

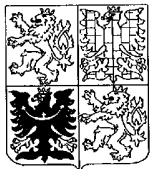
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1999 -4787

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **30.12.1999**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.11.2001**
(Věstník č. 11/2001)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 02 F 1/58

C 02 F 1/52

C 02 F 1/66

(71) Přihlašovatel:

VIDLÁŘ Jiří Prof. Ing. CSc., Ostrava, CZ;
NĚMEC Jaroslav Ing. DrSc., Praha, CZ;
OSNER Zdeněk Ing. CSc., Praha, CZ;
RACLAVSKÝ Jaromír Ing., Libušín, CZ;
SCHEJBAL Ctirad Prof. Ing. CSc., Ostrava, CZ;
STRNADOVÁ Nina Doc. Ing. CSc., Libušín, CZ;

(72) Původce:

Vidlář Jiří Prof. Ing. CSc., Ostrava, CZ;
Němec Jaroslav Ing. DrSc., Praha, CZ;
Osner Zdeněk Ing. CSc., Praha, CZ;
Raclavský Jaromír Ing., Libušín, CZ;
Schejbal Ctirad Prof. Ing. CSc., Ostrava, CZ;
Strnadová Nina Doc. Ing. CSc., Libušín, CZ;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob úpravy důlních vod hlinitanem sodným

(57) Anotace:

Způsob úpravy důlních vod roztokem hlinitanu sodného spočívá v tom, že se nejprve upraví pH vody na hodnotu 12,5 ± 0,5 a to buď pomocí vápenného hydrátu nebo hydroxidu vápenatého. Za stálého míchání se do vody nadávkuje potřebné množství roztoku hlinitanu sodného. Vzniklá sraženina se oddělí sedimentací a filtrací. Takto předčištěná voda se neutralizuje před vypuštěním do povrchových vod oxidem uhličitým na výsledné pH 6 až 9 a následně se provede separace tuhé fáze opět sedimentací nebo filtrací, případně následuje další stupeň úpravy pomocí měničů iontů.

CZ 1999 - 4787 A3

Popis vynálezu

Název vynálezu: Způsob úpravy důlních vod hlinitanem sodným

Oblast techniky :

Vynález se týká způsobu úpravy důlních vod obsahujících znečištění charakterizované především koncentrací rozpuštěných látek typu $\text{Na}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{HCO}_3^-$, dále pak Ca^{2+} , Mg^{2+} , kationtů těžkých kovů, uhličitanů, křemičitanů a fosforečnanů v koncentracích nad limity stanovených ukazatelů.

Stav techniky :

Úpravu důlních vod lze realizovat měniči iontů, srážecími postupy, odpařováním, membránovými procesy, adsorpcí a podobně. Nevýhodou použití měničů iontů je velké množství vznikajících roztoků a následná regenerace ionexů. Jejich užití je proto vhodné jen pro finální úpravy. Ostatní procesy mimo srážecích vyžadují velké provozní (především energetické nároky) a investiční náklady.

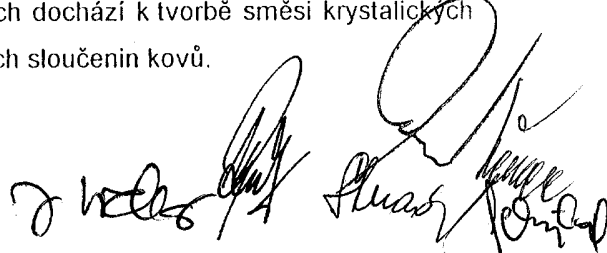
Běžná, dosud nejčastěji používaná technologie úpravy důlních vod je založena na odstraňování vysokého obsahu těžkých kovů srážením hydroxidy, například vápenatým a sodným (*Hutní sklářská příručka 17, řada V, 1971; Chimija i tehnologija vody, 8, 1986, 5, 74 až 76, Čištění odpadních vod z galvanotechniky – Ptáček a kol., SNTL 1981, Handbuch der Abwasser und Recycling für metallverarbeitende Industrie, München 1991*). Při tomto postupu jsou ionty kovů z rozpustných sloučenin převedeny do sraženiny těchto kovů. Vedle srážení ovlivňuje výslednou koncentraci kovů v upravené vodě i jejich adsorpce na hydratovaných oxidech. Nevýhodou tohoto způsobu je omezený rozsah použitelnosti v závislosti na jednotlivých součinech rozpustnosti sraženin.

Výstupní voda z běžných srážecích postupů prakticky ve známých případech obsahuje nadlimitní koncentrace síranových iontů a některých kationtů těžkých kovů. Pro její vypouštění do stálých povrchových toků jsou nutné výjimky z doporučených limitů ukazatelů, pokud není, zajištěno ředění v rámci povrchových vod.

