



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

211 945

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 09 04 80
(21) PV 2416 - 80

(51) Int. Cl.³ C 01 B 17/90

(40) Zveřejněno 30 01 81

(45) Vydáno 01 11 82

(75)

Autor vynálezu KADIAS PRAVDOMIL ing. CSc., PODMOLÍK JAROSLAV ing. a
HUDEČEK FRANTIŠEK ing., PŘEROV

(54) Způsob zlepšení filtrability suspenze monohydrátu síranu železnatého v odpadní
kyselině sírové

Předmětem vynálezu je způsob úpravy suspenze, vzniklé odpařováním odpadní kyseliny sírové a následným mísením na koncentraci 60-70 % hmotnostních, při kterém krystaluje dodatečně jemný $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Podle vynálezu se zlepšuje filtrabilita tím, že zahuštěná suspenze se mísí s koncentrovanou H_2SO_4 tak, že tato se nejprve míchá s částí finální suspenze a teprve potom se suspenzí čerstvou tak, aby obsah H_2SO_4 v kapalně fázi byl 60-70 % a oba proudy se při mísení nestýkaly. K výchozí suspenzi horké zahuštěné H_2SO_4 se může za odparkou přidávat určité množství nezahuštěné H_2SO_4 . Pokrok vynálezu spočívá v úspoře filtrační plochy a případně energie na zahušťování.

Vynález se týká zlepšení způsobu přípravy suspenzí monohydrátu síranu železnatého, vznikajícího při zpracování odpadní kyseliny sírové z výroby titanové běloby nebo moření oceli zahušťováním a mísením s koncentrovanou kyselinou sírovou.

Při zpracování odpadní kyseliny sírové s vysokým obsahem síranu železnatého, vznikající na př. při výrobě titanové běloby nebo moření oceli, se po fázi zahuštění odpařováním na př. v odparce s ponorným hořákem, zvyšuje její koncentrace v kapalně fázi z 45 až 55 % hmotnostních na 60 až 70 % hmotnostních přidávkou koncentrované kyseliny sírové. Vzniklá suspenze se chladí na př. ve třech stupních na teplotu 35 a 65 °C a při ní se případně nechává 1 až 20 hodin za mírného míchání vyzrát. Při mísení se podle bilančních potřeb může přidávat i část nezahuštěné, surové odpadní kyseliny. Běžný způsob mísení s koncentrovanou kyselinou sírovou a místně neurčený přírůstek surové kyseliny vedou ve svých důsledcích ke vzniku jemných, dosti obtížně filtrovatelných suspenzí monohydrátu síranu železnatého. V průmyslovém zařízení se zahuštěná suspenze a koncentrovaná kyselina sírová za případného přírůstku nezahuštěné odpadní kyseliny sírové mísí v jediné míchané nádobě neřízeným způsobem. Velké teplotní a koncentrační rozdíly pak vedou ke vzniku velmi jemných suspenzí monohydrátu síranu železnatého se středně koncentrovanou kyselinou sírovou. Suspenze se při následné filtraci pak obtížně separuje případně jemné podíly procházejí póry filtrační přepážky. Oboje vede ke zhoršení ekonomických ukazatelů této fáze úpravy odpadní kyseliny sírové a případně i ke zhoršení kvality výsledného produktu.

Výše uvedené nedostatky popsaného způsobu mísení odpadní kyseliny sírové odstraňuje způsob úpravy suspenze monohydrátu síranu železnatého v zahuštěné odpadní kyselině, obsahující v kapalně fázi 45 až 55 % hmotnostních, řízeným přírůstkem koncentrované kyseliny sírové a případně určité ohraničené části původní nezahuštěné odpadní kyseliny. Při první variantě postupu se výsledná suspenze, obsahující 60 až 70 % hmotnostních kyseliny sírové v kapalně fázi a do 20 % hmotnostních monohydrátu síranu železnatého s teplotou 35 až 65 °C po případném vyzrání mísí odděleně s 90 a 98 % kyselinou sírovou v poměru hmotností 1 až 4 : 1. Takto předmísená kyselina se sníženou koncentrací se v další nádobě mísí se zahuštěnou suspenzí, obsahující v kapalně fázi 45 a 55 % hmotnostních H_2SO_4 , tak, aby se oba mísené proudy nestykaly přímo, ale prostřednictvím vzniklé směsi kyseliny v mísící nádobě, která má již výslednou koncentraci 60 a 70 % hmotnostních H_2SO_4 v kapalně fázi. Vzniklá směsná suspenze se pak dále víceetapově chladí na konečnou teplotu 35 a 65 °C a zpracuje na př. postupem, popsaným v čs. autorském osvědčení č. 155 764.

