54)

Způsob krystalizace dodekahydrátu síranu chromitodraselného

Účelem vynálezu bylo zvýšit kapacitu výroby dodekahydrátu síranu chromitodraselného z ferochromu. Tohoto cíle se dosáhne tak, že matečné louhy po vykrystalování kamence se zahřejí a pak se rychle zchladí na teplotu pod 18 °C během několika hodin. Tím se v matečných louzích, které se vrací zpět do výroby kamence, příznivě upraví poměr Cr : Fe nad obvyklých 2,7.

Vynález se týká způsobu krystalizace dodekahydrátu síranu chromitodraselného.

Síran chromitodraselný s dvanácti krystalovými vodami se často vyrábí z roztoku, který se získává rozpouštěním ferochromu. Ferochrom (slitina chromu a železa obsahující další příměsi) reaguje za tepla se zředěnou kyselinou sírovou a do vzniklého roztoku síranu chromitého a síranu železnatého se za varu rozpustí takové množství síranu draselného, aby vznikl kyselý systém obsahující síran chromitodraselný a síran železnatý. K němu dospějeme také přímým rozpouštěním ferochromu v teplé reakční směsi tvořené vodou, kyselinou sírovou a síranem draselným ve vhodném poměru.

Krystalizace síranu chromitodraselného je spojena s recirkulací matečných louhů, což znamená, že se roztok připravený rozpouštěním ferochromu míchá s kapalnou fází, ze které byly odděleny krystaly síranu chromitodraselného. Z matečných louhů po krystalizaci dodekahydrátu síranu chromitodraselného se ovšem nejdříve odstraní část síranu železnatého. K vylučování krystalů dodekahydrátu síranu chromitodraselného dochází až po dlouhé době a rychlost jejich růstu je malá. Dodekahydrát síranu

chromitodraselného proto obvykle krystaluje 5 až 7 dní z roztoku chladnouceho samovolně na teplotu 30 °C. Za takovýchto podmínek je na konci šarže prakticky dosaženo rovnovážného stavu mezi tuhou fází a roztokem, přičemž suspenze krystalů dodekahydrátu síranu chromitodraselného ještě neobsahuje síran železnatý.

Zelená skalice se odstraňuje ochlazovací krystalizací z matečných louhů po vykrytalování dodekahydrátu síranu chromitodraselného, zahřátých na teplotu kolem 70 °C. Pokud jejich chlazení pod 30 °C proběhne během několika hodin, vyloučí se pouze síran železnatý, zatímco síran chromitodraselný zůstane v kapalně fázi. Dodekahydrát síranu chromitodraselného by začal vypadávat až po delší době, protože v teplém systému je síran chromitodraselný přítomen v tzv. zelené modifikaci a ta teprve po jeho ochlazení jen velmi pozvolně přechází na modifikaci fialovou, která je schopna krystalizace.

Postup výroby dodekahydrátu síranu chromitodraselného má z technologického hlediska řadu nevýhod. K jeho vylučování dochází po mnoha hodinách a rychlost krystalizace je malá. Navíc je v zimě třeba zkracovat dobu šarže, protože samovolné chladnutí roztoku je rychlejší a hrozí nebezpečí vypadávání síranu železnatého do suspenze dodekahydrátu síranu chromitodraselného. Důsledkem toho je malá výrobní kapacita krystalizační jednotky. Podstatného zvýšení produkce výroby lze dosáhnout způsobem krystalizace dodekahydrátu síranu chromitodraselného z roztoku připraveného rozpouštěním ferochromu spojeným s recirkulací matečných louhů podle předkládaného vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se síran železnatý vylučuje ze zahřátých matečných louhů po krystalizaci dodekahydrátu síranu chromitodraselného ochlazováním na teplotu nižší než 18 °C.

Hnací silou krystalizace je přesycení roztoku látkou. Velikost přesycení systému síranem chromitodraselným při dané teplotě závisí přímo na koncentraci této soli a nepřímo na koncentraci síranu železnatého v roztoku. Čím vyšší je tedy poměr množství chromu a železa v systému, tím vyšší je rychlost krystalizace dodekahydrátu síranu chromitodraselného.

V roztoku připraveném rozpouštěním ferochromu připadá asi 2,7 kg chromu na 1 kg železa. Podmínky rozpouštění jsou takové, že získaný systém má při téže teplotě vždy tutéž hustotu a tedy i stejné složení. Pokud odstraňování síranu železnatého z matečných louhů po krystalizaci dodekahydrátu síranu chromitodraselného provádíme ochlazováním systému vodou proudící teplosměnnou plochou, nedosáhneme po většinu roku teploty nižší než 20 °C. V takovém případě má také roztok jdoucí na krystalizaci síranu chromitodraselného přibližně konstantní složení, ale poměr množství chromu a železa v něm je poněkud menší než 2,7.

