

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: 17.12.2010

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: 12.12.2012
(Věstník č. 50/2012)

(21) Číslo dokumentu:

2010-948

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

C02F 1/52

(2006.01)

(71) Přihlašovatel:

VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ - TECHNICKÁ
UNIVERZITA OSTRAVA, Ostrava - Poruba, CZ
D&DAXNER TECHNOLOGY s.r.o., Ostrava, CZ

(72) Původce:

Heviánková Silvie Ing. Ph.D., Želatovice, CZ
Bestová Iva Ing. Ph.D., Ostrava, CZ
Daxner Jaromír, Šenov, CZ
Václavík Vojtěch Ing. Ph.D., Ostrava, CZ

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Činidlo s kombinovaným účinkem a způsob
čištění a úpravy odpadních vod za použití
tohoto činidla**

(57) Anotace:

Způsob využití činidla s kombinovaným účinkem a činidlo s kombinovaným účinkem, kdy činidlo je tvořeno zbytkem po spalování biomasy rostlinného původu při teplotách 225 °C až 1000 °C, a to vápníku ve formě oxidu a/nebo hydroxidu a/nebo uhličitanu vápenatého pro úpravu hodnoty pH a srážení, zuhelnatělých a nespálených zbytků organických látek a sloučenin křemíku pro sorpční účinek, sloučenin hliníku a železa, z nichž se při kontaktu s vodou s hodnotou pH nižší než 4, uvolňuje hliník a železo v iontové formě vytvářející hydratované oxidy hliníku a železa, které mají koagulační účinky a spolu s nerozpustnými sloučeninami hlinitokřemičitanů a křemičitanů působících při čištění jako zatěžkávadlo, přičemž tyto jednotlivé procesy probíhají současně v jedné technologické operaci.

Činidlo s kombinovaným účinkem a

čištění

odpadních vod

Oblast techniky

Vynález se týká činidla s kombinovaným účinkem vytvořeného ze zbytků po spalování biomasy rostlinného původu a způsobu jeho využití. Činidlo s kombinovaným účinkem využívá účinných látek pro úpravu hodnoty pH, srážení, sorpci, čiření vod obsahujících znečištění charakterizované anorganickými látkami typu sodíku, síranů, hydrogenuhličitanů, vápenatých a hořečnatých iontů, kationtů těžkých kovů, uhličitánů, křemičitanů, fosforečnanů, organickými látkami typu nepolárních extrahovatelných látek, extrahovatelných látek, polyaromatických uhlovodíků, fenolů, huminových látek, uhlovodíků a biologickými látkami.

Dosavadní stav techniky

Ke zvýšení hodnoty pH vody se používá hydroxid vápenatý, oxid vápenatý, hydroxid sodný, případně uhličitán vápenatý. Nevýhodou použití výše zmíněných činidel je skokové zvýšení hodnoty pH, která po strmém vzestupu hodnoty pH klesne k ustálení rovnovážné hodnoty pH. Pro srážecí postupy se používají silné hydroxidy například hydroxid vápenatý nebo sodný. Při tomto postupu jsou ionty kovů z rozpustných sloučenin převedeny do sraženiny hydroxidů těchto kovů. Vedle srážení ovlivňuje výslednou koncentraci kovů ve vodě jejich koprecipitace a adsorpce na hydratovaných oxidech.

Sorpce je komplexní proces, při kterém dochází jak k adsorpci, tak k absorpci, popř. i k chemické reakci, nebo jinému vázání adsorbátu na styku kapalně a/nebo plynné fáze s fází tuhou. V současnosti jsou známy sorpční materiály na bázi uhlíku, křemíku, jílových minerálů a polymerních pryskyřic, případně méně účinné sorbenty, jako je koks a popílek ze spalování hnědého a černého uhlí. Toto technické řešení je předmětem patentu CZ 278405 B6 Sorbent pro fixaci toxických, radioaktivních a znečišťujících látek ze spalování pevných paliv, kde je jako sorbent použit popel získaný spalováním pevných paliv při teplotě vyšší než 1000 °C. Pro sorpci je možné také použití materiálů na bázi rašeliny.

Čiření je komplexní proces, při němž jsou především koloidní a jemně suspendované látky, převáděny do separovatelné suspenze, zahrnuje jak chemické reakce, tak fyzikálně-chemické a hydraulické procesy. Podstatou čiření je koagulace, při tomto fyzikálně chemickém procesu se z vody odstraňují koloidní látky organického a anorganického původu, jako jsou huminové

látky, bílkoviny, mýdla, barviva, ligninsulfonany, bakterie, částice jílu, anorganické a komplexní sraženiny, které nelze odstranit sedimentací ani filtrací. Mechanismus koagulace spočívá ve shlukování koloidních částic velikosti od 1 nm do 1 μ m do větších agregátů poutaných mezimolekulovými adhezními silami, jejichž velikost již umožňuje účinnou separaci sedimentací a filtrací. Typickými koagulačními činidly jsou soli hliníku nebo železa, které hydrolyzují za vzniku částic opačného znaménka než částice nečistot. Proces čiření lze intenzifikovat pomocnými koagulačními prostředky, například zatěžkávadly na bázi hlinitokřemičitanů a křemičitanů.

