



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A ORJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

251 408

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 03 04 84
(21) PV 2544-84

(51) Int. Cl. 4

C 01 F 11/46

(40) Zveřejněno 18 12 86

(45) Vydáno 01 11 88

(75)
Autor vynálezu

ZUBČEK LADISLAV ing., ČESKÁ LÍPA,
HINTERHOLZINGER OTTO ing.,
PŘIBÁŇ VÁCLAV ing., LIBEREC,
BALOUN STANISLAV ing., MIMOŇ,
NOVÁK LUBOŠ ing. CSc., ČESKÁ LÍPA

(54)

Způsob zpracování síranových roztoků

Podstata řešení spočívá ve využití barnatého iontu a vlastností systému Ba - S - O v uzavřeném cyklu k oddělení síranů z roztoku a jejich převedení na elementární síru. V první fázi postupu se roztokem sloučeniny barya, zpravidla hydroxidu, sulfidu nebo chloridu, vysrážejí síranové ionty ze zpracovaného roztoku až na požadovanou mez za vzniku nerozpustného síranu barnatého. Pokud se během srážení mění kyselost zpracovávaného roztoku, společně se síranem barnatým se vysrážejí i hydroxidy příslušných kovů. Ve druhé fázi postupu se získaná sraženina vylouží roztokem vhodného činidla, zpravidla kyselinou chlorovodíkovou nebo dusičnou, za vzniku koncentrovaného roztoku solí příslušného kovu a čisté sraženiny síranu barnatého. Ve třetí fázi se sraženina vysuší a vhodným redukovadlem se síran barnatý zredukuje na sulfid, z něhož se připraví koncentrovaný vodný roztok, který se použije k novému srážení síranových roztoků buď přímo, nebo po převedení sulfidu na příslušnou barnatou sloučeninu, zpravidla hydroxid nebo chlorid. Sírovodík, vznikající při těchto pochodech, se spálí v Clausově peci na síru.

Vynález se týká postupu zpracování síranových roztoků, zejména odpadních, spojeného s převedením separovaných složek ve využitelné produkty.

Dosud známé postupy zpracování síranových roztoků využívají podle jejich chemického složení buď klasických postupů chemické technologie, jako je odpařování s krystalizací, iontová výměna, elektrodialýza apod., nebo vysrážení těchto roztoků vápnem, deponování vzniklých kalů na skládkách a vypuštění zbývajícího roztoku do vodoteče, anebo jsou tyto roztoky vypouštěny do vodotečí přímo bez jakékoliv předchozí úpravy.

První skupina způsobů zpracování postupy chemické technologie nepřeměňuje složky roztoků v jiné; dochází pouze ke změnám jejich koncentrací za poměrně značných energetických nákladů. Navíc tyto způsoby vyžadují buď využití získaných produktů znovu ve výrobě anebo nalezení jejich odbytiště. Zejména u odpadních roztoků s nízkou koncentrací solí se buď tyto podmínky nedaří splnit vůbec, nebo pouze za vysokých finančních nákladů. Ostatní postupy, přestože jsou nejjednodušší a nejčastěji používány, představují značné zatížení a ohrožení životního prostředí, zejména značné zasolení vodních toků, budování rozsáhlých skládek a nenahraditelné národohospodářské škody.

Výše uvedené nedostatky odstraňuje postup podle vynálezu, jehož podstatou je využití barnatého iontu a vlastností systému Ba - S - O v uzavřeném cyklu k oddělení síranů z roztoku a jejich převedení na elementární síru. V první fázi postupu se roztokem sloučeniny barya, zpravidla hydroxidu, sulfidu nebo chloridu, vysrážejí síranové ionty ze zpracovávaného roztoku až na požadovanou mez za vzniku nerozpustného síranu barnatého. Pokud se během srážení mění kyselost zpracovávaného roztoku, společně se síranem barnatým se vysrážejí i hydroxidy

příslušných kovů. Ve druhé fázi postupu se získaná sraženina vylouží roztokem vhodného činidla, zpravidla kyselinou chlorovodíkovou nebo dusičnou, za vzniku koncentrovaného roztoku soli příslušného kovu a čisté sraženiny síranu barnatého.

