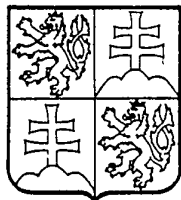


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

274 259

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl. ⁵
C 02 F 3/12

(21) PV 2436-85
(22) Přihlášeno 02 04 85
(30) Právo přednosti od 02 04 84
HU (1319/84)

(40) Zveřejněno 12 09 90
(45) Vydáno 31 12 92

(72) Autor vynálezu

KISS JENŐ dr., HOSSZU ÁDÁM, DEÁK BÉLA, KALLÓ
DÉNES dr., PAPP JÁNOS dr., MÉSZÁROS ÁGNES,
MUCSY GYÖRGY, OLÁH JÓSEF dr., URBÁNYI GYÖRGY, BUDAPEŠT,
GÁL TIVADAR, APRÓ ISTVÁN, CZEPEK GYULA,
TÖRÖCSIK FERENC, LOVAS ANDRÁS, SZOLNOK (HU)

(73) Majitel patentu

VIZEPÍTŐIPARI TRÜSZT, MTA KÖZPONTI KÉMIAI KUTATÓ INTÉZET
VIZGAZDÁLKODÁSI TUDOMÁNYOS KUTATÓ KÖZPONT, BUDAPEST,
KELETMAGYARORSZÁGI VIZÜGYI TERVEZŐ VÁLLALAT, SZOLNOK (HU)

(54)

Způsob odstraňování suspendovaných materiálů
a zařízení k provádění způsobu

(57) Na odpadní vody se působí aktivova-
ným kalem ve směsi s činidlem, které obsa-
huje 5 až 50 % hmot. solí nebo kationtů
jedno-, dvoj-nebo trojmocných kovů, kde je
30 až 40 % hmot. kationtů trojmocných kovů
v minimálním množství 50 % hmot. zrn hor-
niny o velikosti zrn menší než 300 μm
s obsahem nejméně 50 % hmot. zeolitů, zej-
ména klinoptilolitu nebo/a mordenitu. Či-
nidlo se přidává v množství 50 až 500 mg/l
na jednotku kalu. Obsah kovu v zpracováva-
ném nebo dehydrovaném zeolitu se zvýší vý-
měnou iontů, adsorpcí nebo impregnací ne-
bo kombinací těchto procesů. Takto získaný
materiál se homogenizuje. Odpadní vody pro-
cházejí alespoň jedním ložem plněným zeo-
litem, zejména klinoptilolitem nebo/a mor-
denitem o velikosti zrn 1 až 10 mm, zejmé-
na 2 až 5 mm, a zbytkový amoniak se váže.

Vynález se týká způsobu odstraňování suspendovaných materiálů, biogenetických živin a rozpuštěných kovových sloučenin z vody znečištěné organickými a/nebo anorganickými látkami, a zařízení pro provádění tohoto způsobu.

V tomto vynálezu jsou biogenetickými živinami míněny živiny obsahující sloučeniny dusíku a síry, důležité pro šlechtěné rostliny.

Vlivem industrializace, urbanizace a intenzifikace zemědělství je znečištění vod zvětšující se celosvětový problém.

Všeobecně, výsledkem často používaných způsobu úpravy odpadních vod není jejich úplné vyčištění, většina rozpouštěných a koloidních znečištěnin, zejména podstatná část suspendovaných pevných částic se dostává do recipientu.

Omezení investic a stále zvyšování nákladů na energii, nedovoluje realizaci technologií pro úplné vyčištění.

Voda, která se považuje za úplně vyčištěnou obvykle obsahuje ještě podstatné množství rozpuštěných materiálů, které obsahují sloučeniny dusíku a síry. Toto jsou nejdůležitější živiny pro rostliny, proto jejich znovuzískání pro přímé použití v zemědělství zlepšuje ekonomii čištění odpadních vod.

Dále jsou to odpadní vody, zejména průmyslového původu, které obsahují rozpuštěné složky hlavně solí těžkých kovů. Všeobecně jsou to jedovaté látky pro biosféru, jejich znovuzískání běžnými způsoby je však příliš nákladné. Splaškové kaly vznikají během úpravy odpadních vod. V současné době jsou nejvíce polemizované otázky využití splaškových kalů a jejich podmínky.

Dnes je známo že všechny organické složky ve splaškových kalech jsou hodnotný humus tvořící materiály, i když názory na jejich nutriční hodnotu jsou různé. Nejpodstatnější výhrady týkající se jejich aplikace v zemědělství jsou spojeny s obsahem těžkých kovů a hygieny jejich použití vzhledem k infekcím, které mohou splaškové vody způsobit. I když jsou v celém světě zaměřeny výzkumné programy na vpravení těžkých kovů do rostlin a přes ně do organismu lidí a zvířat, nedosáhlo se zatím výsledku. Nedávno, v některých zemích zavedly prozatímní pravidla, která předepisují maximální přípustné zatížení půdy pro každý těžký kov.

Tři hlavní, dobře známé způsoby pro úpravu odpadních vod znečištěných organickými látkami jsou následující:

- mechanický
- biologický
- fyzikálně-chemický.

Tzv. mechanické separační způsoby jsou důležitými operacemi při technologii úpravy vod a odpadních vod. Lze dosáhnout 30 až 40 % vyčištění, pokud pevné suspenze jsou odděleny mechanicky, rozdíly měrných hmotností.

