



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202969

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 01 C 1/24

/22/ Přihlášeno 18 06 79
/21/ /PV 4179-79/

(40) Zveřejněno 30 05 80

(45) Vydáno 15 10 82

(75)
Autor vynálezu

KADLAS PRAVDOMIL ing. CSc., PŘEROV

(54) Způsob zpracování odpadního roztoku síranu amonného

Vynález se týká způsobu přepracování zředěného až středně koncentrovaného roztoku síranu amonného, vznikajícího např. při výrobě srážených železitých pigmentů ze síranu železnatého amoniakální technologií, na kapalné nebo suspenzní dusíkato-fosforečné hnojivo.

Při výrobě srážených železitých pigmentů, případně i při amoniakální absorpci plynů obsahujících kyselinu sírovou nebo kysličník sirový, vznikají zředěné až středně koncentrované roztoky síranu amonného až se 30 % hmot. soli, v některých případech též s obsahem až 3 % hmot. síranu hořečnatého.

Tyto roztoky nelze ani v malém množství vypouštět bez úpravy do veřejných toků a většinou se musí nákladným způsobem přepracovávat, a to na krystalický síran amonný odpařováním nebo se rozkládají vápenným mlékem na amoniak a síran vápenatý, který se pak v tuhé formě jako méně závadný odpad halduje.

První z uvedených způsobů vede k získání nízkoprocentního dusíkatého hnojiva a je investičně i energeticky náročný. Případný vyšší obsah MgSO_4 působí obtíže při odpařování v důsledku tvorby málo rozpustné podvojně soli - $\text{MgSO}_4 \cdot \text{NH}_4/2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Při druhém způsobu vzniká tuhý odpad - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, který je slabě rozpustný a v důsledku toho zvyšuje vlivem atmosférických srážek tvrdost povrchových vod, když je halda jimi omývána.

Jiné možné způsoby zpracování uvedených roztoků se v technické praxi neujaly. Výše uvedené nedostatky nemá způsob zpracování odpadního roztoku síranu amonného, vznikajícího zejména při výrobě srážených železitých pigmentů amoniakální technologií ze síranu železnatého, obsahující až 25 % hmot. $\text{NH}_4/2\text{SO}_4$ a do 3 % hmot. MgSO_4 , na kapalné nebo suspenzní dusíkato-fosforečné hnojivo, jehož podstata spočívá v tom, že po případném snížení obsahu MgSO_4 krystalizací podvojně soli $\text{MgSO}_4 \cdot \text{NH}_4/2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se dále použije místo vody k ředění kyseliny fosforečné s obsahem 40 až 65 % hmot. P_2O_5 v poměru 0,6 až 2:1, načež následuje sycení amoniakem na pH 6,2 až 7,2, probíhající při teplotě 25 až 125 °C. Získá se tak kapalné až suspenzní dusíkato-fosforečné hnojivo, obsahující 8 až 15 % hmot. dusíku a 15 až 32 % hmot. P_2O_5 . Jestliže

odpadní roztok síranu amonného obsahuje nad 1 % hmot. MgSO_4 a použije se H_3PO_4 s obsahem hořčíku nad 0,15 % hmot., je výhodné provést jeho předběžnou úpravu, a to tak, že se 40 až 60 % hmot. z celkového použitého množství k ředění kyseliny fosforečné předem zahustí na koncentraci 25 až 35 % hmot. $[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$, potom se ochladí např. ve vakuovém krystalizátoru postupně na 14 až 25 °C. Během chlazení se postupně vylučují drobné krystalky hexahydrátu podvojného síranu hořečnatu-amonného, které se po separaci vysuší při teplotě 35 až 75 °C a použijí např. jako dusíkato-hořečnaté hnojivo. Matečný roztok, který byl tímto postupem ochuzen o síran hořečnatý, se smísí s druhou neupravenou částí roztoku a použije na zředění kyseliny fosforečné tak, aby celkový obsah hořčíku ve směsi po amoniakalizaci nebyl vyšší než 0,25 % hmot.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že zředěný odpadní roztok síranu amonného, případně dále znečištěný síranem hořečnatým, se nemusí nákladně upravovat odpařováním a krystalizací na nízkoprocentní dusíkaté hnojivo, ale s výhodou se použije místo vody k ředění kyseliny fosforečné dále používané k přípravě kapalných nebo suspenzních dusíkato-fosforečných hnojiv s celkovým obsahem živin od 23 % do 47 % hmot. $\text{N}+\text{P}_2\text{O}_5$, přičemž dusíkatá složka výchozího roztoku se tímto postupem plně zhodnotí do hnojivé formy bez potřeby vkladu energie a investičních prostředků na klasické zpracování.

