



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

258507

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 01 G 49/14

(22) Přihlášeno 19 05 86

(21) PV 3628-86.L

(40) Zveřejněno 17 12 87

(45) Vydáno 15 03 89

(75)

Autor vynálezu

NĚMEČEK JIŘÍ ing., Ústí nad Labem, PÁLFFY ALEXANDER ing. CSc.,
ZÁVODNÍK JIŘÍ ing., PŘEROV

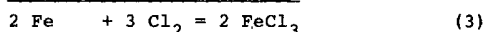
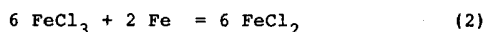
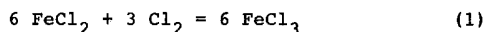
(54) Způsob výroby koagulačního činidla

Účelem řešení bylo nalézt jednoduchou, energeticky a surovinově nenáročnou technologii přepracování skládek odpadní zelené skalice a kyselých systémů na koagulační činidlo. Tohoto cíle se dosáhne tak, že pevný materiál těchto skládek se zkrápí kapalnou fází těchto skládek za přístupu vzduchu. Kapalná fáze cirkuluje přes pevný materiál tak dlouho, až obsah železa v kapalné fázi stoupne nad 150 g/l a obsah Fe^{2+} klesne pod 10 g/l. Výsledný roztok musí obsahovat méně než 10 g/l volné kyseliny sírové.

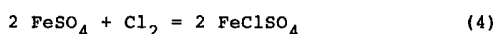
Vynález se týká způsobu výroby koagulačního činidla.

Koagulační činidla na bázi železa jsou obecně rozpustné soli trojmocného železa a minerální kyseliny: např. chlorid železitý FeCl_3 , síran železitý $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, chlorid-síran železitý FeClSO_4 apod.

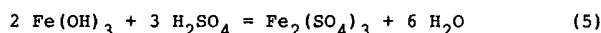
Koagulačním činidlem může být i sůl dvojmocného železa, např. heptahydrát síranu železnatého $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, která se při úpravě vod dávkuje zároveň s oxidačním činidlem, např. plynným chlorem. Koagulační činidla se nejčastěji vyrábějí působením oxidačního činidla na surovinu obsahující železo. Např. reakcemi



se vyrábí chlorid železitý nebo reakcí



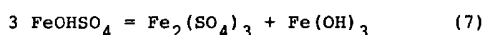
se vyrábí chlorid síran železitý. Síran železitý se rovněž může vyrábět rozpuštěním vhodného kysličníku nebo hydroxidu železitého v kyselině sírové



Kysličníky železité, které vznikly termickým rozkladem (např. pochodem dle Ruthnera nebo při výrobě termických pigmentů) jsou obecně špatně rozpustné v kyselinách a vyžadují vysoké koncentrace kyselin, dlouhou dobu rozpouštění a vysokou teplotu rozpouštění. Kromě toho je protismyslné kysličník železitý vzniklý termickým rozkladem chloridů nebo síranů znovu rozpouštět v kyselině.

Je známo, že haldy s odpadní zelenou skalicí, odpadající při výrobě titanové běloby, obsahují dnes dva základní tuhé materiály, podle doby uložení víceméně zoxidovanou zelenou skalici a odpadní, tzv. kyselé systémy, což je v podstatě monohydrát síranu železnatého $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ obsahující 6 až 15 % volné kyseliny sírové a roztok v lagunách skládky, obsahující vedle síranů železa rovněž proměnlivý podíl volné kyseliny sírové.

Přírodní proces, který probíhá na haldě je v podstatě oxidace zelené skalice vzdušným kyslíkem $4 \text{FeSO}_4 + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 4 \text{FeOHSO}_4$ (6). Zásaditý síran železitý můžeme podle rovnice



považovat za směs síranu železitého a hydroxidu železitého.