Podstata vynálezu :

Podstata řešení podle vynálezu spočívá v postupu při němž se do důlní vody (typu $\text{Na}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{HCO}_3^-$, obsahující anionty SO_4^{2-} v koncentraci nad 300 mg/l, sumu aniontů HCO_3^- , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} a sumu kationtů Fe, Mn, Cu, Zn, K, Cd, Pb, Mg, V, uran a jeho radioizotopy v koncentracích nad stanovenými limity) v prvním stupni upraví její hodnota pH na $12,5 \pm 0,5$ a to pomocí vápenného hydrátu nebo hydroxidu vápenatého za současné homogenizace. Ve druhém stupni se dávákuje za současné homogenizace hlinitan sodný. Reakční směs musí být dokonale homogenizována.

Ve třetím stupni dojde k oddělení kapalně fáze od sraženiny sedimentací a filtrací. Za přítomnosti hlinitých a vápenných iontů v optimálních reakčních podmínkách dochází k tvorbě směsi krystalických fází, a to ettringitu, calcitu, síranu vápenatého a těžko rozpustných sloučenin kovů.



Ve čtvrtém stupni se předčištěná alkalická (desulfatovaná) voda neutralizuje oxidem uhličitým na výsledné pH 6 až 9 se současným oddělením kapalné fáze od vzniklé sraženiny opět sedimentací nebo filtrací, případně je tato voda dále upravována pomocí měničů iontů.

Výhodou tohoto srážecího postupu je snížení koncentrací všech těžkých kovů, a to hluboko pod stanovené limity za současného snížení aniontů SO_4^{2-} na požadovanou koncentraci umožňující vypouštění těchto vod do stálých povrchových toků.

Příklad provedení vynálezu :

Příklad 1

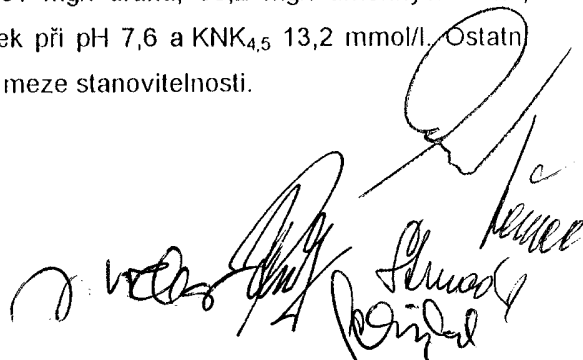
Důlní voda s obsahem 1.300 mg/l síranů; 14 mg/l chloridů; 635 mg/l sodíku; 176 mg/l vápníku; 90 mg/l hořčíku; 7,16 mg/l železa; 1,6 mg/l manganu; 0,04 mg/l hliníku; 0,01 mg/l kadmia; 2 mg/l zinku; 0,2 mg/l olova; 0,1 mg/l vanadu; 0,2 mg/l uranu; 7,92 mg/l křemičitanů; 2.910 mg/l rozpuštěných látek a 10 mg/l nerozpuštěných látek při pH 7,2; $\text{KNK}_{4,5}$ 11 mmol/l je v prvním stupni upravena na hodnotu pH 12,4 pomocí vápenného hydrátu za současné homogenizace. Ve druhém stupni se dávkuje za současné homogenizace hlinitan sodný ve formě koncentrovaného roztoku FLOGANIT L-2 množství stanoveném z dávkovacích rovnic odvozených pro různá koncentrační pásma síranových iontů ve vyčištěné vodě. Dávkování vápenného hydrátu i hlinitanu sodného do důlní vody je provedeno prostřednictvím směšovacího kusu s rychlomísením s dobou zdržení cca 2 minuty a poté je voda převedena do aerátorů s dobou zdržení cca 20 až 45 minut. Po ukončení homogenizace reakční směsi je nadávkován pomocný koagulant a následuje separace suspenze filtrací (koagulant jen pro vylepšení parametrů filtrace – suspenze přirozeně nesedimentuje). Filtrát je sveden do akumulčního zásobníku.

