

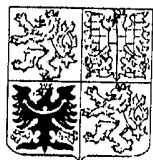
UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

6536

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **6413-97**

(22) Přihlášeno: **13. 03. 97**

(47) Zapsáno: **12. 09. 97**

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.⁶:

B 09 B 3/00

(73) Majitel:

QUAIL INGENIERING SPOL. S R.O., České
Budějovice, CZ;

(72) Původce:

Křepelka Jan ing., České Budějovice, CZ;
Kapr Václav ing., Hluboká nad Vltavou, CZ;
Kadlec Jiří ing., České Budějovice, CZ;

(74) Zástupce:

Hakr Eduard Ing., Přístavní 24, Praha 7,
17000;

(54) Název užitého vzoru:

**Materiál vhodný pro technickou
a biologickou sanaci ekologických zátěží**

CZ 6536 U1

Materiál vhodný pro technickou a biologickou sanaci ekologických zátěží

Oblast techniky

Technické řešení se týká materiálu vhodného pro technickou a biologickou sanaci ekologických zátěží, který se získává za použití síranu hlinitého, zejména jeho odpadní formy produkované v důsledku sanace ložiska podzemního vyluhování uranových rud. Vyráběný materiál je vhodný zejména k rekultivaci ekologicky problematických objektů a jako biologicky aktivní přísada do rekultivačních materiálů.

Dosavadní stav techniky

V důsledku mnohaletého podzemního vyluhování ložisek uranových rud kyselinou sírovou a následné separace složky uranového koncentráту došlo k rozsáhlé kontaminaci spodních vod vodorozpustnými chemikáliemi. Sanace takovýchto ložisek se provádí zahušťováním spodních vod na odparce a následnou separací vodorozpustné soli - síranu hlinito-amonného - jako dominantní znečišťující složky, krystalizací.

Krystalický síran hlinito-amonný je produkován v čisté průmyslové formě po dobu sanace ložiska podzemního vyluhování. Z technicko-technologického hlediska se jedná o chemikálii, která sama o sobě nemá významnější průmyslové využití. Jeho přímá aplikace je ekologicky nepřijatelná a proto byly vypracovány postupy na přepracování síranu hlinito-amonného na druhotně využitelné suroviny.

Obecně známý je postup přepracování síranu hlinito-amonného na roztok síranu hlinitého, který je průmyslově použitelný jako koagulant při úpravě vod. Nevýhodami tohoto postupu jsou energetická náročnost a velké množství odpadajícího síranu amonného a síranu vápenatého.

Dále jsou známe postupy tepelné předúpravy síranu hlinito-amonného s cílem výroby oxidu hlinitého komerčně využitelného v keramickém průmyslu a pro výrobu primárního aluminia. Nevýhodou těchto postupů je nejen vysoká energetická náročnost a produkce odpadů, ale i komerčně problematická odbytovatelnost při daných nákladech při možnostech časově omezené produkce.

Podstata technického řešení

Nevýhody stávajícího stavu odstraňuje popisované řešení spočívající v materiálu vhodném pro technickou a biologickou sanaci ekologických zátěží, který se připravuje smísením

- 1 až 40 % hmotn. odpadní formy síranu hlinito-amonného,
- 1 až 40 % hmotn. popílku ze spalování pevných paliv,
- 1 až 50 % hmotn. vápenné složky v přepočtu na $\text{Ca}(\text{OH})_2$,
- 5 až 60 % hmotn. vody a

popřípadě až 50 % hmotn. kalu z čištění odpadních vod, jimiž může být úplně nebo zčásti nahrazena shora uvedená voda, a zráním

vzniklé směsi v místě mísení nebo v místě aplikace, po dobu pohybující se podle složení směsi a podle účelu použití obvykle od 24 hodin do 60 dnů. Získaný materiál lze používat jako rekultivační materiál pro technickou nebo biologickou rekultivaci nebo jej lze, popřípadě po mechanické úpravě, používat jako biologicky aktivní přísadu do rekultivačních materiálů, jak bude ještě uvedeno dále.