Čištění a úpravu vod lze proto charakterizovat jako jednotlivé procesy zahrnující úpravu hodnoty pH, srážení, sorpci, čiření, které jsou charakteristické nutnou návazností a kombinací po sobě působících procesů. Nevýhodou výše zmíněných procesů je vznik špatně usaditelného a odvodnitelného kalu.

Zbytky po spalování biomasy rostlinného původu se v současné době především ukládají na skládky, část se aplikuje do půdy pro její vylehčení a jako hnojivo a složka pro přípravu kompostu. Další způsob využití zbytků po spalování biomasy je jejich aplikace jako přísada do cementu a vápna ve stavebních směsích.

Podstata vynálezu

Uvedené nedostatky je možné do značné míry odstranit řešením podle vynálezu, jehož podstatou je činidlo s kombinovaným účinkem a způsob využití účinných látek obsažených v činidle s kombinovaným účinkem, které je tvořeno zbytky po spalování biomasy rostlinného původu při teplotách 225 až 1000 °C, a to vápníku ve formě oxidu a/nebo hydroxidu a/nebo uhličitanu vápenatého pro úpravu hodnoty pH a srážení, zuhelnatělých a nespálených zbytků organických látek a sloučenin křemíku pro sorpční účinek, sloučenin hliníku a železa, z nichž se při kontaktu s vodou s hodnotou pH nižší než 4, uvolňuje hliník a železo v iontové formě vytvářející hydratované oxidy hliníku a železa, které mají koagulační účinky a spolu s nerozpustnými sloučeninami hlinitokřemičitanů a křemičitanů působících při čiření jako zatěžkávadlo, přičemž tyto jednotlivé procesy probíhají současně v jedné technologické operaci. Není proto nutné vytváření dílčích kroků v jednotlivých technologických operacích při čištění a úpravě vody. Výhodou je také postupný účinek působení činidla zejména při úpravě hodnoty pH, kdy nárůst hodnoty pH je pozvolný, vykazuje dlouhou dobu ustálené hodnoty pH, která klesá velmi zvolna pouze v souvislosti

s působením vnějších vlivů, je proto použitelné k čištění vody a úpravě hodnoty pH zejména stojatých povrchových vod, ve kterých je skokové zvýšení hodnoty pH nežádoucí, například při nutnosti šetrného účinku k vodnímu prostředí. Obsah účinných látek ve zbytcích po spalování biomasy rostlinného původu se musí být minimálně: CaO 6% hmotnosti zbytků po spalování biomasy rostlinného původu, Al_2O_3 0,1% hmotnosti zbytků po spalování biomasy rostlinného původu, Fe_2O_3 0,10% hmotnosti zbytků po spalování biomasy rostlinného původu, SiO_2 4% hmotnosti zbytků po spalování biomasy rostlinného původu, nespálené organické látky ve formě především aktivního uhlí 2% hmotnosti zbytků po spalování biomasy rostlinného původu. Ve zbytcích po spalování biomasy rostlinného původu se mohou vyskytovat pevně vázané těžké kovy, které jsou při použití v definovaném rozsahu dávkování 0,1 až 30 kg čínidla s kombinovaným účinkem na 1 m³ vody imobilizovány, čili jsou pevně vázány v tuhé fázi a nezasahují tedy do procesu čištění a úpravy vody a neuvolňují se ani ze vzniklého kalu. Zbytky po spalování biomasy rostlinného původu jsou využitelné v rozsahu velikosti částic 0,002 až 5,6 mm. Podle potřeby a způsobu využití, je možné čínidlo s kombinovaným účinkem potencovat pro vyšší účinek alkalizace a srážení oxidem/hydroxidem/uhličitanem vápenatým, příp. hydroxidem sodným a pro vyšší účinek koagulace přidavkem koagulačních čínidel, a to solemi hliníku a železa. Potencující látky lze dávkovat jak jednotlivě, tak společně ve vzájemně libovolném poměru v závislosti na účelu použití až do 90 % hmotnosti zbytků po spalování biomasy rostlinného původu, přičemž je vždy zachován kombinovaný účinek čínidla. Při použití zbytků po spalování biomasy především pro náplně aktivních filtrů pro čištění a úpravu vod je možné zbytky po spalování agregovat extrudací, peletizací, lisováním za použití pomocných tmelících pojiv, a to vody, grafitu, kaolinitických jílů, montmorillonitických jílů, illitových jílů, organických mastných kyselin a jejich derivátů, síranu vápenatého, amorfního siliciumdioxidu, portlandského cementu, hlinitanového cementu, lignosulfonanu, sacharidů, kyseliny křemičité a jejich vzájemných kombinací. Použití čínidla s kombinovaným účinkem je možné v rozsahu dávkování 0,1 až 30 kg na jeden m³ vody.

