

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLového
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2006-473**
(22) Přihlášeno: **20.07.2006**
(40) Zveřejněno: **30.01.2008**
(Věstník č. 5/2008)
(47) Uděleno: **02.10.2009**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **11.11.2009**
(Věstník č. 45/2009)

(11) Číslo dokumentu:

301 117

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. CL:

C02F 11/14 (2006.01)
C03C 17/44 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:

JP 2002087839; CZ 296677; CS 200190; US 1382165; US 1634122.

(73) Majitel patentu:

Výzkumný ústav anorganické chemie, a. s., Ústí nad
Labem, CZ
Sklo Bohemia, a. s., Světlá nad Sázavou, CZ

(72) Původce:

Kudrlička Ladislav Ing., Teplice, CZ
Novák Jaromír RNDr. CSc., Ústí nad Labem, CZ
Kozler Josef Ing. CSc., Ústí nad Labem, CZ
Drbohlav Radek Ing., Ústí nad Labem, CZ
Macas Jiří Ing., Ústí nad Labem, CZ
Kostecký Radek, Jihlava, CZ
Krajíček Bohuslav Ing., Ledeč nad Sázavou, CZ
Dvořák Zdeněk, Světlá nad Sázavou, CZ
Bárta Stanislav Ing., Světlá nad Sázavou, CZ
Kratochvíl Miloš Ing., Světlá nad Sázavou, CZ

(74) Zástupce:

Ing. Stanislav Babický, Revoluční 84, Ústí nad Labem,
40001

(54) Název vynálezu:

**Způsob zpracování leštirenských kalů z výroby
olovnatých křišťálových skel**

(57) Anotace:

Způsob zpracování leštirenských kalů z výroby olovnatých křišťálových skel spočívající v tom, že se na leštirenské kalý o obsahu 20 až 90 % hmotn. pevné fáze, obsahující 17 až 90 % hmotn. PbSO_4 ve směsi s K_2SiF_6 , Na_2SiF_6 a $\text{Na}_2\text{SiF}_6 \cdot \text{K}_2\text{SiF}_6$, působí roztokem o obsahu nejméně 60 % hmotn. kyseliny sírové při teplotě 70 až 140 °C. Při této teplotě se reakční směs míchá a případně probublává po dobu 1 až 16 hodin, přičemž se uvolňuje plynný fluorovodík a fluorid křemičitý a vzniká reakční suspenze nerozpustného síranu olovnatého ve vodném roztoku K_2SO_4 , Na_2SO_4 a H_2SO_4 . Pak se reakční směs zředí vypuštěním do vody a pak se nerozpustný síran olovnatý ze zředěné reakční suspenze oddělí z roztoku a promyje vodou.

CZ 301117 B6

Způsob zpracování leštírenských kalů z výroby olovnatých křišťálových skel

Oblast techniky

- 5 Vynález se týká způsobu chemického zpracování leštírenských kalů z výroby olovnatých křišťálových skel, vznikajících při chemickém leštění skla, na využitelný síran olovnatý.

Dosavadní stav techniky

- 10 Chemické leštění je finální technologická operace při výrobě olovnatých křišťálových skel, kterou se dosahuje dokonalého vzhledu výrobků odleptáním jejich mechanicky narušených povrchových vrstev.

- 15 V průběhu leštění se působením leštící lázně (vodný roztok směsi kyselin H_2SO_4 , HF a H_2SiF_6 o koncentracích, specifických pro každého výrobce) za zvýšené teploty tvoří málo rozpustné sloučeniny ($PbSO_4$, K_2SiF_6 , Na_2SiF_6 a $Na_2SiF_6 \cdot K_2SiF_6$), které po sedimentaci společně s leštící lázní vytvářejí leštírenský kal.

- 20 Leštírenský kal je suspenze cca 30 až 60 % hmotn. pevné fáze v leštící lázni, přičemž pevná fáze obvykle obsahuje cca 20 až 90 % hmotn. síranu olovnatého ve směsi s alkalickými hexafluorokřemičitany K_2SiF_6 , Na_2SiF_6 a $Na_2SiF_6 \cdot K_2SiF_6$ (dále AHFK).

- Leštírenský kal se musí z leštící lázně odstraňovat, aby na povrchu leštěných výrobků nedocházelo ke vzniku vad.

- 25 Vzhledem k vysokému obsahu olova a fluoru je leštírenský kal klasifikován jako nebezpečný odpad, který je možné po neutralizaci ukládat na skládkách nebezpečného odpadu nebo ho chemicky zpracovávat na využitelné produkty.