Popsaným postupem je možno za použití vhodných komponent směsi připravit materiály odpovídající svoji charakteristikou stavebním materiálům, které lze také odpovídajícím způsobem použít, nebo je možno připravit materiály pro technickou sanaci skládek nebo bahnitých a těžko rekultivovatelných částí odkališť, zejména starých odkališť po hydrometalurgickém zpracování uranových rud. Materiály tohoto typu se vyznačují pevností a nízkou objemovou hmotností, takže se nezabořují do podloží.

Popsaným postupem je však možno připravovat i biologicky aktivní materiály umožňující růst vegetace, které je možno používat pro biologickou sanaci ekologických zátěží. Lze rovněž připravovat substráty s vlastnostmi průmyslových hnojiv, kde biologicky aktivní složky, jako amoniak, dusík, uhlík nebo draslík, a jiné prvky a složky jsou sorpčně vázány a uvolňují se dlouhodobě, čímž zvyšují použitelnost substrátu jako průmyslového hnojiva v zemědělské výrobě.

Vlastní příprava všech shora uvedených typů materiálů je z rozhodující hmotové bilance v zásadě bezodpadová. Jediná komponenta, která má v důsledku rozkladných procesů tendenci unikat, je složka amoniaku, která však uniká jako neškodný dusík nebo je využita v nitrifikované formě vegetací.

V souladu s popisovaným řešením se síran hlinito-amonný může požívat v krystalické formě nebo ve formě koncentrovaného roztoku či suspenze.

Další základní složkou je popílek ze spalování pevných paliv.

Vápennou složkou může být komerční forma hydrátu vápenatého, páleného vápna, vápence nebo síranu vápenatého, nebo odpadní forma vápenné složky rezultující například při čištění spalných plynů polosuchou metodou. Lze používat i libovolnou kombinaci všech typů výše uvedených vápenných složek.

K přípravě výše popsaného materiálu je možno používat prakticky libovolnou vodu, s výhodou technologickou vodu s obsahem solí, jako síranu sodného, amonného nebo vápenatého, popřípadě s obsahem složky těžkých kovů a znečišťujících přísad, zejména vodu z odkališť po uranové činnosti, nebo komunální vody.

K výše uvedeným základním složkám mohou být s výhodou přimíchávány kaly z čištění vod nebo jejich předúpravy koagulací. Tímto způsobem se v případě využívání výsledného materiálu k biologické aplikaci výhodně zvyšuje obsah organického dusíku a uhlíku, které jsou nezbytnými složkami zajišťujícími biodegradační proces nitrifikace a následné denitrifikace.

Při mísení a vlhčení shora uvedených složek probíhají rozkladné reakce, při kterých složka aluminia přechází velmi rychle na hydratovanou nerozpustnou formu oxidu schopnou fyzikálně a následně i mineralizačně reagovat s přítomnými složkami oxidů vápníku a křemíku na mineralogické formy materiálů s vysokým stupněm pevnosti. Tyto známé mineralogické formy velmi pevně a ve vysokém stupni imobilizují složky síranů a přítomných kovů a tím je odstraňují z životního prostředí. Složka amonia, která se uvolňuje při rozkladu síranu hlinito-amonného, pokud není přímo využita vegetací, je v rozhodující míře pevně sorbována na aktivní povrch popílků, jejichž sorpční povrch je v důsledku rozkladných a solidifikačních reakcí ještě více aktivován, a postupně je nitrifikačně denitrifikačním procesem transformována do formy dusíku, který neškodně uniká do ovzduší, nebo je ve formě dusičnanů využívána biologicky. Pořadí mísení jednotlivých komponent směsi nemá na vlastnosti výsledného materiálu prakticky žádný vliv.

