



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU 273 517

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(21) PV 4353 - 88.R

(22) Přihlášeno 21 06 88

(40) Zveřejněno 14 08 90

(45) Vydáno 10 02 92

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 02 F 1/58

(75) Autor vynálezu

GRÜNWARD ALEXANDER ing. CSc.,
DVOŘÁK JOSEF ing. CSc., PRAHA
BULIČKA MILAN dr. ing.,
TESAŘ STANISLAV ing.,
CHARAMZA JAN, PREROV

(54)

Způsob úpravy vodných roztoků obsahujících sírany

(57) Způsob úpravy vodných roztoků obsahujících sírany působením hlinitých a vápenatých iontů spočívá v tom, že se na tyto vodné roztoky působí za stálého míchání hliníkem ve formě anionických hydroxokomplexů, s výhodou $Al(OH)_4$ a oxidem vápenatým nebo hydroxidem vápenatým, přičemž molární poměr síranů k hliníku a vápníku je 1 : 0,2 až 1,5 : 0,5 až 4, s výhodou 1 : 0,5 až 0,8 : 0,8 až 2, načež se vzniklá sraženina odstraní sedimentací nebo filtrací. Na vodní roztoky se působí činidly přidanými po dobu 0,1 až 48 h; s výhodou 1 až 2 h, načež se reakční směs podrobí sedimentaci nebo filtraci. 5 až 50 % objemu odsazeného kalu, s výhodou 25 až 40 %, během srážení recirkuluje.

Vynález se týká způsobu úpravy vodných roztoků obsahujících sírany.

Sírany jsou běžnou součástí přírodních vod. Jejich obsah se v povrchových a prostých podzemních vodách pohybuje v desítkách až stovkách mg.l^{-1} . V mnohem vyšších koncentracích (řádově v gramech až v desítkách gramů v litru) bývají zastoupeny v odpadních vodách metalurgického, chemického, strojírenského, textilního, potravinářského a farmaceutického průmyslu, v důlních vodách atd. Tyto vody je nutno čistit i upravovat a před vypuštěním do toků snížit obsah síranů na hodnoty schválené vodoprávními orgány.

Sírany mohou být z vody ostraňovány v zásadě způsoby chemickými, fyzikálně-chemickými a biologickými. K nejrozšířenějším patří způsoby chemické, založené převážně na převádění ve vodě rozpustných síranů na formu velmi málo rozpustnou, odstranitelnou z vody sedimentací nebo filtrací. Tak se například používá srážení síranů hydroxidem vápenatým nebo oxidem vápenatým za současnou tvorby síranu vápenatého. Způsob je málo účinný, protože rozpustnost této sloučeniny neumožňuje snížit obsah síranů pod 1300 mg.l^{-1} .

Jiné způsoby srážení jsou založeny na reakci síranů se solemi bárya nebo olova. Vytvořená sraženina síranu barnatého nebo olovnatého se odstraní sedimentací. Vzhledem k toxicitě bárya a olova mají uvedené procesy jen omezené použití.

V patentu s názvem Způsob odstraňování síranů z vody srážením - autorské osvědčení č. 198 774 - se sírany odstraňují z vody reakcí s ionty hliníku a vápníku, při níž vzniká ve vodě málo rozpustná sloučenina o složení $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 32 \text{ H}_2\text{O}$, která se z vody odstraní sedimentací. Nevýhodou způsobu je nedostatek ve vodě rozpustných solí hliníku a skutečnost, že se v mnoha případech sírany nahradí jinými anionty jako například chloridy, dusičnany atd. z hlinité soli.

K odstranění síranů lze také použít anorganickou reaktivní látku obsahující sloučeniny oxidu vápenatého a oxidu hlinitého v molárním poměru 1 až 3 : 1. Nevýhodou tohoto způsobu je, že neumožňuje operativně měnit poměr vápenaté a hlinité složky v závislosti na koncentraci síranů. Neumožňuje také zajistit pokaždé optimální pH a koncentraci vápenatých iontů k vytvoření sraženiny etringitu.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob úpravy vodných roztoků obsahujících sírany pomocí hlinitých a vápenatých iontů podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se na tyto roztoky působí za stálého míchání hliníkem ve formě anionických hydroxokomplexů, s výhodou $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ a oxidem vápenatým nebo hydroxidem vápenatým, přičemž molární poměr síranů k hliníku a vápníku je 1 : 0,2 až 1,5 : 0,5 až 4, s výhodou 1 : 0,5 až 0,8 : 0,8 až 2, načež se vzniklá sraženina odstraní sedimentací nebo filtrací. Upravované roztoky se míchají s činidly přidanými v práškové formě nebo v suspenzi po dobu 0,1 až 24 h, s výhodou 2 h, načež se reakční směs podrobí sedimentaci. Recirkulací odsazeného kalu v objemovém množství 5 až 50 %, s výhodou 25 až 40 %, se dosáhne snížení dávky hlinitanového činidla do 45 % a oxidu vápenatého do 50 %.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že se do roztoku nevnášejí anionty silných minerálních kyselin, například chloridu nebo dusičnanu hlinitého. Další výhoda spočívá v tom, že produkt reakce na sebe váže další nerozpustné látky i rozpustné složky znečištěného vodního roztoku a tím zlepšuje jeho kvalitu.

