



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

269 199

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 02 F 1/28
C 02 F 1/52

(21) PV 3214-88.Y
(22) Přihlášeno 12 05 88

(40) Zveřejněno 12 09 89
(45) Vydáno 15 03 91

(75)

Autor vynálezu

KŘEPELKA JAN ing., ČESKÉ BUDĚJOVICE
KROPÁČEK JAROSLAV, PROTIVÍN
LABICA ŠTEFAN ing., ČESKÉ BUDĚJOVICE

(54)

Způsob přípravy bezchloridového koagu-
lačního činidla na bázi železa pro
úpravu vod

(57) Do roztoku nebo suspenze síranu železnatého $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ nebo jeho směsi se síranem železnatým $\text{FeSO}_4 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se přidá kyselina sírová v nejvýše stechiometrickém množství odpovídající vzniku síranu železitého. Potom se roztok zoxiduje za tlaku 0,3 až 2,5 MPa a teploty 120 až 180 °C vzdušným kyslíkem po dobu 1 až 8 hodin. Výsledný produkt se ochladí a sraženina se odstraní. Kyselina sírová se může přidat přímo do tlakových reaktorů při průběhu oxidačního procesu. Získaný roztok síranu železnatého se dále může koncentrovat odpařováním.

Vynález se týká způsobu přípravy bezchloridového koagulačního činidla, síranu železitého, vhodného k použití při úpravě vod. Síran železitý je připravován vzdušnou oxidací roztoků síranu železnatého za podmínek vyšších tlaků a teplot.

Je znám způsob přípravy roztoků síranu železitého oxidací vzdušným kyslíkem při tlaku 0,3 až 2,5 MPa a teplotě 100 až 190 °C. Při uvedeném způsobu přípravy se postupuje tak, že roztok, či suspenze síranu železnatého, popřípadě jeho směs s kyselinou sírovou se podrobí oxidaci v provzdušňovaném autoklávu po dobu 1 až 8 hodin při uvedených podmínkách, přičemž se získá suspenze hydratovaných kysličníků železitých v roztoku kyseliny sírové. Část železitých kysličníků je v důsledku přítomnosti kyseliny sírové rozpuštěna na síran železitý. V další operaci je získán roztok síranu železitého, vhodného k použití jako bezchloridový koagulant tak, že do získané suspenze je přidána kyselina sírová, aby počáteční množství odpovídalo koncentraci 10 až 350 g/l, načež se provádí loužení přítomných kysličníků po dobu 0,5 až 4 hodiny. Hlavní nevýhodou uvedeného způsobu je skutečnost, že suspenzi získaných železitých kysličníků je nutné podrobit další operaci loužení kyselinou sírovou po dobu 0,5 až 4 hodiny. Získané kysličníky se po tuto dobu rozpouštějí na síran železitý, a to v závislosti na čase, koncentraci kyseliny sírové a typu kysličníku. Prakticky je obtížné rozpustit všechny získaný kysličník, protože za daných podmínek oxidace v autoklávu vzniká vždy určité malé množství hydratovaných železitých kysličníků, které jsou rozpustné v reálném čase až při zvýšených koncentracích kyseliny sírové. V praxi však zvýšených koncentrací kyseliny sírové nelze použít, protože ve výsledném produktu by zůstala její koncentrace na nežádoucí zvýšené hodnotě. Z tohoto důvodu je nutné volit kompromisní podmínky, přičemž se zvyšuje odpad - nerozpustná forma železitého kysličníku, a snižuje se výtěžnost procesu se všemi ekonomickými důsledky. Logickým důsledkem zařazení operace loužení po provedené oxidaci je nutnost vybavení technologického zařízení odpovídající aparaturou, což představuje investiční náklad a při provozu náklady na provoz. Další nevýhodou postupu je to, že při rozpouštění suspenze v kyselině sírové se rozpouští i hydrolyzované oxidy přítomných těžkých kovů, což vede ke znečišťování produktu, a tím i omezení rozsahu použitelnosti. V praxi to znamená, že například nelze zpracovávat na koagulanty odpadní formy síranu železnatého se zvýšeným obsahem nečistot, například kyselých forem monohydrátu typu $\text{FeSO}_4 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Uvedené nedostatky do značné míry odstraňuje způsob podle vynálezu, jehož podstatu spočívá v tom, že do roztoku či suspenze síranu železnatého $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ nebo jeho směsi se síranem železnatým $\text{FeSO}_4 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se přidá kyselina sírová cílevědomě předem, a to v maximálně stechiometrickém množství, které umožňuje vznik síranu železitého přímo v tlakovém procesu, při provzdušňování v autoklávu. Takto získaná směs se oxiduje vzdušným kyslíkem za zvýšené teploty 120 až 180 °C a tlaku 0,3 až 1,8 MPa po dobu 1 až 8 hodin při provzdušňování vzdušným kyslíkem. Za uvedených podmínek je tvorba železitých kysličníků omezená a v roztoku vznikají převážně sraženiny nerozpustných hydratovaných forem těžkých kovů a jiných nečistot, které jsou ve výchozím produktu přítomny. Uvedené typy sraženin za daných podmínek působí příznivě a katalyticky na oxidační proces dvojmocného železa na železo trojmocné, v důsledku čehož je proces oxidace rychlý a účinný. Mimo to se snižuje koncentrace uvedených nečistot ve výsledném produktu, získaný tlakovou oxidací, se ochladí a případně se odstraní přítomné sraženiny, například sedimentací. Kyselinu sírovou je možno také přidat při průběhu oxidačního procesu za tlaku 0,3 až 2,5 MPa. Koncentrát užitkové složky síranu železitého se může zahustit odpařením až na hodnoty meze rozpustnosti této sloučeniny, přičemž koncentrace volné kyseliny sírové v produktu může být libovolně upravena přidáním kyseliny sírové. Takto lze získat produkt prakticky bez přítomnosti volné kyseliny sírové.