Úkolem druhého čištění nebo biologické operace je odstranění koloidních nebo rozpouštěných organických látek. Odstranění organických látek mikroorganismy má za výsledek tvorbu anorganických látek, zejména rozpouštěných solí dusíku a síry.

Podle zatížení kalu lze rozlišit následující systémy úpravy odpadních vod:

- a) částečně biologická
- b) úplně biologická
- c) úplně biologická úprava s nitrifikací
- d) úplně biologická úprava se stabilizací kalu - tzv. úplný oxidační pochod.

Pro shora uvedené systémy je hlavním rozdílem doba provzdušňování, která je

- 0,75 až 1,5 h pro případ a)
- 3 h pro případ b)
- 8 h pro případ c)
- 24 h pro případ d).

Energie potřebná pro provzdušňování se lineárně zvyšuje s časem, přičemž účinnost spotřeby kyslíku klesá s časem potřebným k postupné oxidaci. Protože provzdušňování vyžaduje v čistírně odpadních vod nejvíce energie, musí se k rozsahu oxidace přihlížet z ekonomického hlediska.

Fyzikálně - chemické způsoby čištění se používají tehdy, když dispergované pevné látky se nemohou usazovat a mechanicky oddělit, například koloidní suspenze (částice o velikosti 0,01 až 1,0 μm) nebo je-li biologický rozklad látek příliš nákladný nebo úplně nemožný. Koagulace, srážení a filtrace jsou fyzikálně - chemické procesy spojené s vynálezem. Měrné náklady fyzikálně-chemických procesů jsou relativně vysoké, vzhledem k vysokým cenám nutných činidel.

Fyzikálně-chemické procesy jsou používány hlavně ve třetím stupni zpracování, aby se odstranil ještě zbylý suspendovaný materiál a u organických sloučenin dusíku a síry, které se vytvořily během předchozí biologické úpravy. Takto zpracovaná voda vypouštěná z čistírny odpadních vod je dobré kvality, tj. lze ji použít jak v průmyslových pochodech, tak může být i jednoduše vypuštěna, aniž by způsobila entrofizaci povrchových vod.

Obvykle třetí stupeň zpracování následuje po úplném biologickém vyčištění a připojené nitrifikaci. To však zvyšuje podstatně jak investiční, tak i provozní náklady.

Úkolem denitrifikačních technologií je odstranit z odpadních vod obsah dusíku, který je nejprve okysličen na dusičnan z amonia při vysoké spotřebě energie za použití nákladného a komplikovaného procesu.

Jiný obvyklý způsob denitrifikace je pomocí iontoměníčů na bázi syntetických pryskyřic. Vlivem této speciální úpravy se tento proces používá zejména pro úpravu pitné vody.

Ostatní procesy, jako například vratná osmosa jsou mnohem nákladnější, přičemž jejich praktické využití je značně omezené.

Rozpuštěné anorganické sloučeniny fosforu - zejména ortofosforečnany - se odstraňují ve třetím čistícím stupni chemickým vysrážením za použití sloučenin hliníku.

Pro odstranění rozpuštěných materiálů se používají soli železa a hliníku, vápno, polyelektrolyty a jejich kombinace. Tyto způsoby jsou uvedeny v "Water treatment handbook" Degremont 5. vydání, Haksbed Press Book, Jon Wiley and Sons, New York, 1979/I, v "Gewässerschutz, Wasser, Abwasser" (díl 17, Aachen, 1975), "Anwendung von Fällungsverfahren zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit biologischer Aneagen" (Institut für Bainingenieurwesen V. Technische Universität, München, 1978).

Shora uvedenými chemickými úpravami se dosáhne 20 až 90 % odstranění kovu tvořením nerozpustných hydroxidů. V obvyklém rozsahu pH mezi 6 a 8, obsah amonia zůstává nezměněn.

Podle maďarského patentu 175558 lze odstranit asi 90 % ortofosforečnanu přidáním 200 až 300 mg síranu hlinitého do 1 l vody, přičemž obsah amonia zůstává nezměněn.

V maďarském patentu 180613 je popsán způsob, kdy se sníží COI na 30 až 40 % zpracováním dřevěným uhlím, ale ani množství suspendovaného materiálu ani obsah amonia se nezmění. Odstranění amonia se obvykle provádí nitrifikací, po které následuje

denitrifikace, aby se zabránilo nežádoucí akumulaci (NO_3) v odváděné vodě.

Shora uvedené způsoby mají tedy následující nedostatky:

Nitrifikaci lze provádět pouze úplnou biologickou oxidací, která vyžaduje obrovské investiční a provozní náklady. Podobné obtíže jsou i u denitrifikace. Navíc, denitrifikace je velmi citlivá na teplotu a koncentraci kyslíku absorbovaného ve vodě.

Do denitrifikované biomasy by se měly přidávat prostředky, které ještě více zvyšují náklady a komplikují operaci.

Činidla a přísady, používané v úpravných odpadních vodách mají specifické účinky. Mají poměrně vysoké ceny (například dřevěné uhlí) a jsou velice korozivní (například síran hlinitý).

Hlavní úkoly předloženého vynálezu jsou:

- výsledkem čistícího procesu by měla být voda upravená tak, aby mohla být znovu použita a nebo která by neměla nedovolené škodlivé účinky na povrchové a podzemní vody;
- na základě pokročilých výsledků výzkumu v agronomii, by se měly čistícím procesem vyrábět biogenetické živiny pro zemědělství;
- umožnit, respektive zlepšit neutralizaci a možnost použití splaškových kalů v zemědělství.