Způsob podle vynálezu je blíže popsán na několika případech provedení.

Příklad 1

Do čtyř reaktorů byl odměřen definovaný objem roztoku síranu sodného o koncentraci SO_4^{2-} 1 330 mg.l^{-1} . Za stálého míchání byly do každého reaktoru přidány 2 g.l^{-1} činidla obsahujícího hlinitan vápenatý (mol. poměr $\text{SO}_4 : \text{Al} = 1 : 0,7$) a odstupňované dávky oxidu vápenatého (v mol. poměru $\text{SO}_4 : \text{Ca} = 1 : 0,5$ až 4). Reakční směs byla míchána 1 h při teplotě 20 °C a potom byla podrobena sedimentaci a filtraci. Zbytkový obsah síranů, stanovený v upravených roztocích, je uveden v tabulce I.

Tabulka I

Pokus	1	2	3	4
Dávka hlinitanu vápenatého (g.l^{-1})	2	2	2	2
Dávka CaO (g.l^{-1})	0,5	1,0	2,2	3,0
Účinnost odstranění síranů (%)	69,0	78,9	93,0	74,7

Příklad 2

Čtyři reaktory byly naplněny stejnými objemy roztoku o shodném složení jako v příkladu 1. Do reaktorů bylo přidáno činidlo obsahující hlinitan vápenatý v odstupňovaných dávkách odpovídajících mol. poměru $\text{SO}_4 : \text{Al} = 1 : 0,35$ až 1,5, dávka oxidu vápenatého byla ve všech případech shodná a odpovídala poměru $\text{SO}_4 : \text{Ca} = 1 : 1$. Směsi v reaktorech byly 1 h míchány při teplotě 20 °C a potom podrobeny sedimentaci a filtraci. Zbytkový obsah síranů, stanovený v upravených roztocích, je uveden v tabulce II.

Tabulka II

Pokus	1	2	3	4
Dávka hlinitanu vápenatého (g.l^{-1})	1	3	5	10
Dávka CaO (g.l^{-1})	1	1	1	1
Účinnost odstranění síranů (%)	37,2	77,4	89,4	98,2

Příklad 3

Do tří reaktorů naplněných shodnými objemy roztoku o složení jako v příkladech 1 a 2 bylo nadávkováno po 1 g.l^{-1} činidla obsahujícího hlinitan vápenatý a 0,2 g oxidu vápenatého. Navíc byl do reaktorů přidán kal vzniklý v průběhu pokusu 1, z příkladu 2, a to v odstupňovaném množství. Po 1 h míchání při teplotě 20 °C byla reakční směs podrobena sedimentaci a filtraci. Výsledky pokusu jsou uvedeny v tabulce III.

Tabulka III

Pokus	1	2	3
Dávka hlinitanu vápenatého (g.l ⁻¹)	1	1	1
Dávka CaO (g.l ⁻¹)	0,2	0,2	0,2
Objem recirkulovaného kalu (ml.l ⁻¹)	10	25	50
Účinnost srážení síranů (%)	72,4	89,2	97,9

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob úpravy vodných roztoků obsahujících sírany působením hlinitých a vápenatých iontů, vyznačený tím, že se na tyto vodní roztoky působí hliníkem ve formě anionických hydroxokomplexů, s výhodou $Al(OH)_4^-$ - a oxidem vápenatým nebo hydroxidem vápenatým, přičemž molární poměr síranů k hliníku a vápníku je : 0,2 až 1,5 : 0,5 až 4, s výhodou 1: 0,5 až 0,8 : 0,8 až 2, načež se vzniklá sraženina odstraní.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se na vodní roztoky působí činidly po dobu 0,1 až 48 h, s výhodou 1 až 2 h, načež se reakční směs podrobí sedimentaci nebo filtraci.
3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že 5 až 50 % objemu odsazeného kalu, s výhodou 25 až 40 %, během srážení recirkuluje.