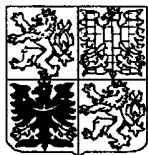


(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1997 - 2032

(22) Přihlášeno: 29.12.1995

(30) Právo přednosti:
30.12.1994 FI 1994/946190

(40) Zveřejněno: 12.11.1997
(Věstník č. 11/1997)

(47) Uděleno: 06.09.2001

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 14.11.2001
(Věstník č. 11/2001)

(86) PCT číslo: PCT/FI95/00717

(87) PCT číslo zveřejnění: WO 96/20894

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.⁷:
C 02 F 11/00

(73) Majitel patentu:

KEMIRA CHEMICALS OY, Helsinky, FI;

(72) Původce vynálezu:

Jokinen Simo, Oulu, FI;

(74) Zástupce:

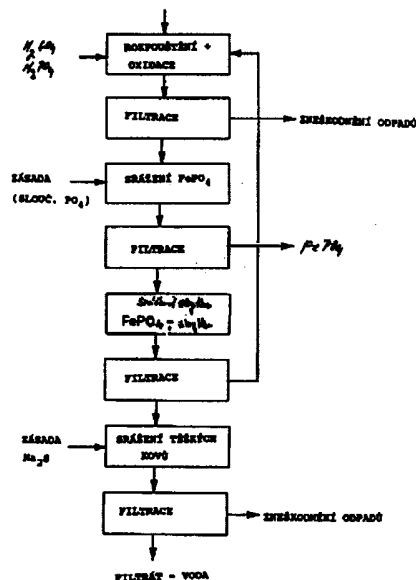
Guttmann Michal JUDr. Ing., Nad Štolou 12, Praha
7, 17000;

(54) Název vynálezu:

Způsob úpravy čistírenského kalu

(57) Anotace:

Způsob úpravy čistírenského kalu obsahujícího alespoň jeden kov, pocházející z koagulantu používaného při čištění odpadních vod, a fosfor a těžké kovy, s cílem oddělit nejméně jeden kov a fosfor a odstranit uvedené těžké kovy. Při tomto způsobu se uvedený čistírenský kal okyselí, aby se rozpustily kovy obsažené v kalu, za vzniku okyseleného roztoku obsahujícího nejméně 1 % hmotnostní nejméně jednoho kovu, který má být odstraněn. V prvním kroku srážení se pH uvedeného okyseleného roztoku kalu zvýší s cílem vysrážet nejméně jeden kov, který má být odstraněn jako fosforečnan, poté se sraženina fosforečnanu separuje, čímž se odstraní z roztoku obsahujícího těžké kovy. V druhém stupni srážení se pH uvedeného roztoku obsahujícího těžké kovy zvýší a pokud je to výhodné přidají se vhodné chemikálie pro vysrážení těžkých kovů, a poté se sraženina odstraní.



Způsob úpravy čistírenského kalu

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu úpravy čistírenského kalu obsahujícího alespoň jeden kov, zvláště železo a popřípadě hliník, který pochází z koagulantu používaného při čištění odpadních vod, a fosfor a těžké kovy, s cílem oddělit nejméně jeden uvedený kov a fosfor a odstranit uvedené těžké kovy. Zejména se jedná o kal pocházející z procesu čištění odpadní vody, kde je využíváno chemického srážení, to znamená jsou používány koagulanty obsahující železo a popřípadě hliník.

10

Dosavadní stav techniky

15

Skládkování čistírenských kalů z čistíren odpadních vod je velkým problémem. Je to zvláště proto, že kal obsahuje těžké kovy. Nalezení vhodných ploch pro uložení odpadů je obtížné a se zpřísněním standardů je skládkování stále nákladnější. Z této perspektivy se stává významnější myšlenka recyklace čistírenských kalů. Recyklace zahrnuje úpravu kalu za účelem odstranění chemické složky koagulantů, zvláště železa a hliníku, které byly použity při čištění odpadní vody, a odstranění fosforu.

20

Prvním krokem při čištění odpadní vody shora zmíněným procesem je srážení využívající chemikálie s obsahem železa a popřípadě hliníku a následná sedimentace s výtěžkem chemického kalu, takzvaného precipitačního kalu. Jedním z možných postupů další úpravy je odvodnění kalu na úroveň, kdy obsah pevných látek je 15 až 25 % a potom jeho kompostování, spalování nebo ukládání odvodněného kalu na skládce.

25

Jiný možný postup je okyselení precipitačního kalu, aby se rozpustily kovy. Nerozpustné podíly jsou odfiltrovány. Rozpuštěné kovy a fosfor ve filtrátu jsou vysráženy, čímž je získán takzvaný kal s obsahem kovu. Kal s obsahem kovu obsahuje železo a hliník z použitých koagulantů, a navíc fosfor a těžké kovy. Proces může být rovněž prováděn za zvýšené teploty pro zlepšení filtrovatelnosti, to je schopnosti odvodnění kalu. Upravován může být preprecipitační kal, spolusrážený kal, postprecipitační kal nebo jejich směs.

30

Další alternativou úpravy kalu je hydrolýza, jejímž cílem je hydrolýza organických sloučenin v kalu na sloučeniny s krátkým řetězcem, které mohou být využity v pozdějších stadiích čistícího procesu, zvláště jako zdroje uhlíku v denitrifikačním stupni. Během hydrolýzy jsou kovy ze surového kalu rozpuštěny v hydrolyzátu. Takzvaná termální kyselá hydrolýza je prováděna při 150 až 160 °C, a pH menší než 2, s výhodou 1 až 1,5. Po hydrolýze se separuje nerozpuštěný podíl, to je organický kal. Tento kal obsahuje především vlákniny a popřípadě nerozpuštěné křemičité minerály. Hodnota pH získaného roztoku se pohybuje nad neutrální hodnotou, neboť jsou používány zásady na vysrážení kovů ve formě hydroxidů a fosforečnanů. Poté se separuje precipitační kal, který bude v dalším dokumentu nazýván kal s obsahem kovu. Kal s obsahem kovu obsahuje železo a hliník, rovněž fosfor a těžké kovy.

40

45

Kal s obsahem kovu je rozpuštěn v kyselině sírové nebo popřípadě chlorovodíkové a nerozpuštěné látky jsou separovány filtrací.

50

Okyselení ani hydrolýza kalu nejsou při čištění odpadních vod obecně používány. Důvodem je nízká účinnost. Dalším problémem je vznik kalu s obsahem kovu, pro který není použití. Kal s obsahem kovu obsahuje těžké kovy, které způsobují, že je škodlivý životnímu prostředí.

55

Autor vynálezu již dříve předložil (WO 95/06004) metodu pro odstranění koagulantů a fosforu z kyselého filtrátu získaného rozpuštěním kalu s obsahem kovu v kyselině sírové. Kyselý filtrát obsahuje obvykle alespoň 1 % hmotnostní železa. Tato metoda zahrnuje extrakci, při níž jsou

separovány Fe a Al, následovanou dvěma postupnými stupni srážení, při nichž jsou separovány těžké kovy a fosfor. Ačkoliv tento proces dává nadějně výsledky, extrakce se může ukázat z několika důvodů problematickou. Užití organických rozpouštědel je nákladné. Extrakce rovněž zahrnuje několik kroků způsobujících, že proces se dá obtížně řídit. Pro extrakci je nutné získat

5 čirý roztok, proto musí být předem z roztoku odstraněny organické nečistoty. Bylo rovněž zjištěno, že po extrakčním kroku může být potřebné další srážení pro odstranění železa přetrvávajícího v roztoku. Stálým problémem extrakce je, zvláště ve stadiu stripování, že roztok musí obsahovat relativně nízkou koncentraci železa. Extrakce není efektivní metoda pro koncentrování roztoků železa.