Situace se zcela změní, jestliže postupujeme dle vynálezu a vylučujeme heptahydrát síranu železnatého při teplotě pod 18 °C. Tím se nejen zmenší celkové množství síranu železnatého v roztoku pro krystalizaci dodekahydrátu síranu chromitodraselného, ale především se zvýší poměr množství chromu a železa v tomto systému. Protože je poměr obou prvků podstatně větší než 2,7, vznikne vyšší přesycení a průběh vylučování dodekahydrátu síranu chromitodraselného je rychlejší. Tím se výrazně zkrátí doba šarže potřebná k dosažení stavu blízkého rovnováze mezi roztokem a krystaly dodekahydrátu síranu chromitodraselného. Navíc snížení koncentrace síranu železnatého v systému umožní vyloučit z roztoku více dodekahydrátu síranu chromitodraselného, aniž by při nejnižší teplotě na konci šarže docházelo k vypadávání heptahy-

drátu síranu železnatého. Proto výrazně stoupne kapacita krystalizačního uzlu. Kromě toho odpadnou problémy s rychlým samovolným ochlazováním roztoku během krystalizace dodekahydrátu síranu chromitodraselného při nízké venkovní teplotě, protože doba šarže bude přijatelně dlouhá.

Zdánlivou nevýhodou postupu je to, že se pomocí neupravované chladicí vody hnané do chladicích ploch krystalizátorů, ve kterých se vylučuje heptahydrát síranu železnatého na teplotu 18 °C a nižší, nedostaneme. Proto je třeba vodu dochlazovat nebo použít chladicích bloků s uzavřenou cirkulací chladicího media. U velkých krystalizačních jednotek budou náklady spojené s úpravou zařízení vyváženy podstatným zvýšením kapacity krystalizačního uzlu.

Příklad

Krystalizace dodekahydrátu síranu chromitodraselného z kyselého roztoku připraveného rozpouštěním ferochromu byla spojena s recirkulací matečných louhů. Vylučování síranu chromitodraselného se provádělo v devíti tepelně izolovaných nádobách s míchadlem. Ze zahřátých matečných louhů po krystalizaci dodekahydrátu síranu chromitodraselného se ve čtyřech míchaných krystalizátorech opatřených chladicím hadem odstraňoval heptahydrát síranu železnatého. Matečné louhy po krystalizaci síranu železnatého se míchaly s roztokem připraveným rozpouštěním ferochromu a teprve z takto vzniklého systému se vylučoval dodekahydrát síranu chromitodraselného.

Při krystalizaci heptahydrátu síranu železnatého se k chlazení používala neupravená říční voda. V takovém případě se podařilo dosáhnout prakticky rovnovážného stavu mezi roztokem o teplotě 30 °C a krystaly dodekahydrátu síranu chromitodraselného v míchaných tepelně izolovaných tepelně izolovaných nádo-

bách teprve po šesti dnech. Přitom průměrná rychlost vylučování tuhé fáze z asi 10 m^3 roztoku byla 20 až 30 kg dodekahydrátu síranu chromitodraselného za hodinu.

Ve výrobě byly umístěny chladicí bloky s uzavřenou cirkulací chladicího média a byly provedeny drobné úpravy stávajícího zařízení umožňující dochlazení obsahu krystalizátorů pro odstraňování síranu železnatého až na teplotu 8°C . Dochlazení suspenze síranu železnatého způsobilo zvýšení průměrné rychlosti vylučování dodekahydrátu síranu chromitodraselného na 30 až 40 kg z 10 m^3 roztoku za hodinu. Přitom rovnovážného stavu mezi roztokem o teplotě 30°C a krystaly dodekahydrátu síranu chromitodraselného bylo dosaženo už po 4 dnech a také výtěžek jedné šarže mírně stoupl. Tím se podařilo zvýšit kapacitu výroby z 2000 tun dodekahydrátu síranu chromitodraselného za rok na minimálně 2500 tun.

PŘEDMĚT

VYNÁLEZU

233 171

Způsob krystalizace dodekahydrátu síranu chromitodraselného z roztoku připraveného rozpouštěním ferochromu a spojený s recirkulací matečných louhů, vyznačený tím, že se síran železnatý vylučuje ze zahřátých matečných louhů po krystalizaci dodekahydrátu síranu chromitodraselného ochlazováním matečných louhů na teplotu nižší než 18 °C.