Shora uvedené komponenty mohou být míseny strojně za použití zemních strojů nebo běžně známých technických zařízení. Výsledný materiál, jehož vlastnosti závisejí na použitých komponentách a jejich vzájemném poměru, jakož i na době zrání směsi, je možno buď bezprostředně ukládat jako konstrukčně stavební složku při rekultivaci, popřípadě jej lze deponovat a po zatuhnutí a následném odtěžení využít ve stavebnictví jako kamenivo, nebo jej lze kompostovat klasickým kompostovacím režimem a po vyžrání zakládky použít jako biologicky aktivní materiál pro biologickou rekultivaci nebo jako přísadu do průmyslového hnojiva při rekultivačních zemních pracech.

Příprava popisovaných materiálů se vyznačuje mizivou energetickou náročností a nízkou investiční náročností. Výhoda navrhovaného řešení spočívá v tom, že se jako individuální výchozí komponenty používají v podstatě výlučně odpadní materiály, jako odpady z energetických výroby, z čištění kouřových plynů, kaly z čištění odpadních komunálních vod, kaly z koagulace pitných a odpadních vod, jakož i jiné typy odpadů obsahujících cenné komponenty, například fosfor z hutní strusky či z kalu odpadajícího z výroby fosfátových hnojiv apod. Mimořádnou výhodou navrhovaného řešení pak je, že odpadní produkt z podzemního vyluhování po těžbě a zpracování uranu je využíván k odstranění pozůstatků po hydrometalurgickém zpracování uranových rud, a to tak komplexně, že se současně může využít i technologická voda z kalojemu s vysokým obsahem vodorozpustných solí, která je tak rovněž prakticky bezodpadově likvidována.

Popisované technické řešení ilustrují následující příklady provedení, jimiž se však rozsah tohoto řešení v žádném směru neomezuje.

Příklad 1

50 kg popílku ze spalování pevných paliv se smísí s 50 kg vápenného hydrátu a 100 kg krystalického síranu hlinito-amonného. K směsi se přidá 70 kg technologické vody s obsahem 10 kg síranu sodného na m^3 . Po důkladném promíchání vznikne plastická směs, která po 24 hodinách ztuhne.

Zkušební test prokázal po 24 dnech pevnost v tlaku 0,6 MPa při objemové hmotnosti materiálu 1380 kg/m³.

Ve vodním výluhu provedeném podle standardních podmínek bylo po 10 dnech nalezeno 0,2 mg Al/l, 11,0 mg NH₄⁺/l a 2500 mg SO₄²⁻/l, pH 9,5.

Výsledný materiál se ve vodě nerozpadá a zachovává pevnost. Při přípravě se z materiálu nevylučují žádné plyny kromě sotva čichem postřehnutelného pachy amoniaku.

Materiál z geomechanického hlediska vykazuje vlastnosti srovnatelné s vlastnostmi solidifikátu používaného k rekultivaci odkališť.

Příklad 2

100 kg popílku ze spalování pevných paliv se smísí s 200 kg vápenného produktu z čištění spalného plynu a 30 kg vápenného hydrátu. Tato směs se smísí s 200 kg krystalického síranu hlinito-amonného. Získá se 530 kg suché směsi, do které se přimíchá technologická voda z odkaliště s obsahem 10 kg síranu sodného/m³. Vzniklá směs, podobná betonové směsi, po 24 hodinách zatuhne.

Únik plynů v průběhu přípravy nebyl zaznamenán. Po 24 hodinách byla standardní zkouškou prokázána pevnost v tlaku 0,47 MPa při objemové hmotnosti 1100 kg/m³. Ve vodním výluhu provedeném za standardních podmínek bylo nalezeno méně než 0,2 mg Al/l, 150 mg NH₄⁺/l a 2800 mg SO₄²⁻/l.

Příklad 3

Postupuje se jako v příkladu 2 s tím rozdílem, že se do suché směsi přimísí rovněž 200 kg sekundárních kalů z čištění odpadních komunálních vod a směs se nechá zatuhnout.