Dalším úkolem je změnit činnost čistíren odpadních vod, která je nyní omezena pouze na odstranění nečistot a změnou použití vedlejších produktů objevit nový ekologický aspekt.

Aby se dosáhlo těchto cílů je nutno:

- provádět dalekosáhlé čištění znečištěných vod, které obsahuje odstranění a/nebo znovuzískání pevných, koloidních a rozpuštěných materiálů vysrážením celé suspenze a sloučenin dusíku, síry a kovových znečištěnin v menším počtu operací, než u běžných technologií, přičemž investiční a provozní náklady se sníží;
- intenzifikovat stávající čistírny odpadních vod.

Uvedené nedostatky odstraňuje a požadavky splňuje způsob odstraňování suspendovaných materiálů, bioenergetických živin a rozpuštěných sloučenin kovů z vody znečištěné organickými nebo/a anorganickými látkami, při kterém se odpadní vody biologicky zpracovávají aktivovaným kalem. Jeho podstata spočívá v tom, že se na odpadní vody působí aktivovaným kalem ve směsi s činidlem, které obsahuje 5 až 50 % hmot. solí nebo kationtů jedno-, dvou- nebo trojmocných kovů, kde je 30 až 40 % hmot. kationtů trojmocných kovů v minimálním množství 50 % hmot. zrn horniny s velikostí zrn menší než 300 μm s obsahem nejméně 25 % hmot. zeolitu, zejména klinoptilolitu nebo/a mordenitu, přičemž činidlo se přidává v množství 50 až 500 mg/l na jednotku kalu a obsah kovů v zpracovávaném nebo dehydrogenovaném zeolitu se zvýší výměnou iontů, adsorpcí nebo impregnací nebo kombinací těchto procesů a takto získaný materiál se homogenizuje.

Odpadní vody s výhodou procházejí alespoň jedním ložem plněným zeolitem, zejména klinoptilolitem nebo/a mordenitem o velikosti zrn 1 až 10 mm, zejména 2 až 5 mm.

Průchodem vody nejméně jedním ložem plněným zeolitem se při oxidaci organických sloučenin úplně bez nitrifikace odstraňuje amoniak a zbytkový amoniak se váže.

Po vyčerpání schopnosti zeolitu vázat amoniak se zeolit regeneruje vodným roztokem draselné soli. Regenerační roztok se obohatí během regenerace zeolitu amoniakem a plynný amoniak, vylučovaný z regeneračního roztoku, se absorbuje v kyselině fosforečné, z které se potom vyrábí kapalné hnojivo.

Obohacený roztok se nejprve smíchá s přísadami do zemědělských hnojiv, s primárně předzpracovaným kalem a s přebytečným kalem. Tato směs se homogenizuje a získá se tak zemědělské organické hnojivo.

Vysoký účinek způsobu podle vynálezu je založen na zjištění, že některé jednotlivé nerosty, zejména některé druhy přírodních zeolitů, mají fyzikálně-chemický vliv na odpadní vodu, který podstatně zlepšuje jak účinnost čištění, tak i ekonomiku procesu.

Zjistili jsme, že shora uvedený účinek lze dosáhnout použitím určitých frakcí rozdrčených a fyzikálně-chemicky upravených nerostů obsahujících přírodní zeolity jako klinopliolit nebo mordenit jako materiály koagulující na základě měniče iontů a adsorpce a jako vedlejší účinek způsobující srážení, částečně odstraňující amonium a ionty těžkých kovů selektivní výměnou iontů a adsorpcí a způsobující - jako vedlejší účinek - filtraci suspendovaného materiálu.

V nerostech použitých pro naše zkoušky byl obsažen klinopliolit a mordenit v mikrokrytalické formě. Mikrokrytaly jsou velikosti 0,1 až 10 μ m. Vedle zeolitů nerosty obsahovaly křemen, různé jílovité nerosty v několika hmot. % a zbytek amorfní vulkanické sklo.

Je známo, že zeolity jsou katexové anorganické polymery, protože jejich mřížka je tvořena pevnou kostrou křemičitanu hlinitého.

Vedle zeolitických pórů vrstevnatého klinopliolitu nebo mordenitu, nerost obsahuje mikropóry mezi heterodispersními složkami nerostu. V řadě materiálu Na, K, Mg, Ca - kationty jsou vázány na aniontovou mřížku, které mohou být v menším nebo větším rozsahu zaměněny za kationty.

Vezmou-li se v úvahu tyto vlastnosti, dojde se k závěru, že řada materiálu určité velikosti zrn se může projevovat pouze ve své původní formě, tj. bez jakékoliv předchozí výměny iontů a vysrážení suspendovaných materiálů a koloidů v odpadní vodě. Dále, vlivem schopnosti měnit ionty, dochází k odstranění amonia a iontů těžkých kovů (olova, niklu, mědi, kaduria, merkuria, stříbra atd.). Selektivní iontoměničový účinek je dobře znám z literatury pro zeolity a také klinopliolity. Tyto předpoklady byly dokázány našimi výzkumy. Dále jsme výzkumem zjistili, že lze použít zeolity pro vysrážení ortofosforečnanů pokud obsahují kationty, které lze rozpustit nebo zeolity přeměněné na NH_4^+ a tvořící nerozpustné sraženiny ortofosforečnanu. Vzhledem k tomu, základní koncepce vynálezu je založena na poznání, že plynulé přidávání zeolitu přiměřenou rychlostí a určitým způsobem, v přesných velikostech zrna, současně s flokulovanými formami vytvořenými při koagulaci a po vytvoření vloček, adsorpční schopnost kalu již obsahujícího zeolit lze dobře využít pro odstranění jak suspendovaného materiálu, tak i koloidních částic a s rostoucí účinností pro odstranění amonia a iontů těžkých kovů výměnou iontů.