Ve třetí fázi se tato sraženina vysuší a vhodným redukovadlem se síran barnatý zredukuje na sulfid, z něhož se připraví koncentrovaný vodný roztok. Tento roztok se použije k novému srážení síranových roztoků buď přímo, nebo po převedení sulfidu na příslušnou barnatou sloučeninu, zpravidla hydroxid nebo chlorid. Sirovodík, vznikající při těchto pochodech, se spálí v Clausově peci na síru.

Postupem podle vynálezu dochází zejména k téměř úplnému získání síranových iontů a současně i všech kovů, jejichž hydroxidy nebo sulfidy jsou za podmínek srážení nerozpustné. V dalších krocích postupu podle vynálezu jsou tyto kovy převedeny do poměrně koncentrovaného roztoku své soli, zpravidla chloridu nebo dusičnanu, což je velmi výhodné pro jejich další zpracování. Nerozpustný síran barnatý vznikající při srážení se redukcí převede v rozpustný sulfid, z něhož se v dalších krocích vytěsňuje sirovodík, který se zpracuje Clausovým postupem na síru, takže dochází k její úplné regeneraci ve formě vysoce hodnotného produktu. Velkou předností postupu podle vynálezu proti doposud používaným postupům je vznik pouze nepatrného množství odpadních kalů z nečistot obsažených v redukovadle, pokud se k redukcí síranu barnatého použije koks nebo černé uhlí. Navíc i tento odpadní kal je možno využít například při deaktivaci radioaktivních důlních vod. Vzhledem k téměř úplnému převedení všech složek obsažených ve zpracovávaných roztocích v hodnotné využitelné produkty, zejména na síru a koncentráty kovů, vychází použití postupu podle vynálezu pro většinu typů síranových roztoků ekonomicky velmi příznivě ve srovnání s postupy běžně používanými.

Koncentrovaný roztok barnaté sloučeniny, zejména sulfidu, hydroxidu nebo chloridu, se smísí ve stechiometrickém poměru vzhledem ke koncentraci barya a žádané míře odstranění síranových

iontů se zpracováváním síranovým roztokem. V případě srážení kyselých síranových roztoků roztokem sulfidu barnatého se vznikající sirovodík odtahuje a zpracovává Clausovým postupem.

Vzniklá suspenze se vede do usazovák, odkud se čirý roztok odvádí k dalšímu zpracování nebo vypouští do vodoteče, zatímco odsazený kal se filtruje na vhodných filtračních zařízeních.

Filtrát se vrací před usazovák, filtrační koláč se podrobí loužení složek separovaných spolu s vysráženým síranem barnatým.

Loužení se provede vhodným činidlem podle povahy zpracovávaného síranového roztoku (např. při přítomnosti hliníku, železa apod.

v kalu se louží kyselinou chlorovodíkovou, při obsahu mědi nebo niklu jako hlavního podílu se louží vodným roztokem amoniaku apod.).

Koncentrované roztoky takto získaných složek se zpracují známými postupy na využitelné produkty. Vyčištěná a promytá sráženina síranu barnatého se smísí s barytovým koncentrátem pro

krytí ztrát barya v cyklu (až 15 % barya vstupujícího do reakce) a určitým množstvím redukovadla (černého uhlí nebo koksu) podle

známého postupu, podle kterého se provádí redukce siřníku na sulfid. V případě redukce síranu na sulfid vodíkem, zemním plynem

nebo jinými redukujícími plyny podle známých postupů je přirozeně vstupem do redukční pece pouze směs sráženého síranu barnatého

a barytového koncentrátu. Vzniklý sulfid barnatý se podle známých postupů louží vodou při 80 až 100 °C a využívá pro srážení

síranového roztoku buď přímo, nebo po převedení na jinou rozpustnou sloučeninu barya, zejména hydroxid nebo chlorid, opět podle

známých postupů. Sirovodík, vznikající při těchto postupech, se zpracovává buď Clausovým postupem na tavenou síru, nebo jinými

známými postupy na oxid siřičitý, případně až na kyselinu sírovou.

