



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

199 768

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 10 02 78  
(21) PV 858-78

(51) Int. Cl. C 05 F 7/00

(40) Zveřejněno 17 09 79  
(45) Vydáno 01 12 82

(75) MARKALOUS FRANTIŠEK ing., ÚSTÍ NAD LABEM,  
Autor vynálezu MLČOCH ANTONÍN ing., PRAHA,  
SÖHNEL OTAKAR ing. CSc. a  
VAVERKA LEÓN ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob zpracování odpadní zelené skalice a kyselých systémů

1

Vynález se týká komplexního bezodpadního způsobu zpracování zelené skalice a kyselých systémů odpadajících např. z výroby kysličníku titaničitého nebo mořiren oceli.

Při těchto technologických procesech se produkuje značné množství síranu železnatého ve formě krystalického heptahydrátu nebo roztoku obsahujícího vedle rozpuštěného síranu železnatého ještě volnou kyselinu sírovou - tzv. kyselé systémy.

Dosavadní známé způsoby využití nebo zpracování těchto odpadů neřeší problém komplexně a většina návrhů je energeticky náročná a navíc ekonomicky ztrátová. Vzhledem k tomu se výše uvedené odpadní látky neutralizují a zaváží na skládky.

Jakákoliv skládka znamená vážné zhoršení a ohrožení životního prostředí a je potenciálním zdrojem znehodnocování zemědělské půdy a spodních vod.

Technicky realizovatelným a z hlediska ekonomiky výhodnějším se nám jeví způsob podle vynálezu. Předmětem vynálezu je způsob zpracování odpadní zelené skalice a kyselých systémů, například z výroby kysličníku titaničitého, vyznačený tím, že se při tep-

lotě 20 až 90 °C, s výhodou při 55 °C zelená skalice rozpustí v kyselině sírové o koncentraci 0,1 až 20 % hmot. a/nebo kyselých systémech a sráží v přítomnosti plynného čpavku a okysličovadla jako je například vzduch, přičemž 25 až 80 % hmot. obsahu železa v roztoku se vysráží při pH 1 až 5 a po dokončení srážení se s výhodou v přítomnosti flokulantů oddělí sraženina hydratovaných oxidů železa, která se po případném promytí s výhodou přepracuje na kysličníky železa a čirý roztok obsahující zejména síran amonný se s výhodou přidávkem močoviny přepracuje na kapalně dusíkaté hnojivo SAM. Vynález se rovněž vyznačuje tím, že během celého srážení se pH vznikající suspenze udržuje konstantní v rozmezí 1 až 5 nebo že méně než jedna polovina přidávaného plynného čpavku se přivádí rychlostí menší než zbytek čpavku.

Podstata vynálezu spočívá v řízeném způsobu srážení, což má za důsledek vznik filtrovatelné sraženiny.

Filtrační vlastnosti výsledného produktu srážení, tj. hydratovaných kysličníků železa jsou závislé na pH systému a na kinetice změny pH během srážení. Vede-li se srážení tak, že část železa se vyloučí při pH 1 až 5 a teprve až je vysráženo 25 až 80 % hmot. veškerého železa stoupne pH nad 5, dostaneme suspenzi hydratovaných kysličníků železa s nízkým filtračním odporem asi  $10^{13}$  kg/m s dobrými sedimentačními vlastnostmi.

Stejně vyhovující produkt z hlediska filtrace lze obdržet tak, že při srážení je pH roztoku nebo suspenze drženo na konstantní hodnotě 1 až 5 nebo se rovnoměrně uvádí z celkového požadovaného množství čpavku menší část do reakční směsi během určitého časového intervalu, zatímco zbytek, tj. nadpoloviční množství čpavku se v druhé části srážení uvádí do směsi rychleji.