Použitím způsobu podle vynálezu se ve srovnání se známými postupy dosáhne zvýšené výtěžnosti železa. Také vzniklé sraženiny obsahující nerozpouštěné hydratované formy těžkých kovů a nečistot z výchozího produktu, jako je například titan, vápník, vanad, chrom,

mangan, hořčík a podobně, působí příznivě a katalyticky na oxidační proces dvojmocného železa na železo trojmocné, v důsledku čehož je proces oxidace rychlý a účinný. Mimo to se snižuje koncentrace uvedených nečistot ve výsledném produktu, což je výhodné z hlediska následného použití. Je možné připravit produkty s omezenou, velmi nízkou koncentrací volné kyseliny sírové. Důležitou předností způsobu je i možnost využití forem odpadní kyseliny sírové v nízkých koncentracích, případně možnost využití forem vázané kyseliny sírové v monohydrátu síranu železnatého. Pro úpravu vod je také možno využít přímo zahuštěné suspenze, kde v roztoku je přítomna složka síranu železitého a v suspenzi nečistoty přítomné ve vstupní surovině. Uvedené nečistoty jsou za podmínek aplikace koagulantů pro úpravu vod nerozpustné a za daných podmínek mohou působit jako zatěžkávadla, vzniklých flokul. To je zvláště výhodné u takových technologických postupů, kde se zatěžkávadla při úpravě zvlášť přidávají.

Příklad 1

100 g síranu železnatého, dlouhodobě deponovaného a částečně zoxidovaného (heptahydrát), bylo rozpuštěno ve 1 300 ml vody a potom bylo přidáno do roztoku 80 ml koncentrované kyseliny sírové. V roztoku bylo stanoveno: Fe^{2+} 83,8 g/l, Fe^{3+} 10 g/l, volná kyselina sírová 51,4 g/l, $E_{\text{red}} = -370$ mV.

Zakalený roztok byl provzdušňován 80 l/h vzduchu při tlaku 1,5 MPa a teplotě 150 °C po dobu 4 hodin. Po čtyřech hodinách oxidace za uvedených podmínek byl roztok ochlazen, sedimentací odstraněny nerozpustné sraženiny a v roztoku bylo stanoveno: Fe^{2+} 0,8 g/l, Fe^{3+} 87,4 g/l, volná kyselina sírová < 1,0 g/l, $E_{\text{red}} = -600$ mV, Ztráta železa, které přešlo do sraženiny, činila 5,97 %.

Příklad 2

Postupovalo se stejně jako v příkladu 1, pouze s tím rozdílem, že byl získaný roztok síranu železitého zahuštěn při konstantní teplotě 50 °C a získán roztok následujícího složení: Fe^{2+} < 1,0 g/l, Fe^{3+} 144,4 g/l, volná kyselina sírová zhruba 2 g/l.

Příklad 3

Směs heptahydrátu síranu železnatého ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) v množství 50 g/l a monohydrátu síranu železnatého ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) v množství 50 g/l byla rozpuštěna ve 130 ml vody. Další kyselina sírová nebyla přidána. Zakalený roztok byl provzdušňován 80 l/h vzduchu při tlaku 1,5 MPa a teplotě 150 °C po dobu 4 hodin. Po čtyřech hodinách oxidace za uvedených podmínek byl produkt ochlazen, sedimentací odstraněna vzniklá sraženina a po zahuštění na 50 % bylo v roztoku stanoveno: Fe^{3+} 145 g/l a volná kyselina sírová 8 g/l.

P R Ů B Ě H V Ý N Ě 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, vyznačující se tím, že do roztoku, případně suspenze síranu železnatého $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ nebo jeho směsi se síranem železnatým $\text{FeSO}_4 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se přidá kyselina sírová v nejvýše stechiometrickém množství odpovídající vzniku síranu železitého, potom se roztok zoxiduje za tlaku 0,3 až 2,5 MPa a teploty 120 až 180 °C vzdušným kyslíkem po dobu 1 až 8 hodin, načež se výsledný produkt ochladí a sraženina se případně odstraní.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že kyselina sírová se přidá při průběhu oxidačního procesu za tlaku 0,3 až 2,5 MPa.

3. Způsob podle bodu 1 nebo 2, vyznačující se tím, že získaný roztok síranu železitého, či suspenze, se dále koncentruje odpařováním.