10

Scott a Horlings studovali odstranění fosforečnanů a kovů z čistírenských kalů (Environmental Science & Technology, roč. 9, č. 9, 1975, str. 849 – 855). Většina kovů a fosforu v anaerobně odbourávaných kalech může být extrahována kyselinou. Kyselý extrakt je neutralizován za zisku pevného produktu s nízkým obsahem organických látek obsahujících především fosforečnany železa a hliníku. S důslednou kontrolou pH je možno získat dva pevné produkty, jeden obsahující

15

většinu železa a hliníku, druhý obsahující většinu těžkých kovů. Shora uvedená metoda nemůže být použita u kalu s obsahem kovu, neboť ten má obvykle mnohem vyšší koncentraci železa (a/nebo hliníku). Selektivní srážení probíhá dobře ve zředěných roztocích, ale v koncentrovaných roztocích jsou značně překročeny hodnoty pH, při nichž se srážejí různé kovy. Proto, pokud by

20

byla uvedena metoda použití na typický kal s obsahem kovu, pevný produkt s obsahem Fe by rovněž obsahovat určité množství těžkých kovů. Tento produkt nemůže být použit jako surovina pro koagulanty.

25

Podstata vynálezu

Cílem vynálezu je nalezení fungujícího postupu, který vyřeší problém kalů v čistírně odpadních vod. Postup musí být schopen odstranit kovy koagulantů z roztoku s relativně vysokou koncentrací železa a popřípadě hliníku. Tohoto cíle je dosaženo předkládaným vynálezem, který

30

popisuje způsob úpravy čistírenského kalu obsahujícího alespoň jeden kov, který pochází z koagulantu používaného při čištění odpadních vod, a fosfor a těžké kovy, s cílem oddělit nejméně jeden uvedený kov a fosfor a odstranit uvedené těžké kovy. Tento čistírenský kal je okyselen, aby se rozpustily kovy obsažené v kalu, čímž vzniká okyselený kalový roztok obsahující nejméně 1 % hmotnostní alespoň jednoho kovu, který má být odstraněn. Tento způsob

35

je v první řadě charakterizován tím, že zahrnuje první stupeň srážení spočívající ve zvýšení pH okyseleného kalového roztoku a pokud je to nutné, přidání fosforečnanu k vysrážení nejméně jednoho kovu, který má být odstraněn, ve formě fosforečnanu a následnou separaci sraženiny fosforečnanu, čímž je odstraněn z roztoku obsahujícího těžké kovy. Druhý stupeň srážení zahrnuje zvýšení pH uvedeného roztoku obsahujícího těžké kovy a, pokud je to nutné, přidání

40

vhodné chemikálie pro vysrážení těžkých kovů a poté odstranění sraženiny.

Termín „těžké kovy“ označuje kovy z následující skupiny: Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb a Hg. Čistírenský kal upravovaný způsobem podle tohoto vynálezu výhodně zahrnuje kal s obsahem kovu získaný tím, že kal z čistírny odpadních vod se okyselí, s následným srážením a separací kalu

45

s obsahem kovu z filtrátu. Okyselený kalový roztok, získaný rozpuštěním kalu s obsahem kovu v kyselině, obvykle obsahuje od 1 % do 6 % hmotnostních každého individuálního kovu z koagulantu.

Způsob podle předkládaného vynálezu představuje mimořádné vylepšení ve srovnání se

50

způsobem založeným na extrakci. Železo a fosfor jsou nejdříve sráženy ve formě fosforečnanů železa. Z této sraženiny jsou následnými kroky vyrobeny železité koagulanty a fosforečnanové produkty. Výhodný způsob podle vynálezu je založen na následujících třech podmínkách: (a) srážení je prováděno pro vhodně nízkém pH, aby byl získán čistý produkt bez těžkých kovů, (b) poměr Fe:P je upraven před vysrážením a (c) dosrážení fosforečnanů kovů z koagulantů je

prováděno po shora uvedeném srážení. Způsob je vhodný pro roztoky s relativně vysokou koncentrací kovů a fosforu.

5 Těžké kovy v kalu s obsahem kovu jsou separovány srážením. Množství sraženiny obsahující těžké kovy je malé, proto je skládkování kalu jednodušší, neboť nezpůsobuje poškození životního prostředí.

10 Výhodně se na čistírenský kal před prvním srážením působí oxidačním činidlem, například peroxidem vodíku, aby bylo dvojmocné železo změněno na trojmocné.

Podle výhodného provedení je molární poměr kovu nebo kovů, které mají být přeměněny na fosforečnan, upraven před prvním krokem srážení přidáním kyseliny fosforečné do rozpouštěcího stupně, kdy je čistírenský kal okyselován, nebo alternativně je molární poměr upraven před nebo během prvního kroku srážení přidáním roztoku fosforečnanu získaného z pozdějších stupňů procesu. Uvedený molární poměr je výhodně upravován na hodnotu kolem 1:1.

20 Roztok získaný v prvním stupni srážení, před druhým krokem, je podroben dalšímu srážení pomocí zvýšení hodnoty pH za účelem vysrážení dalšího podílu nejméně jednoho kovu, který má být odstraněn jako fosforečnan. Tato sraženina fosforečnanu může být po separaci uvedena do rozpouštěcího stupně, kdy je čistírenský kal okyselován.

25 Podle jednoho z možných provedení je pH v prvním stupni srážení upraveno na hodnotu 2 až 3 za účelem vysrážení fosforečnanu železitého. Na jeho separovanou sraženinu se působí hydroxidem alkalického kovu, například hydroxidem sodným, čímž vzniká nerozpustný hydroxid železitý a roztok rozpustného alkalického fosforečnanu, načež je hydroxid železitý separován.

30 Podle dalšího provedení je pH v prvním srážecím stupni upraveno na hodnotu 3 až 4 za účelem vysrážení fosforečnanů železitého a hlinitého. Na separované sraženiny fosforečnanu železitého a hlinitého se působí alkalickým hydroxidem, například hydroxidem sodným, čímž vzniká nerozpustný hydroxid železitý a roztok obsahující rozpustný alkalický fosforečnan a hydroxid hlinitý, načež se separuje hydroxid železitý.

35 Separovaný hydroxid železitý, případně po úpravě alkalickým hydroxidem, může být rozpuštěn v kyselině chlorovodíkové, přičemž vzniká roztok chloridu železitého, nebo ho lze rozpustit v kyselině sírové za vzniku roztoku síranu železitého, nebo ho lze rozpustit v kyselině dusičné za vzniku dusičnanu železitého. Tyto roztoky jsou použitelné jako koagulační chemikálie.

40 Nahoře zmíněný roztok obsahující rozpustný alkalický fosforečnan může být podroben úpravě za účelem vysrážení alkalického fosforečnanu, ten se separuje a je odstraněn z roztoku obsahujícího fosforečnan. Tento roztok fosforečnanu může být použit pro úpravu molárního poměru kovu nebo kovů, které mají být převedeny na fosforečnan, před nebo během prvního srážecího stupně.

