



УКРАЇНА

(19) UA (11) 36151 (13) A

(51) B C01F7/56, C02F1/46

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ КОАГУЛЯНТА

(21) 99116097

(22) 05.11.1999

(24) 16.04.2001

(33) UA

(46) 16.04.2001, Бюл. № 3, 2001 р.

(72) Запольський Анатолій Кирилович, Салюк Ана-
толій Іванович, Запольський Валерій Анатолієвич(73) Український державний університет харчових
технологій

(57) Спосіб отримання коагулянту, який включає розчинення заліза в водному розчині хлориду алюмінію при температурі 80-90°C з подальшим окисненням розчину, який відрізняється тим, що розчинення здійснюють в розчині хлориду алюмінію концентрацією 5-40% (мас) протягом 0,5-3 годин, а потім окиснюють залізо (II) до заліза (III) хром (VI)-вмісним реагентом при температурі 20-80°C протягом 1-3 годин до досягнення окисно-відновного потенціалу 0,69 В.

Винахід відноситься до виробництва коагулянтів, солей алюмінію, заліза і хрому, може бути використаний для очищення стічних вод, в тому числі від сполук хрому (VI).

Аналогом винаходу є спосіб отримання розчину залізоалюмінієвого коагулянту [Пат. США 4417996, опубл. 09.10.1989] шляхом взаємодії заліза з водним розчином галогеніда або низькоосновного полігалогеніда алюмінію. Перевагу належить віддати хлориду алюмінію. Розчинення заліза здійснюють в 11-27%-ному водному розчині хлориду алюмінію при температурі 100-110°C протягом 50-150 годин. Після взаємодії з залізом розчин фільтрують, а потім залізо (II) окислюють повітрям або киснем.

Недоліком даного аналогу є високі теплові витрати на підігрів розчину хлориду алюмінію, велика тривалість процесу окиснення і неповнота окислювальної конверсії іонів заліза (II) до заліза (III).

Прототипом винаходу є спосіб отримання розчину коагулянту шляхом розчинення заліза в розчині хлориду алюмінію [А.С. 1604747 СРСР М Кл⁵ С 02 F 1/46, опубл. Б.И. № 38 07.11.1990]. Залізну стружку розчиняють в розчині хлориду алюмінію концентрацією 10-15% при температурі 80-90°C протягом 0,4-0,5 год, а потім здійснюють електроокислення іонів заліза (II) з використанням розподільної мембрани при щільності струму 4-8 А/дм² протягом 2,5 - 3,5 год.

Недоліком прототипу є підвищені витрати електроенергії на електроокислення, часта заміна і постійний контроль роботоздатності аніонообмінної мембрани.

В основі винаходу поставлена задача інтенсифікувати процес отримання коагулянту при одночасній економії енергетичних та матеріальних

витрат шляхом отримання основних хлоридів алюмінію, заліза (III) і хрому (III) загальною формулою $(Al, Fe, Cr)(OH)_n Cl_{3-n}$, де $n = 1...2,5$.

Поставлена задача вирішується тим, що залізо розчиняють в розчині хлориду алюмінію концентрацією 5-40% при температурі 80-90°C протягом 0,5-3 годин, а потім утворену сполуку заліза (II) окислюють до заліза (III) сполуками хрому (VI). Процес окислення здійснюють при температурі 20-80°C протягом 1-3 годин і редокс-потенціалом не більше 0,69 В при одночасному перемішуванні.

Причинно-наслідковий зв'язок між запропонованими прикметами та очікуваним технічним результатом полягає у наступному. Іони заліза (II), що утворюються в результаті розчинення залізної стружки в водному розчині хлориду алюмінію, окислюють до іонів заліза (III) з використанням окислювального потенціалу сполук хрому (VI), зокрема, відпрацьованого електроліту ванн хромування або хромовокислого травлення, із відновлення хрому (VI) до хрому (III). Отриманий при цьому змішаний алюмо-залізохромовий коагулянт є більш ефективним порівняно з відомим, який використовують для очищення стічних і природних вод технічного призначення (див. Environmental chemistry of chromium: Rai. D., Eary L.E., Lachara I.M.-J.Sci. Total Environ., 1989. - V.86. - N1-2. - P.15-23). Хром (III) утворює слабо розчинні сполуки $Cr(OH)_3$ і $(Cr, Fe)(OH)_3$, завдяки чому зменшується його концентрація в природних водах. Концентрація хрому (VI) також зменшується внаслідок сорбції його оксидами заліза. Застосування відпрацьованого хрому (VI) як сильного окислювача дозволяє суттєво зменшити витрати електроенергії при одночасній інтенсифікації процесу. Застосування відходів виробництва для отримання коагулянту до-

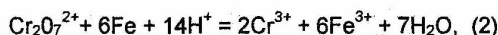
(19) UA (11) 36151 (13) A

зволяє зменшити витрати первинної мінеральної сировини та сприяє охороні оточуючого природного середовища.

