



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

261298 ✓

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 22 07 87
(21) PV 5537-87.Z

(51) Int. Cl.⁴
C 01 G 49/14//
C 02 F 1/52

(40) Zveřejněno 15 06 88

(45) Vydáno 15 06 89

(75)
Autor vynálezu

KŘEPELKA JAN ing., ČESKÉ BUDĚJOVICE, KROPÁČEK JAROSLAV, PROTIVÍN,
DADÁK VOJTĚCH ing., PALFFY ALEXANDR ing. CSc., ZÁVODNÍK JIŘÍ ing.,
PŘEROV

(54) Způsob přípravy bezchloridového koagulačního činidla na bázi železa pro
úpravu vod

Roztok síranu železnatého, případně jeho směs s kyselinou sírovou, se oxiduje kyslíkem za tlaku 0,3 až 2,5 MPa, teploty 100 až 190 °C po dobu 1 až 8 hodin při provzdušňování za vzniku suspenze, která se skládá ze sraženiny hydratovaných oxidů železitých a volné kyseliny sírové. Vzniklá suspenze se ochladí na 60 až 100 °C, přidá se kyselina sírová v množství odpovídajícím počáteční koncentraci 10 až 350 g/l. Pak se provádí loužení po dobu 0,5 až 4 hodiny. Část vzniklé suspenze obsahující sraženiny hydratovaných oxidů železitých, případně jedna z jejích fází, může být recyklována.

Vynález se týká způsobu přípravy bezchloridového koagulačního činidla na bázi železa pro úpravu pitných, průmyslových či odpadních vod, využívajícího oxidace síranu železnatého za podmínek zvýšených teplot a tlaků.

Je všeobecně známo, že železité soli jsou vynikajícími koagulačními činidly. Obecně je rozšířeno použití chloridu železitého. Ten je připravován poměrně nákladnou technologií rozpouštěním hutního železa v kyselině solné za současné chlorace plynným chlorem. Výsledný produkt je silně korozivní. Alternativním železitým koagulačním činidlem je síran železitý. Síran železitý se však pro koagulaci vod nepoužívá, přestože je žádoucím koagulačním činidlem, protože jeho výroba je obtížná a nákladná. Průmyslově je jej možné vyrábět rozpouštěním tak zvaného "hutního" oxidu železitého v kyselině sírové za teploty 110 °C a koncentrace kyseliny 300 až 500 g/l. V praxi se častěji proto využívá síranu železitého zoxidovaného plynným chlorem nebo sloučeninami chloru, případně chlornanem či chlореčnanem. Tato výroba je sice jednoduchá, avšak surovinově náročná a při použití chloru či jeho sloučenin je výsledný produkt znečištěn chloridy, které působí korozivně. Ve vybraných způsobech aplikace, například v energetice, zejména jaderné, která je náročná na spotřebu koagulačních činidel, chlor způsobuje vážné problémy, které je nutné nákladně odstraňovat. Dále je známo, že železnaté soli lze zoxidovat vzdušným kyslíkem například podle postupu uvedeného v patentu NSR 3 326 506, kdy síran železnatý je oxidován za vyšší teploty na základní síran železitý a ten reakcí s kyselinou sírovou převeden na síran železitý. Při tomto postupu je obtížné zajistit minimální obsah složky dvojmocného železa v produktu a současně zamezit vzniku exhalací oxidu síry.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob přípravy bezchloridového koagulačního činidla podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že roztok síranu železnatého, případně jeho směs s kyselinou sírovou, se oxiduje kyslíkem za tlaku 0,3 až 2,5 MPa, teploty 100 až 190 °C po dobu 1 až 8 hodin při provzdušňování za vzniku suspenze, která se skládá ze sraženiny hydratovaných oxidů železitých a volné kyseliny sírové. Vzniklá suspenze se ochladí na 60 až 100 °C, přidá se kyselina sírová v množství odpovídajícím počáteční koncentraci 10 až 350 g/l. Pak se provádí loužení po dobu 0,5 až 4 hodiny. Výhodným provedením vynálezu je, že část vzniklé suspenze obsahující sraženiny hydratovaných oxidů železitých, případně jedna z jejích fází, se recykluje.

Výhodou způsobu podle vynálezu je to, že oxidace síranu železnatého probíhá v kyselém prostředí za přítomnosti katalytických účinků vzniklých hydrolytických produktů solí železa s velmi rychlou kinetikou a vysokou účinností, účinkem vzdušného kyslíku, levného oxidačního činidla, které nezanechává v produktu zplodiny a jehož použití jako oxidantu není omezeno. Další významnou výhodou postupu je to, že vyrobené koagulační činidlo neobsahuje chloridy, čímž se zvyšuje jeho užitná hodnota pro aplikaci, zejména pro úpravu vod v energetickém hospodářství.