45 Do shora uvedeného roztoku obsahujícího alkalický fosforečnan a hydroxid hlinitý může být přidán hydroxid kovu alkalických zemin, například hydroxid vápenatý, aby se vyrazil komplex fosforečnanu kovu alkalických zemin, například $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$. Sraženina se poté separuje z roztoku obsahujícího alkalický hlinitan. Do uvedeného roztoku obsahujícího alkalický hlinitan je možno přidat kyselinu, například kyselinu sírovou, pro snížení pH na úroveň výhodně mezi hodnotou 7 a 8, kdy se vysráží hydroxid hlinitý, načež se sraženina separuje.

50 Druhý srážecí stupeň je výhodně prováděn při pH od 7 do 9 v přítomnosti látek vázajících těžké kovy, jako je sirovodík nebo sulfid, například sulfid sodný, kyselý sulfid sodný nebo sulfit železa. Pokud je v druhém srážecím stupni přítomen hliník, sráží se s těžkými kovy.

V prvním a druhém srážecím stupni se pro zvýšení pH používá zásad, jako jsou hydroxidy alkalických kovů, například NaOH, sloučeniny amoniaku, hořčíku nebo vápníku, jako jsou MgO , Mg(OH)_2 , CaO nebo Ca(OH)_2 .

5

Přehled obrázků na výkresech

Vynález je podrobněji popsán v následujícím popisu k přiloženým obrázkům, kde

- 10 obr. 1 ukazuje proces okyselování vysráženého kalu v blokovém diagramu,
- obr. 2 ukazuje podle vynálezu způsob úprav kalu s obsahem kovu, získaného z čistírenského kalu, v blokovém diagramu,
- 15 obr. 3 ukazuje způsob přípravy sraženiny fosforečnanu železitého,
- obr. 4 ukazuje alternativní způsob úpravy kalu s obsahem kovu,
- obr. 5 ukazuje první alternativní způsob pro úpravu sraženiny z postupu na obr. 4,
- 20 obr. 6 ukazuje druhý alternativní způsob úpravy sraženiny z postupu na obr. 4.

Obr. 1 ukazuje formou diagramu úpravu kalu z čistírny odpadních vod. Kovy v kalu během okyselení přecházejí do roztoku. Nerozpustná část, tj. organický kal, se separuje. Organický kal obsahuje především vlákniny a případně nerozpustné silikátové minerály. Pro neutralizaci roztoku a vysrážení kovů se do roztoku přidává například vápno. Kal s obsahem kovu je oddělen v separačním stupni, který následuje po stupni neutralizačním. Filtrát je veden do dalších stupňů procesu čistění odpadních vod.

30 Podle obr. 2 se v stupni rozpouštění kal s obsahem kovu rozpouští v kyselině sírové nebo popřípadě chlorovodíkové. Pro převedení železa do železité formy se přidává peroxid vodíku nebo jiné oxidační činidlo. Pokud je však oxidační činidlo přidáno již v některém z předcházejících stupňů, není v tomto stupni jeho přidání nutné. Může být nezbytné přidat kyselinu fosforečnou pro úpravu molárního poměru $\text{Fe}:\text{PO}_4$ na 1,0. Přídavek kyseliny fosforečné snižuje potřebu kyseliny sírové nebo chlorovodíkové.

Po rozpouštění jsou nerozpustné látky separovány filtrací a odstraněny. Filtrát obsahuje fosforečnan, chlorid nebo síran železa v závislosti na kyselině použité v rozpouštěcím stupni. Filtrát přirozeně obsahuje rozpouštěné těžké kovy a jiné rozpustné nečistoty. Pro separaci mohou 40 být kromě filtrace použity další metody, například centrifugace.

V prvním srážecím stupni se do kyselého roztoku přidávají zásady jako NaOH nebo NH_3 nebo sloučeniny Mg/Ca a pH je upraveno na hodnotu kolem 2, přičemž se vysráží čistí FePO_4 . Přídavek PO_4^{3-} pro úpravu molárního poměru na 1 může rovněž být provedeno v tomto stupni 45 přidáním roztoku Na_3PO_4 , který je jedním z koncových produktů celého procesu. Důležitá je regulace pH, neboť při vyšších hodnotách pH se mohou srážet také těžké kovy a snižovat čistotu produktu. Získaná sraženina (FePO_4) je separována z roztoku a vedena do dalších stupňů procesu, které budou popsány dále.

50 Pokud kyselý filtrát obsahuje hliník a je třeba ho z roztoku odstranit, lze to provést úpravou pH o 1 až 2 jednotky, to je na hodnotu pH 3 až 4, kdy se vysráží AlPO_4 .

Hodnota pH filtrovaného roztoku je zvýšena na hodnotu přibližně 3, aby se vysrážel zbývající FePO_4 . Smyslem druhého srážení je minimalizovat jeho ztráty a tím zvýšit výtěžek procesu. 55 Sraženina se vrací na začátek procesu a spojuje se s kalem s obsahem kovu.

Konečným stupněm v procesu úpravy je srážení těžkých kovů a hliníku. Do roztoku se přidává sulfid sodný a pH se postupně zvyšuje na 7 až 9. Hodnota pH je zvyšována pomocí zásad, jako jsou NaOH, NH_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a další. Je rovněž možno použít jiné sloučeniny vázající těžké kovy, aby bylo srážení účinnější a zajistila se velmi nízká koncentrace těžkých kovů ve filtrátu.

5 Sraženina obsahující sulfidy a hydroxidy těžkých kovů a hliníku je separována z roztoku. Objem těchto nebezpečných pevných odpadů je malý a mohou být uskladněny na bezpečném místě. Odfiltrovaná voda se vrací do recyklu.

Obr. 3 ukazuje úpravu sraženiny FePO_4 . Sraženina je nejdříve rozpuštěna při pH 12 a 60 °C. Hodnotou pH je upravena pomocí NaOH. Při tomto pH se FePO_4 rozpustí a trojmocné železo se sráží ve formě $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Filtrací se odseparuje sraženina hydroxidu z tekuté fáze, která obsahuje Na_3PO_4 v rozpustné formě. Po ochlazení roztoku vytvoří Na_3PO_4 krystaly, které se separují z roztoku jako velmi čistý fosforečnanový produkt pro použití například jako surovina v průmyslu detergentů. Základní roztok se vrací na začátek procesu, to je do stupně, kde je sraženina FePO_4 rozpouštěna v NaOH.

10 15

Sraženina $\text{Fe}(\text{OH})_3$ může být dále upravena pomocí alkálií, jak je uvedeno na obr. 3. Do sraženiny se přidá NaOH a poté se odfiltruje sraženina $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Účelem úpravy pomocí alkálií je odstranit ze sraženiny všechny zbývající fosfor. Alkalický filtrát se navrácí na začátek procesu FePO_4 . Sraženina hydroxidu železitého se rozpustí v kyselině chlorovodíkové za vzniku roztoku FeCl_3 nebo v kyselině sírové za vzniku roztoku $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Oba tyto alternativně vzniklé roztoky mohou být použity jako koagulační chemikálie v úpravách pitné vody. Je rovněž možné použít kyselinu dusičnou. Dusičnan železitý ve speciálních případech, kde je potřebný dusík nebo nitrátový kyslík.