vytlačeno

Příklady provedení technického řešení

Příklad 1

Úprava hodnoty pH srážkové vody odtékající z deponie chemosádrovce

Srážková voda s hodnotou pH 3,2 odtékající ze skládky chemosádrovce je zachycována v retenční nádrži. Z této retenční nádrže je přivedena do reakční nádrže a je upravena pomocí

- 7 -

000001

čínidla s kombinovaným účinkem o zrnitosti $0,5 \sqrt{1}$ mm potencovaného hydroxidem vápenatým v množství odpovídajícím 0,5 kg čínidla na 1 m^3 srážkové vody z deponie chemosádrovce za současné homogenizace pomocí mechanického míchadla. Doba zdržení v reakční nádrži činí 10 minut. Suspenze je dále vedena do akumulární nádrže, odkud je odsazená neutralizovaná voda řízeně vypouštěna do recipientu. Odsazená neutralizovaná voda má hodnotu pH 7,5.

Příklad 2

Čištění důlní vody znečištěné ropnými látkami

Důlní voda s obsahem iontů kovů železa, manganu a dalších při hodnotě pH 2,9, znečištěná ropnými látkami, je přivedena do vstupní reakční nádrže a je upravena pomocí extrudovaného čínidla s kombinovaným účinkem v množství odpovídajícím 1,4 kg čínidla na 1 m^3 důlní vody za současné homogenizace pomocí mechanického míchadla. Doba zdržení ve vstupní reakční nádrži činí 20 minut. Ionty kovů v důlní vodě jsou tímto procesem z rozpustných sloučenin převedeny do sraženin těchto kovů, ropné látky jsou odstraněny sorpcí a hodnota pH v suspenzi je 8,3. Po ukončení homogenizace následuje separace suspenze sedimentací. Odsazená voda je převáděna do akumulárního zásobníku, odkud je řízeně vypouštěna.

Příklad 3

Čiření kyselých důlních vod

Do důlní vody při hodnotě pH 2,6, s koncentrací hliníku 0,04 mg/l a železa 31 mg/l je dávkováno čínidlo s kombinovaným účinkem o zrnitosti $0,020 \sqrt{0,5}$ mm v množství odvozeném laboratorním koagulačním testem tj. 1,2 kg na 1 m^3 důlní vody. Dávkování čínidla s kombinovaným účinkem je provedeno do směšovacího kusu s rychlomísením s dobou zdržení 2 minuty, přičemž bezprostředně po nadávkování dochází k uvolnění iontů železa a hliníku vázaných v čínidle s kombinovaným účinkem, poté je suspenze převedena do reakční nádrže s pomalým mechanickým promícháváním s dobou zdržení 30 minut, kde dochází k vyvločkování znečišťujících látek do vločkového mraku. Po ukončení homogenizace následuje separace suspenze sedimentací, přičemž sedimentace probíhá rychle díky zatěžkávacímu účinku čínidla s kombinovaným účinkem. Odsazená voda při hodnotě pH 7,2 a obsahu iontů železa 0,03 mg/l a hliníku 0,02 mg/l je převáděna do akumulárního zásobníku, odkud je řízeně vypouštěna. Kal je následně odvodňován na sítopásovém lisu.

Příklad 4

Úprava důlní vody z těžby polymetalických rud

Důlní voda z těžby polymetalických rud s obsahem iontů kovů Fe 313 mg/l, Cu 2,5 mg/l, Zn 8,3 mg/l, Al 75 mg/l, Mn 25 mg/l při hodnotě pH 3,65 protéká aktivním filtrem s náplní tvořenou čínidlem s kombinovaným účinkem o zrnitosti 2 $\sqrt{4}$ mm. Upravená důlní voda má hodnotu pH 8,4, obsah iontů kovů je Fe 0,04 mg/l, Cu 0,11 mg/l, Zn 0,17 mg/l, Al 0,15 mg/l, Mn 1,08 mg/l. Množství činidla uvolněného do vody činí 3 kg na 1 m³ vody