- 30 Chemickým zpracováním leštírenského kalu se zabývá [Porcham, W.: „Způsob zpracování kalů obsahujících fluor, odpadajících při leštění olovnatého skla kyselinami, na zásaditý uhličitán olovnatý“, Patent CS 200190, 1983]. Způsob zpracování spočívá v těchto krocích:

- promývání leštírenského kalu a jeho filtrace,
- rozklad filtračního koláče roztokem sody,
- 35 – separace nerozpuštěného zbytku a jeho následné rozpouštění v kyselině dusičné,
- vysrážení hexafluorokřemičitanů alkalickými solemi a jejich separace,
- srážení uhličitánu olovnatého z filtrátu, obsahujícího $Pb(NO_3)_2$ a HNO_3 , sodou,
- sušení a mletí.

- 40 Tento způsob je nevýhodný vzhledem k vysoké spotřebě vody, velkému počtu technologických operací a obsahu dusičnanů ve vypouštěných odpadních vodách.

- O chemickém zpracování leštírenských kalů působením alkalických uhličitánů (roztokem sody) se zmiňuje článek [Porcham, W. C.: Glass, 72, 5, 193, 1995]. Složení získaného koncentráту je následující:

Složení koncentráту získaného zpracováním leštírenských kalů působením sody					
Složka	PbO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	F
Obsah [% hmotn.]	65 až 68	3 až 5	0,3 až 0,5	11 až 16	1,5 až 2,0

Dále jsou v článku uvedeny jednotkové spotřeby chemikálií, vody, plynu, energie a pracovních sil společně s množstvím zpracovávaných kalů a zisky koncentrátů při dlouhodobém využívání tohoto postupu.

5

Nevýhodou tohoto postupu je vysoká spotřeba sody, potřebná k rozkladu AHFK a neutralizaci zbytkových volných kyselin v separovaném leštírenském kalu, proměnlivá koncentrace olova a křemíku v získaném koncentrátu a přítomnost zbytkového obsahu sloučenin fluoru v koncentrátu, která je vždy spojena s hrozbou zvýšené koroze žáruvzdorné vyzdívky tavicí pece.

10

Podle patentů [US 1 382 165] a [US 1 634 122] jsou AHFK v leštírenském kalu rozkládány uhličitánem sodným na rozpustné fluoridy a nerozpustné sloučeniny křemíku a olova. Sloučeniny křemíku jsou přidavkem hydroxidu sodného nebo draselného převedeny do roztoku a následně od sloučenin olova odděleny. Nevýhodou tohoto postupu zpracování je používání dvou chemikálií a jejich vysoká spotřeba.

15

Podstata vynálezu

20

Způsob zpracování leštírenských kalů z výroby olovnatých křišťálových skel podle vynálezu je založen na tepelném rozkladu alkalických hexafluorokřemičitanů v leštírenských kálech v prostředí kyseliny sírové, který eliminuje používání alkalických uhličitánů a hydroxidů a výrazně snižuje obsah rozpustných anorganických solí ve vznikajících odpadních vodách.

25

Způsob zpracování leštírenských kalů z výroby olovnatých křišťálových skel, charakterizovaný tím, že se na leštírenské kaly o obsahu 20 až 90 % hmotn. pevné fáze, která obsahuje 17 až 90 % hmotn. PbSO_4 ve směsi s K_2SiF_6 , Na_2SiF_6 a $\text{Na}_2\text{SiF}_6 \cdot \text{K}_2\text{SiF}_6$, působí roztokem o obsahu nejméně 60 % hmotn. kyseliny sírové při teplotě 70 až 140 °C po dobu 1 až 16 hodin za současného míchání, přičemž se uvolňuje plynný fluorovodík a fluorid křemičitý a vzniká reakční suspenze nerozpustného síranu olovnatého ve vodném roztoku K_2SO_4 , Na_2SO_4 a H_2SO_4 , která se po ukončení reakce zředí vypuštěním do vody a pak se nerozpustný síran olovnatý ze zředěné reakční suspenze oddělí a promyje vodou.

30

35

Výhodný způsob zpracování leštírenských kalů z výroby olovnatých křišťálových skel, charakterizovaný tím, že se na leštírenské kaly působí roztokem, kterým je leštící lázeň s obsahem kyseliny sírové.

40

Další výhodný způsob zpracování leštírenských kalů z výroby olovnatých křišťálových skel, charakterizovaný tím, že se uvolněný fluorovodík a fluorid křemičitý absorbují ve vodě za vzniku kyseliny hexafluorokřemičité, kterou lze následně využít, např. k výrobě Na_2SiF_6 .