Dále je možno zvýšit srážlivost ortofosforečnanů předchozí úpravou přírodních zeolitů a odstranit spolehlivě takto vytvořené sraženiny fosforečnanu.

Způsob podle vynálezu spojuje všechny výhody dřívějších a současných způsobů srážení fosforečnanů, přičemž se vyloučí škodlivé jevy, takže mikro-vložky vytvořené v aktivací provzdušňovací nádrži mohou být odvedeny s vyčištěnou odpadní vodou z nádrže po usazení, čímž se zvýší její obsah suspendovaného materiálu.

Látky, které pomáhají odstraňovat fosforečnany se mohou do zeolitu přidávat několika způsoby, jak výměnou iontů, adsorpcí, impregnací nebo jejich kombinací. V závislosti na požadavcích daného čištění odpadních vod, tyto způsoby lze obměňovat, aby se dosáhl nejvýhodněji modifikovaný zeolit.

Po rozdrcení a prosátí, tj. po pouhém mechanickém zpracování, ruda obsahující zeolit v jeho přirozené formě má před koagulací další ekonomicky důležité účinky:

- zvýší se účinnost sedimentace, což má za následek intenzifikaci operace sekundárního usazovacího zařízení a podstatné snížení obsahu suspendovaného materiálu v čistěné vodě;

- sníží se obsah amonia a iontů těžkých kovů;

- a dále, může být upraveným materiálem podstatně snížen obsah fosforu ve vodě.

Materiál s úplným účinkem dovoluje rozšíření použití vynálezu, včetně dalších výhod v porovnání se známými přísadami fyzicko-chemického účinku;

- přidáváním zeolitu se zlepší biologická aktivita aktivovaného kalového systému vzhledem ke zvětšení měrného povrchu oblasti, kde se usazují rozkladné bakterie a tak se jejich koncentrace objemově zvyšuje;

- kal takto vytvořený je lepší kvality, než u kteréhokoliv dosud známého způsobu

- lze jej snadno odvodnit

- lze získat hnojivo pro zemědělství, které zlepšuje nutriční hodnotu a vodní hospodářství půdy a současně se snižuje nebezpečí použití splaškových kalů.

Protože klinoplilolit má dobře známou iontoměničovou selektivitu pro amonium, dosáhne se významného odstranění amonia a vytvořený kinoplilolit amonný lze použít v zemědělství; investice a náklady na energii jak druhého čistícího stadia, tak i třetího a denitrifikace se mohou proto značně snížit.

Vedle zvýšeného účinku zeolitické sedimentace jak bylo shora uvedeno, další prospěch se dosáhne selektivní výměnou iontů, tj. čistěná voda je bez suspendovaného materiálu, obsahuje pouze rozpuštěné látky.

Suspendovaný materiál v nepatrném množství po předchozích operacích lze odstranit z čistěné vody podle vynálezu další filtrací ložem zeolitu vázajícím amonium.

Dále, další hlavní znak způsobu podle vynálezu je založen na zjištění, že biologickou úpravu je možno provádět bez nitrifikace pouze až do úplné biologické oxidace znečišťujících složek uhlíku a potom se voda obsahující rozpuštěné amonium vede filtračním ložem plněným vhodně připraveným klinoplilolitem, na kterém se amonium váže výměnou iontů. Nitrifikace a denitrifikace se proto může vypustit a náklady na deamonizaci jsou mnohem nižší, než jedna z těchto operací.

Vlastností výměny iontů amonia a těžkých kovů stejně tak, jako využití těchto vlastností přírodních a syntetických zeolitů jsou v technické a patentové literatuře dobře známy. Avšak žádné řešení dosud neexistuje pro zvýšení účinnosti a zlepšení ekonomie biologické úpravy odpadních vod použitím přírodních zeolitů a jejich modifikovaných forem. Tak například DA S 2 531 338 navrhuje použít zeolity philipsit a gismondin pro iontoměničové náplně, jejichž regeneraci lze provádět solným roztokem zahřátým na 80 °C. Žádné další detaily, týkající se výměny iontů amonia pro čištění odpadních vod nejsou uvedeny, ani informace o úpravě vyloužené části vzniklé při úpravě zeolitového lože.

USA patent 3 723 308 popisuje proces, při kterém se amonium odstraňuje syntetickým zeolitem F z vodných roztoků, které obsahují alkalické nebo alkalickozemité kovy. Upravují se jako vodný roztok v sekundární odpadní vodě z čistíren městských odpadních vod. Tento patent popisuje podrobněji technologii než předcházející. Podle příkladného provedení se odpadní voda z městských čistíren filtruje, upravuje aktivovaným kalem za aerobních podmínek a s koagulačním činidlem - síranem hlinitým. Z frakce vypouštěného odpadu se odstraní amonium výměnou iontů v loži se zeolitem F. Náplň se regeneruje nasyceným vápenným roztokem, který obsahuje chlorid sodný a vápenatý. Roztok o pH 12 je zbaven amonia pročištěním vzduchem.