Při druhé variantě postupu - ještě s přírůstkem nezahuštěné odpadní H_2SO_4 - se postupuje tak, že nezahuštěná kyselina se přidává bezprostředně do horké suspenze, vystupující z odpařovacího aparátu a to v hmotnostním poměru nejvýše 0,3 díly na 1 díl zahuštěné H_2SO_4 . Další postup úpravy a mísení takto připravené suspenze je shodný s výše popsaným.

Pokrok způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že prakticky bez vynaložení dodatečných nákladů na strojní vybavení se významně zvýší rychlost filtrace výsledné suspenze a tím se zmenší nároky na počet filtrů v závěrečné operaci úpravy suspenze a to nejméně o 25 %, vztaženo na potřebnou filtrační plochu. Dodatečný přírůstek části nezahuštěné kyseliny do suspenze za odparkou snižuje energetické nároky na požadované zvýšení koncentrace H_2SO_4 v ka-

211 845

palné fázi finální suspenze pomocí vyššího přídatku koncentrované H_2SO_4 aniž se zhorší její filtrabilita.

Příklady provedení

příklad 1

Ke zkoušce mísení byl odebrán vzorek suspenze zahuštěné kyseliny sírové, odpadající z výroby titanové běloby, obsahující v kapalně fázi 52,8 % hmotnostních kyseliny sírové a mající teplotu 51 °C. Byl rozdělen na 2 části po 850 g na obsah tuhé fáze v suspenzi 15 % hmotnostních. První část vzorku byla souběžným vléváním do míchané nádoby smíšena s 255 g 92 % kontaktní kyseliny sírové o teplotě 25,5 °C. Teplota suspenze po úplném promíchání vystoupila na 74 °C. Byla dále míchána 10 minut, při čemž její teplota poklesla na 70 °C. Pak byla prudce ochlazená na 61 °C a při této teplotě míchána 70 minut. Pak byla opět rychle ochlazená na 52 °C a při této teplotě míchána 85 minut. Takto byla namodelována dvou-
stupňová fáze chlazení.

Mísení druhého identického vzorku zahuštěné odpadní kyseliny sírové bylo dvou-
stupňové. Nejprve se 255 g 92 % kontaktní H_2SO_4 o teplotě 24 °C smísilo se 610 g finální vyzrálé suspenze s koncentrací H_2SO_4 v kapalně fázi 65,2 % hmotnostních. Teplota směsné suspenze vystoupila na 65 °C. Po 5 minutovém míchání poklesla teplota na 62 °C a poté byla smíchána s 850 g zahuštěné odpadní kyseliny s 52,8 % hmotnostních H_2SO_4 v kapalně fázi a 51 °C teplé. Mísení bylo provedeno tak, že obě suspenze byly za stejnou dobu souběžně vlévány do společné míchané nádoby s předloženými 100 ml konečné suspenze 60 °C teplé a to tak, aby se oba proudy přímo nestýkaly, ale prostřednictvím vznikající finální suspenze. Po smísení obou složek teplota dosáhla max. 61 °C. Takto získaná suspenze byla stejnou dobu a stejným způsobem chlazená jako předchozí s tím rozdílem, že prvním rychlým ochlazením se teplota snížila z 60 °C na 55 °C, druhým z 55 °C na 48 °C.

S oběma vzorky se provedl filtrační test s tímto výsledkem :

množství suspenze	200 ml
teplota	50 °C
rozdíl tlaků při filtraci	45 kPa

	doba filtrace sekund	relativně
výchozí suspenze zahuštěná	355	1,0
finální suspenze podle původního mísení	665	1,87
finální suspenze mísená novým postupem	504	1,43

Upraveným postupem mísení se prokazatelně a významně zkrátil čas filtrace při její stejné účinnosti.