Další výhodný způsob zpracování leštírenských kalů z výroby olovnatých křišťálových skel, charakterizovaný tím, že se reakční směs při míchání probublává.

45

Přidavkem kyseliny sírové o koncentraci nejméně 60 % hmotn. a/nebo leštící lázně k leštírenskému kalu se připraví reakční suspenze, obsahující síran olovnatý a AHFK v pevné fázi a vodný roztok o koncentraci 60 a 85 % hmotn. kyseliny sírové v kapalně fázi. Poměr hmotnosti kapalně fáze k hmotnosti AHFK v reakční suspenzi musí být 4 až 25 : 1, což je nezbytné pro rozpuštění pevných produktů rozkladu, tedy alkalických síranů, v kapalně fázi této reakční suspenze při zvolené reakční teplotě a koncentraci kyseliny sírové a současně pro úpravu obsahu síranu olovnatého v reakční suspenzi na hodnotu nejvýše 30 % objemových.

50

Tepelný rozklad leštírenských kalů v prostředí kyseliny sírové lze schematicky zapsat následujícími rovnicemi:



5 Tepelný rozklad, vyjádřený rovnicemi (1) a (2), se provádí po předchozí úpravě koncentrace kyseliny sírové v kapalně fázi na koncentraci 60 až 85 % hmotn. tak, aby byl současně dosažen poměr hmotnosti kapalně fáze k hmotnosti AHFK v reakční suspenzi od 4 do 25 : 1, při reakční teplotě 70 až 140 °C po dobu 1 až 16 hodin do skončení uvolňování plynných reakčních produk-
tů, fluorovodíku a fluoridu křemičitého, za současného míchání a probublávání vzduchem.

10 Možnost tvorby roztoku alkalických síranů v kapalně fázi reakční suspenze je podmínkou úplného rozkladu AHFK při zpracování leštirenského kalu a tím separace síranu olovnatého.

Volba reakční teploty a koncentrace kyseliny sírové v reakční směsi určuje dobu reakce, materiálové provedení rozkladného reaktoru, způsob otopu reaktoru a použité topné médium.

15 Vlastní proces zpracování leštirenských kalů probíhá vsádkovým způsobem a je uspořádán do následujících výrobních stupňů:

1. Příprava reaktantů a jejich dávkování do rozkladného reaktoru

20 U každé reakční vsádky leštirenského kalu se provede stanovení obsahu AHFK v sušině. Na základě této analýzy, zvolené reakční teploty a reakční koncentrace se vypočtou vsádky kyseliny sírové s koncentrací nejméně 60 % hmotn. a/nebo lešticí lázně pro zajištění potřebné koncentrace kyseliny sírové a potřebného poměru hmotnosti kapalně fáze a AHFK v reakční suspenzi. Do rozkladného reaktoru se při míchání a probublávání vzduchem načerpá vsádka leštirenského kalu, lešticí lázně a/nebo kyseliny sírové s koncentrací nejméně 60 % hmotn.

25

2. Rozklad AHFK

Po ukončení dávkování reaktantů do rozkladného reaktoru a ohřevu reakční suspenze na zvolenou reakční teplotu probíhá rozklad AHFK podle rovnic (1) a (2) po dobu 1 až 16 hodin podle zvolených reakčních podmínek do skončení uvolňování plynných sloučenin fluoru z reakční
30 suspenze.

Plynné sloučeniny fluoru se zachycují v absorpční stanici do vody ve formě kyseliny hexafluorokřemičité, která vzniká podle rovnice:



35 Průběh rozkladu lze monitorovat kontinuálním sledováním hodnot pH nebo měrné vodivosti v absorpční vodě se zachycenými plynnými reakčními zplodinami.

Před zahájením rozkladu odpovídají hodnoty pH a měrné vodivosti jejich hodnotám pro vodu použitou k absorpci, v průběhu rozkladu hodnotám pro slabý roztok kyseliny hexafluorokřemičité a po ukončení rozkladu opět hodnotám pro použitou vodu před absorpcí. Monitorování průběhu rozkladu AHFK sledováním hodnot pH nebo měrné vodivosti v absorpčních vodách zachycuje
40 dále uvedený graf.