Tento hydroxid železitý ovšem nevznikl termickým pochodem a je tedy snadno rozpustný za normální teploty i ve zředěné kyselině sírové. Pokud tedy na haldě dojde ke styku hydroxidu železitého s volnou kyselinou sírovou (např. z kyselých systémů nebo z roztoku z lagun) dojde k výše uvedené reakci (5) za vzniku dalšího síranu železitého $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Halda zelené skalice je ovšem otevřený systém, na který přichází odpadní zelená skalice, odpadní kyselé systémy a dešťová voda. Roztoky vzniklé na haldě tak stále obsahují vyšší koncentraci dvojmocného železa, vyšší koncentraci volné kyseliny sírové a nižší koncentraci celkového železa, než běžný koagulační roztok. Takto vzniklé roztoky se zatím periodicky odpouštějí na neutralizační stanici, kde jsou neutralizovány vápnem.

Řešením výroby koagulačního činidla na bázi trojmocného železa z materiálu obsaženého na otevřených skládkách odpadní zelené skalice a kyselých systémů z výroby titanové běloby

podle vynálezu se jeví způsob, jehož podstata spočívá v tom, že pevný materiál těchto skládek se zkrápí kapalnou fází těchto skládek za přístupu vzduchu v takovém poměru jednotlivých složek, aby výsledný roztok obsahoval nejméně 90 % původně dodaného železa, ale přitom ne více než 10 g/l volné kyseliny sírové, přičemž kapalná fáze cirkuluje v uzavřeném systému přes pevný materiál tak dlouho, až obsah celkového železa v cirkulující kapalně fázi stoupne nad 150 g/l Fe a současně obsah Fe^{2+} iontů klesne pod 10 g/l. Výrobu koagulačního činidla lze provádět v přítomnosti kultury *Thiobacillus ferrooxidans*.

Způsob podle vynálezu nevyžaduje vysoké investiční náklady a provozní náklady se redukují na mzdu obsluhy a pohon cirkulačního čerpadla.

Postup dle vynálezu v podstatě spočívá v tom, že z otevřeného systému je vytvořen systém uzavřený. To znamená, že do vhodného zařízení (např. nádoba opatřená filtrační přepážkou) se vnese takové množství odpadní zelené skalice z haldy, aby v ní obsažený nebo další její oxidací vzdušným kyslíkem vzniklý hydroxid železitý zhruba odpovídal obsahu volné kyseliny sírové obsažené v zároveň přidávaných kyselých systémech a roztoku z lagun, přičemž je třeba obdobně počítat i s oxidací síranu železnatého obsaženého v kyselých systémech a roztoku z lagun. Kapalná fáze přitom prosákne vrstvou tuhé fáze na filtrační přepážce a po oddělení filtrační přepážkou se shromáždí na dně nádoby. Odtud je opět čerpána a rozstřikována na povrch tuhé fáze v nádobě. Přitom dochází k oxidaci vzdušným kyslíkem. Proces probíhá tak dlouho, až složení kapalně fáze vyhovuje použití jako koagulační činidlo. Pokud v systému vymizí pevná fáze a roztok není dostatečně koncentrovaný nebo je příliš kyselý, přidá se buď zoxidovaná zelená skalice nebo její směs s kyselými systémy. Pokud v zařízení zbývá dostatek tuhé fáze, ale koncentrace celkového železa přestává stoupat, což bývá doprovázeno vymizením volné kyseliny sírové, je třeba do systému přidat kyselé systémy. Pak se nechá roztok dále cirkulovat.

Cirkulaci roztoku lze uzpůsobit tak, aby probíhala automaticky. Výhodné je, aby při zkrápění nebyl celý povrch stále zatopen, tj. aby celková rychlost čerpání byla nižší, než celková rychlost filtrace. Zapínání a vypínání čerpadla by mělo být řízeno s výhodou automaticky podle obsahu kapalně fáze ve spodní části nádoby nebo zásobníku čerpadla. Celá stanice tak může pracovat automaticky bez obsluhy s občasnou kontrolou chodu čerpadla, analytickou kontrolou složení roztoku a kontrolou, případně doplňováním obsahu tuhé fáze. Takto je možno zpracovat i nejstarší silně znečištěné partie starých hald. Promyté, síranů a kysličníků železa v podstatě zbavené zbytky lze pak deponovat na samostatnou skládku. Urychlení oxidačního procesu až o dva řády se při realizaci způsobu podle vynálezu dosáhne přidávkou vhodného množství kultury *Thiobacillus ferrooxidans* do systému.