20 25

Obr. 4 ukazuje způsob podle vynálezu v případě, že kal obsahuje určité množství hliníku. Sraženina FePO_4 a AlPO_4 probíhá simultánně při pH 3 až 4. Sraženina se separuje filtrací, filtrát obsahuje těžké kovy. Poněvadž při tomto pH se sráží takřka všechny FePO_4 , není nutný další srážecí stupeň jako na obr. 2. Filtrát proto přechází do dalšího stupně pro srážení těžkých kovů z roztoku. Do roztoku se přidá sulfid sodný a postupně se zvyšuje pH na hodnotu 7 až 9. Hodnota pH se zvyšuje pomocí zásad jako jsou NaOH, NH_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a další. Je rovněž možno použít jiné sloučeniny vázající těžké kovy, aby bylo srážení účinnější a zajistila se velmi nízká koncentrace těžkých kovů ve filtrátu. Sraženina obsahující sulfidy a hydroxidy těžkých kovů se separují z roztoku. Odfiltrovaná voda se vrací do procesu.

30 35

Obr. 5 ukazuje první alternativu pro další úpravu sraženiny, která obsahuje FePO_4 a AlPO_4 , pro odstranění Al, Fe a fosforu. Sraženina se nejdříve rozpustí při pH 12 a 60 °C. Hodnota pH je upravována pomocí NaOH. Při tomto pH se FePO_4 a AlPO_4 rozpustí a trojmocné železo se vysráží jako FePO_4 , zatímco Al zůstává v roztoku. Roztok se filtruje, aby se sraženina hydroxidu odstranila z kapalné fáze, která obsahuje hliník a Na_3PO_4 v rozpustné formě. Přidáním $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do tohoto roztoku vzniká sražením fosforečnan vápenatý ve formě $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$, který je v dalším filtračním stupni odstraněn z roztoku. Filtrát, který obsahuje hlinítan sodný, může být použit sám o sobě nebo může být dále zpracován způsobem podle obr. 6.

40 45

Obr. 6 ukazuje druhý alternativní způsob úpravy sraženiny, která obsahuje FePO_4 a AlPO_4 , pro odstranění Al, Fe a fosforu. Tato alternativa je stejná jako na obr. 5 až na skutečnost, že na skutečnost, že kyselina sírová se přidává do filtrátu obsahujícího hliník v rozpustné formě pro snížení pH na 7 až 8. Při tomto pH se sráží $\text{Al}(\text{OH})_3$. Sraženina se separuje filtrací a může být použita jako surovina pro Al-koagulanty. Filtrát obsahuje hlavně Na_2SO_4 .

50

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Kal s obsahem kovu byl okyselen a filtrován. Pro další testy byl použit objem 3 litrů filtrátu. Aby se oxidovalo veškeré železo na trojmocnou formu, bylo přidáno 60 ml H_2O_2 po malých množstvích za současného míchání magnetickým míchadlem. Pro úpravu molárního poměru P:Fe na 1 bylo přidáno H_3PO_4 . Tabulka 2 ukazuje chemickou analýzu kyselého filtrátu před přidáním P.

Tabulka 1: Podmínky během srážení a filtrace. Sraženina byla promyta dvakrát. Hmotnost pevné sraženiny je hmotnost mokrého koláče.

Test	Sražení			Promytí	Pevný podíl g	Filtrát g
	pH	°C	min	Voda ml		
1	2,5	60	60	2*100	104	632
2	2,8	60	60	2*90	78	486
3	2,5	23	60	2*90	107	473
4	2,3	60	60	2*90	82	438
5	2,0	23	30	2*100	141	621
6	2,0	23	30	2*100	126	654

Bylo provedeno šest srážecích testů (1...6) za použití uvedeného filtrátu s tou výjimkou, že v testu 6 byl molární poměr P:Fe záměrně upraven na 0,8. Testy byly provedeny následujícím způsobem. Objem 500 ml filtrátu byl zahříván na žádanou teplotu (viz tab. 1). Po zahřátí byl postupně přidáván NaOH pro úpravu pH na žádanou hodnotu. Po dosažení zamýšlené teploty a pH, pokračovalo míchání ještě 1 hodinu. Roztok byl pak zfiltrován (Buchnerův filtr) a promyt dvakrát vodou. Promývací voda byla přidána k filtrátu, který byl poté analyzován. Výsledky analýz jsou uvedeny v tab. 2.

Výtěžek srážení je uveden v tab. 3. Výsledky ukazují jasně, že Fe^{3+} se sráží dobře jako FePO_4 při hodnotách pH 2–2,5. Cr a Al se při nižších pH spolusrážejí méně.

Tabulka 2: Chemická analýza oxidovaného kyselého filtrátu (druhý sloupec) a filtrátu získaného po srážení FePO_4 v testech 1 – 6.

	Filtr	1	2	3	4	5	6
Fe(%)	1,9	0,12	0,10	0,093	0,12	0,21	0,22
Fe^{3+} (%)	1,8	0,01	0,01	0,01	0,01	0,06	0,11
P(%)	0,38	0,02	0,01	0,01	0,01	0,05	0,05
Al(%)	0,17	0,055	0,026	0,040	0,036	0,10	0,12
Ca(%)	0,061	0,045	0,041	0,043	0,044	0,048	0,047
Mg(%)	0,078	–	–	–	–	–	–
Cr(ppm)	7,3	2,7	1,5	3,0	2,2	4,0	3,8
Ni(ppm)	<2	–	–	–	–	–	<2
Cu(ppm)	8,6	–	–	–	–	–	6,4
Zn(ppm)	95	–	–	–	–	–	72
Cd(ppm)	<0,3	–	–	–	–	–	<0,3
Pb(ppm)	2,8	–	–	–	–	–	<2
TOC(%)	0,30	0,10	0,09	0,09	0,10	0,12	0,10
pH	0,7	2,5*)	2,8*)	2,5*)	2,3*)	2,0*)	2,0*)

*) pH při srážení

Tabulka 3: Výsledky srážení v testu 1 – 6

Test	Výtěžek % hmotn.			Spolusrážení i s FePO_4 % hmotn.			
	Celk. Fe	Fe^{3+}	P	Al	Ca	Cr	TOC
1	92	99	98	59	7	53	58
2	93	99	99	79	9	72	59
3	93	99	99	69	6	45	60
4	92	99	99	74	11	63	59
5	86	96	94	27	2	32	50
6	85	92	92	8	0	32	56

- 5 Hodnoty výtěžku v tab. 3 ukazují, že v testech 1 – 4 proběhlo takřka úplné odstranění Fe a P.

10 Filtrát z testu 6 byl zpracován dále. Ve filtrátu se vytvořila sraženina. Filtrát se sraženinou byl filtrován přes filtr ze skelné vaty. Sraženina na filtru byla promyta malým množstvím vody a vysušena po 24 hodin při 50 °C. Suchá sraženina představovala 0,11 % hmotnosti původního filtrátu. Sraženina byla amorfní a hlavní složkou bylo Fe v koncentraci přes 10 %, jak bylo zjištěno semikvantitativní XRF analýzou. Kapalná část byla neutralizována z pH 2,5 na pH 8,9 pomocí vápna. Bylo získáno 15,57 g sraženiny (suchá hmotnost) s následující koncentrací těžkých kovů: Cd $3,1 \cdot 10^{-4}$ %, Cu $1,3 \cdot 10^{-2}$ %, Ni $2,5 \cdot 10^{-3}$ %, Pb $< 1,0 \cdot 10^{-1}$ % a Zn $1,7 \cdot 10^{-1}$ %.