Při průmyslovém provedení se pro tento způsob identifikace ukončení reakce odvětví část vystupujících reakčních zplodin.
45

Kyselinu hexafluorokřemičitou, vzniklou absorpcí plynných sloučenin fluoru ve vodě v absorpční stanici podle rovnice (3), lze využít k výrobě hexafluorokřemičitanu sodného podle rovnice:



3. Zpracování reakční směsi po ukončení rozkladu

5 Reakční směs se po ukončení rozkladu zředí rychlým vypuštěním reakční směsi do předložené vody při hmotnostním poměru vody k reakční směsi 1,2 až 3,2 : 1. Pak se zpracovává více-násobnou sedimentací, dekantací a rozplavováním nebo filtrací za tepla a promýváním, čímž se značně omezí tvorba směsných krystalů typu $x\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O}$. Roztok po separaci PbSO_4 , obsahující kyselinu sírovou a její alkalické soli, se zneškodňuje v neutralizační stanici.

10 Popsaný způsob zpracování leštírenských kalů z výroby olovnatých křišťálových skel na síran olovnatý má proti dosavadním způsobům zpracování následující výhody:

- výtěžek síranu olovnatého při použití této technologie se blíží ke 100 % hmotn.,
- obsah fluoru v produktu je nižší než 0,1 % hmotn.,
- 15 – veškeré dílčí operace probíhají v suspenzi,
- leštírenský kal se ke zpracování upraví, bez nutnosti jeho separace a promývání, pouze řízeným dávkováním leštící lázně a/nebo kyseliny sírové o koncentraci nejméně 60 % hmotn.,
- úplný zneškodňuje leštírenský kal jako nebezpečný pevný odpad,
- plynné reakční zplodiny se zachycují v absorpční stanici za vzniku kyseliny hexafluoro-křemičité,
- 20 – kyselinu hexafluorokřemičitou lze vypouštět do neutralizační stanice za vzniku CaF_2 a/nebo využít k výrobě hexafluorokřemičitanu sodného,
- získaný síran olovnatý lze snadno přepracovat na vhodnou olovnatou surovinu.

25 Výrobní zařízení lze realizovat bez použití speciálních technologií pomocí běžných aparátů vyrobených z obvyklých materiálů a s použitím jednoduchého systému měření a regulace. Výrobní proces chemického zpracování leštírenských kalů lze provozovat s ekonomicky výhodnými náklady na energii, materiály a obsluhu.

30 Přehled obrázků na výkresech

Na obrázku 1 s názvem „Způsob sledování průběhu reakce“ je znázorněno monitorování průběhu rozkladu AHFK.

35 Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

40 Leštírenský kal o hmotnosti 9,0 kg s obsahem sušiny 38,4 % hmotn. o složení 63,9 % hmotn. síranu olovnatého a 36,1 % hmotn. AHFK byl vložen do 1,109 kg leštící lázně s obsahem cca 60 % hmotn. kyseliny sírové a postupně bylo přidáno 8,910 kg 96% kyseliny sírové za vzniku reakční suspenze o koncentraci 80 % hmotn. H_2SO_4 v kapalně fázi a hmotnostním poměru
45 kapalně fáze reakční suspenze k pevným AHFK 12,5 : 1. Poté byla teplota reakční směsi upravena na 70 °C a udržována po dobu 3 hodin.

Reakce byla provedena v polypropylénovém reaktoru v režimu trvalého podtlaku za stálého míchání a probublávání vzduchem. Plynné reakční produkty, HF a SiF_4 , byly společně s probu-
50 blávacím vzduchem v průběhu rozkladu odsávány a v absorpční koloně zachycovány do vody.

V průběhu reakce byly ve zvolených časových intervalech v absorpční vodě monitorovány hodnoty pH a reakce byla ukončena po 3 hodinách, kdy hodnoty pH stouply na úroveň naměřenou v absorpční vodě před zahájením rozkladu.

- 5 Reakce byla ukončena vypuštěním reakční směsi do 15 kg vody. Suspenze byla poté třikrát sedimentována, dekantována a rozplavována, vždy v 15 kg vody, s celkovým poměrem reakční směsi a vody cca 1 : 3. Separací a sušením bylo získáno 2,211 kg konečného produktu o složení:

Složení konečného produktu	
Složka	Obsah
PbSO ₄	99,9 % hmotn.
F	0,05 % hmotn.

- 10 Výtěžek způsobu zpracování, vypočtený z obsahu olova ve vsádce a v produktu, je vyšší než 99 % hmotn.