Po 24 hodinách vykazuje výsledný materiál pevnost v tlaku 0,4 MPa, má objemovou hmotnost 1160 kg/m³ a ve vodě zachovává pevnost. Ve vodním výluhu bylo nalezeno méně než 0,2 mg Al/l, 1400 mg NH₄⁺/l, 4700 mg SO₄²⁻/l a pH 7,97.

Materiál byl použit pro přípravu průmyslového kompostu užívaného při sanaci odkaliště. Tento materiál lze rovněž použít jako umělé hnojivo.

Příklad 4

Postupuje se analogicky jako v příkladu 2 s tím rozdílem, že se k suché směsi namísto vody přidá 160 litrů železitých kalů

z čištění pitných vod.

Po zatuhnutí a vysušení se získá materiál s objemovou hmotností 1100 kg/m^3 , použitelný pro výrobu průmyslových kompostů. Ve vodním výluhu bylo nalezeno méně než $0,2 \text{ mg Al/l}$, $1180 \text{ mg NH}_4^+/\text{l}$, $2100 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{l}$ a pH 7,9.

Průmyslová využitelnost

Materiál podle technického řešení je určen pro technickou a biologickou sanaci ekologických zátěží, přičemž jeho výroba řeší rovněž problém prakticky bezodpadové likvidace ekologicky negativních pozůstatků po těžbě a zpracování uranu, jakož i dalších odpadů z energetických výrob, čištění kouřových plynů, čištění odpadních a komunálních vod apod. energeticky a investičně nenáročným způsobem.

N Á R O K Y N A O C H R A N U

1. Materiál vhodný pro technickou a biologickou sanaci ekologických zátěží, vznikající smísením komponent a zráním směsi, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se k mísení použije
 - 1 až 40 % hmotn. odpadní formy síranu hlinito-amonného,
 - 1 až 40 % hmotn. popílku ze spalování pevných paliv,
 - 1 až 50 % hmotn. vápenné složky v přepočtu na Ca(OH)_2 ,
 - 5 až 60 % hmotn. vody
 a popřípadě až 50 % hmotn. kalu z čištění vod, a směs se nechá zrát 24 hodin až 60 dnů.
2. Materiál podle nároku 1, vhodný pro technickou sanaci ekologických zátěží, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se k mísení použije
 - 1 až 40 % hmotn. odpadní formy síranu hlinito-amonného,
 - 1 až 40 % hmotn. popílku ze spalování pevných paliv,
 - 1 až 50 % hmotn. vápenné složky v přepočtu na Ca(OH)_2 a
 - 5 až 60 % hmotn. vody,
 a směs se nechá v místě aplikace zrát 24 hodin až 60 dnů.
3. Materiál podle nároku 1, vhodný pro biologickou sanaci ekologických zátěží, **v y z n a č u j í c í s e t í m** že se k mísení použije
 - 1 až 40 % hmotn. odpadní formy síranu hlinito-amonného,
 - 1 až 40 % hmotn. popílku ze spalování pevných paliv,
 - 1 až 50 % hmotn. vápenné složky v přepočtu na Ca(OH)_2 ,
 - 5 až 60 % hmotn. vody a
 - 1 až 50 % hmotn. kalů z čištění odpadních vod,
 a směs se nechá 1 až 60 dnů zrát.
4. Materiál podle nároků 1 až 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se odpadní síran hlinito-amonný použije v krystalické formě, ve formě roztoku nebo suspenze.

5. Materiál podle nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako vápenná složka použije produkt z vápenné polosuché metody čištění spalin.
6. Materiál podle nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako voda použije technologická voda s obsahem solí, jako síranu sodného, amonného nebo vápenatého, a popřípadě s obsahem složky těžkých kovů a znečišťujících přísad.
7. Materiál podle nároků 1, 2 a 4 až 6, k technické sanaci ekologických zátěží, zejména bahnitých částí odkališť.
8. Materiál podle nároků 1 a 3 až 6, k biologické sanaci ekologických zátěží nebo k přípravě průmyslových kompostů.

Konec dokumentu