Згідно з даним способом, розчин хлориду алюмінію, нагрітий до 90°C, циркулює через реактор, заповнений залізною стружкою. Взаємодія залізної стружки з розчином хлориду алюмінію відбувається за реакцією:



Молярне відношення Al/Fe в початковій загрузці складає 0,8. Отриманий розчин, який є сумішшю основних хлоридів алюмінію і хлориду заліза (II), подають на окислення іонів заліза (II) до заліза (III) шляхом подачі до отриманої суміші сполук хрому (VI). При цьому одночасно відбувається відновлення хрому (VI) до хрому(III). В результаті окислювально-відновлювального процесу, що відбувається за реакцією



відбувається окислення заліза (II) до заліза (III) і повне відновлення хрому (VI) до хрому (III).

Технологія отримання коагулянту, згідно запропонованого способу, полягає в наступному. Стружку сталі марок Ст.3, Ст.45 або іншого залізо-вмісного матеріалу завантажують в реактор, через який циркулює підігрітий до 80–90°C розчин хлориду алюмінію концентрацією 5–40% (мас). Після витримки протягом 0,5–3 години розчин зливають, фільтрують і подають в реактор з мішалкою для здійснення окислювально-відновлювального процесу за реакцією (2). Окислення заліза (II) відбувається протягом 1–3 години до зменшення окислювально-відновлювального потенціалу системи 0,69 В. В результаті отримують коагулянт, придатний для вживання.

Приклад конкретного виконання.

Для здійснення процесу отримання коагулянту використовують розчин хлориду алюмінію - відхід хлорорганічних виробництв (наприклад ВО "Карболіт" і залізу стружку - відходи машинобудівних заводів (Ст.45). Водний розчин AlCl₃ концентрацією 10% (мас) в кількості 50 мл попередньо нагрівають до 90°C. Стружку поміщають в циліндричний реактор, куди подають нагрітий розчин хлориду алюмінію. Тривалість розчинення 0,42 год. Потім розчин фільтрують і подають в реактор з мішалкою, який частково заповнений відпрацьованим електролітом ванн хромування з концентрацією хрому (VI) 1,7 моль/л. Дозування розчинів повинне забезпечувати 1–5%-ний надлишок заліза (II) від

стехіометричної його витрати за реакцією (2). Окислювально-відновлювальний потенціал на початку реакції складає E = 0,93 В. Перемішування суміші розчинів здійснюють протягом 2 годин. При досягненні значення окислювально-відновлювального потенціалу E_а = 0,69 В продукт готовий до цільового використання як змішаний рідкий коагулянт.

Для обґрунтування даного режиму отримання коагулянту проведено низку дослідів (табл.1, 2) в умовах, практично ідентичних вищеописаним технології і прикладу конкретного виконання.

Застосування розбавленого водного розчину хлориду алюмінію концентрацією менше 5% нецільно, тому що при цьому отримують продукт з низьким вмістом Al₂O₃. При концентрації розчину більше 40% AlCl₃ суттєво зменшується швидкість реакції, що призводить до значного збільшення тривалості процесу розчинення залізної стружки.

Підвищення температури розчинення залізної стружки вище 98°C сприяє частковому гідролізу основного хлориду алюмінію, а вихід за нижню межу (80°C) - збільшенню тривалості процесу розчинення.

Підвищення температури окислювально-відновлювального процесу вище 90°C спричиняє більші теплові витрати, а вихід за нижню межу (20°C) - різке збільшення тривалості процесу.

Випробовування отриманого коагулянту за цільовим призначенням здійснювали методом пробної коагуляції, згідно рекомендованих стандартних методик (див.: Руководство по химическому и технологическому анализу воды. - М.: Стройиздат, Водгео, Госстрой УССР, 1973). Результати досліджень отриманого змішаного коагулянту наведені в табл. 3. Порівняльну оцінку змішаного коагулянту проводили з сульфатом алюмінію, який застосовують нині на станціях водопідготовки. Робочі концентрації коагулянтів були 1г/л Me₂O₃. Змішаний основний алюмо-залізо-хромовий коагулянт, виготовлений згідно прикладу конкретного виконання, мав наступний склад (в перерахунку на Me₂O₃): Al₂O₃ - 28,5 г/л; Fe₂O₃ - 43,9 г/л; Cr₂O₃ - 41,2 г/л. Початкова вода мала такі показники: мутність - 100 мг/л; температура - 21°C; pH - 7,9.