Příklad 2

- 15 Leštírenský kal o hmotnosti 1,958 kg s obsahem sušiny 38,7 % hmotn. o složení 46,0 % hmotn. síranu olovnatého a 54 % hmotn. AHFK byl vložen do 2,719 kg leštící lázně s obsahem cca 60 % hmotn. kyseliny sírové a postupně bylo přidáno 0,195 kg 96% kyseliny sírové za vzniku reakční suspenze o koncentraci 60 % hmotn. H₂SO₄ v kapalně fázi a hmotnostním poměru kapalně fáze reakční suspenze k pevným AHFK 10,1 : 1. Poté byla teplota reakční směsi upravena na 80 °C a udržována po dobu 16 hodin.

- 25 Reakce byla provedena v aparatuře s ocelovým reaktorem s Pb vyložením v režimu trvalého podtlaku za stálého míchání a probublávání vzduchem. Plynné reakční produkty, HF a SiF₄, byly společně s probublávacím vzduchem v průběhu rozkladu odsávány a v absorpční koloně zachycovány do vody. V průběhu reakce byly v absorpční vodě kontinuálně monitorovány hodnoty pH a reakce byla ukončena po 16 hodinách, kdy hodnoty pH stouply na úroveň naměřenou v absorpční vodě před zahájením rozkladu.

- 30 Reakce byla ukončena vypuštěním reakční směsi do 2 kg vody. Suspenze byla poté dvakrát sedimentována, dekantována a rozplavována, vždy ve 2 kg vody, s celkovým poměrem reakční směsi a vody cca 1 : 1,2. Separací a sušením bylo získáno 0,35 kg konečného produktu o složení:

Složení konečného produktu	
Složka	Obsah
PbSO ₄	99,3 % hmotn.
F	0,36 % hmotn.

- 35 Výtěžek způsobu zpracování, vypočtený z obsahu olova ve vsádce a v produktu, je vyšší než 99 % hmotn.

Příklad 3

- 40 Leštírenský kal o hmotnosti 10,470 kg s obsahem sušiny 57,3 % hmotn. o složení 89,4 % hmotn. síranu olovnatého a 10,6 % hmotn. AHFK byl vložen do 2,009 kg leštící lázně s obsahem cca 60 % hmotn. kyseliny sírové a postupně bylo přidáno 8,403 kg 96% kyseliny sírové za vzniku reakční suspenze o koncentraci 80 % hmotn. H₂SO₄ v kapalně fázi a hmotnostním poměru kapalně fáze reakční suspenze k pevným AHFK 23,4 : 1. Poté byla teplota reakční směsi upravena na 80 °C a udržována po dobu 4 hodin.

Reakce byla provedena v aparatuře s polypropylénovým reaktorem v režimu trvalého podtlaku za stálého míchání a probublávání vzduchem. Plynné reakční produkty, HF a SiF₄, byly společně s probublávacím vzduchem v průběhu rozkladu odsávány a v absorpční koloně zachycovány do vody. V průběhu reakce byly ve zvolených časových intervalech v absorpční vodě monitorovány hodnoty pH a reakce byla ukončena po 4 hodinách, kdy hodnoty pH stouply na úroveň naměřenou v absorpční vodě před zahájením rozkladu.

Reakce byla ukončena vypuštěním reakční směsi do 15 kg vody. Suspenze byla poté třikrát sedimentována, dekantována a rozplavována, vždy v 15 kg vody, s celkovým poměrem reakční směsi a vody cca 1 : 2,9. Separací a sušením bylo získáno 5,462 kg konečného produktu o složení:

Složení konečného produktu	
Složka	Obsah
PbSO ₄	98,2 % hmotn.
F	0,1 % hmotn.

Výtěžek způsobu zpracování, vypočtený z obsahu olova ve vsádce a v produktu, je vyšší než 98 % hmotn.

Příklad 4

Leštírenský kal o hmotnosti 8,960 kg s obsahem sušiny 50,9 % hmotn. o složení 48,2 % hmotn. síranu olovnatého a 51,8 % hmotn. AHFK byl vložen do 1,100 kg leštící lázně s obsahem cca 60 % hmotn. kyseliny sírové a postupně bylo přidáno 8,900 kg 96% kyseliny sírové za vzniku reakční suspenze o koncentraci 80 % hmotn. H₂SO₄ v kapalně fázi a hmotnostním poměru kapalně fáze reakční suspenze k pevným AHFK 12 : 1. Poté byla teplota reakční směsi upravena na 80 °C a udržována po dobu 2 hodin.

