



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

270 648

(11)

(13) 81

(51) Int. Cl.⁴
C 01 G 49/14

(21) PV 1480-89.Q
(22) Přihlášeno 09 03 89

(40) Zveřejněno 14 11 89
(45) Vydáno 04 06 91

(75) Autor vynálezu

KŘEPELKA JAN ing., ČESKÉ BUDĚJOVICE
KROPÁČEK JAROSLAV, PROTIVÍN

(54)

Způsob přípravy bezchloridového koagulač-
ního činidla na bázi železa pro úpravu
vod

(57)

Využívá se oxidace heptahydrátu síra-
nu železnatého, k němuž se přidá v nej-
výše stechiometrickém množství odpovída-
jícím vzniku síranu železitého odpadní,
tak zvané štěpná kyselina sírová, která
je směsí zejména kyseliny sírové, síranu
železnatého, síranu titanylu s doprovod-
nými stopami síranu těžkých kovů, zejmé-
na síranu vanadylu, která odpadá při vý-
robě oxidu titaničitého po filtraci sí-
ranu železnatého-heptahydrátu. Vzniklý
roztok se potom zoxiduje při tlaku 0,3
až 2,5 MPa a teplotě 120 až 180 °C vzduš-
ným kyslíkem po dobu 1 až 8 hodin. Vy-
sledný produkt se ochladí a sraženina se
případně odstraní.

Vynález se týká způsobu přípravy bezchloridového koagulačního činidla na bázi železa, využívajícího oxidace síranu železnatého ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) v roztoku kyseliny sírové. Koagulační činidlo je vhodné k použití při úpravě technologických vod energetických závodů a odpadních vod.

Při výrobě oxidů titaničitých odpadá zředěná kyselina sírová, která je znečištěna vysokým podílem síranu železnatého, síranu titanylu a sírany jiných těžkých a toxických kovů, zejména síranem vanadylu. Část této kyseliny je s velkým nákladem likvidována přímou neutralizací vápnem a vzniklé sírany vápenaté jsou z části využity při výrobě cementu a hnojiv a z části ukládány na deponii. Zbývající část kyseliny je také s vysokým nákladem zahuštěna v odpařovacím zařízení, přičemž po zahuštění kyseliny asi na 50 % hmot. je po ochlazení získána pevná fáze, tak zvaný kyselý systém, což je směs monohydrátu síranu železnatého s 20% obsahem volné kyseliny sírové v molekule v suspenzi zahuštěné kyseliny sírové. Po filtraci této suspenze je získána pevná fáze síranu železnatého (FeSO_4) a ostatních síranů doprovodných kovů ve formě filtračního koláče a zahuštěná kyselina sírová se sníženým obsahem nečistot. Filtrační koláč s převažujícím obsahem síranu železnatého ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) je u producenta deponován jako ekologicky závadný odpad bez dalšího využití. Zahuštěná kyselina sírová je využívána nuceně pro výrobu hnojiv. Její využití v této operaci má nevýhodu v tom, že kyselina obsahuje zbytky těžkých kovů, které při aplikaci zvyšují obsahy těžkých kovů v půdě. Další nevýhoda spočívá v tom, že takto připravená kyselina sírová převyšuje z hlediska nákladů cenu technické kyseliny sírové.

Uvedené nedostatky do značné míry odstraňuje způsob přípravy bezchloridového koagulačního činidla podle vynálezu, při kterém se využívá oxidace síranu železnatého ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), ke kterému se přidá kyselina sírová v nejvyšší stechiometrickém množství, odpovídajícímu vzniku síranu železitého. Vzniklý roztok se potom zoxiduje při tlaku 0,3 až 2,5 MPa a teplotě 120 až 180 °C vzdušným kyslíkem po dobu 1 až 8 hodin. Výsledný produkt se ochladí a sraženina se popřípadě odstraní. Podstata vynálezu spočívá v tom, že namísto kyseliny sírové se použije odpadní, tak zvaná štěpná kyselina sírová, která je směsí zejména kyseliny sírové, síranu železnatého, síranu titanylu a doprovodnými stopami síranu těžkých kovů, zejména síranu vanadylu, a která odpadá při výrobě oxidu titaničitých po filtraci síranu železnatého-heptahydrátu.