P ř í k l a d 1

100 g extrakční kyseliny fosforečné, obsahující 53,8 % hmot. P_2O_5 a 0,16 % hmot. hořčíku, bylo za studena smíšeno se 180 g odpadního roztoku síranu amonného, který obsahoval 20,1 % hmot. $[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$ a 1,58 % hmot. MgSO_4 . Směs byla sycena plynným amoniakem, přičemž její teplota byla chlazením udržována v rozmezí 40 až 65 °C. Při pH 2 se začala směs zakalovat vylučujícími se nerozpustnými fosforečnany doprovodných kovů v použité kyselině fosforečné a síranem vápenatým. Při přechodu pH od 3 do 5 směs výrazně zhoustla vlivem přechodně vzniklého, méně rozpustného $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a po zvýšení pH opět zředla. Amoniakalizace byla ukončena při pH 6,8. Vzniklá řidká, jen velmi zvolna sedimentující suspenze obsahovala 10,1 % hmot. dusíku a 17,96 % hmot. P_2O_5 , rozpustného ve 2% kyselině citrónové. Po ochlazení na 3 °C se na dně vyloučilo malé množství krystalků podvojného síranu hořečnatu-amonného /hexahydrátu/ o velikosti 0,2 až 0,5 mm. Při dalším pozvolném ochlazování za mírného míchání začal postupně z roztoku krystalovat hydrogenfosforečnan amonný.

P ř í k l a d 2

100 g extrakční kyseliny fosforečné stejného složení jako v příkladu 1 bylo smíšeno se 180 g upraveného roztoku odpadního síranu amonného. Jeho úprava byla provedena tak, že 240 g původního roztoku, stejného složení jako v příkladu 1, bylo odpařeno na 160 g a za mírného míchání ochlazen na 14,8 °C. Chlazení z teploty 39 °C na konečnou probíhalo rychlostí 0,9 °C za min. Drobné krystalky podvojného síranu hořečnatu-amonného /hexahydrátu/ byly odděleny na keramickém filtru a vysušeny při 45 °C. Zbýlý matečný roztok obsahoval 30,4 % hmot. $[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$ a 0,15 % hmot. MgSO_4 , což odpovídalo snížení původního obsahu o 96 % hmot. 90 g ochuzeného roztoku po separaci krystalů bylo pak smíšeno s 90 g neupraveného roztoku síranu amonného a použito ke smísení s extrakční kyselinou fosforečnou výše uvedeného složení. Syacení směsi amoniakem bylo provedeno shodně jako v příkladu 1 a ukončeno při pH 6,75. Při postupném pozvolném ochlazování za občasného promíchávání se z řidké, obtížně sedimentující suspenze začaly po dosažení teploty mezi -6 až -7 °C oddělovat drobné krystalky $[\text{NH}_4]_2\text{HPO}_4$. Vylučování podvojného síranu hořečnatu-amonného zjištěno nebylo. Suspenze po amoniakalizaci obsahovala 10,8 % hmot. dusíku a 18,1 % hmot. P_2O_5 , rozpustného ve 2% kyselině citrónové.

P ř í k l a d 3

147 g extrakční kyseliny fosforečné, shodného složení jako v příkladu 1, bylo smícháno se 100 g odpadního roztoku síranu amonného, stejného složení jako v příkladu 1 a syceno při teplotě 70 °C amoniakem. Při přechodu pH mezi 3 a 5 došlo ke značnému zhoustnutí směsi, které při vyšším pH zmizelo. Amoniakalizace byla ukončena při pH 6,85. Ke stabilizaci vzniklé

suspenze, obsahující za laboratorní teploty významné množství $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ v drobně krystalické formě byla použita odděleně připravená stabilizující suspenze, připravená ze 7,5 g bentonitu, 0,5 g NaCO_3 , 4 g 30% roztoku humátu sodného a 18 g odpadního roztoku síranu amonného, shodného složení, jaký byl použit k ředění H_3PO_4 . Byla tak získána velmi pomalu sedimentující hustá suspenze, obsahující 14,3 % hmot. dusíku a 27,9 % hmot. P_2O_5 rozpustného ve 2% kyselině citrónové. Během 4 dnů stání, kdy suspenze byla vždy po 24 hod. ohřívána na 50 °C a následně nechána volně chladnout až na laboratorní teplotu, se z ní nevyloučily hrubější krystalky podvojného síranu hořečnatého-amonného /hexahydrátu/, které by vadily při dalším použití jako suspenzního hnojiva.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob zpracování odpadního roztoku síranu amonného, obsahující až 30 % hmot. síranu amonného a až 3 % hmot. síranu hořečnatého, na kapalné nebo suspenzní dusíkato-fosforečné hnojivo, vyznačující se tím, že se roztok smísí s kyselinou fosforečnou s obsahem 40 až 65 % hmot. kysličníku fosforečného ve hmotnostním poměru 0,6 až 2:1 a pak se sytí amoniakem na pH 6,2 až 7,2 při teplotě 25 až 125 °C.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že odpadní roztok síranu amonného se před smíšením s kyselinou fosforečnou rozdělí na dvě části, přičemž první se zahustí odpařením na koncentraci síranu amonného 25 až 35 % hmot., pak ochladí na 14 až 25 °C, vyloučený hexahydrát síranu hořečnatého-amonného se oddělí a matečný roztok se smísí s druhou nezahuštěnou částí odpadního roztoku síranu amonného.