ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

239490
(11) (B1)

(51) Int. Cl.[4]
C 01 G 49/10

(22) Přihlášeno 15 06 84
(21) PV 4561-84

(40) Zveřejněno 15 05 85

(45) Vydáno 15 04 87

(75)
Autor vynálezu

NĚMEČEK JIŘÍ ing.; SVOBODA JIŘÍ ing., ÚSTÍ NAD LABEM;
MLČOCH ANTONÍN ing.; ZÁVODNÍK JIŘÍ ing., PŘEROV

(54) Způsob výroby koagulačního činidla

Cílem je připravit koagulační činidlo na bázi trojmocného železa, čehož se dosáhne tak, že se síran železnatý zoxiduje kalcinací při teplotě 200 až 500 °C, produkt kalcinace se rozpustí v kyselině sírové o koncentraci 10 až 60 % hmotnosti a přebytečné ionty dvojmocného železa se odstraní chlorací. Jako zdroj kyseliny sírové lze použít odpadní kyseliny z výroby titanové běloby.

Vynález se týká způsobu výroby koagulačního činidla na bázi trojmocného železa.

Existuje řada technologií výroby koagulačních prostředků na bázi trojmocného železa. Chlorid železitý lze připravit podle následujícího systému rovnic z kovového železa a chloru:

$$4\ FeCl_3 + 2\ Fe = 6\ FeCl_2 \qquad /1/$$

$$6\ FeCl_2 + 3\ Cl_2 = 6\ FeCl_3 \qquad /2/$$

$$2\ Fe + 3\ Cl_2 = 2\ FeCl_3 \qquad /3/$$

Odpadní zelenou skalici lze chlorací převést na chlorid-síran železitý podle rovnice

$$2\ FeSO_4 + Cl_2 = 2\ FeClSO_4 \qquad /4/$$

V obou výše uvedených případech se koagulační činidlo vyrábí ve formě roztoku o koncentraci 180 až 200 g celk. Fe/litr.

Odpadní zelená skalice, zejména z výroby titanové běloby sulfatačním způsobem, se skladuje na haldách, kde dochází k její pozvolné oxidaci vzduchem na zásadité sírany železité, např. podle rovnice

$$4\ FeSO_4 + 2\ H_2O + O_2 = 4\ FeOHSO_4. \qquad /5/$$

Podle čs. AO č. 219 022 je navrženo zpracování takto zoxidované zelené skalice na koagulační činidlo pomocí dalších odpadních látek z téže výrobny titanové běloby, které obsahují volnou kyselinu sírovou. Působením kyseliny sírové na hydroxi-sírany železité vzniká totiž síran železitý, např. podle rovnice

$$2\ FeOHSO_4 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2\ H_2O \qquad /6/$$

Využitím částečného zoxidování zelené skalice na haldách vzduchem se tak ušetří část chloru jinak potřebného k oxidaci železa dvojmocného na trojmocné. Využívá se přitom toho, že hydroxi-sírany, nebo jak vyplývá z následující reakce, hydroxidy železité

$$3\ FeOHSO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + Fe(OH)_3 \qquad /7/$$

jsou za normální teploty dobře rozpustné v kyselinách.

Obdobné koagulační činidlo lze vyrobit zpracováním oxidů železa, které odpadají buď při regeneraci vyčerpaných mořicích lázní podle rovnice

$$4\ FeCl_2 + O_2 + 4\ H_2O = 2\ Fe_2O_3 + 8\ HCl \qquad /8/$$

nebo jako méně kvalitní oxidy železa při kalcinaci zelené skalice podle rovnice

$$2\ FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2. \qquad /9/$$

Takto připravené oxidy železa se kyselinou sírovou převedou na síran železitý - koagulační činidlo - podle rovnice

$$Fe_2O_3 + 3\ H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3\ H_2O \qquad /10/$$

Nevýhodou této technologie je, že oxidy železa, které prošly zpracováním za teplot 700 až 900 °C, jsou v kyselině sírové špatně rozpustné. Jejich rozpouštění je třeba provádět při teplotě okolo 100 °C několik hodin v kyselině sírové o koncentraci větší než 30 %.

Koagulační činidla lze získat i mírnou kalcinací zelené skalice jen do stádia, kdy

je dvojmocné železo zoxidováno, ale ještě nedošlo k rozkladu:

$$4\ FeSO_4 + O_2 = 2\ Fe_2O(SO_4)_2. \qquad /11/$$

V tomto případě stačí ke kalcinaci cca 400 až 500 °C. Jako koagulační činidlo lze použít přímo produkt této kalcinace, tj. oxid-disíran- diželezitý. Jeho použití má dvě nevýhody. Jedna spočívá v tom, že většina čističek vod, které používají ke koagulaci trojmocné železo, je uzpůsobena na skladování a dávkování koagulačních činidel z roztoku a nikoliv na použití pevných látek. Druhou nevýhodou je samotná kvalita produktu, protože jen z části produktu se hydrolýzou vytvoří účinné vločky. Zbytek produktu je ve formě nerozpustné, která navíc blokuje část vytvořených vloček tím, že se na nich zachytává, jak vyplývá z následující rovnice

$$3\ Fe_2O(SO_4)_2 = Fe_2O_3 + 2\ Fe_2(SO_4)_3. \qquad /12/$$

podle které můžeme oxid-disíran-diželezitý psát jako stechiometrickou směs oxidu a síranu železitého.