Reakce byla provedena v polypropylénovém reaktoru v režimu trvalého podtlaku za stálého míchání a probublávání vzduchem. Plynné reakční produkty, HF a SiF₄, byly společně s probublávacím vzduchem v průběhu rozkladu odsávány a v absorpční koloně zachycovány do vody. V průběhu reakce byly ve zvolených časových intervalech v absorpční vodě monitorovány hodnoty pH a reakce byla ukončena po 4 hodinách, kdy hodnoty pH stouply na úroveň naměřenou v absorpční vodě před zahájením rozkladu.

Reakce byla ukončena vypuštěním reakční směsi do 15 kg vody. Suspenze byla poté třikrát sedimentována, dekantována a rozplavována, vždy v 15 kg vody, s celkovým poměrem reakční směsi a vody cca 1 : 3,2. Separací a sušením bylo získáno 2,224 kg konečného produktu o složení:

Složení konečného produktu	
Složka	Obsah
PbSO ₄	98,85 % hmotn.
F	0,1 % hmotn.

Výtěžek způsobu zpracování, vypočtený z obsahu olova ve vsádce a v produktu, je vyšší než 98 % hmotn.

Příklad 5

Leštírenský kal o hmotnosti 150 g s obsahem sušiny 84 % hmotn. o složení 17,3 % hmotn. síranu olovnatého a 82,7 % hmotn. AHFK byl vložen do 87 g leštící lázně s obsahem cca 60 % hmotn. kyseliny sírové a postupně bylo přidáno 302 g 96% kyseliny sírové za vzniku reakční suspenze o

koncentraci 85 % hmotn. H_2SO_4 v kapalně fázi a hmotnostním poměru kapalně fáze reakční suspenze k pevným AHFK 4 : 1. Poté byla teplota reakční směsi upravena na 80  C a udr zov na po dobu 2 hodin.

- 5 Reakce byla provedena za stálého míchání v polypropyl nov  kádince, um st n  v termostatu s olejovou n pln , kter  byl v digestoři. Plyn  reakční produkty, HF a SiF_4 , byly v průběhu rozkladu trvale odsávány.

- 10 Reakce byla ukončena vypuštěním reakční směsi do 1,5 kg vody, s celkov m poměrem reakční směsi a vody cca 1 : 2,8. Separací, promyt m a sušením bylo získáno 20,5 g konečného produktu o složení:

Složení konečného produktu	
Složka	Obsah
PbSO_4	99,51 % hmotn.
F	< 0,05 % hmotn.

- 15 Výtěžek způsobu zpracování, vypo ten  z obsahu olova ve vsádce a v produktu, je v     n   99 % hmotn.

Příklad 6

- 20 Le t rensk  kal o hmotnosti 145 g s obsahem sušiny 90 % hmotn. o složení 17,3 % hmotn. síranu olovn t ho a 10 % hmotn. AHFK byl vložen do 227 g lešticí l zn  s obsahem cca 60 % hmotn. kyseliny sírové a postupně bylo přidáno 224 g 96% kyseliny sírové za vzniku reakční suspenze o koncentraci 75 % hmotn. H_2SO_4 v kapalně fázi a hmotnostním poměru kapalně fáze reakční suspenze k pevným AHFK 4,3 : 1. Poté byla teplota reakční směsi upravena na 100  C a
- 25 udr zov na po dobu 1 hodiny.

Reakce byla provedena za stálého míchání v polypropyl nov  kádince, um st n  v termostatu s olejovou n pln , kter  byl v digestoři. Plyn  reakční produkty, HF a SiF_4 , byly v průběhu rozkladu trvale odsávány.

- 30 Reakce byla ukončena vypuštěním reakční směsi do 1,5 kg vody, s celkov m poměrem reakční směsi a vody cca 1 : 2,5. Separací, promyt m a sušením bylo získáno 22,7 g konečného produktu o složení:

Složení konečného produktu	
Složka	Obsah
PbSO_4	99,53 % hmotn.
F	< 0,05 % hmotn.

- 35 Výtěžek způsobu zpracování, vypo ten  z obsahu olova ve vsádce a v produktu, je v     n   99 % hmotn.

40 Příklad 7

- Le t rensk  kal o hmotnosti 1,651 kg s obsahem sušiny 51,4 % hmotn. o složení 47,0 % hmotn. síranu olovn t ho a 53 % hmotn. AHFK byl vložen do 1,920 kg lešticí l zn  s obsahem cca 60 % hmotn. kyseliny sírové a postupně bylo přidáno 214 kg 96% kyseliny sírové za vzniku reakční suspenze o koncentraci 60 % hmotn. H_2SO_4 v kapalně fázi a hmotnostním poměru kapalně fáze reakční suspenze k pevným AHFK 6,6 : 1. Poté byla teplota reakční směsi upravena na 120  C a
- 45 udr zov na po dobu 3 hodin.

