



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

229802
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 10 12 80
(21) (FV 8677-80)

(51) Int. Cl.³
C 05 D 9/02/
C 05 C 1/00

(40) Zveřejněno 28 10 83

(45) Vydáno 15 09 86

(75)

Autor vynálezu

RYCHNOVÁ ALENA ing., PARDUBICE, JIRÁKOVÁ STANISLAVA ing.,
BŘEHY, RŮŽIČKA KAREL ing., PARDUBICE

(54) Způsob zpracování odpadních kyselin s obsahem molybdenu

1

Vynález se týká způsobu zpracování odpadních kyselin s obsahem kyseliny dusičné, sírové a molybdenu, které odpadají při vyluhovacích procesech v elektrotechnickém průmyslu.

V současné době jsou ve vysoce intenzifikované zemědělské výrobě nepostradatelným činitelem průmyslová hnojiva. Aby byla zachována stabilita výnosů a kvalita úrody, nabývá stále většího významu problematika hnojení stopovými prvky. Jedním z těchto důležitých stopových prvků je molybden, nezbytný především pro symbiotickou výživu hlavně u jetelovin, dále pro tvorbu růžic kvěťáku apod. Jako zdroje molybdenu se používá dováženého molybdenanu amonného či sodného v čisté formě. V zemědělství je aplikován buď přímo, nebo je předem zpracován do pevných či kapalných průmyslových hnojiv. Cena molybdenu stoupla v posledním roce na světovém trhu šesti- násobně.

Postupem podle vynálezu lze molybden pro zemědělské účely, zejména pro přípravu hnojiv, získat ekonomicky výhodněji zpracováním odpadních kyselin s obsahem kyseliny dusičné, sírové a molybdenu z vyluhovacích procesů v elektrotechnickém průmyslu, neutralizací plyným čpavkem a/nebo čpavkovou vodou.

2

Podstata vynálezu spočívá v tom, že se na odpadní kyseliny samotné nebo po jejich míchání s dusíkatými nebo vícesložkovými hnojivy dusíkato-fosforečnými, fosforečno-draselnými nebo dusíkato-fosforečno-draselnými působí za stálého míchání a chlazení při teplotě od 20 °C do 75 °C, s výhodou při 70 °C čpavkovou vodou o koncentraci 10 až 27 hmotnostních %, s výhodou 25 hmotnostních % až do dosažení hodnoty pH 4,0 až 7,5, popřípadě se za stálého míchání působí plyným čpavkem na směs odpadních kyselin a/nebo hnojiv, zředěnou vodou v hmotnostním poměru 0,1 až 10 ku jedné, s výhodou 1 : 1, až do dosažení hodnoty pH reakční směsi 4,0 až 7,5.

Výhodou postupu podle vynálezu je využití odpadu, který se dosud nezpracovává, likviduje se s poměrně vysokými náklady na dopravu a znečišťuje odpadní vody. Molybden, jako stopový prvek pro zemědělské účely, je tímto způsobem získáván s náklady o 2/3 nižšími, než při jeho použití v čisté formě, kromě toho odpadá požadavky na dovoz. Způsob zpracování je jednoduchý, bez nároků na složité aparaturní zařízení. Získaného roztoku s obsahem molybdenu, síranu a dusičnanu amonného lze použít buď k přímé aplikaci hnojením na list, čímž se dosáhne nejen rychlejšího příjmu,

ale i podstatně lepšího využití, nebo je možno roztok smíchat s kapalným dusíkatým hnojivem s obsahem dusíku s výhodou nad 28 % hmotnostních, popřípadě obohaceným močovinou v poměru, který je určen požadavky zemědělství. Dále je možno použít tohoto roztoku pro obohacení pevných hnojiv se stopovými prvky obsahujícími dusík nebo s hnojivy dusíkatofosforečnými, fosforečno-draselnými nebo dusíkato-fosforečno-draselnými molybdenem. Smíchání s kapalným dusíkatým hnojivem lze však provést i před úpravou pH, tzn. že se přímo smísí směs kyselých odpadů s kapalným dusíkatým hnojivem nebo s vícesložkovým hnojivem a teprve pak se upraví pH roztoku amoniakem, přičemž hodnota pH se upravuje u kapalných hnojiv na 6,5 až 7,5 a u pevných hnojiv na 4 až 5,5.

Pro objasnění podstaty vynálezu jsou dále uvedeny příklady provedení, jimiž však není předmět vynálezu vyčerpán ani omezen. Ve všech příkladech provedení jsou zpracovávány odpadní kyseliny z vyluhovacích procesů v elektrochemickém průmyslu a uvedená procenta rozumí se % hmotnostní.

Příklad 1

K 1000 kg odpadní směsi kyselin s obsahem 10 % kyseliny dusičné, 40 % kyseliny sírové a 4 % molybdenu se přidá za stálého míchání a chlazení na teplotu maximálně 45 °C postupně 800 až 900 l čpavkové vody o měrné hmotnosti 0,91 až do dosažení pH 6,5 až 7,5.

