



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

220463
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 01 G 49/14

(22) Přihlášeno 10 12 80
(21) (PV 8673-80)

(40) Zveřejněno 15 09 82

(43) Vydáno 15 11 85

(75)
Autor vynálezu KADLAS PRAVDOMIL ing. CSc., PŘEROV

(54) Způsob zpracování odpadního síranu železnatého

1

2

Předmětem vynálezu je způsob zpracování odpadního síranu železnatého, vznikajícího při zahušťování jeho roztoků ve zředěné kyselině sírové přímým působením horkých spalin. Podstata vynálezu spočívá v řízeném chlazení suspenze za stálého míchání na zvolenou teplotu tak, aby v závislosti na obsahu kyseliny sírové v kapalně fázi po ukončení krystalizace se chladilo přesně vymezenou dobu. Po uplynutí příslušné doby a dosažení zvolené koncové teploty je krystalizace odpadního síranu železnatého úplná a vzniklou suspenzi je možné rozdělit známými způsoby. Získá se tak technicky použitelný produkt. Možnou variantou je, že výchozí suspenze ve stejném poměru se připravuje odděleně a kontinuálně a po načerpání do diskontinuálně pracujícího krystalizátoru se případně ochladí na vymezenou teplotu.

Vynálezu lze využít k omezení negativních vlivů na životní prostředí a zpětnému získávání přechodně znehodnocené kyseliny sírové, jako například při výrobním procesu titanové běloby sulfátovým postupem, v mořárnách ocelí apod. Pokrok dosažený vynálezem je především v tom, že krystalizace heptahydrátu síranu železnatého je vždy úplná bez zhoršení granulometrického složení.

Vynález se týká způsobu přepracování silně znečištěného síranu železnatého, který krystaluje z roztoků ve zředěné kyselině sírové při zahušťování přímým kontaktem s horkými plyny, na technicky použitelný heptahydrát síranu železnatého.

Při různých výrobních procesech, např. titanové běloby sulfátovým postupem a moření oceli, odpadají silně kyselé roztoky síranu železnatého. Vzhledem k omezení negativních vlivů na životní prostředí a zpětnému získávání přechodně znehodnocené kyseliny sírové se obvykle regenerují odpařováním na koncentraci H_2SO_4 alespoň 50 % hmotnosti, při které je již výrazně snížena rozpustnost v ní obsaženého síranu železnatého. Při mírných podmínkách koncentrování, např. v nepřímé odparce, vzniká suspenze, jejíž tuhou složkou je poměrně jemně krystalický monohydrát síranu železnatého. Jestliže se však k odpaření použije jednodušších, hospodárnějších, ale drastičtějších postupů přímého kontaktu horkých plynů se zahuštěnou kyselinou, prvotně vyloučený monohydrát síranu železnatého při náhodném styku až s 1400 °C horkými spaliny prodělává určité strukturální změny. Ty pak vedou k tomu, že při aplikaci způsobů rekrystalizace na heptahydrát popsaných například v československých autorských osvědčeních č. 191 086 a 198 928, není při uváděných podmínkách jeho přeměna vždy úplná. Část jemně krystalických nižších krystalohydrátů FeSO_4 pak nepřeměněna zůstává v suspenzi. Při následující separaci tuhé fáze buď přecházejí do filtrátu, nebo se zachycují mezi krystaly heptahydrátu. V prvním případě se zhoršují výtěžky rekrystalizace a složení odpadních vod, ve druhém dojde postupně k přeměně jemných částíček monohydrátu na rovněž jemný heptahydrát, kterým se zhoršuje granulometrické složení a produkt má snahu se spékat.

Výše uvedené nedostatky nemá způsob zpracování odpadního síranu železnatého, vznikajícího při zahušťování jeho roztoku ve zředěné kyselině sírové přímým působením horkých plynů podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se odpadní síran po separaci ze suspenze nejprve smísí v hmotnostním poměru 1 : 0,5 až 2 s vodou, případně obsahující kyselinu sírovou a síran železnatý. Takto připravená suspenze se po případném jednorázovém ochlazení na 40 °C nejprve míchá tak dlouho, až se její přechodně stabilizovaná teplota po případném poklesu začne opět zvyšovat. Po zastavení tohoto zvyšování se suspenze řízeně chladí za stálého míchání na zvolenou teplotu po dobu, závislou na obsahu kyseliny sírové v kapalně fázi po ukončení krystalizace.

