



CO2C 5/02

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 44311

Kl. 85 c, I

Centralne Laboratorium Gazownictwa*)

Warszawa, Polska

**Sposób przeróbki zużytych kąpielii z trawienia przedmiotów żelaznych.
w celu odzyskiwania wysokowartościowego surowca, z jednoczesnym
unieszkodliwieniem ścieków**

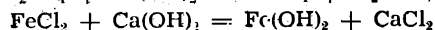
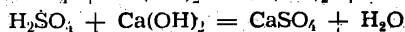
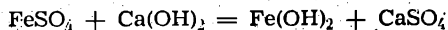
Patent trwa od dnia 6 czerwca 1960 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób przeróbki zużytych kąpielii z trawienia przedmiotów żelaznych, w celu odzyskiwania wysokowartościowego surowca, z jednoczesnym nieszkodliwieniem ścieków. Ścieki przerabia się na półprodukt, nadający się do wytwarzania przez utlenianie powietrzem czystej, suchej masy, oczyszczającej gazy przemysłowe od zawartości siarkowodoru lub uzyskuje się z nich czerwień żelazową o wysokim stopniu czystości.

Ścieki z trawienia żelaza oraz zużyte kąpiele trawiące, zawierające 300—600 g/l siarczanu żelazowego ($\text{FeSC}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) i 30—80 g/l kwasu siarkowego lub odpowiednie sole kwasu solnego, powstają w procesie usuwania tlenków z powierzchni wyrobów żelaznych, za pomocą 10—20% roztworu siarkowego lub solnego oraz

przez płukanie wodą trawionych (oczyszczanych) przedmiotów żelaznych. Kąpiele potrawienne i wody z płukania wyrobów trawionych są zwykle neutralizowane mlekiem wapiennym, po czym odprowadza się je razem z innymi ściekami do rzek. Niekiedy neutralizowane ścieki odprowadza się na hałdy nakładem dużych kosztów.

W przypadku neutralizacji soli żelaza oraz resztek kwasu, mlekiem wapiennym zachodzą następujące reakcje chemiczne z wydzielaniem osadów:



Z powyższego wynika, że tak zwana neutralizacja ścieków mlekiem wapiennym powoduje stratę związków żelaza pochodzących z trawienia, przy czym wapno dodawane jest w celu dokonania neutralizacji ścieków przed odprowadzaniem ich do rzeki lub innego odbiornika. Prócz powyższych strat surowcowych, zneutrali-

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są inż. Bogdan Borkowski, mgr Adam Boznański i mgr Stanisława Kowalowa.

lizowane w ten sposób ścieki powodują bardzo duże szkody w rzekach wskutek zużycia tlenu rozpuszczonego w wodach rzek, zachodzi bowiem utlenianie $\text{Fe}(\text{OH})_2$ na $\text{Fe}(\text{OH})_3$ według następującej reakcji:



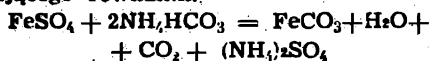
W przypadku zużycia wolnego tlenu z wód rzecznych przy nadmiarze $\text{Fe}(\text{OH})_2$, następuje rozbicie cząsteczki wody z wydzieleniem wolnego wodoru według następującej reakcji:



Reakcje te w wodach rzek lub innych odbiornikach wód naturalnych są bardzo niepożądane, gdyż niszczą życie biologiczne wód.

Osady uzyskane przy neutralizacji ścieków odprowadzanych na hałdy ulegają w międzyczasie utlenianiu na $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Znałe są sposoby pozwalające na wykorzystanie osadów z neutralizacji do wyrobu cegły o jasno czerwonej barwie lub do zastosowania jako masa do odsiarczania gazów przemysłowych. Jednak duża zawartość w nich wody trudnej do usunięcia oraz zawartość gipsu powoduje znaczne trudności w odpowiednim racjonalnym wykorzystaniu osadów z neutralizacji. Odzysk soli siedniowodnego siarczanu żelazowego ze ścieków potrawiennych jest łatwym i opanowanym procesem, lecz nie można go stosować w szerokim zakresie z uwagi na dużą naćprodukację siarczanu żelazowego, nie znajdującego obecnie większego zastosowania. W takim procesie odzyskuje się wolny kwas siarkowy, który doprowadza się z powrotem do procesu.

