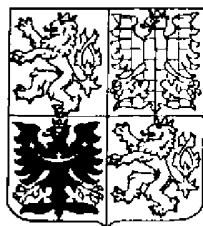


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 19.03.93

(40) 19.10.94

(21) 441-93

(13) A3

5(51)

B 01 D 1/18

B 01 D 1/24

B 01 D 61/02

C 02 F 1/44

(71) DIAMO, s. p., Stráž pod Ralskem, CZ;

(72) Štros Antonín ing., Liberec, CZ;
Vosyka Zdeněk ing., Liberec, CZ;
Matoušek Pavel ing., Česká Lípa, CZ;
Soukup Milan ing., Liberec, CZ;
Novák Petr ing., Liberec, CZ;
Dadáč Břetislav ing., Liberec, CZ;

(54) Způsob zpracování kyselých solných roztoků
vznikajících při hydrochemické těžbě rud

(57) Způsob spočívá v tom, že průchodem kyselých solných roztoků odpařovacím zařízením je obsah v nich přítomných volných kyselin a rozpuštěných anorganických solí koncentrován v malém objemu netěkového destilačního zbytku a vzniklý čistý kondenzát je vhodný k průmyslovému využití nebo bezzávadnému vypouštění do recipientu. Volné kyseliny a rozpuštěné anorganické soli zkoncentrované do malého objemu netěkového destilačního zbytku procházejí krystalizačním zařízením v němž dochází po oddělení vyloučených anorganických sloučenin k regeneraci kyselého loužícího media. Při zpracování kyselých solných roztoků s nižším obsahem rozpuštěných látek se tyto roztoky vedou nejdříve do zařízení reverzní osmozy a odpařovacím a krystalizačním zařízením procházejí pouze z reverzní osmozy vystupujících solné koncentráty.

Způsob zpracování kyselých solných roztoků vznikajících při hydrochemické těžbě rud

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu zpracování kyselých solných roztoků vznikajících při hydrochemické těžbě rud na roztoky a pevné anorganické sloučeniny vhodné k dalšímu průmyslovému a komerčnímu využití, k nezávadnému vypouštění do recipientu nebo k ukládání na vyhrazené deponie.

Dosavadní stav techniky

Při dosud provozovaných nebo uvažovaných způsobech zpracování kyselých roztoků, při nichž se tyto roztoky mají po ukončení těžební činnosti likvidovat, se provádí nebo předpokládá provádění úpravy pH suspenzí mletého vápna nebo vápence a filtrace reakční směsi nebo její zavádění do odkalovacích prostorů k oddělení vysrážených pevných látek od roztoků, které jsou po dalších nezbytných úpravách vypouštěny do povrchových vod. Při většině navrhovaných způsobů likvidace kyselých solných roztoků není uvažováno s možností zpětného využití zbytkové volné kyseliny a se zpracováním přítomných anorganických solí, které při hydrochemickém procesu vznikají přechodem iontů ze zrudnělé horniny do loužících roztoků, na komerčně využitelné sloučeniny.

Při neutralizaci kyselých solných roztoků suspenzí mletého vápna nebo vápence na vhodné pH dochází k nevratné degradaci volné kyseliny, která je v případě používání kyseliny sírové doprovázena vylučováním sraženiny síranu vápenatého a v závislosti na pH tvorbou gelovitých sraženin hydroxidů trojmocných a dvojmocných kovů. V současné době nedochází k chemickému zpracování a využívání směsných neutralizačních

sraženin. Tím do nevyužitelného odpadu přecházejí významná množství anorganických sloučenin přítomných v kyselých solných roztocích.

Tuto nevýhodu podstatně omezuje způsob zpracování kyselých solných roztoků vznikajících při hydrochemické těžbě rud, zejména při technologii podzemního loužení uranu, podle vynálezu.

Podstata vynálezu

Podstata způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že průcho-dem kyselých solných roztoků odpařovacím zařízením jsou v nich přítomné volné kyseliny a rozpuštěné anorganické soli koncentrovány v malém objemu netěkavého destilačního zbytku a vzniklý čistý kondenzát se odvádí k průmyslovému využití nebo bezzávadnému vypouštění do recipientu. Volné kyseliny a rozpuštěné anorganické soli zkoncentrované do malého objemu netěkavého destilačního zbytku procházejí krystalizačním zařízením, v němž dochází po oddělení vyloučených anorganických sloučenin k regeneraci kyselého loužícího media. Z krystalizačního zařízení vystupující regenerovaný loužící roztok může být zpětně využit v technologii podzemního loužení k obnově loužící schopnosti vyčerpaných výluhů nebo zpracován na komerčně využitelnou kyselinu sírovou. Obdobně mohou být vyloučené a oddělené anorganické sloučeniny komerčně využívány přímo nebo po jejich zpracování na vhodné a žádané sloučeniny.

