



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

198 774 ✓

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 23 05 78
(21) PV 3358 - 78

(51) Int. Cl.³C 02 F 1/58

(40) Zveřejněno 17 09 79
(45) Vydáno 30 04 82

(75)

Autor vynálezu

G R Ü N W A L D Alexander ing.CSc., P R A H A

(54)

Způsob odstraňování síranů z vody srážením

1

Vynález se týká odstraňování síranů z vody srážením.

S intenzifikací průmyslové a zemědělské činnosti vzrůstá v povrchových vodách neustále obsah solí, a to zejména síranů. Zhoršují se tak organoleptické vlastnosti vody, zvyšují její korozivní účinky zejména na beton a rostou náklady na úpravu při jejím průmyslovém využití.

Na vzrůstajícím obsahu síranů v povrchových vodách se podílejí zejména nedostatečně vyčištěné vody z průmyslu chemického, farmaceutického, vody z povrchové těžby uhlí, zemědělské vody a další. Obsah síranů se v nich pohybuje řádově v g.l^{-1} až desítkách g.l^{-1} . Aby nedocházelo k nežádoucímu zasolování toků sírany, je nutno odpadní vody čistit, přičemž se nejčastěji uplatňují způsoby chemické, fyzikálně-chemické a biologické. Použití jednotlivých způsobů je do značné míry podmíněno ekonomickými aspekty, lokálními podmínkami a možnostmi likvidace solanek.

K nejčastěji používaným způsobům patří srážení síranů vápenatými ionty, přičemž se většinou používá vápno. Uvedený způsob sice patří k nejlevnějším, jeho účinnost je však vzhledem k poměrně vysoké rozpustnosti síranu vápenatého přibližně 2 g.l^{-1} nedostatečná.

Z fyzikálně chemických způsobů lze použít iontovou výměnu, destilaci, elektrodiályzu, reverzní osmózu anebo vymrazování. Společnou nevýhodou těchto způsobů je nutnost

dokonalé předúpravy vody (zanášení ionexu, membrán a modulů suspendovanými látkami) a problémy s likvidací solanky. Kromě toho jsou uvedené způsoby s výjimkou iontové výměny značně náročné jak investičně tak provozně.

Biologický způsob odstraňování síranů je poměrně nenáročný, vyžaduje však předcházející neutralizaci vody (optim.pH-7) a dodatečně oddělení koloidní síry.

Vyšší koncentrace síranů ve vodách představuje vážné nebezpečí pro některé stavební hmoty, zejména beton. Korozivní působení síranů se vysvětluje reakcí s trikalciumaluminátem, při níž vzniká komplexní skoučenina $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{CaSO}_4 \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$ (Candlotova sůl, ettringit). Tato způsobuje změnou svého objemu praskání betonu. Ettringit krystalizuje v jednodlonných jehličkách nebo hranolcích. Ve vodě je jen nepatrně rozpustný, jeho rozpustnost zvyšuje přítomnost chloridu sodného a síranu sodného a naopak snižuje přítomnost síranu vápenatého a hydroxidu vápenatého.

Bylo zjištěno, že tvorba ettringitu je značně závislá na teplotě. Vzniká při teplotě do 40°C , při teplotě nad 60°C se již tvoří monosulfát $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Rovnovážná teplota se nalézá mezi 40 až 60°C .

Uvedené nedostatky odstraňuje podle vynálezu způsob odstraňování síranů z vody srážením ionty. Jeho podstata spočívá v tom, že se voda, obsahující sírany, podrobí působení hlinitých a vápenatých iontů při pH vody 1 až 14, s výhodou při pH 11, přičemž dávka vápenatých a hlinitých iontů odpovídá 0,25 až 1,5 násobku jejich stechiometrického množství s výhodou 1 násobku stechiometrického množství a za teploty od 0 do 80°C , s výhodou při teplotě 20°C . Reakční doba srážení činí 1 až 30 minut, s výhodou 15 minut.

Způsob podle vynálezu umožňuje srážení síranů z vody, při kterém vzniká v závislosti na reakčních podmínkách málo rozpustná sraženina o složení :

$3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{CaSO}_4 \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$ (Candlotova sůl, ettringit) nebo $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Vzniklá sraženina se pak snadno oddělí od vody sedimentací nebo filtrací.

Způsob podle vynálezu je dále blíže popsán na několika případech provedení.

Příklad 1.

Vliv pH na účinnost srážení :

Vliv pH na účinnost srážení SO_4^{2-} ionty Al^{3+} a Ca^{2+} byl sledován na vzorku síranové vody. Srážení bylo provedeno při pH 2,4,7,9 a 11. Koncentrace SO_4^{2-} ve vodě byla $4,55 \text{ g.l}^{-1}$ pokus probíhal při teplotě 20°C , reakční doba byla 30 minut. Srážení bylo provedeno se stechiometrickou dávkou $\text{Ca}^{2+} / 0,83 \text{ g.g}^{-1} \text{ SO}_4^{2-} /$ a stechiometrickou dávkou $\text{Al}^{3+} / 0,18 \text{ g.g}^{-1} \text{ SO}_4^{2-} /$.