Według wynalazku, stwierdzono na podstawie badań i prób, że najkorzystniej jest neutralizować wodne roztwory z trawienia żelaza lub traktować wydzielony stały siarczan żelazowy ze ścieków, za pomocą kwaśnego lub obojętnego węglanu amonu, węglanu sodu, węglanu potasu itp., przy czym wytrąca się węglan żelazowy w postaci stałego osadu. Reakcja przy takiej neutralizacji najlepiej przebiega w temperaturze 60–80°C i bez dostępu powietrza. Uzyskuje się przy tym węglan żelazowy w postaci jasnego, prawie białego ciężkiego osadu, dającego się łatwo oddzielić od wody na zwykłym filtrze. Ma to znaczenie zasadnicze, ze względu na koszty i czas trwania przeróbki takiego osadu. Osady z filtru są prawie suche, wygodne do dalszej przeróbki oraz nie zawierają żadnych zanieczyszczeń, jak gips lub podobne. Reakcja chemiczna neutralizacji przebiega według następującego równania:



Odfiltrowany, lekko wilgotny osad węglanu żelazowego poddaje się utlenianiu strumieniem powietrza, np. w tunelu na wodorotlenek żelazowy, stanowiący aktywny składnik mas do odsiarczania gazów przemysłowych. Reakcja utleniania węglanu żelazowego na wodorotlenek żelazowy przebiega w sposób następujący:



Pozostawienie pewnej ilości wody w osadzie węglanu żelazowego jest konieczne na przebieg reakcji utleniania, w której woda bierze czynny udział przy tworzeniu się wodorotlenku żelazowego $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Otrzymany w ten sposób suchy czysty osad wodorotlenku żelazowego stanowi gotowy produkt w postaci masy do odsiarczania gazów przemysłowych.

Z uwagi na czystość otrzymywanego wodorotlenku żelazowego i węglanu żelazowego, można te osady zużytkować do wytwarzania pigmentu – czerwieni żelazowej w gatunku eksportowym, poddając jeden z osadów lub ich mieszaninę wyprężeniu w temperaturze 250–500°C, w zależności odżądanego odcienia pigmentu. Jest to nowy, bezpieczny dla otoczenia sposób otrzymywania pigmentu o wysokiej czystości, który dotychczas był zwykle otrzymywany przez prażenie siarczanu żelazowego, przy którym wydzielają się silnie kwaśne szkodliwe opary.

Przesącz z odfiltrowanego węglanu żelazowego, zawierający głównie siarczan amonu, można z uwagi na układ cen regenerować znanym sposobem na wolny amoniak, w kolumnie z mlekiem wapiennym. Wodę amoniakalną, otrzymaną z kolumny z mlekiem wapiennym, miesza się z dwutlenkiem węgla, tworzy się przy tym kwaśny węglan amonu, który zawraca z powrotem do procesu neutralizacji ścieków potrawiennych. Źródłem dwutlenku węgla mogą być gazy poredukcyjne z procesu neutralizacji ścieków, jak również pochodzące z przestrzemi utleniania węglanu żelazowego.

Gdy NH_3 pochodzi z innego źródła, można przesącz odparować w celu wykryształizowania siarczanu amonu, który można zastosować jako sztuczny nawóz; można użyć także roztworu siarczanu amonu do nasycania torfu, w celu uzyskania nawozu próchnicowo-azotowego.

Stwierdzono na podstawie badań, że przy sposobie według wynalazku otrzymuje się z 1 kg siarczanu żelazowego, zawartego w ściekach potrawiennych, 0,698 kg masy do odsiarczania gazów przemysłowych lub 0,516 kg czerwieni żelazowej, licząc w stosunku do całkowicie suchych produktów.

Zastrzczenia patentowe

1. Sposób przeróbki zużytych kąpiel z trawienia przedmiotów żelaznych, w celu odzyskania wysokowartościowego surowca, z jednoczesnym unieszkodliwieniem ścieków lub przy stosowaniu suchego wydzielonego siarczany żelazowego, znamieny tym, że strąca się żelazo w postaci węglanu żelazowego za pomocą kwasnego lub obojętnego węglanu amonu, węglanu sodu, węglanu potasu itp. bez dostępu powietrza.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że uzyskany wilgotny osad węglanu żelazowego utlenia się powietrzem w temperaturze 15–30°C, w celu uzyskania suchego, pozbawionego domieszek wodorotlenku żelazowego, aktywnego składnika mas do suchego odsiarczania gazów przemysłowych.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że uzyskany z procesu neutralizacji węglan żelazowy lub wodorotlenek żelazowy lub ich mieszaninę poddaje się prażeniu w temperaturze 200°C i wyższej, w celu otrzymania czystej czerwieni żelazowej lub czystej rudy dla specjalnych celów.
4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że przesącz, zawierający siarczan amonu, po zregenerowaniu amoniaku doprowadza się z powrotem do procesu neutralizacji ścieków lub kąpiel potrawiennych.

Centralne Laboratorium
Gazownictwa

Zastępca: mgr inż. Adolf Towpik.
rzecznik patentowy