Po separaci hydratovaných oxidů železa obdržíme filtrát, tj. roztok síranu amonného s příměsí některých stopových prvků jako hořčík a mangan, které mají příznivý agrochemický vliv při využití tohoto roztoku jako hnojiva. Pro zvýšení koncentrace dusíku je výhodné v roztoku síranu amonného rozpustit močovinu. Takto se vytvoří moderní průmyslové kapalně dusíkaté hnojivo SAM, což je vodný roztok síranu amonného s močovinou, který navíc obsahuje stopové prvky. Je výhodné, aby poměr mezi močovinou a síranem amonným byl v mezích 1 : 0,3 až 1,5. Tak například roztok o složení 27 % hmot. močoviny a 31 % hmot. síranu amonného obsahuje 19,1 % hmot. dusíku a má teplotu tuhnutí -9,5 °C.

Suspenze hydratovaných oxidů železa v roztoku síranu amonného dobře sedimentují, zejména za přítomnosti flokulantů pracujících v alkalickém prostředí, například v množství 50 až 500 ppm (vztaženo na sušinu). Flokulant lze rovněž přidat do roztoku před začátkem srážení.

K separaci sraženiny od čirého roztoku lze s výhodou použít usazování. Usazené ka-  
ly o koncentraci cca 10 % hmot. sušiny se odfiltrují a promyjí. Promývací vody, které  
obsahují síran amonný lze použít na přípravu nového roztoku zelené skalice.

#### Příklad 1

1745 kg  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  se rozpustilo v 1000 kg 0,5 % hmot.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  při teplotě 55 °C.  
Srážení se provádělo tak, že se do reakční směsi rovnoměrně během 1 hodiny za intenziv-  
ního míchání vzduchem přivedlo 71 kg plynného  $\text{NH}_3$ . Během dalších 60 minut se do reakční  
směsi rovnoměrně přivedlo dalších 142 kg plynného  $\text{NH}_3$ , opět za intenzivního míchání  
vzduchem. Po prvních 10 minutách se reakční směs zbarvila do hněda. Filtrační odpor sra-  
ženiny byl asi  $10^{13}$  m/kg.

#### Příklad 2

Do roztoku připraveného stejně jako v příkladu 1 se současně vhněl plynný  $\text{NH}_3$  a  
vzduch tak, aby pH suspenze bylo konstantní a mělo hodnotu 3,3. Vzniklá sraženina byla  
barvy žluté až červené s filtračním odporem asi  $10^{13}$  m/kg.

#### Příklad 3

Do roztoku připraveného stejně jako v příkladu 1 se za současně oxidace vzduchem  
během 45 minut přivedlo 107 kg  $\text{NH}_3$  a potom během dalších 30 minut 107 kg plynného  $\text{NH}_3$ .  
Filtrační odpor vzniklé sraženiny byl asi  $5 \cdot 10^{13}$  m/kg.

#### Příklad 4

322 kg  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  se rozpustilo při 40 °C v 1000 kg 20 % hmot.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Do tohoto  
roztoku se za míchání vzduchem rychle přivedlo 30 kg plynného  $\text{NH}_3$ . Potom se během dal-  
ších 45 minut přivedlo do roztoku 50 kg  $\text{NH}_3$ .

### P Ř E D M Ě T

### V Y N Á L E Z U

1. Způsob zpracování odpadní zelené skalice a kyselých systémů, například z výroby  
kysličníku titaničitého, vyznačený tím, že se při teplotě 20 až 90 °C, s výhodou při  
55 °C zelená skalice rozpustí v kyselině sírové o koncentraci 0,1 až 20 % hmot. a/nebo  
kyselých systémech a sráží v přítomnosti plynného  $\text{NH}_3$  a okysličovačla jako je na-  
příklad vzduch, přičemž 25 až 80 % hmot. obsahu železa v roztoku se vysráží při pH 1 až  
5 a po dokončení srážení se s výhodou v přítomnosti flokulantů oddělí sraženina hydrato-  
vaných oxidů železa, která se po případném promytí s výhodou přepracuje na kysličníky  
železa a čirý roztok obsahující zejména síran amonný se s výhodou přidavkem močoviny  
přepracuje na kapalné dusíkaté hnojivo SAM.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že během celého srážení se pH vznikající suspenze udržuje konstantní v rozmezí 1 až 5.
3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že méně než jedna polovina přidávaného plynného čpavku se přivádí rychlostí menší než zbytek čpavku.