Podstatně výhodnějším se jeví způsob výroby koagulačního činidla na bázi trojmocného železa podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se síran železnatý zoxiduje kalcinací při teplotě 200 až 500 °C a produkt kalcinace se rozpustí v kyselině sírové o koncentraci 10 až 60 % a přebytečné ionty dvojmocného železa se odstraní chlorací. Produkt kalcinace lze rozpouštět i v odpadních kyselinách z výroby titanové běloby.

Způsob podle vynálezu je oproti výše popsaných technologiím výhodnější jak z hlediska energetického, tak z hlediska koncentrace používané kyseliny sírové.

Působí-li se totiž zředěnou kyselinou sírovou na oxid-disíran-diželezitý, vzniklý mírnou kalcinací síranu železnatého, dojde k vytvoření síranu železitého, který veškerý přejde do roztoku. Pro požadovanou koncentraci celkového železa 180 až 200 g/litr přitom stačí kyselina sírová o koncentraci cca 16 % hmotnosti. K realizaci způsobu podle vynálezu lze tedy používat odpadní kyselinu sírovou z výroby titanové běloby, tzv. štěpnou kyselinu, která obsahuje 20 až 24 % hmotnosti kyseliny sírové, a takto vzniklý roztok koagulačního činidla doředit například slabě kyselými odpadními vodami na obchodní produkt, tj. koagulační činidlo s obsahem celkového železa 180 g/litr.

Jinak řečeno výhodami způsobu podle vynálezu oproti výrobě koagulačního činidla z oxidů železa a koncentrované kyseliny sírové je, že je možno použít surovou štěpnou kyselinu sírovou, která je jinak obtížným odpadem a kterou tedy není nutno zahušťovat, síran železnatý není nutno kalcinovat při teplotě 700 až 900 °C a rozpouštění zoxidovaného síranu železnatého probíhá rychle a při nižších teplotách a nižší koncentraci kyseliny sírové než při zpracování hutních oxidů železa.

Výsledný produkt lze přitom použít všude tam, kde se doposud používal roztok chloridu železitého, aniž by bylo nutno upravovat zařízení či technologii.

Je skutečností, že surová štěpná kyselina sírová obsahuje jistý podíl dvojmocného železa, které při užití ve způsobu podle vynálezu přejde v nezměněné formě do produktu. V takovém případě je vhodné produkt podrobit částečné chloraci, aby dvojmocné železo přešlo na trojmocné.

P ř í k l a d 1

1 000 g zelené skalice se podrobilo dehydrataci za vzniku 610 kg monohydrátu síranu železnatého. Tento monohydrát byl oxidován - kalcinován v rotační peci při teplotách 300 až 600 °C. Vzniklo 570 kg oxid-disíranu-diželezitého, který se smíchal s 870 kg surové štěpné kyseliny obsahující 20 % hmotnosti H_2SO_4 a 10 % $FeSO_4$. Vzniklo 1 440 kg roztoku

obsahující 16 % hmotnosti Fe celk.. Přídavkem 490 kg slabě kyselých vod se získalo 1 930 kg produkčního roztoku o koncentraci 180 g/l Fe celk., z toho 25 g/l Fe^{2+}. Koncentrace Fe^{2+} se snížila pod 0,5 g/l chlorací.

P ř í k l a d 2

570 kg oxid-disíranu-diželezitého, získaného stejným postupem jako v příkladu 1, se smíchalo s 730 kg odželezněné štěpné kyseliny obsahující 24 % hmotnosti H_2SO_4 a 4 % hmotnosti $FeSO_4$. Získalo se 1 300 kg roztoku o koncentraci 16 % hmotnosti celk. Fe. Přídavkem 450 kg slabě kyselých vod se získalo 1 750 kg produkčního roztoku s obsahem 180 g/l Fe celk., z toho 9 g/l Fe^{2+}. Koncentrace Fe^{2+} se snížila pod 0,5 g/l dochlorováním.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby koagulačního činidla na bázi trojmocného železa, vyznačený tím, že síran železnatý se zoxiduje kalcinací při teplotě 200 až 500 °C, produkt kalcinace se rozpustí v kyselině sírové o koncentraci 10 až 60 % hmotnosti a přebytečné ionty dvojmocného železa se odstraní chlorací.

2. Způsob výroby koagulačního činidla podle bodu 1, vyznačený tím, že se produkt kalcinace rozpustí v odpadních kyselinách z výroby titanové běloby.

Severografia, n. p., MOST

Cena 2,40 Kčs