15

Příklad 2

20 Suchý koláč FePO_4 (24 % Fe, 12 % P, 0,0048 % Cr) v množství 15 g byl smíchán s 560 g vody. Teplota byla udržována po celou dobu (2 h) na 50 °C). Hodnotu pH suspenze byla zvýšena z 2,4 na 12 přidáním 25,96 g NaOH (50%). Teplota byla udržována po celou dobu (2 h) na 50 °C. Roztok byl potom zfiltrován a sraženina byla promyta třikrát 20 ml vody. Bylo získáno 7,2 g suché sraženiny (hydroxid železitý) s následujícím složením: 50 % Fe, 2,2 % P, 0,011 % Cr. Podle této analýzy byl výtěžek Fe 100 %. Z filtrátu (40,5 g) byl oddělen sub-vzorek 3, 26 g, zředěn 50 ml vody a analyzován. Obsahoval $<0,0015$ % Fe, 2,6 % P $<0,0015$ % Cr.

25

Shora uvedený filtrát byl udržován po dobu několika dní při teplotě +10 °C, během této doby se vytvořily žluté krystaly. Krystaly (3,97 g) byly separovány z roztoku a byly analyzovány semikvantitativní analýzou XRF. Krystaly byly čistý Na_3PO_4 ($<0,0025$ % Fe, 10,70 % Na). Filtrát obsahoval Na 5,4 %, P 1,80 % a Cr $<0,001$ %.

30

Na sraženinu hydroxidu železitého bylo dále působeno NaOH, aby se odstranil fosfor zůstávající ve sraženině. Množství 2,4 g sraženiny bylo postupně přidáno do 9,6 g vody obsahující 0,105 g NaOH (100 %). Hodnota pH roztoku vzrostla na 12,7. Teplota vsádky byla udržována na 50 °C po dobu 2 h. Roztok byl pak filtrován. Bylo získáno 2,28 g sraženiny se složením 48,3 % Fe a 1,60 % P.

35

PATENTOVÉ NÁROKY

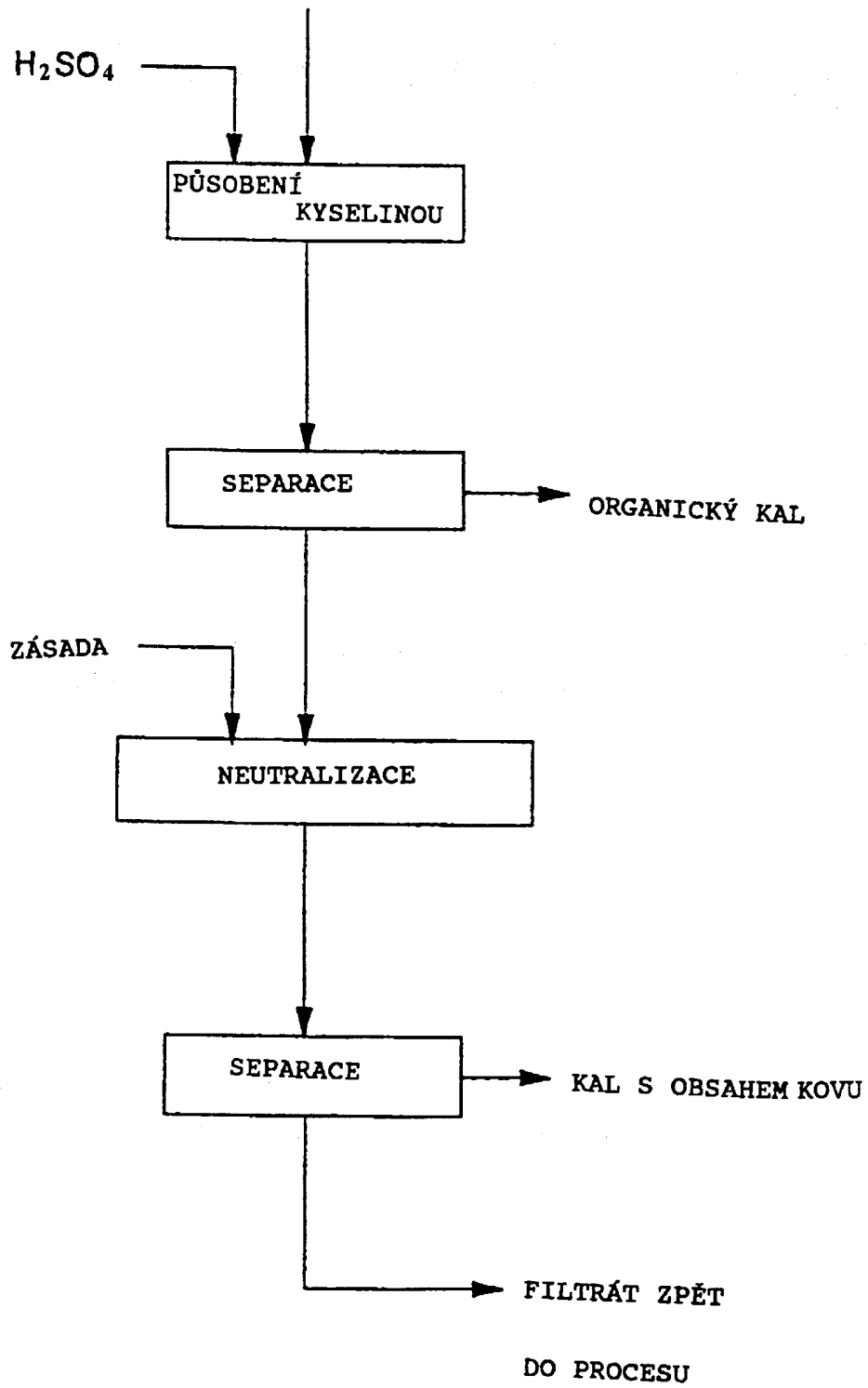
- 5 1. Způsob úpravy čistírenského kalu obsahujícího alespoň jeden kov, pocházející z koagulantu používaného při čištění odpadních vod, a fosfor a těžké kovy, s cílem oddělit nejméně jeden kov a fosfor a odstranit uvedené těžké kovy, kde uvedený nejméně jeden kov zahrnuje železo nebo železo a hliník, při níž se uvedený čistírenský kal okyselí, aby se rozpustily kovy obsažené v kalu, za vzniku okyseleného roztoku kalu obsahujícího nejméně 1 % hmotnostní nejméně
10 jednoho kovu, který má být odstraněn, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že způsob zahrnuje:
- první stupeň srážení zahrnující zvýšení pH okyseleného roztoku kalu a, pokud je to nutné, přidání fosforečnanu pro vysrážení nejméně jednoho kovu, který má být odstraněn ve formě fosforečnanu, molární poměr kovu nebo kovů, které mají být odstraněny ve formě fosforečnanu
15 je v prvním srážecím stupni kolem 1:1, načež se sraženina fosforečnanu separuje a tím se odstraní z roztoku obsahujícího těžké kovy, a
 - druhý stupeň srážení zahrnující zvýšení pH uvedeného roztoku obsahujícího těžké kovy a, pokud je to nutné, přidání vhodných chemikálií pro vysrážení těžkých kovů a poté odstranění
20 sraženiny.
2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že čistírenský kal je před prvním stupněm srážení upravován oxidačním činidlem, jako je peroxid vodíku, s cílem přeměnění dvojmocného železa na trojmocné.
25
3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že molární poměr kovu nebo kovů, které mají být přeměněny na fosforečnan, je upraven na hodnotu 1:1 před prvním stupněm srážení přidáním kyseliny fosforečné do rozpouštěcího stupně, při němž se čistírenský kal okyselí.
30
4. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že molární poměr kovu nebo kovů, které mají být přeměněny na fosforečnan, je upraven na hodnotu 1:1 před nebo během prvního stupně srážení přidáním roztoku fosforečnanu.
- 35 5. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že roztok získaný v prvním stupni srážení se před druhým stupněm srážení podrobí dalšímu srážení pomocí zvýšení pH s cílem vysrážet další podíl nejméně jednoho kovu, který má být odstraněn jako fosforečnan, poté se sraženina separuje.
- 40 6. Způsob podle nároku 5, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se uvedená sraženina fosforečnanu se uvádí do rozpouštěcího stupně, kde se čistírenský kal okyseluje.
7. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 6, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že v prvním stupni srážení se pH zvýší na hodnotu kolem 2 až 3 pro vyrážení fosforečnanu železitého.
45
8. Způsob podle nároku 7, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že sraženina fosforečnanu železitého separovaná v prvním srážecím stupni se upraví hydroxidem alkalického kovu, jako je hydroxid sodný, čímž se vytvoří nerozpustný hydroxid železitý a roztok obsahující rozpustný fosforečnan alkalického kovu, načež se hydroxid železitý separuje.
50
9. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 a 6, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že v prvním stupni srážení se pH zvýší na hodnotu kolem 3 až 4 pro vysrážení fosforečnanu železitého a hlinitého.
10. Způsob podle nároku 9, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že sraženina fosforečnanu železitého a hlinitého separovaná v prvním srážecím stupni se upraví hydroxidem alkalického kovu, jako je
55