Při výpočtu stechiometrické dávky se vycházelo ze vzorce ettringitu.

Výsledky byly shrnuty v tabulce 1 .

vzorek	1	2	3	4	5	6
pH	2	4	7	9	11	11
Dávka Ca^{2+} /stechiom./	1	1	1	1	1	1
Dávka Al^{3+} /stechiom./	1	1	1	1	1	0
SO_4^{2-} po srážení /mg.l ⁻¹ /	680	1800	2600	2400	110	4467
Účinnost srážení %/	85,0	60,4	42,8	47,2	97,6	1,8

Z provedených pokusů je zřejmé, že snížení SO_4^{2-} je závislé na chemické reakci prostředí. Nejnížší účinnost byla zjištěna při pH = 7 /42,8 %/, nejvyšší při pH = 11 /97,6 %/.

Poměrně vysoká účinnost byla zjištěna také při pH = 2 (85,0 %).

Příklad 2

Vliv dávky srážedel na účinnost srážení :

Se stejným vzorkem vody, obsahujícím 4,55 g SO_4^{2-} . l⁻¹ byly provedeny pokusy, zaměřené na zjištění vlivu dávky hlinité a vápenaté soli na účinnost srážení. Zdrojem iontů Al^{3+} byl AlCl_3 a Ca^{2+} Ca(OH)_2 . pH vody bylo upraveno roztokem hydroxydu sodného na 11, reakční doba byla 30 min. a teplota reakční směsi 20 °C. Dávka srážedel odpovídala 0,25, 0,5, 0,75, 1,0 a 1,5-ti násobku stechiometrického množství.

Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2 .

Vzorek	1	2	3	4	5
Dávka Al^{3+} (stechiom.)	0,25	0,5	0,75	1,0	1,5
Dávka Ca^{2+} (stechiom.)	0,25	0,5	0,75	1,0	1,5
SO_4^{2-} po srážení (mg.l ⁻¹)	2790	1780	856	111	110
Účinnost SO_4^{2-} (%)	38,7	61,0	81,0	97,5	97,6

Tabulka 2 .

Z provedených pokusů je zřejmé, že k vysrážení SO_4^{2-} stačí stechiometrická dávka obou srážedel. Jejich přebytek účinnost srážení již nezvyšuje, s poklesem dávky pod stechiometrické množství naopak účinnost prudce klesá.

Příklad 3

Vliv teploty na účinnost srážení :

K pokusům byla použita stejná odpadní voda jako v předcházejících případech (obsah SO_4^{2-} 4,55 g.l⁻¹), dávka Al^{3+} a Ca^{2+} odpovídala stechiometrickému množství, pH bylo upraveno roztokem hydroxydu sodného na 11, reakční doba byla 30 min. Pokusy probíhaly při teplotě 5, 20, 40, 60, 80 °C. Souhrn výsledků je uveden v tabulce 3.

Vzorek	1	2	3	4	5
teplota (°C)	5	20	40	60	80
SO_4^{2-} po sráž.(mg.l ⁻¹)	227	89	180	636	1490
účinnost SO_4^{2-} (%)	95,0	98,0	96,0	86,4	67,3

Tabulka 3 .

Z tabulky vyplývá, že srážení probíhá nejlépe při teplotě 20 °C. S poklesem i se vzrůstem teploty nad tuto hodnotu účinnost srážení síranů klesá. Negativní vliv na tvorbu sráženiny mají zejména vyšší teploty, při nichž se již netvoří Candlerova sůl, ale mono-sulfát $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.

Příklad 4

Vliv reakční doby na účinnost srážení :

Se stejným vzorkem síranové vody (4,55 g SO_4^{2-} .l⁻¹) byla provedena serie pokusů, zaměřená na zjištění vlivu reakční doby na účinnost srážení SO_4^{2-} . Pokusy probíhaly při teplotě 20 °C, pH vody bylo upraveno s roztokem hydroxydu sodného na 11. Zvolené reakční doby byly 5, 10, 15, 20 a 30 minut.

Výsledky pokusů byly uvedeny v tabulce 4.

Vzorek	1	2	3	4	5
Reakční doba (min.)	5	10	15	20	30
SO_4^{2-} po sráž.(mg.l ⁻¹)	260	140	115	108	110
účinnost SO_4^{2-} (%)	94,3	97,0	97,2	97,5	97,6

Tabulka 4 .

Výsledky ukazují, že reakční doby delší než 15 minut nemají na účinnost srážení již prokazatelný vliv.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob odstraňování síranů z vody srážením iontů; vyznačený tím, že se voda obohacuje

jící sírany, podrobí působení hlinitých a vápenatých iontů při pH vody 1 až 14, s výhodou při pH 11, přičemž dávka vápenatých a hlinitých iontů odpovídá 0,25 až 1,5 násobku jejich stechiometrického množství, vztaženo na molekulu ettringitu $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, s výhodou 1 násobku stechiometrického množství a za teploty od 0 do 80 °C, s výhodou při teplotě 20 °C.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že reakční doba srážení činí 1 až 30 minut, s výhodou 15 minut.