Postupu podle vynálezu je možno využít pro zpracování různých síranových roztoků z chemického, dálného, strojírenského, farmaceutického i papírenského průmyslu, k uzavření vodních systémů závodů, srážení nadbilance těchto systémů a úplné regeneraci látek v těchto roztocích obsažených.

Příklad

251 408

Na technologický roztok z podzemního vyluhování uranových rud o složení mj.

sírany	SO_4^{2-}	$6,5 \text{ g.l}^{-1}$
hliník	Al^{3+}	$0,8 \text{ g.l}^{-1}$
železo celkové	$\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	$0,1 \text{ g.l}^{-1}$

se působí roztokem sulfidu barnatého o koncentraci 200 g.l^{-1} v poměru 43 l roztoku sulfidu na m^3 zpracovávaného roztoku. Vznikající sirovodík se odtahuje a odvádí do Clausovy pece, kde se spaluje na síru. Vzniklá suspenze se odvádí do usazováku, odkud odtéká voda o $\text{pH} = 7$, obsahující $0,685 \text{ g.l}^{-1}$ síranů, zba-vená hliníku i železa. Usazený kal se zfiltruje na kalolisech, filtrát se vrací před usazovák a filtrační koláč se podrobí lou-žení kyselinou chlorovodíkovou v množství 32 l 20,3 % azeotro-pické kyseliny na 1 m^3 původně zpracovávaného roztoku. Vzniká roztok chloridů o složení

chloridy	Cl^-	$94,0 \text{ g.l}^{-1}$
hliník	Al^{3+}	$11,2 \text{ g.l}^{-1}$
železo	Fe^{3+}	$1,4 \text{ g.l}^{-1}$
sírany	SO_4^{2-}	$0,6 \text{ g.l}^{-1}$,

který se dále známými způsoby zpracovává na hydroxid hlinitý a oxid železitý. Sraženina síranu barnatého se promyje, smísí se s flotovaným barytovým koncentrátem, jehož přídatkem se na-hrazují ztráty barya v procesu, v množství 1,65 kg na 1 m^3 zpra-covávaného roztoku. Dále se přidává 4,5 kg černouhelného nebo koksového prachu na 1 m^3 zpracovávaného roztoku, ze směsi se v peletizačním bubnu vyrobí pelety, které postupují do rotační pece vytápěné zemním plynem, kde při $1\ 100 \text{ až } 1\ 300 \text{ }^\circ\text{C}$ proběhne

redukce síranu na sulfid barnatý. Sulfid barnatý se po vychladnutí louží při 90 °C vodou, vznikající roztok se odvádí na srážení síranového roztoku. Z loužicí nádoby se periodicky odstraňuje kal, obsahující převážně popeloviny z redukovadla a nečistoty přítomné v síranu barnatém a barytovém koncentrátu.

Uvedeným postupem se z 1 m³ zpracovávaného roztoku získá:

2,30 kg hydroxidu hlinitého

1,83 kg tavené síry

0,48 kg hexahydrátu chloridu železitého

kromě menších množství chloridů nebo hydratovaných oxidů dalších kovů.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob zpracování síranových roztoků spojený s převedením separovaných složek ve využitelné produkty, v y z n a č e n ý t í m , že se na síranové roztoky působí roztoky rozpustných sloučenin barya, zejména sulfidu, chloridu nebo hydroxidu, za vzniku sraženiny síranu barnatého a nerozpustných sloučenin příslušných kovů, případně jiné složky, obsažených ve zpracovávaném roztoku, načež se na tuto sraženinu po jejím oddělení a zkoncentrování působí například kyselinou chlorovodíkovou, dusičnou nebo amoniakem za účelem získání koncentrátu kovů nebo složky původně obsažené ve zpracovávaném síranovém roztoku a současně zbavení sraženiny síranu barnatého všech cizích příměsí a vysrážený síran barnatý se zredukuje na sulfid barnatý, který se po vyloužení použije znovu buď přímo, nebo po převedení na jinou rozpustnou sloučeninu barya, zejména oxid nebo chlorid, ke srážení síranových roztoků, přičemž deficit barya ve výši až 15 % barya vstupujícího do cyklu se hradí přidávkem vhodných baryových surovin, zejména barytu, a vznikající sirovodík se převede na síru, oxid siřičitý nebo kyselinu sírovou.