Reakce byla provedena v ocelovém reaktoru s Pb vyložením v režimu trvalého podtlaku za stálého míchání a probublávání vzduchem. Plynné reakční produkty, HF a SiF₄, byly společně s probublávacím vzduchem v průběhu rozkladu odsávány a v absorpční koloně zachycovány do vody. V průběhu reakce byly v absorpční vodě kontinuálně monitorovány hodnoty pH a reakce byla ukončena po 3 hodinách, kdy hodnoty pH stouply na úroveň naměřenou v absorpční vodě před zahájením rozkladu.

Reakce byla ukončena vypuštěním reakční směsi do 2 kg vody. Suspenze byla poté třikrát sedimentována, dekantována a rozplavována, vždy ve 2 kg vody, s celkovým poměrem reakční směsi a vody cca 1 : 1,9. Separací a sušením bylo získáno 0,400 kg konečného produktu o složení:

Složení konečného produktu	
Složka	Obsah
PbSO ₄	99,5 % hmotn.
F	0,04 % hmotn.

Výtěžek způsobu zpracování, vypočtený z obsahu olova ve vsádce a v produktu, je vyšší než 99 % hmotn.

Příklad 8

Leštírenský kal o hmotnosti 2,105 kg s obsahem sušiny 30,0 % hmotn. o složení 28,0 % hmotn. síranu olovnatého a 72,0 % hmotn. AHFK byl vložen do 1,290 kg leštící lázně s obsahem cca 60 % hmotn. kyseliny sírové a postupně bylo přidáno 0,216 kg 96% kyseliny sírové za vzniku reakční suspenze o koncentraci 60 % hmotn. H₂SO₄ v kapalně fázi a hmotnostním poměru kapalně fáze reakční suspenze k pevným AHFK 6,6 : 1. Poté byla teplota reakční směsi upravena na 120 °C a udržována po dobu 4 hodin.

Reakce byla provedena v ocelovém reaktoru s Pb vyložením v režimu trvalého podtlaku za stálého míchání a probublávání vzduchem. Plynné reakční produkty, HF a SiF₄, byly společně s probublávacím vzduchem v průběhu rozkladu odsávány a v absorpční koloně zachycovány do vody. V průběhu reakce byly v absorpční vodě kontinuálně monitorovány hodnoty pH a reakce byla ukončena po 4 hodinách, kdy hodnoty pH stouply na úroveň naměřenou v absorpční vodě před zahájením rozkladu.

Reakce byla ukončena vypuštěním reakční směsi do 2 kg vody. Suspenze byla poté třikrát sedimentována, dekantována a rozplavována, vždy ve 2 kg vody, s celkovým poměrem reakční směsi a vody cca 1 : 2,5. Separací a sušením bylo získáno 0,179 kg konečného produktu o složení:

Složení konečného produktu	
Složka	Obsah
PbSO ₄	98,95 % hmotn.
F	0,36 % hmotn.

Výtěžek způsobu zpracování, vypočtený z obsahu olova ve vsádce a v produktu, je vyšší než 98 % hmotn.

Příklad 9

Do leštírenského kalu o hmotnosti 1,600 kg s obsahem sušiny 20 % hmotn. o složení 51,3 % hmotn. síranu olovnatého a 48,7 % hmotn. AHFK bylo postupně přidáno 0,074 kg 96% kyseliny sírové za vzniku reakční suspenze o koncentraci 60 % hmotn. H₂SO₄ v kapalně fázi a hmot-

nostním poměru kapalně fáze reakční suspenze k pevným AHFK 8,7 : 1. Poté byla teplota reakční směsi upravena na 140 °C a udržována po dobu 3 hodin.

Reakce byla provedena v ocelovém reaktoru s Pb vyložením v režimu trvalého podtlaku za stálého míchání a probublávání vzduchem. Plyné reakční produkty, HF a SiF₄, byly společně s probublávacím vzduchem v průběhu rozkladu odsávány a v absorpční koloně zachycovány do vody. V průběhu reakce byly v absorpční vodě kontinuálně monitorovány hodnoty pH a reakce byla ukončena po 3 hodinách, kdy hodnoty pH stouply na úroveň naměřenou v absorpční vodě před zahájením rozkladu.