Při navrhovaném způsobu nedochází k degradaci v roztoku přítomné volné kyseliny a anorganických sloučenin přechodem do nevyužitelných odpadních neutralizačních kalů, ale získávají se roztoky nebo pevné látky, které mohou být recirkulovány do technologie hydrochemické těžby rud, průmyslově využívány nebo bezproblémově vypouštěny do recipientu nebo

zpracovávají na komerčně využitelné, případně nezávadně uložitelné sloučeniny

Při zpracování kyselých solných roztoků o nižší koncentraci rozpuštěných anorganických sloučenin jsou tyto roztoky předem vedeny do jednotky reverzní osmozy. V odpařovacím zařízení se potom zpracovává pouze vystupující koncentrát. Vzniklý čistý permeát je vhodný k průmyslovému využití nebo bezzávadnému vypouštění do recipientu. Ke zvýšení podílu vyloučeného množství anorganických solí je k zahuštěnému destilačnímu zbytku přidávána vhodná sloučenina podporující vylučování jedné nebo více složek z roztoku. Vyloučené a oddělené anorganické soli jsou zpracovávány na sloučeniny komerčně využitelné nebo nezávadně uložitelné. Volné kyseliny zkoncentrované odpařováním do malého objemu netěkavého destilačního zbytku nebo krystalizací do zregenerovaného kyselého loužícího media jsou zpětně využívány v technologii hydrochemické těžby rud nebo se zpracovávají na komerčně využitelnou kyselinu sírovou.

Způsobem podle vynálezu lze v případě potřeby využít prakticky všechny anorganické sloučeniny obsažené v kyselých solných roztocích a u vodných roztoků nově vznikajících při jejich zpracování zajistit nezávadné vypouštění do recipientu nebo průmyslové využití.

Výhodou tohoto způsobu zpracování kyselých solných roztoků podle vynálezu je, že umožňuje technicky dostupné a ekonomicky přijatelné získávání anorganických sloučenin v podobě jejich pevných solí nebo koncentrovaných roztoků a současně zajišťuje zpracování respektive likvidaci těchto roztoků po ukončení hydrochemického loužícího procesu těžby uranu bez dalších negativních ekologických dopadů na životní prostředí.

Způsobem podle vynálezu je možné dosáhnout komplexnějšího využití rud zpracovávaných hydrochemickým způsobem a získat tak významná množství chemických sloučenin ve formě průmyslově využitelných pevných látek nebo roztoků.

Vynález lze použít všude, kde se získávají kovy hydrochemickým způsobem loužením kyselými roztoky.

Příklady provedení vynálezu

P ř í k l a d 1

Roztok rozptylových kyselých důlních vod o objemu 1 m^3 a obsahu rozpuštěných látek 5 g/l je veden do jednotky reverzní osmozy. Vystupující permeát o koncentraci rozpuštěných látek (dále jen RL) $0,11 \text{ g/l}$ a objemu $0,89 \text{ m}^3$ je vypuštěn do recipientu. Koncentrát o objemu $0,11 \text{ m}^3$ a obsahu $44,5 \text{ g/l}$ RL je veden do odpařovacího zařízení, ve kterém se cca 9 násobně zahuštěn na $12,5 \text{ l}$ destilačního zbytku s obsahem 390 g/l RL. Přibližně 100 l vodného kondenzátu o koncentraci 20 mg/l RL je využito ve vodním hospodářství místní kotelny. Objem destilačního zbytku je veden do krystalizačního zařízení, z něhož je po ochlazení roztoku na pokojovou teplotu a proběhlé krystalizaci vyloučeno a odděleno $2,3 \text{ kg}$ krystalické sraženiny a $10,7 \text{ l}$ kyselého matečného roztoku.

P ř í k l a d 2

1 m^3 roztoku sorpčního odpadu po sorpci uranu o obsahu 68 g/l RL je veden do odpařovacího zařízení, v němž je zahuštěn přibližně 7 násobně na objem $0,14 \text{ m}^3$ destilačního zbytku s obsahem 485 g/l RL. Destilát o objemu $0,86 \text{ m}^3$ a ob-

sahu 12,5 mg/l RL je využit v technologii výroby uranového koncentráту jako promývková voda. Celý objem destilačního zbytku je veden do krystalizačního zařízení, z něhož je po ochlazení na 20 °C a proběhlé krystalizaci vyloučeno a odděleno 31,8 kg krystalické sraženiny a 0,12 m³ kyselého matečného roztoku s obsahem 123 g/l volné kyseliny sírové. Kyselé médium je zpětně využito k přípravě loužicích roztoků v technologii podzemního loužení uranu. Jeho přidáním k 1 m³ vyčerpaného výluhu vznikne 1,12 m³ loužicího roztoku o koncentraci 30 g/l volné kyseliny sírové, který je vtlačěn do uranonosné podzemní vrstvy.