Další výhodou předloženého vynálezu je to, že náplň klinoplilolitu selektivní pro ionty amonia se regeneruje činidlem, které je živinou pro rostliny. Přebytek regeneračního činidla v roztoku o vysoké koncentraci NH_4 je hodnotným hnojivem. Toho lze dosáhnout regenerací klinoplilolitové náplně vodným roztokem draselné soli. Roztok získaný po regeneraci obsahuje amonium a draslík, oba jsou užitečnými živinami rostlin. Roztok lze přímo použít v zemědělství.

Velmi důležitou výhodou způsobu podle vynálezu je, že vyčištěná voda denitrifikovaná výměnou iontů neobsahuje entrofní látky nebo jiné nečistoty nebezpečné okolí a regenerace vypouštěného iontoměniče nezpůsobuje znečištění ovzduší. Z roztoku draselné soli použitého pro regeneraci lze odstranit amonium vzduchem zvýšením jeho hodnoty pH. Po absorpci plyného amonia v roztoku kyseliny fosforečné se dosáhne tekuté hnojivo s plnou působností. V tomto případě, regenerační solný roztok lze použít opakovaně pouze přidáváním draselných odpadů.

Kapacita vypouštěných zeolitů vázajících amonium může být obnovena také biologickým rozkladem iontů amonia vázaných k zeolitu, tj. pomocí biologické regenerace.

Biologická regenerace je založena na skutečnosti, že v přítomnosti kyslíku, určité bakterie, jako například Aerobakterie aerogenes, jsou schopny asimulovat přímo amonium a současně nastává další dobře známý rozklad amonia, zejména nitrifikace a denitrifikace. Nitrosomonas - používající soli amonia jako zdroj energie - je oxiduje na ionty dusitanu, zatímco Nitrobakterie okysličují dusitany vzniklé z Nitrosomonasu na dusičnany a doplňují tak jejich požadavek na energii. Potom - bez přítomnosti kyslíku - dusičnany se redukuji na elementární dusík denitrifikačními bakteriemi. Touto následností technologických operací se dosáhne odstranění vazby amonia na zeolit.

Přesným prováděním, například provzdušňováním, očkováním, zajištěním přesné hladiny koncentrace fosforu, odstraněním produktů reakce atd., doba biologické regenerace se může podstatně zkrátit.

Výsledkem biologické regenerace ionty amonia se nahradí protony a vytvořený h - zeolit má vynikající schopnost pro výměnu iontů amonia.

Technologii s filtračním ložem z klinoplilolitu je možno použít jako takovou pro odstranění amonia o vysoké koncentraci z průmyslových odpadních vod před nebo bez biologické úpravy.

Iontoměničové lože plněné klinoplilolitem předupravené určitým způsobem, lze použít pro odstranění části iontů těžkých kovů obsažených v odpadních vodách, například olovo, nikl, měď, kadmium, merkuriu, stříbro a podobně, a výsledná vypouštěná voda je ekologicky nezávadná.

Podstata způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že na znečištěnou vodu se působí činidlem, které obsahuje v % hmot. do 50 % solí jedno-, dvou nebo trojmocných kovů, tj. jejich kationtů, a min. 50 % granulované rudy obsahující nejméně 25 % zeolitu, s výhodou ve formě klinoplilolitu a/nebo mordenitu.

Množství kovových solí nebo přesněji množství kationtů v činidle je dáno požadovaným účinkem. Množství těchto složek. jejichž zdrojem je ruda obsahující zeolit, může být dostatečné k dosažení zvýšeného usazování k oddělení frakcí fosforu, iontů amonia a sloučenin těžkých kovů.

S výhodou, použité činidlo má kontrolovaný obsah kovových solí, respektive kovových kationtů, přičemž obsah kovu činidla se zvyšuje v nezpracovaném nebo dehydrovaném zeolitu obsahujícím granule výměnou iontů, adsorpcí nebo impregnací nebo jejich kombinací, takže takto získaný materiál je homogení.

Jako příklad je v následující tabulce uvedeno chemické složení (v % hmot.) vzorků typického klinopillilitu a mordenitu vyskytujících se v Maďarsku je následující.

Složka	Rud obsahující klinopillilit	Ruda obsahující mordenit
SiO ₂	68.35	70.60
Al ₂ O ₃	11.94	12.43
Fe ₂ O ₃	1.00	0.64
Na ₂ O ₃	0.32	1.46
K ₂ O	4.15	4.89
MgO	0.21	0.04
CaO	1.64	1.80
Ztráta při spalování (H ₂ O)	12.22	8.57

Pro odstranění frakcí fosforečnanu, amonia a těžkých kovů, stejně tak jako pro zlepšení usazování během mechanické a/nebo biologické úpravy odpadní vody, odpadní voda a/nebo recirkulační kal z druhé usazovací jednotky by se měl uvést do styku s činidlem o velikosti zrn menším než 200 µm.

Další výhody lze dosáhnout, když biologická úprava odpadní vody se provádí bez nitrifikace až do úplného okysličení sloučenin uhlíku a voda po druhém usazování se vede jedním nebo více zeolitovými loži zapojených do série nebo paralelně, kde se dokonale odstraní amonium. Velikost zrn zeolitu by měla být 1 až 10 mm, s výhodou 2 až 5 mm.

Je výhodné regenerovat vypouštěný zeolit vodným roztokem draselné soli. Roztok po regeneraci obohacený amoniem, lze použít jako živinu rostlin a nebo může být smíchán s předupraveným kalem a výsledný kal vypouštět z první usazovací nádrže jako vysoce kvalitní hnojivo.