Reakce byla ukončena vypuštěním reakční směsi do 2 kg vody. Suspenze byla poté třikrát sedimentována, dekantována a rozplavována, vždy ve 2 kg vody, s celkovým poměrem reakční směsi a vody cca 1 : 4,8. Separací a sušením bylo získáno 0,165 kg konečného produktu o složení:

Složení konečného produktu	
Složka	Obsah
PbSO ₄	99,6 % hmotn.
F	0,03 % hmotn.

Výtěžek způsobu zpracování, vypočtený z obsahu olova ve vsádce a v produktu, je vyšší než 99 % hmotn.

20 Průmyslová využitelnost

Způsob chemického zpracování leštírenských kalů z výroby olovnatých křišťálových skel podle vynálezu je průmyslově využitelný ve sklářském průmyslu při výrobě olovnatých skel. Jako hlavní přínos spočívá v přepracování dosavadního nebezpečného odpadu, leštírenského kalu, na využitelný produkt.

PATENTOVÉ NÁROKY

30

1. Způsob zpracování leštírenských kalů z výroby olovnatých křišťálových skel, **v y z n a - č u j í c í s e t í m**, že se na leštírenské kaly o obsahu 20 až 90 % hmotn. pevné fáze, která obsahuje 17 až 90 % hmotn. PbSO₄ ve směsi s K₂SiF₆, Na₂SiF₆ a Na₂SiF₆.K₂SiF₆, působí roztokem o obsahu nejméně 60 % hmotn. kyseliny sírové při teplotě 70 až 140 °C po dobu 1 až 16 hodin za současného míchání, přičemž se uvolňuje plynný fluorovodík a fluorid křemičitý a vzniká reakční suspenze nerozpustného síranu olovnatého ve vodném roztoku K₂SO₄, Na₂SO₄ a H₂SO₄, která se po ukončení reakce zředí vypuštěním do vody, a pak se nerozpustný síran olovnatý ze zředěné reakční suspenze oddělí a promyje vodou.

40

2. Způsob zpracování podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se na leštírenské kaly působí roztokem, kterým je leštící lázeň s obsahem kyseliny sírové.

3. Způsob zpracování podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se uvolněný fluorovodík a fluorid křemičitý absorbují ve vodě za vzniku kyseliny hexafluorokřemičité.

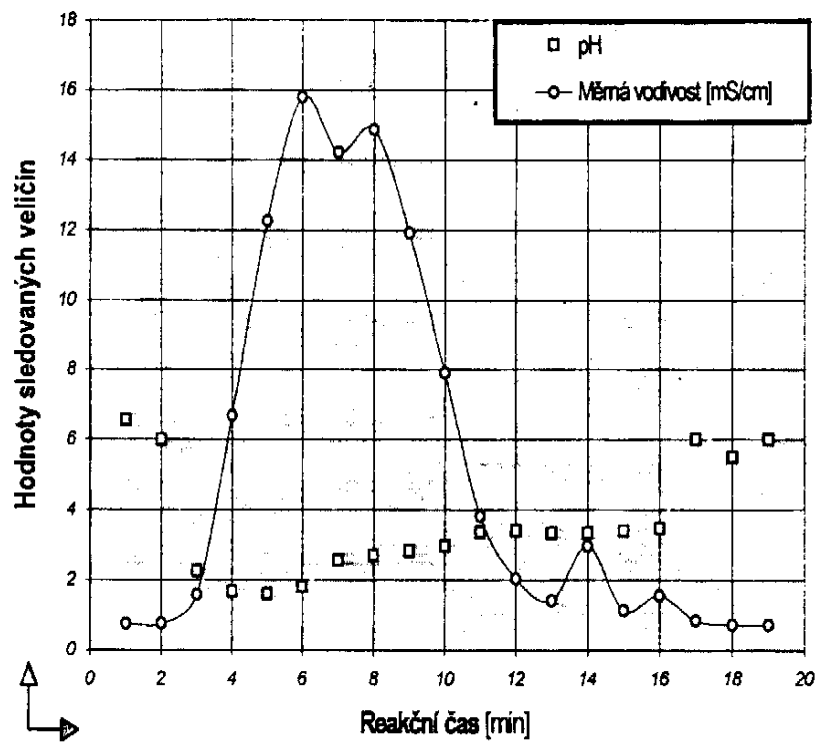
45

4. Způsob zpracování podle nároku 1 nebo 2 nebo 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se reakční směs při míchání probublává.

50

1 výkres

Způsob sledování průběhu reakce



Konec dokumentu