příklad 2

Z odparky byla odebrána suspenze zahuštěné odpadní kyseliny sírové se 14,5 % tuhé fáze a koncentrací H_2SO_4 v kapalně fázi 54,9 % hmotnostních při teplotě 110°C . 850 g této suspenze bylo bez meškání smíseno se 190 g nezahuštěné odpadní kyseliny sírové s koncentrací 24,1 % hmotnostních a teplotou 26°C . Po smísení dosáhla teplota směsné suspenze 77°C a koncentrace H_2SO_4 v kapalně fázi klesla na 49,3 % hmotnostních. Během 90 minut pak byla za mírného míchání ochlazena až na $38,5^\circ\text{C}$. Paralelně s ní byla z téže teploty a stejnou dobu ochlazena nemísená suspenze taktéž na koncovou teplotu $38,5^\circ\text{C}$. Obě suspenze byly v termostatované nádobě při 40°C srovnány na rychlost sedimentace s tímto výsledkem :

čas minut	mm vyčiřené sloupce kapaliny ve válci		
	původní	suspenze	upravená
30	26		32
60	48		66
120	88		116
180	131		141

Rychlost sedimentace tuhé fáze jako jeden z nepřímých údajů o filtrabilitě byla u míseného vzorku novým postupem poněkud vyšší než u původního. Tím bylo prokázáno, že přidavek nezahuštěné odpadní kyseliny do horké suspenze za odparkou nezhoršuje velikost a distribuci částic tuhé fáze- $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Nepřímý údaj byl přezkoušen filtračním testem s tímto výsledkem :

doba filtrace při stejné dif. tlaku 62 kPa				
20 s			40 s	
vzorek	mísený	nemísený	mísený	nemísený
filtrát g	149	133,3	190,5	155,5
koláč g	37,2	47,4	44,9	58,8
celkem g	186,2	180,7	235,4	214,3

Potřebné množství těchto suspenzí bylo smícháno s 92 % H_2SO_4 podle původního postupu tak, aby v kapalně fázi bylo asi 65 % hmotnostních H_2SO_4 . Paralelně byla připravena suspenze, při které se mísení provedlo s nezahuštěnou a koncentrovanou H_2SO_4 ve společné nádobě. Po řízeném chlazení všech tří suspenzí při stejných časových a teplotních podmínkách byly při 41°C srovnány jejich sedimentační charakteristiky s tímto výsledkem :

čas minut	mm vyčiřené sloupce kapaliny ve válci		
	způsob mísení		
	původní s přidavkem nezahuštěné kyseliny	upravený přidavek nezahuštěné kyseliny	bez přidavku nezahuštěné kyseliny
30	10	14	16
100	28	45	50

Oddělené přimísení surové odpadní kyseliny do horké zahuštěné vykazalo jen malé snížení sedimentační rychlosti proti suspenzi bez přidavku, což lze připsat na vrub o 3 % vyšší kon-

211 945

centraci tuhé fáze (17,2 % proti 14,1 %). Společné mísení kyselin vykazalo významné snížení sedimentační rychlosti. Filtrační test tento závěr potvrdil :

množství suspenzí	200 ml	
teplota při filtraci	48 °C	
rozdíl tlaků při filtraci	50 kPa	
	doba filtrace sekund	relativně
původní nerozdělené mísení	625	1,26
upravené mísení	495	1,0

Rozdíl filtračních rychlostí je technicky významný, protože se docílí jednoduchým postupem, nevyžadujícím nákladné úpravy výrobního zařízení.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob zlepšení filtrability suspenze monohydrátu síranu železnatého v odpadní kyselině sírové, připravované zahuštěním a mísením s koncentrovanou kyselinou sírovou, vyznačující se tím, že koncentrovaná kyselina obsahující 90 až 98 % hmotnostních kyseliny sírové se nejdříve smísí s částí výsledné suspenze, obsahující v kapalně fázi 60 až 70 % hmotnostních kyseliny sírové, v hmotnostním poměru 1 : 1 až 1 : 4 a takto získaná směs se pak odděleně smísí se zahuštěnou suspenzí odpadní kyseliny sírové, obsahující v kapalně fázi 45 až 55 % hmotnostních této, na výslednou koncentraci 60 až 70 % hmotnostních, načež se výsledná suspenze stupňovitě ochladí na teplotu 35 až 65 °C.
2. Způsob zlepšení filtrability suspenze monohydrátu síranu železnatého v odpadní kyselině sírové podle bodu 1 vyznačující se tím, že před mísením s koncentrovanou kyselinou sírovou na výslednou suspenzi se k horké zahuštěné odpadní kyselině sírové za odparkou přidá nezahuštěná odpadní kyselina sírová v množství maximálně 0,3 hmotnostních dílů na 1 díl zahuštěné kyseliny.