hydroxid sodný, čímž se vytvoří nerozpustný hydroxid železitý a roztok obsahující rozpustný alkalický fosforečnan a hydroxid hlinitý, načež se hydroxid železitý separuje.

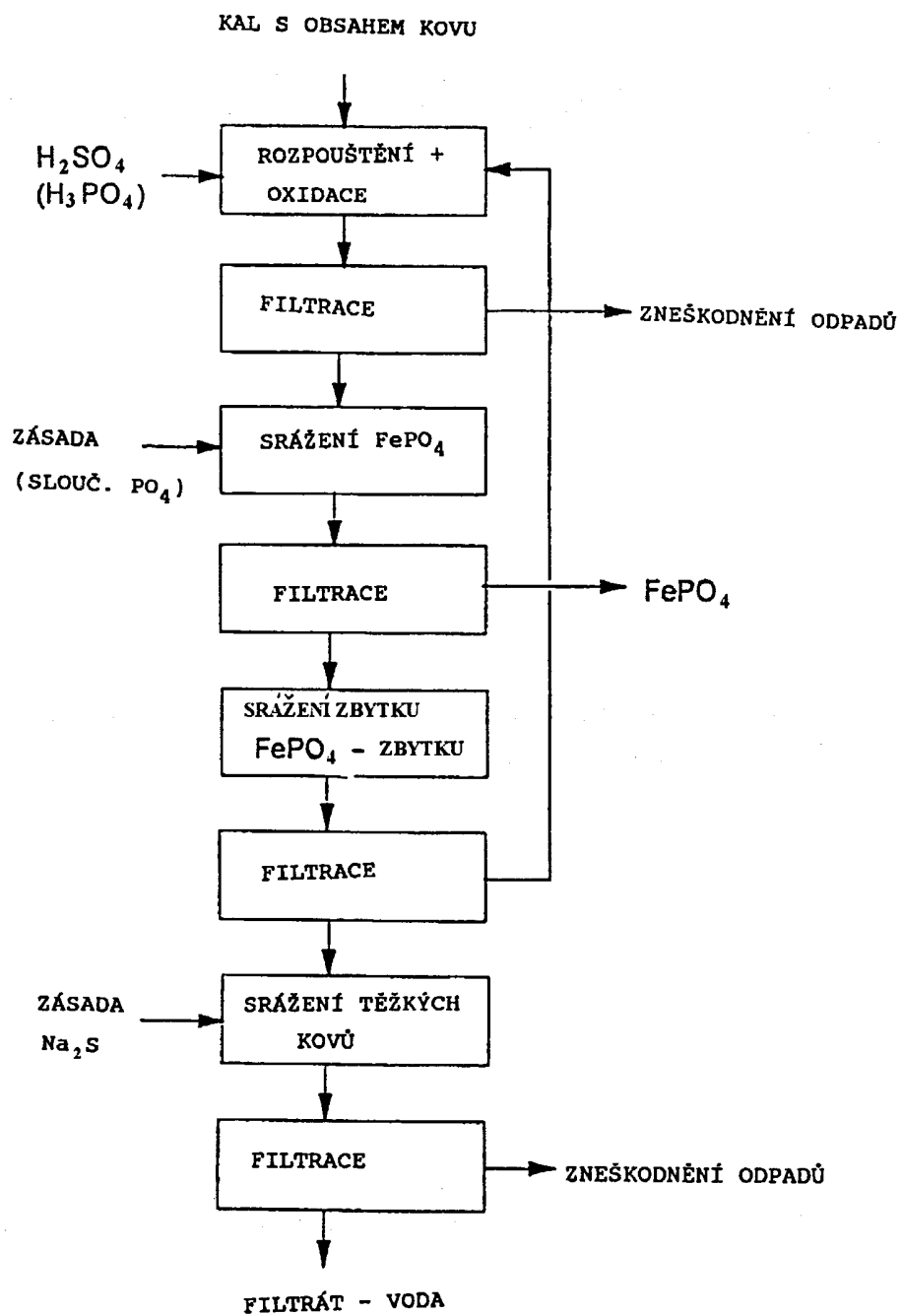
- 5 11. Způsob podle nároku 8 nebo 10, **vyznačující se tím**, že separovaný hydroxid železitý je po úpravě alkáliemi případně rozpuštěn v kyselině chlorovodíkové za vzniku roztoku chloridu železitého, v kyselině sírové za vzniku roztoku síranu železitého nebo v kyselině dusičné za vzniku dusičnanu železitého, přičemž uvedený roztok je použitelný jako koagulační činidlo.
- 10 12. Způsob podle nároku 8, **vyznačující se tím**, že uvedený roztok obsahující rozpustný alkalický fosforečnan se podrobí úpravě pro vysrážení alkalického fosforečnanu, načež se jeho sraženina separuje z roztoku obsahujícího fosforečnan.
- 15 13. Způsob podle nároku 12, **vyznačující se tím**, že uvedený roztok obsahující fosforečnan se použije pro úpravu molárního poměru kovu nebo kovů, které mají být převedeny na fosforečnan, před nebo v průběhu prvního srážecího stupně.
- 20 14. Způsob podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že hydroxid kovů alkalických zemin, jako je hydroxid vápenatý, se přidává do uvedeného roztoku obsahujícího rozpustný alkalický fosforečnan a hydroxid hlinitý, čímž se vysráží komplex fosforečnanu kovů alkalických zemin, jako je $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$, načež se sraženina separuje z roztoku obsahujícího alkalický hlinitan.
- 25 15. Způsob podle nároku 14, **vyznačující se tím**, že do uvedeného roztoku obsahujícího alkalický hlinitan se přidá kyselina, jako je kyselina sírová, pro snížení pH na úroveň výhodně mezi 7 a 8, při němž se vysráží hydroxid hlinitý, načež se sraženina separuje.
- 30 16. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že druhý srážecí stupeň se provádí při pH kolem 7 až 9 v přítomnosti látky vázající těžké kovy, jako je sirovodík nebo sulfid, např. sulfid sodný, kyselý sulfid sodný nebo sulfid železitý.
- 35 17. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že uvedený čistírenský kal zahrnuje kal s obsahem kovu získaný okyselením kalu z čistění odpadních vod z čistírny odpadních vod, po němž následuje sražení a separace kalu s obsahem kovu z filtrátu.