Výchozí suspenze se může výhodně připravovat odděleně a kontinuálně při teplotě alespoň 35 °C. Po načerpání do diskontinuálně pracujícího krystalizátoru se případ-

ně ochladí na teplotu 40 °C a nižší, načež se chlazení opět přeruší.

Výhodou způsobu je, že se veškerý monohydrát FeSO_4 přemění na heptahydrát, čímž se zajistí jednak potřebná čistota produktu, dále zvýšení výtěžku a konečně snížení obsahu závadného síranu železnatého v odpadním matečném roztoku, který se mísí do odpadních vod. Z hlediska snadné manipulace s produktem je výhodou také rovnoměrnější zrnění a snížení podíl jemných, spékání působících krystalků.

Vlastní postup přepracování se zahajuje tím, že odpadní síran železnatý oddělený ze suspenze, obsahující 30 až 60 % hmotnosti kapalně fáze, v tuhé fázi, v tuhé fázi obsahující vedle monohydrátu i zplodiny jeho tepelného rozkladu vlivem vysokých teplot odpařovacího média, se rekrystaluje v koncentrované suspenzi s vodou, případně znečištěnou kyselinou sírovou a síranem železnatým a síranem železnatým za přesně řízeným časových a teplotních podmínek. Výchozí suspenze se připraví v poměru odpadní síran (včetně zadržené kapaliny) k suspendující kapalině 1 : 0,5 až 2 buď odděleně, nebo přímo v zařízení, ve kterém probíhá vlastní rekrystalizace. Při oddělené přípravě výchozí suspenze mísení obou komponent probíhá nepřetržitě za teplot 40 °C a vyšších. Při pobytu v nádrži se část odpadního FeSO_4 rozpouští na nasycený roztok, nerozpuštěná část větším dílem přechází na tetrahydrát. Oba pochody jsou doprovázeny uvolňováním tepla, kterým se teplota suspenze samovolně udržuje nebo i mírně stoupá nad uvedenou hranici, pokud výchozí složky nejsou příliš studené. V tomto případě klesá teplota pod uvedenou hranici a dojde-li při tom k přerušení dávkování obou komponent nebo jen odpadního síranu, je žádoucí začít suspenzi přehřívat, aby se její teplota zvýšila minimálně na 40 °C a nedošlo v této fázi operace k neřízené krystalizaci síranu železnatého, který by pak měl horší granulometrické složení. Uvedeným postupem nepřetržitě připravovaná suspenze se plní střídavě do dvou nebo více diskontinuálně pracujících míchaných a chlazených krystalizátorů. Jeden cyklus rekrystalizace pak probíhá následovně: Krystalizátor se za stálého míchání naplní suspenzí a v případě, že její teplota je vyšší jak 40 °C, nárazově se ochladí na tuto nebo i poněkud nižší teplotu a chlazení se zastaví. Suspenze „zraje“, tj. dokončí se převážně částí přítomné tuhé fáze na tetrahydrát síranu železnatého. Konec této fáze je indikován po eventuálním poklesu teploty jeho zastavením. V tomto okamžiku nastává rychlá přeměna tetrahydrátu na heptahydrát přechodem přes kapalnou fázi, která je případně provázána i vzestupem teploty až o 5 °C. Po ukončení vzestupu teploty se znovu zapojuje chlazení. Jeho rychlost k požadované koncové teplotě se řídí tak, aby celko-

vá doba krystalizace heptahydrátu trvala v závislosti na obsahu kyseliny sírové v kapalně fázi po ukončení operace tak, že leží v oblasti, vymezené přímkami A a B na diagramu, platném pro teplotu do 42 °C a zobrazeném na výkresu. Po uplynutí příslušné doby a dosažení zvolené koncové teploty je rekrystalizace odpadního síranu železnatého úplná a vzniklou suspenzí je možné rozdělit známými způsoby. Získá se technicky použitelný produkt.