V závislosti na požadavku na výživu rostlin, použitý roztok draselné soli obsahující amonium se může deamonizovat provzdušňováním při vyšších hodnotách pH. Roztok draselné soli je tak regenerován a uvolněné amonium se může absorbovat v roztoku kyseliny fosforečné, čímž vznikne kapalně hnojivo o vysokém obsahu dusíku a fosforu.

Výhodným způsobem realizace procesu podle vynálezu, vypouštěný zeolit lze regenerovat, tj. také jej zbavit amonia.

Způsobem podle vynálezu se využívá několik výhodných vlastností zeolitu, a to podle účelu zpracování a měnit jej určitým způsobem, aby účinnost známých způsobů čištění mohla být zvýšena a dále aby bylo možné další použití oddělených nečistot většinou vázaných výměnou iontů. Ve srovnání se známými způsoby, investiční a provozní náklady jsou podstatně nižší.

Aplikací způsobu podle vynálezu, nečistoty lze odstranit v takovém rozsahu, že upravenou vodu lze použít znovu a nebo může být vypouštěna do přírodního vodního systému bez jakéhokoliv nebezpečného účinku na okolí.

Vlastnosti jak rozpuštěných materiálů tak i kalů, vytvořených během zpracování se tak dalece menší, že se dosáhne užitečných živin pro rostliny, zatímco jedovaté ionty těžkých kovů jsou vázány ve vodě v nerozpustném stavu, rostlinami nepřijímaném.

Způsob podle vynálezu lze použít pro úpravu všech typů odpadních vod jako jsou městské odpadní vody, průmyslový odpad nebo řídké hnoje, které mohou být čištěny mechanickým, biologickým nebo fyzikálně-chemickým zpracováním.

V zařízení podle vynálezu se odpadní voda přivádí potrubím do první usazovací nádrže, ze které je vyvedena trubka do směšovací nádrže, do které se přivádí potrubím činidlo z přípravné nádrže a dalším potrubím se přivádí recirkulační kal z druhé usazovací nádrže. Směšovací nádrž je spojena potrubím s adsorpční zónou, mající obvyklé vodní spojení s provzdušňovací nádrží, opatřenou přívodem kyslíku. Odtud vede potrubí do druhé usazovací nádrže, ze které je část kalu recirkulována potrubím do směšovací nádrže. Přebytkový kal se vede zpět potrubím do první usazovací nádrže, odkud se kal vypouští potrubím. Upravená voda opouští druhou usazovací nádrž výstupním potrubím.

Ve výhodném provedení zařízení podle vynálezu výstupní potrubí z druhé usazovací nádrže do jednoho nebo více zeolitových loží, pokud je jich více, spojených do série nebo paralelně, jak horní části, tak i spodní části zeolitových loží jsou spojeny potrubím s nádrží obsahující regenerační roztok. Výpustí je možné vyprazdňování do vyrovnávací nádrže opatřené výstupním potrubím a napouštěcím potrubím do zeolitových loží, odkud se výplach odvádí potrubím do první usazovací nádrže. Vodný roztok draselné soli obohacený amoniem se odvádí z nádrže dalším potrubím.

Příkladné provedení zařízení podle vynálezu je schematicky zobrazeno na připojeném výkresu.

Na výkresu je znázorněno konstrukční uspořádání a provozní schéma čistírny odpadních vod o kapacitě $10\,000\text{ m}^3\text{d}^{-1}$. Do čistírny se přivádí městské odpadní vody, jejichž znečištění je:

$$300\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\text{BOI}_5 \text{ a } 50\text{ g HN}_4^+\cdot\text{m}^{-3}$$

Odpadní vody přiváděné potrubím 1 procházejí první usazovací nádrží 2 s činným obsahem 900 m^3 , směšovací nádrží 3 o objemu 50 m^3 , adsorpční zónou 5 s užitečným obsahem 112 m^3 oddělené od provzdušňovací nádrže 4 a konečně druhou usazovací nádrží 7 o užitečném objemu 900 m^3 .

Doba prodlevy odpadní vody v provzdušňovací nádrži 4 je 2,7 hodin a jednotkou 6 přivádějící kyslík je dodáváno $3\,150\text{ kg O}_2$ za den. V druhé usazovací nádrži 7 se odděluje vyčištěná odpadní voda a kal. Část vysráženého kalu se recirkuluje potrubím 8 do směšovací nádrže 3, zatímco zbytek se vede potrubím 9 do první usazovací nádrže 2, odkud se odstraňuje s primárním kalem potrubím 10.

Příslušně připravený zeolit o vhodné velikosti zrn se přivádí do směšovací nádrže 3 z přípravného zásobníku 11, následkem čehož se ve vodě opouštějící druhou usazovací nádrž 7 vypustí 12, obsah suspendovaného materiálu, amonia, fosforu, tedy i BOI_5 , COI a obsah těžkých kovů, podstatně sníží.

Předupravená odpadní voda opouštějící druhou usazovací nádrž 7 vypustí 12 se vede zeolitovými loži 13 střídavě. Lože 13 jsou plněny speciálně předem zpracovaným materiálem o správné velikosti zrn a vysokém obsahu klinoptilolitu a/nebo mordenitu. Velikost povrchu je až $2 \times 130\text{ m}^2$, přičemž objem je až 400 m^3 .

Zbytek suspendovaného materiálu a amonia se převede do zeolitových loží 13 a upravená voda proudí vyrovnávací nádrží 14 a potrubím do recipientu nebo do místa použití.