6 výkresů

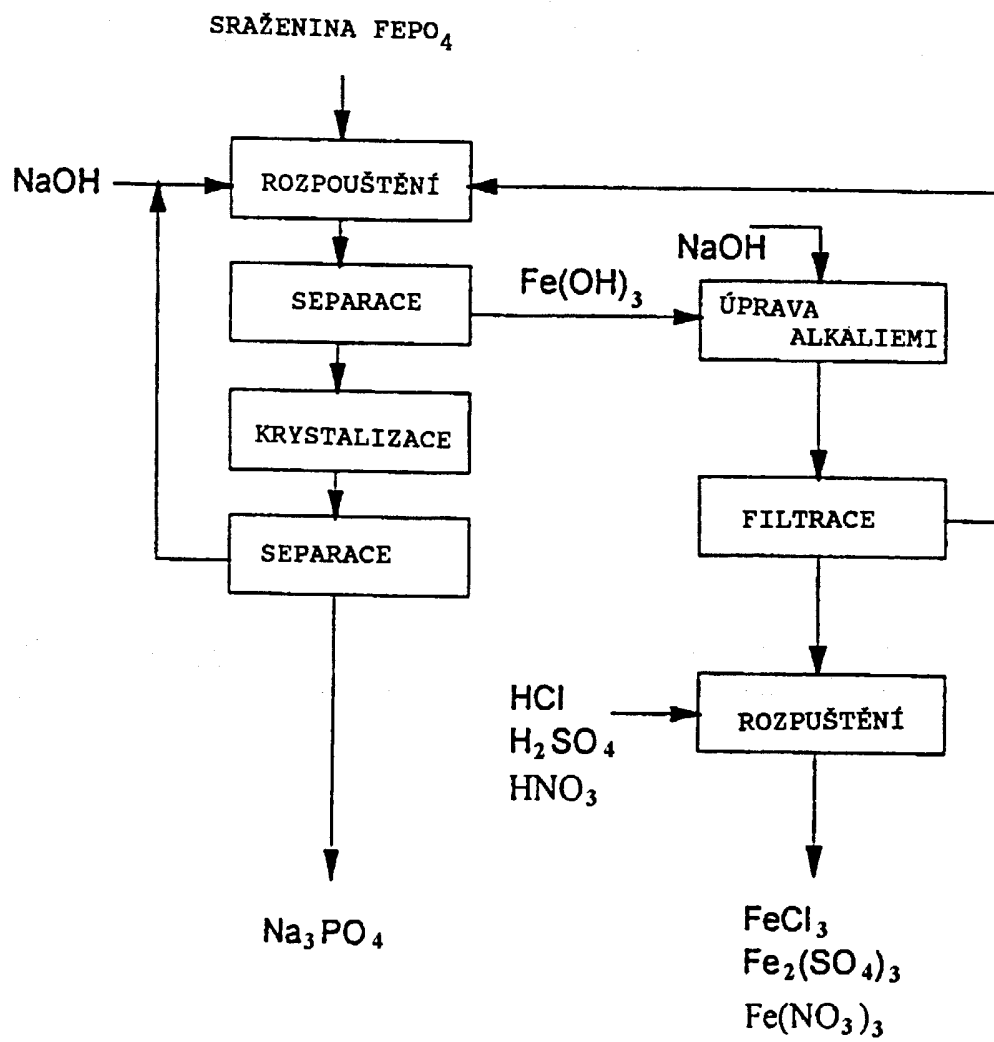
KAL Z ČISTÍRNY ODPADNÍCH VOD



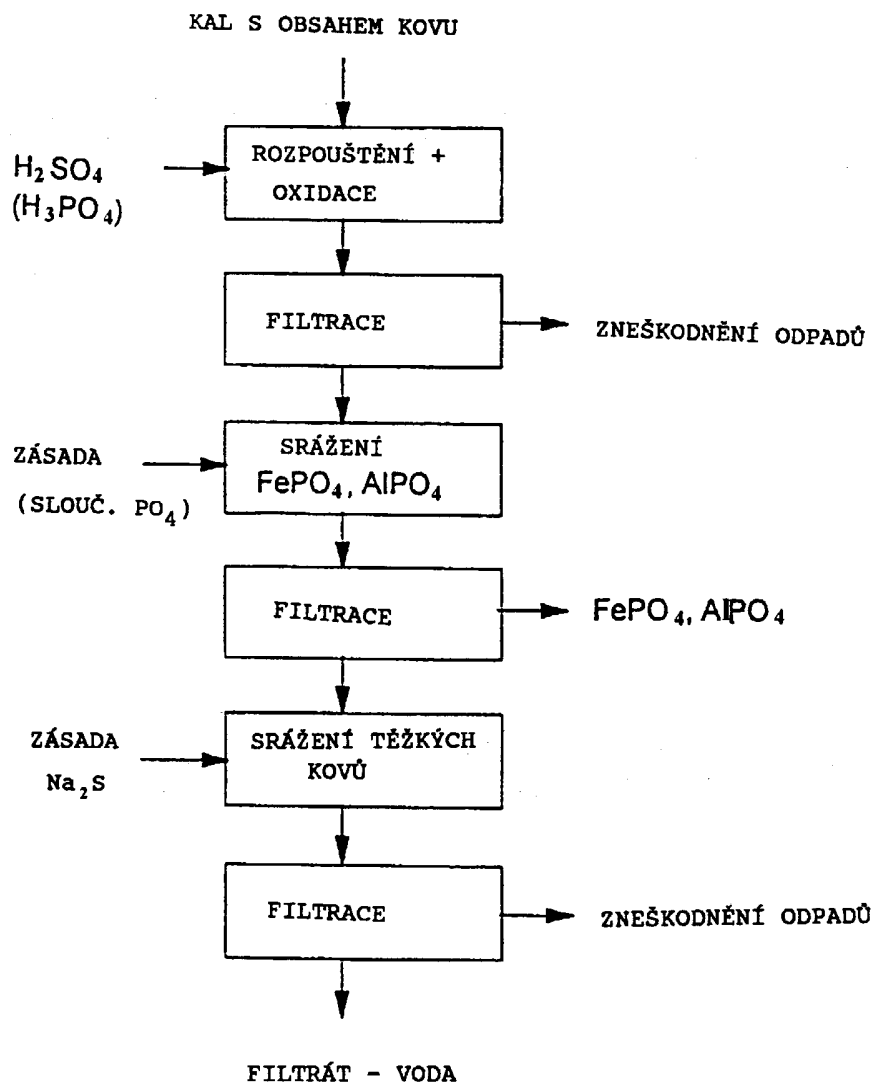
OBR. 1