Запропонований спосіб отримання коагулянту має наступні переваги перед прототипом: на стадії розчинення заліза виділяється водень, котрий спалюється і використовується для підігрівання розчину хлориду алюмінію. Запропонована технологія дозволяє знешкодити промислові відходи хлориду алюмінію, заліза, хрому(VI) і економічним методом отримати висококонцентрований ефективний коагулянт.

Таблиця 1

Вплив параметрів процесу на ступінь розчинення заліза (%) згідно реакції (1)

№	Тривалість процесу, хв	Температура, °C																	
		80						85						90					
		Концентрація розчину, %(мас)																	
		5	10	15	20	30	40	5	10	15	20	30	40	5	10	15	20	30	40
1	3													51	28	25	24	30	20
2	5	30	28	26	26			48	34	33	37			66	39	40	46	47	32
3	10	45	45	36	30	26	30	69	63	46		30	32	100	82	70	66	80	41
4	15	65	54		50	45	41	86	72		40	49	45		93	86	81	90	50
5	20	76	61	55	57	65	52	100	80	73	64	70	55		96	92	88	92	59
6	24	88	70		65	80	64					85	67		100	96			
7	27	95	72						92	78		95	76			98		94	
8	30	100	76	74	70	95	80		96	83	80	99	84		100				70
9	35								100	89	84	100	93				100	95	
10	40		88	83					93	89		97							88
11	60		100	93	85	96				91	99								
12	75			97	91		95			100	97		100					100	97
13	90			100	93	98													100
14	120				100		97												
15	150					100													
16	180						100												

Таблиця 2

Залежність ступеня відновлення Cr(VI) від параметрів технологічного процесу

№	Початкова концентр AlCl ₃ , мас. %	Тривалість процесу, год	Температура, °C					
			20		60		80	
			Ев, В	Залишк. Cr(VI), мг/мл	Ев, В	Залишк. Cr(VI), мг/мл	Ев, В	Залишк. Cr(VI), мг/мл
1	5	0,5	0,718	1,0	0,71	0,8	0,7	0,6
2		0,75	0,7	0,5	0,699	0,5	0,69	н.в.
3		1,0	0,69	н.в.	0,69	н.в.	0,68	н.в.
4	10	0,5	0,724	1,0	0,696	0,5	0,687	0,1
5		1,0	0,795	0,7	0,66	н.в.	0,68	н.в.
6		1,5	0,69	0,1				
7	20	1,0	0,71	1	0,703	0,7	0,697	0,3
8		1,5	0,701	0,6	0,687	н.в.	0,675	н.в.
9		2,0	0,69	н.в.				
10	30	1,5	0,713	1	0,7	0,7	0,697	0,6
11		2,0	0,704	0,7	0,692	0,2	0,688	0,1
12		2,5	0,69	0,1				
13	40	2,0	0,72	1	0,709	0,9	0,699	0,5
14		2,5	0,701	0,6	0,693	0,1	0,68	н.в.
15		3,0	0,69	н.в.				

Примітка: н.в. - не встановлено.

Дані лабораторних досліджень змішаного основного алюмо-залізо-хромового хлорида

№	Доза Me_2O_3 , мг/л	Мутність, %	Рн	Залишковий вміст			
				Cr^{6+} , мг/л	Cr^{3+} , мг/л	Fe^{3+} , мг/л	Al^{3+} , мг/л
1	10	80	7,68	0,01	0,01	0,06	0,27
2	15	92	7,66	0,01	0,01	0,04	0,18
3	20	100	7,49	0,01	0,012	0,08	0,09
4	25	100	7,43	0,01	0,012	0,00	0,08
5	30	100	7,45	0,01	0,01	0,014	0,10
6	35	98	7,28	0,01	0,008	0,014	0,12
7*	25	95	7,54	0,01			0,18

*Оптимальна доза коагулянта сульфату алюмінію в перерахунку на Al_2O_3 (взято для порівняння)

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку 30.04 2001 р. Формат 60x84 1/8.
Обсяг 0,38 обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. 2916

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22