Zeolitová lože 13 jsou promývána čistou vodou z vyrovnávací nádrže 14 potrubím 15. Vložky kalu se odstraní z horní vrstvy a promývací voda s kalem se vrací potrubím 22 do první usazovací nádrže 2. Po usazení může být kal odstraněn z první usazovací nádrže 2 potrubím 10.

Vyčerpaná zeolitová lože 13 jsou promyta vodným roztokem draselné sole ze zásobníku 17 potrubím 18. Tímto způsobem se obnoví jejich schopnost odstraňovat amoniak. Regenerační roztok lze vrátit zpět do zásobníku 17 potrubím 19 a lze jej používat opakovaně. Během regenerace se amonium v zeolitu mění za draslík a vodný roztok draselné soli obohacené amoniakem je vypouštěn potrubím 20 a lze jej dobře použít pro výživu rostlin.

Příklad 1

Hornina obsahující klinoptilolit měla následující složení v % hmot.:

SiO ₂	68,35
Al ₂ O ₃	11,94
Fe ₂ O ₃	1,00
Na ₂ O	0,32
H ₂ O	4 15
MgO	0.21
CaO	1,64
ztráta při spalování	12,22

Pokusy byly prováděny ve vysoce zatěžené biologické jednotce (zátěž 1 850 m³/den). V následující tabulce jsou zahrnuty údaje v mg/l po přidání 44 mg výše uvedené horniny o velikosti částic 10 až 180 μm do 1 litru městských odpadních vod. Do kontrolní řady vzorků nebyl přidáván zeolit.

	před přidání	po	kontrola
suspendované pevné látky	214	23	51
celkový obsah fosforu	8,68	5,67	8 - 7
nitráty	0,43	76,3	50,9
COD	418	60	98
Mohlmannův index	-	60	153

Příklad 2

Městské odpadní vody byly čištěny při biologické zátěži 0,05 kg BOD/kg.d činidlem v množství 150 mg činidla na 1 litr kalu. Činidlo sestávalo z 80 mg zrn horniny s 50 % hmot. klinoptilolitu rozpuštěného ve vodném roztoku obsahujícím 70 mg FeClSO₄. Výsledky jsou shrnuty v následující tabulce, kde jsou hodnoty udávány v mg/l.

	před čištění	po	účinnost v %
suspendované pevné látky	22	5	77
ortofosfáty	9,1	3,2	64,8
amoniak	15,1	2,1	86,1
COD	83	23	66,3
BOD ₅	32	5	84,4
Mohlmannův index	71	47	-

Příklad 3

Odpadní voda z vysoce zatěžované čistící jednotky s 0,3 až 0,4 kg BOD₅/kg.d pracující bez nitrifikace byla po usazení vnesena do kolony naplněné rhyolitovým tuhem obsahujícím K-klinoptilolit o velikosti částic 1 až 2 mm a s obsahem 50 % hmot. klinoptilolitu. Byly získány následující hodnoty, které jsou udány v mg/l:

	před průchodem kolonou	po průchodu	účinnost v %
suspendované pevné látky	8	2	75
amoniak	83	1,5	95,5
COD	31	15	51,6
BOD ₅	15	6	60

Iontoměničová kolona byla regenerována recyklováním deseti loží naplněnými roztokem, který obsahoval 2 % hmot. HCl a měl pH 12 vlivem přídavku KOH. Obsah amoniaku v regeneračním roztoku KOH stoupl na 2 000 mg NH₄⁺/l, a proto ho bylo možno přímo použít jako hnojivo.

Příklad 4

Strukturní uspořádání a provozní schéma čistírny odpadních vod s kapacitou 10 000 m³d⁻¹, jejichž znečištění bylo

$$300\text{g.m}^{-3} \text{ a } 50 \text{ g NH}_4^+/\text{m}^3$$

bylo následující:

Odpadní vody přiváděné přírodním potrubím 1 procházely první usazovací nádrží 2 s účinným obsahem 900 m³, vstupním potrubím 29 potom do směšovací nádrže 3 o objemu 50 m³, potrubím 39 potom do adsorpční zóny 5 s užitečným obsahem 1 120 m³, která byla od provzdušňovací nádrže 4 oddělena dělicí stěnou a konečně spojovacím potrubím 49 do usazovací nádrže 7 s účinným objemem 900 m³.

Doba prodlevy vody v provzdušňovací nádrži 4 je 2,7 h. Jednotkou 6 pro přívod kyslíku bylo přiváděno 3 150 kg kyslíku za den. V druhé usazovací nádrži 7 se oddělila čistěná odpadní voda od aktivovaného kalu. Část vysráženého kalu se vedla přes spojovací potrubí 8 do směšovací nádrže 3, zatímco zbytek se vedl potrubím 9 do první usazovací nádrže 2 odkud se odstraňoval spolu s primárním kalem potrubím 10.

Příslušně připravený zeolit se vedl spojovacím potrubím 119 do směšovací nádrže 3 z přípravného zásobníku 11, čímž se ve vodě, která opouštěla druhou usazovací nádrž 7 vypustí 12, podstatně snížil obsah suspendovaného materiálu jako je amoniak, fosfor, BOD₅, COD, stejně jako obsah těžkých kovů.

Předem upravená odpadní voda, která vytékala z druhé usazovací nádrže 7 se vedla vývodem 12 jedním ze zeolitových loží 13, která pracovala střídavě. Lože 13 byla plněna předem zpracovaným materiálem s vhodnou velikostí zrn a s vysokým obsahem klinoptilolitu nebo/a mordenitu. Velikost povrchu byla až 2 x 130 m³, přičemž objem byl až 400 m³.