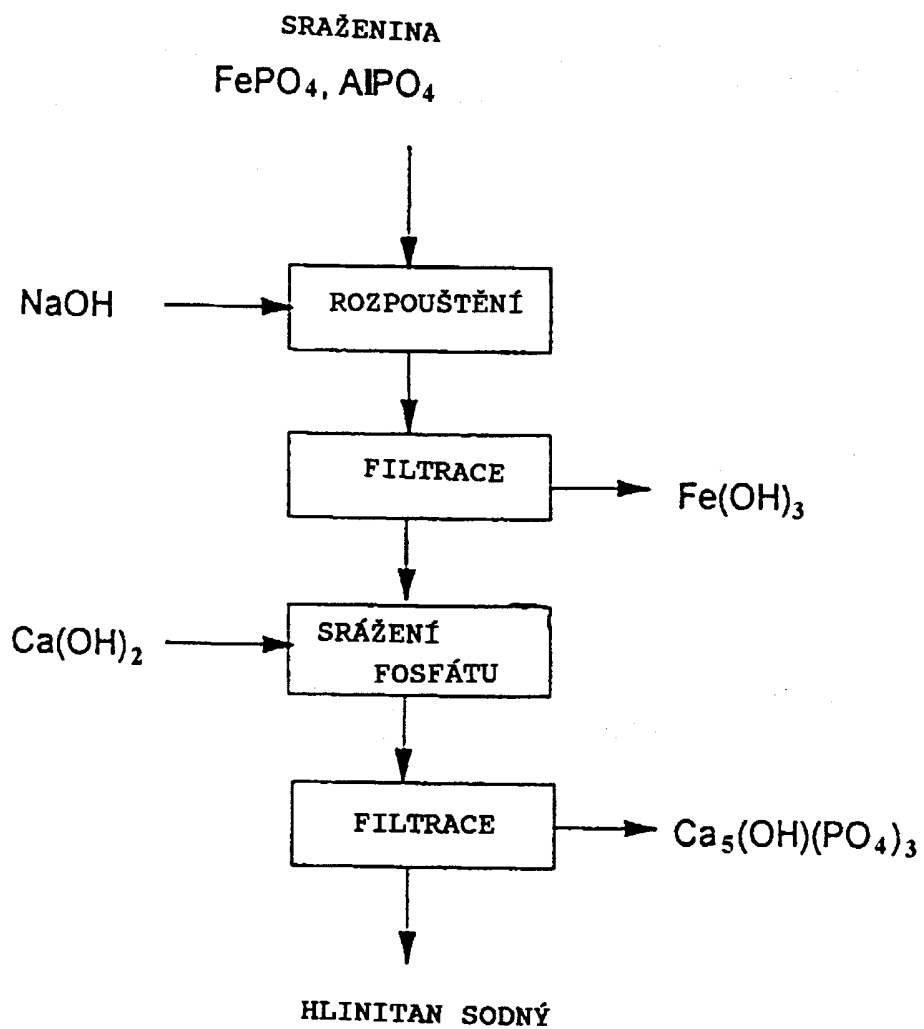
OBR. 2



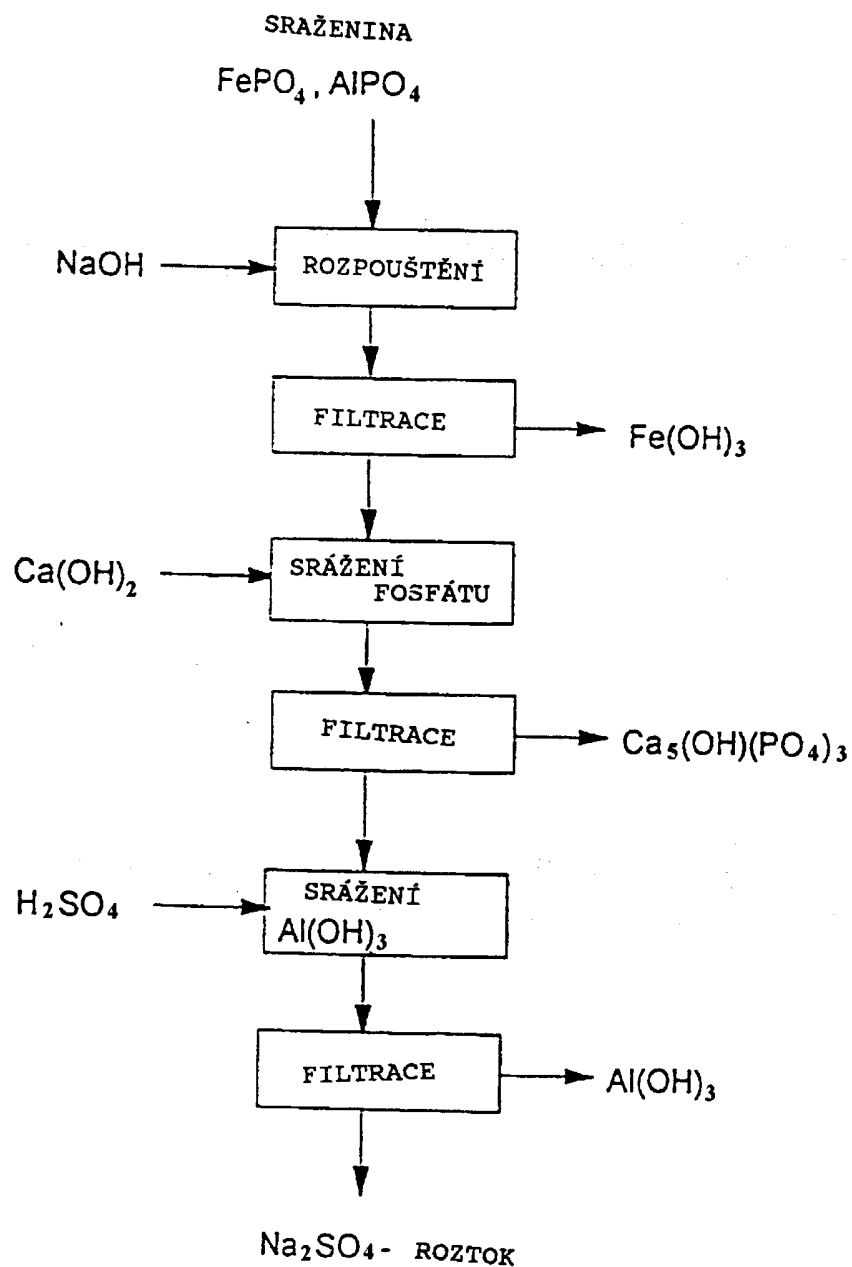
OBR. 3



OBR. 4



OBR. 5



OBR. 6

Konec dokumentu