P ř í k l a d 3

Obdobně jako v příkladu 2 je z 1 m³ roztoku sorpčního odpadu po sorpci uranu připraven destilační zbytek o objemu 0,14 m³ a obsahu 485 g/l RL. Před jeho zavedením do krystalizačního zařízení je k teplému roztoku přidáno 9 kg síranu amonného. Po průchodu krystalizačním zařízením je z něho po ochlazení na 19 °C a proběhlé krystalizaci vyloučeno a odděleno 80,5 kg krystalické sraženiny podvojně amonné soli a 95 l kyselého matečného roztoku s obsahem 156 g/l volné kyseliny sírové. Tento silně kyselý matečný roztok je následným trojnásobným zahuštěním s oddělením vypadlých pevných fází zpracován na 13 l roztoku 70% kyseliny sírové s obsahem cca 5 % nečistot.

P ř í k l a d 4

650 l roztoku sorpčního odpadu je zavedeno do odpařovacího zařízení, v němž je zahuštěno na objem 100 l destilačního zbytku s obsahem 420 g/l RL. Destilát o objemu 550 l a obsahu 20 g/l RL je vypuštěn do recipientu. Do teplého destilač-

ního zbytku je přidáno 6,5 kg síranu amonného a takto vzniklý roztok je veden do krystalizačního zařízení, z něhož je po ochlazení na 24 °C a proběhlé krystalizaci vyloučeno a odděleno 54,6 kg krystalické sraženiny podvojného síranu hlinitoamonného a 67 l kyselého matečného roztoku s obsahem 150 g/l volné kyseliny sírové. Vyloučené množství kamence hlinitoamonného je při teplotě 200 °C fluidně předsušeno a při teplotě 850 °C podrobena tepelnému rozkladu za vzniku 6,1 kg technického oxidu hlinitého o 93% čistotě. Alternativně se může kamenec převést přidavkem do čpavkové vody a následným odfiltrováním na 7,2 kg $\text{AlO}(\text{OH})$. Je-li požadavek získat výsledné produkty zpracování kamence hlinitoamonného o vyšší čistotě, je vyloučené a oddělené množství kamence před jeho konečným způsobem zpracování podrobena řízené rekrytalizaci.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob zpracování kyselých solných roztoků vznikajících při hydrochemické těžbě rud, zejména při technologii podzemního loužení uranu, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se v nich přítomné volné kyseliny a rozpuštěné anorganické soli odpařováním zkoncentrují do malého objemu netěkavého destilačního zbytku, přičemž vzniklý čistý kondenzát se odvádí k průmyslovému využití nebo bezzávadnému vypouštění do recipientu.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že volné kyseliny s rozpuštěnými anorganickými solemi zkoncentrované do malého objemu netěkavého destilačního zbytku se podrobí krystalizaci, při níž se oddělují vyloučené anorganické sloučeniny od regenerovaného kyselého loužicího media.

3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v případě zpracování kyselých solných roztoků o koncentraci rozpuštěných anorganických sloučenin nižší než 50 g/l se tyto roztoky předem zpracovávají reverzní osmozou, přičemž pouze vystupující koncentrát se následně zpracovává odpařováním a vzniklý čistý permeát se odvádí průmyslovému využití nebo bezzávadnému vypouštění do recipientu.

4. Způsob podle nároku 1 a 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že ke zvýšení podílu vyloučeného množství anorganických solí se k zahuštěnému destilačnímu zbytku přidá v množství 5 až 150 % k přítomným látkám vhodná sloučenina podporující vylučování jedné nebo více složek z roztoku.

5. Způsob podle nároku 1 a 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že volné kyseliny zkoncentrované odpařováním do

malého objemu netěkavého destilačního zbytku nebo krystalizací do zregenerovaného kyselého loužícího media jsou zpětně využívány v technologii hydrochemické těžby rud.

6. Způsob podle nároku 1 a 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že při krystalizaci vyloučený a oddělený podíl anorganických solí se zpracovává na komerčně využitelné sloučeniny.

7. Způsob podle nároku 1 a 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že z krystalizace vystupující kapalná fáze se zpracovává na komerčně využitelnou kyselinu sírovou.

MP-3003-93-Va