Ve druhé variantě postupu mísení složek a vlastní rekrystalizace probíhají v jediné míchané a chlazené nádobě. Ta se nejprve naplní stejnou suspenzí kapalinou jako v první variantě a bez chlazení za míchání se rychle nadávkuje ve výše uvedeném poměru odpadní síran železnatý. Teplota suspenzující kapaliny se volí tak, aby po smísení neklesla teplota suspenze pod 35 °C. Jestliže naopak vystoupí nad 40 °C, zapojuje se krátce chlazení, aby se dosáhlo uvedené horní hranice. Další postup rekrystalizace je pak shodný s postupem podle varianty 1.

Příklad 1

Do nádoby, obsahující 360 g kyselé odpadní vody (1,9 % hmotnosti H_2SO_4 a 0,5 % hmotnosti FeSO_4) 22 °C teplé, se za mírného míchání dávkovalo v jednodinutových intervalech po 10 g odpadního FeSO_4 v celkovém množství 400 g. Po ukončení dávkování dosáhla teplota suspenze 34,5 °C. Suspenze byla bez chlazení míchána dále, přičemž její teplota zvolna klesala až po 10 minutách dosáhla hodnoty 35,1 °C. Pak se pokles krátce zastavil a byl následován 23minutovým mírným vzestupem až na 37,3 °C. Na této hodnotě se dále udržela 2 minuty

a pak začala opět mírně klesat. V tomto okamžiku se zapojilo chlazení tak, že se koncové teploty 28 °C dosáhlo za 104 minuty. Po ukončení operace obsahovala suspenze jako tuhou razi výlučně síran železnatý ve formě heptahydrátu, který byl oddělen na keramickém filtru v množství 290 g. Změřená střední velikost krystalů činila 0,61 mm. Kapalná fáze obsahovala 18,7 % hmotnosti kyseliny sírové. Vlastní krystalizace $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ trvala celkem 129 minut.

Příklad 2

Do 2 l laboratorního míchaného krystalizátoru bylo předloženo 830 g 42 °C teplého kondenzátu (2,2 % hmotnosti kyseliny sírové) a za mírného míchání se v něm během 2 minut rozmíchalo 830 g odpadního repulpanovaného FeSO_4 za zahušťování štěpné kyseliny sírové v odparce s ponorným hořákem. Teplota prvotní suspenze dosáhla po 4 minutách 47,7 °C. Pak bylo chlazení přerušeno a suspenzí se pouze míchalo, přičemž její teplota trvale mírně klesala vlivem ztrát tepla do okolí. Po 14 minutách se pokles zastavil na 38,4 °C a došlo ke stoupnutí teploty během 6 minut na 50 °C. Na této hodnotě se držela 3 minuty a pak začala opět zvolna klesat. V tomto okamžiku se opět zapojilo chlazení a to takovou rychlostí, že se koncové teploty 25 °C dosáhlo za 52 minuty. Po ukončení operace a oddělení krystalů v množství 780 g ve formě výlučně $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ byla změřena jejich střední velikost, která činila 0,56 mm. Krystalizace heptahydrátu síranu železnatého trvala celkem 61 minut a v matečném roztoku po oddělení krystalů bylo zjištěno 12,5 procent hmotnosti kyseliny sírové.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob zpracování odpadního síranu železnatého, vznikajícího při zahušťování jeho roztoků ve zředěné kyselině sírové přímým působením horkých spalin, vyznačující se tím, že se odpadní síran po separaci ze suspenze smísí v hmotnostním poměru 1:0,5 až 2 s vodou, případně obsahující kyselinu sírovou a síran železnatý a takto připravená suspenze se po případném jednorázovém ochlazení na 40 °C nejprve míchá tak dlouho, až se její přechodně stabilizovaná teplota po případném poklesu začne opět zvyšovat,

načež se po zastavení tohoto vzestupu řízeně chladí za stálého míchání na zvolenou koncovou teplotu po dobu, závislou na obsahu kyseliny sírové v kapalně fázi po ukončení krystalizace.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že výchozí suspenze se připravuje odděleně a kontinuálně při teplotě alespoň 35 °C a po načerpání do diskontinuálně pracujícího krystalizátoru se případně ochladí na teplotu 40 °C a nižší a chlazení se opět přeruší.