Příklad 2

K 1000 kg odpadní směsi kyseliny s obsahem 15 % kyseliny dusičné, 36 % kyseliny sírové a 4,3 % molybdenu se přidá 500 až 600 l vody a roztok se neutralizuje za stálého míchání a chlazení na teplotu max. 45 °C plynným čpavkem, získaným zplyňováním v zásobníku nebo odpadním čpavkem (z odpadních plynů) v množství kolem 200 kg čpavku až do dosažení pH 6,5 až 7,5.

Takto připravený dusíkato-molybdenový koncentrát obsahuje kolem 2 % molybdenu a 10 % dusíku. Roztoku je možno použít:

- a) k přímé aplikaci pro výživu rostlin se zvýšenou spotřebou molybdenu;
- b) k přípravě kapalného dusíkatého hnojiva s obsahem stopového prvku molybdenu, viz příklad č. 3, 4, 5;
- c) jako koncentrát molybdenu do jiných kapalných nebo pevných hnojiv, např. do Cereritu.

Příklad 3

K 250 g dusíkato-molybdenového koncentrátu s obsahem 2 % molybdenu a 9,5 % dusíku se přidá 750 až 800 kg dusíkatého kapalného hnojiva s obsahem nad 28 % dusíku. Po promíchání vznikne 1 až 1,050 t hotového dusíkatého hnojiva s obsahem cca 23 % dusíku a 0,5 % molybdenu.

Příklad 4

K 250 kg dusíkato-molybdenového koncentrátu s obsahem kolem 2 % molybdenu a 10 % dusíku se přidá podle propočtu jednotlivých druhů dusíku (dusičnanový, čpavkový a amidický) močovina v množství kolem 50 kg a kolem 700 kg dusíkatého hnojiva s obsahem dusíku min. 28 %. Vyrobí se cca 1 t dusíkatého hnojiva s obsahem cca 23 % dusíku a 0,5 % molybdenu, se sníženým obsahem nitrátového dusíku, vhodného pro aplikaci v období, kdy je vyžadováno jeho snížené dávkování.

Příklad 5

Ve 250 kg dusíkato-molybdenového koncentrátu s obsahem 2 % molybdenu a 10 proc. dusíku se za míchání rozpustí granulovaná močovina v množství podle požadavku odběratele. Získané kapalně hnojivo bude obsahovat 17 % dusíku, z toho cca 13 proc. amidického a 1,4 % molybdenu.

Příklad 6

1000 kg odpadní směsi kyselin o obsahu 14 % kyseliny dusičné a 40 % kyseliny sírové a 4,0 % molybdenu se dávkuje dusíkatý hnojivý roztok s obsahem dusíku min. 28 % nebo močovina nebo dusíkatý hnojivý roztok a močovina podle požadavku na obsah nitrátového, amoniakálního i amidického dusíku a za chlazení na teplotu do 45 stupňů Celsia se veškerý roztok zneutralizuje plynným čpavkem nebo čpavkovou vodou na pH 6,5 až 7,5.

Příklad 7

Roztok, připravený podle příkladů 1 až 6, se může v potřebném poměru míchat s jinými kapalnými hnojivy nebo se může používat pro obohacení pevných hnojiv, např. bezchlorového NPK hnojiva se stopovými prvky v takových dávkách, aby obsah molybdenu odpovídal požadavkům odběratelů. Toto hnojivo má obsahovat 0,05 % kyslíčnicku molybdenového, což odpovídá dávce 8 až 10 kg odpadní kyseliny s obsahem kolem 4 % molybdenu na 1 t hotového, suchého hnojiva.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob zpracování odpadních kyselin s obsahem molybdenu, kyseliny dusičné a sírové z vyluhovacích procesů v elektrotechnickém průmyslu, vhodných zejména pro přípravu hnojiv, neutralizací plyným čpavkem a/nebo čpavkovou vodou vyznačující se tím, že se na odpadní kyseliny samotné nebo po jejich smíchání s dusíkatými nebo vícesložkovými hnojivy dusíkato-fosforečnými, fosforečno-draselnými nebo dusíkato-fosforečno-draselnými působí za stálého mí-

chání a chlazení při teplotě od 20 °C do 75 stupňů Celsia, s výhodou při 70 °C čpavkovou vodou o koncentraci 10 až 27 hmotnostních %, s výhodou 25 hmotnostních % až do dosažení hodnoty pH 4,0 až 7,5, popřípadě se za stálého míchání působí plyným čpavkem na směs odpadních kyselin a/nebo hnojiv, zředěnou vodou v hmotnostním poměru 0,1 až 10 ku jedné, s výhodou 1 : 1, až do dosažení hodnoty pH reakční směsi 4,0 až 7,5.