Z akumulčního zásobníku je předčištěná alkalizovaná voda čerpána do neutralizačního stupně, kde je upravována její pH na 6 až 9 pomocí oxidu uhličitého rozpuštěného ve zpětném proudu z výstupu neutralizačního stupně. Vyčištěná důlní voda obsahuje 250 mg/l síranů; 14 mg/l chloridů; 0,04 mg/l železa; 0,01 mg/l manganu; 1220 mg/l sodíku; 1,8 mg/l hliníku; 0,01 mg/l uranu; 2.280 mg/l rozpuštěných látek; 9 mg/l nerozpuštěných látek (po klidové sedimentaci jemné suspenze po neutralizaci) při pH 7,9 a $\text{KNK}_{4,5}$ - 37,0 mmol/l. Ostatní sledované ukazatele byly na hranici meze stanovitelnosti.

Příklad 2

Důlní vody s obsahem 3.360 mg/l síranů; 6 mg/l chloridů; 8,1 mg/l sodíku; 120 mg/l vápníku; 91 mg/l hořčíku; 131,6 mg/l železa; 1,66 mg/l manganu; 442,6 mg/l hliníku; 0,2 mg/l uranu; 22,9 mg/l křemičitanů; 74 mg/l amonných iontů; 4.720 mg/l rozpuštěných látek a při pH 2,2. Další postup je shodný s příkladem 1.

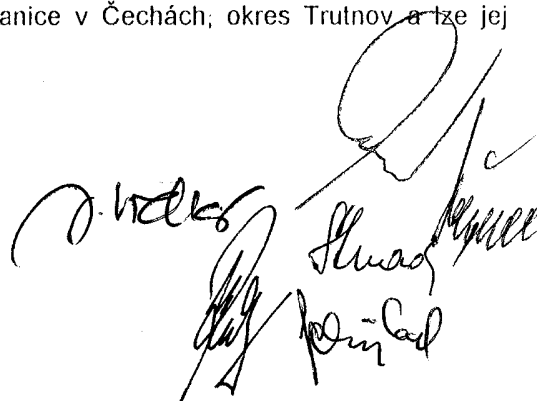
Upravená důlní voda na výstupu pak dosahovala 120 mg/l síranů; 6 mg/l chloridů; 236 mg/l sodíku; 0,1 mg/l železa; 0,01 mg/l manganu; 4,8 mg/l hliníku; 0,01 mg/l uranu; 36,2 mg/l amonných iontů; 1750 mg/l rozpuštěných látek; 20 mg/l nerozpuštěných látek při pH 7,6 a $\text{KNK}_{4,5}$ 13,2 mmol/l. Ostatní sledované ukazatele byly stejně jako v příkladu 1 na hranici meze stanovitelnosti.



Průmyslová využitelnost :

02.08.01

Způsob úpravy důlních vod hlinitanem sodným je vhodný pro všechny vody typu $\text{Na}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{HCO}_3^-$
Byl vyvinut pro Úpravnu důlních vod Dolu Kateřina - Radvanice v Čechách, okres Trutnov a lze jej
aplikovat u všech důlních vod tohoto typu.



Handwritten signatures and initials, including the name "D. Vokos" and other illegible signatures.

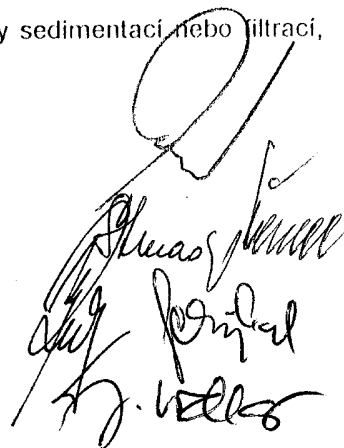
02.08.01

Patentové nároky

Název vynálezu: Způsob úpravy důlních vod hlinitanem sodným

Způsob úpravy důlních vod obsahujících anorganické znečištění charakterizované především obsahem rozpuštěných látek typu Na^+ - SO_4^{2-} - HCO_3^- , dále pak Ca^{2+} , Mg^{2+} , kationtů těžkých kovů, uhličitanů, křemičitanů a fosforečnanů v koncentracích nad stanovené limity hlinitanem sodným **se vyznačuje tím, že:**

- v prvním stupni se u upravované respektive čištěné vody upraví hodnota pH na $12,5 \pm 0,5$ a to buď pomocí vápenného hydrátu nebo hydroxidu vápenatého za současné homogenizace,
- ve druhém stupni se dává za současné homogenizace potřebné množství hlinitanu sodného,
- ve třetím stupni se provede oddělení kapalné fáze od sraženiny filtrací,
- ve čtvrtém stupni se předčištěná alkalická (desulfatovaná) voda neutralizuje oxidem uhličitým na výsledné pH 6 až 9 se současným oddělením kapalné fáze od sraženiny sedimentací nebo filtrací, případně je tato voda dále upravována pomocí měničů iontů.



Handwritten signature and stamp, likely indicating approval or registration of the patent.