Výhodou využití odpadní formy znečištěné kyseliny sírové je, že poměr složky vanadylsulfátu a solné kyseliny sírové je natolik výhodný, že připravený roztok síranu železitého má nízký obsah vanadu a lze jej bez omezení využít pro úpravu technologických vod a do značné míry i pro úpravu odpadních vod, zejména potravinářských závodů. Další výhodou tohoto vynálezu je to, že odpadní forma kyseliny sírové již obsahuje významné množství složky síranu železnatého, tedy suroviny pro výrobu koagulantu, a tím se dále snižují nároky na množství této vstupní suroviny. Výhodou postupu podle vynálezu je dále to, že použitá forma odpadní kyseliny sírové je dodávána pro přípravu koagulantu bez jakékoliv další úpravy, a tím dochází k významným úsporám přímo u producenta odpadu. Postup podle vynálezu tedy dovoluje efektivně likvidovat a druhotně využívat ekologicky závadný odpad a tak u producenta odpadu zcela zamezit důsledkům, které vznikají při přepracování tohoto odpadu. Způsobem podle vynálezu lze tedy připravit bezchloridový typ síranu železitého se sníženým nárokem na vstupní surovinu - síran železnatý a bez nároku na technickou kyselinu sírovou nebo jiný typ odpadní formy zředěné kyseliny sírové. Je tak možné významně snížit výrobní náklady na výrobu bezchloridových železitých anorganických koagulantů.

Příklad 1

930 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dlouhodobě deponovaného na skládce výrobního závodu bylo smícháno s 925 ml vody a 375 ml odpadní kyseliny sírové, která obsahovala 23 % hmot. složky

kyseliny sírové, 185 g/l složky síranu železnatého a mimo ostatních znečišťujících složek 405 mg/l vanadu. Směs byla po dobu 5ti hodin při teplotě 150 °C a tlaku 1,5 MPa provzdušňována v autoklávu. Po ochlazení směsi a oddělení vzniklé nerozpustné fáze sraženin bylo v kapalně fázi stanoveno 86,2 g/l složky Fe^{3+} , 0,90 g/l složky Fe^{2+} a 102 mg/l vanadu.

Příklad 2

Bylo postupováno jako v příkladu 1, pouze s tím rozdílem, že namísto samotné odpadní kyseliny sírové, uvedené v příkladu 1, bylo použito této odpadní kyseliny sírové ve směsi s technickou kyselinou sírovou. Přidané množství síranu železnatého bylo sníženo o množství, o které bylo s kyselinou přidáno do reakce. Byl získán roztok síranu železitého o stejném složení užitečných složek jako v příkladu 1, ale obsah vanadu v produktu byl stanoven na 48 mg/l.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy bezchloridového koagulačního činidla na bázi železa pro úpravu vod oxidací heptahydrátu síranu železnatého, ke kterému se přidá kyselina sírová v nejvýše stechiometrickém množství odpovídajícím vzniku síranu železitého, potom se roztok zoxi-duje za tlaku 0,3 až 2,5 MPa a teploty 120 až 180 °C vzdušným kyslíkem po dobu 1 až 8 hodin, potom se výsledný produkt ochladí a sraženina se popřípadě odstraní, vyznačující se tím, že se jako kyseliny sírové použije odpadní kyselina sírová, která je směsí kyseliny sírové, síranu železnatého, síranu titanylu s doprovodnými stopami síranu těžkých kovů, zejména síranu vanadylu, a která odpadá při výrobě oxidu titaničitého po filtraci heptahydrátu síranu železnatého.