P ř í k l a d 1

Do otevřené nádoby, např. nuče předložíme 419 kg materiálu ze staré silně zoxidované haldy zelené skalice např. o složení:

FeSO_4	18 %
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	20 %
TiOSO_4	1 %
MgSO_4	2 %
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	13 %
H_2O	46 %
celkem	100 %

a 161 kg kyselých systémů o složení např.

FeSO_4	45 %
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	1 %
TiOSO_4	3 %
MgSO_4	7 %
H_2SO_4	17 %
H_2O	27 %
celkem	100 %

Na vrstvu tohoto materiálu necháme rozstříkovat, materiálem prosáknout a opět cirkulovat 411 kg silně kyselého roztoku z laguny např. o složení:

FeSO_4	5 %
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	5 %
TiOSO_4	2 %
MgSO_4	2 %
H_2SO_4	25 %
H_2O	61 %
celkem	100 %

Po určité době cirkulace a pohlčení 9 kg vzdušného kyslíku vznikne 1 000 kg koagulačního roztoku o složení:

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	43,0 %
TiOSO_4	1,7 %
MgSO_4	2,9 %
H_2O	52,4 %
celkem	100,0 %

který obsahuje 12 % (180 g/l) Fe^{3+} .

Přitom neuvažujeme pevné nečistoty, které se nezúčastní reakce a zůstávají na filtrační přepážce a předpokládáme, že množství vody, které se při cirkulaci odpaří se rovná množství vody, které se do systému dostane ve formě atmosférických srážek.

P ř í k l a d 2

Do otevřené nádoby, např. nuče předložíme 557 kg materiálu z haldy např. o složení (nepříliš dlouho uložená zelená skalice):

FeSO_4	47,3 %
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	0,7 %
TiOSO_4	1,2 %
MgSO_4	3,1 %
H_2O	47,7 %
celkem	100,0 %

a 44 kg kyselých systémů o složení jako v příkladě 1. Na vrstvu tohoto materiálu necháme rozstříkovat, materiálem prosáknout a opět cirkulovat 383 kg středně kyselého roztoku z laguny např. o složení:

FeSO_4	7,8 %
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	3,5 %
TiOSO_4	2,0 %
MgSO_4	2,0 %
H_2SO_4	7,0 %
H_2O	77,7 %

Po určité době cirkulace a pohlcení 16 kg vzdušného kyslíku vznikne 1 000 kg koagulačního roztoku o složení:

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	43,0 %
TiOSO_4	1,6 %
MgSO_4	2,8 %
H_2O	52,6 %
celkem	100,0 %

za stejných předpokladů jako v příkladě 1.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby koagulačního činidla na bázi trojmocného železa z materiálu obsaženého na otevřených skládkách odpadní zelené skalice a kyselých systémů z výroby titanové běloby vyznačený tím, že pevný materiál těchto skládek se zkrápí kapalnou fází těchto skládek za přístupu vzduchu v takovém poměru jednotlivých složek, aby výsledný roztok obsahoval nejméně 90 % původně dodaného železa, ale přitom ne více než 10 g/l volné kyseliny sírové, přičemž kapalná fáze cirkuluje v uzavřeném systému přes pevný materiál tak dlouho, až obsah celkového železa v cirkulující kapalně fázi stoupne nad 150 g/l Fe a současně obsah Fe^{2+} klesne pod 10 g/l.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se provádívá přítomnosti kultury *Thiobacillus ferrooxidans*.