Zbytek suspendovaného materiálu a amoniaku se převáděl do zeolitových loží 13 a upravená voda proudila vyrovnávací nádrží 14 a vypouštěcím potrubím 21 do recipientu nebo do místa použití.

Zeolitová lože 13 byla promývána čistěnou vodou z vyrovnávací nádrže 14 spojovacím potrubím 15. Vložky kalu se z horní vrstvy odstranily a promývací voda s kalem se

vracela potrubím 22 do první usazovací nádrže 2. Po usazení se kal z první usazovací nádrže 2 odstranil vypouštěcím potrubím 10.

Vyčerpaná zeolitová lože 13 byla promyta vodným roztokem draselné sole ze zásobníku 17 přiváděné potrubím 18. Tímto způsobem byla obnovena jejich schopnost odstraňovat amoniak. Regenerační roztok byl vrácen zpět do zásobníku 17 potrubím 19 a byl používán opakovaně. Během regenerace v zeolitu probíhala výměna draselných iontů za amino-skupinu. Vodný roztok draselné soli obohacený amoniakem se vypouštěl potrubím 20 a byl vhodný pro použití k výživě rostlin.

Příklad 5

1 m³ primárních odpadních vod z usazovací nádrže 2 z příkladu 4, které obsahovaly 4 % hmot. sušiny, a 1 m³ výstupních odpadních vod z usazovací nádrže 7 z příkladu 4, které obsahovaly 2 % hmot. sušiny, byly přidány k 1 m³ regeneračního roztoku z příkladu 3 s obsahem NH₄⁺ v množství 2 000 mg/l. Kapalná směs o objemu 3 m³ obsahovala 1 g/l dusíku a 20 g/l převážně organických sloučenin. Po přidání K₃PO₄ se obsah fosforu zvýšil na 1 g/l. Tímto způsobem bylo získáno kvalitní organické hnojivo.

Srovnáním výhod způsobu podle vynálezu se známými a dosud používanými úpravami odpadních vod se dochází k následujícím skutečnostem:

- pro kapacitu úpravy je potřeba mnohem méně staveb a instalací;
- způsob potřebuje mnohem méně energie;
- při instalaci terciální úpravy, podle technologických a energetických požadavků, které vzhledem ke kapacitě čištění, obsahující požadavky na náklady a energii spojené s výstavbou a provozem prvního a druhého stupně úpravy odpadní vody, způsob představuje úspory v investičních a provozních nákladech a navíc, ve srovnání se známými způsoby lze úspor dosáhnout i s ohledem na investiční náklady první a druhého stupně čištění;
- připojením způsobu podle vynálezu k existujícím kompletním biologickým úpravám odpadních vod, což představuje nitrifikaci nebo úplné okysličení, kapacita stávajících podniků může být podstatně zvýšena;
- látky znečišťující ovzduší dosud považované za nebezpečné se získávají jako užitečné látky pro zemědělství a nejsou v rozporu s ekologickými zájmy;
- denitrifikací se vyrobí voda takové čistoty, že ji lze použít pro průmyslové účely bez další úpravy;
- výsledný kal je možno snadněji odvodnit a i stabilizační operace lze vypustit;
- vytvořený kal lze použít v zemědělství pokud
 - zvyšuje obsah organických látek v půdě,
 - zvyšuje nutriční hodnotu půdy,
 - zlepšuje vodní ekonomiku půdy v oblasti kořenů,
 - zadrží se dusíkové a fosforové živiny,
- vzhledem k shora uvedeným účinkům, bude nižší požadavek na hnojení půd;
- vzhledem k shora uvedeným účinkům se sníží vyluhování dusíkatých a fosforových živin, z čehož vyplývá, že se vyloučí znečišťování podzemních vod a eutropikace recipientu;
- okyselování půd bude vzhledem k intenzivnímu používání hnojiv sníženo nebo úplně zamezeno;
- vázané těžké kovy nemohou vykazovat škodlivé účinky.

Vezmou-li se v úvahu všechny tyto výhody, využitím způsobu podle vynálezu se zastaví nebo zamezí stálé a v širokém rozsahu prováděné zhoršování kvality vody.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob odstraňování suspendovaných materiálů, bioenergetických živin a rozpuštěných sloučenin kovů z odpadních vod znečištěných organickými nebo anorganickými látkami, při kterém se odpadní vody biologicky zpracovávají aktivovaným kalem, vyznačující se tím, že se na odpadní vody působí aktivním kalem ve směsi s činidlem na bázi zeolitu, zejména klinoptilolitu nebo/a mordenitu, které obsahuje 5 až 50 % hmot. solí nebo kationtů jedno, dvou nebo trojmocných kovů, například železitých, hlinitých, sodných, hořečnatých a vápenatých, kde 30 až 40 % hmot. je kationtů dvojmocných kovů v minimálním množství 50 % zrn zeolitu, zejména klinoptilolitu nebo/a mordenitu s velikostí zrn menší než 300 μm a s obsahem nejméně 25 % hmot. zeolitu, zejména klinoptilolitu nebo/a mordenitu, a činidlo se přidává v množství 50 až 500 mg na litr kontaminované vody, přičemž odpadní vody popřípadě procházejí alespoň jedním ložem plněným zeolitem, zejména klinoptilolitem nebo/a mordenitem o velikosti zrn 1 až 10 mm, zejména 2 až 5 mm.

1 výkres