P ř í k l a d 1

500 g síranu železnatého heptahydrátu ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) bylo rozpuštěno ve 1 300 ml vody a po přidání 100 g oxidu železitého (Fe_2O_3) byla suspenze provzdušňována za tlaku 1,5 MPa a teploty 160 °C. Po 1 hodině bylo v kapalně fázi stanoveno: 35,4 g volné kyseliny sírové, 4,75 g/l Fe^{2+} , 24,75 g/l Fe^{3+} , roztok byl zakalen suspenzí červenohnědých sraženin a naměřený redoxpotenciál suspenze činil -510 mV (proti kalomelové elektrodě). Po 2 hodinách bylo v kapalně fázi stanoveno 38,5 g/l volné kyseliny sírové, 1,5 g/l Fe^{2+} , 21,7 g/l Fe^{3+} a redoxpotenciál suspenze činil -550 mV. Po třech hodinách bylo v kapalně fázi stanoveno 40,5 g/l volné kyseliny sírové, 0,8 g/l Fe^{2+} , 19,8 g/l Fe^{3+} a redoxpotenciál suspenze -560 mV. Po 4 hodinách provzdušňování a chlazení směsi byla přidána kyselina sírová v množství 100 ml a produkt loužen bez provzdušňování při teplotě 90 °C po dobu 1 hodiny. Po této době se všechny přítomné sraženiny rozpustily z 95 % a v roztoku bylo stanoveno 0,7 g/l Fe^{2+} a 56,2 g/l Fe^{3+} . Celkem bylo zoxidováno 98,75 % přítomného železa.

P ř í k l a d 2

500 g síranu železnatého heptahydrátu ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), obsahujícího 2 % vzduchem zoxidované formy síranu železitého, bylo obdobným způsobem jako v příkladu 1 oxidováno, ale bez dalšího přídavku oxidu nebo jiné železité soli. Po 1 hodině bylo v kapalně fázi stanoveno 4,73 g/l Fe^{2+} , 28,22 g/l Fe^{3+} a 33,9 g/l volné kyseliny sírové, stanovené okamžitě po odběru vzorku. Redoxpotenciál suspenze činil -500 mV. Po dvou hodinách bylo stanoveno 1,4 g/l Fe^{2+} , 27,1 g/l Fe^{3+} a 38 g/l volné kyseliny sírové stanovené okamžitě po odběru vzorku. Redox potenciál roztoku činil -540 mV. Po 3 hodinách bylo stanoveno 0,8 g/l Fe^{2+} , 25,1 g/l Fe^{3+} a 39,0 g/l volné kyseliny sírové stanovené okamžitě po odběru vzorku. Naměřený redoxpotenciál suspenze činil -560 mV. Po této době byl produkt ochlazen, přidána kyselina sírová 100 ml a při 90 °C dále 1 hodinu bez provzdušňování loužen. Po 1 hodině bylo shledáno, že přítomné sraženiny železitých solí byly z 98 % rozpuštěny a v roztoku bylo stanoveno 0,6 g/l Fe^{2+} a 67,0 g/l Fe^{3+} . Celkem bylo zoxidováno 99,0 % přítomného železa.

Roztok síranu železitého, vyrobeného způsobem přípravy podle vynálezu, lze použít jako oxidační činidlo v chemických výrobcích nebo při hydrometalurgické úpravě rud, zejména uranových.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy bezchloridového koagulačního činidla na bázi železa pro úpravu vod, využívající oxidace síranu železnatého za podmínek zvýšených teplot a tlaků, vyznačený tím, že roztok síranu železnatého, případě jeho směs s kyselinou sírovou, se oxiduje kyslíkem za tlaku 0,3 až 2,5 MPa, teploty 100 až 190 °C po dobu 1 až 8 hodin při provzdušňování za vzniku suspenze skládající se ze sraženiny hydratovaných oxidů železitých a volné kyseliny sírové, která se ochladí na 60 až 100 °C, přidá se kyselina sírová v množství odpovídajícím počáteční koncentraci 10 až 350 g/l, načež se provádí loužení po dobu 0,5 až 4 hodiny.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že část vzniklé suspenze obsahující sraženiny hydratovaných oxidů železitých, případně jedna z jejích fází, se recykluje.