Příklad č.5

Čínidlo s kombinovaným účinkem tvořené zbytky po spalování biomasy rostlinného původu při teplotě spalování 800 $\sqrt{890}$ °C obsahující 23 % hmotnosti zbytků po spalování biomasy rostlinného původu CaO, 1,5 % hmotnosti zbytků po spalování biomasy rostlinného původu Al₂O₃, 14 % hmotnosti zbytků po spalování biomasy rostlinného původu Fe₂O₃, 33% hmotnosti zbytků po spalování biomasy rostlinného původu SiO₂, 21% hmotnosti zbytků po spalování biomasy rostlinného původu nespálených organických zbytků a aktivního uhlí, 7,5 % hmotnosti zbytků po spalování biomasy rostlinného původu komplexu těžkých kovů. Zrnitostní podíl 0,5 $\sqrt{1}$ mm je potencován hydroxidem vápenatým v množství 0,3 hmotnostních % na 1 hmotnostní % zrnitostního podílu 0,5 $\sqrt{1}$ mm. Zrnitostní podíl 1 $\sqrt{2}$ mm je potencován 0,1 hmotnostními % síranu hlinitého na 1 hmotnostní % zrnitostního podílu 1 $\sqrt{2}$ mm. Zrnitostní podíl 2 $\sqrt{5,6}$ mm je využíván jako náplň aktivních filtrů.

Příklad 6

Čínidlo s kombinovaným účinkem tvořené zbytky po spalování biomasy rostlinného původu při teplotě spalování 400 $\sqrt{500}$ °C v rozsahu velikosti částic 0,01 $\sqrt{5}$ mm, obsahující 51 % hmotnosti zbytků po spalování biomasy rostlinného původu CaO, 1,6 % hmotnosti zbytků po spalování biomasy rostlinného původu Al₂O₃, 9 % hmotnosti zbytků po spalování biomasy rostlinného původu Fe₂O₃, 10% hmotnosti zbytků po spalování biomasy rostlinného původu SiO₂, 25,9 % hmotnosti zbytků po spalování biomasy rostlinného původu obsahující nespálené organické zbytky a aktivního uhlí, 2,5 % hmotnosti zbytků po spalování biomasy rostlinného původu komplexu těžkých kovů, je extrudováno pomocí vody a kaolinitického jílu na velikost agregátu 2 mm. Takto připravené čínidlo s kombinovaným účinkem je využíváno k úpravě pH, snížení koncentrace fosforu a odstranění zákalu způsobeného koloidními látkami v rybníčních vodách.

Průmyslová využitelnost.

Řešení podle vynálezu je využitelné v oblasti čištění povrchových, průmyslových, splaškových a městských vod. Dále v oblasti mobilní a semimobilní technologie čištění a úpravy vod a v oblasti havarijní úpravy a čištění vodního prostředí.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Činidlo s kombinovaným účinkem pro úpravu a čištění odpadních vod, vyznačující se tím, že je tvořeno zbytkem po spalování biomasy rostlinného původu vznikající při teplotě hoření 225 ~~Fe~~^{Fe} 1000 °C obsahujícím účinné látky oxid vápenatý CaO a/nebo hydroxid vápenatý Ca(OH)_2 a/nebo uhličitan vápenatý CaCO_3 v minimálním množství 6 % hmotnosti zbytků po spalování biomasy rostlinného původu, oxid hlinitý Al_2O_3 v minimálním množství 0,1 % hmotnosti zbytků po spalování biomasy rostlinného původu, oxid železitý Fe_2O_3 v minimálním množství 0,1 % hmotnosti zbytků po spalování biomasy rostlinného původu, oxid křemičitý SiO_2 v minimálním množství 4 % hmotnosti zbytků po spalování biomasy rostlinného původu, nespálené organické zbytky ve formě aktivního uhlí v minimálním množství 2 % hmotnosti zbytků po spalování biomasy rostlinného původu a ostatní nespalitelné anorganické látky v minimálním množství 2 % hmotnosti zbytků po spalování biomasy rostlinného původu, přičemž maximální hranice jednotlivých složek v % hmotnosti zbytků po spalování biomasy rostlinného původu není stanovena a jednotlivé složky mohou být zastoupeny ve vzájemně libovolném poměru.
2. Činidlo s kombinovaným účinkem podle nároku 1, vyznačující se tím, že zbytky po spalování biomasy rostlinného původu mají velikost zrna 0,002 ~~5,6~~ mm.
3. Činidlo s kombinovaným účinkem podle nároků 1 a 2, vyznačující se tím, že zbytky po spalování biomasy rostlinného původu jsou upraveny extrudací, peletizací, lisováním.
4. Činidlo s kombinovaným účinkem podle nároku 3, vyznačující se tím, že pro extrudaci, peletizaci a lisování jsou použita pomocná tmelící pojiva, a to voda, grafit, kaolinitické jíly, montmorillonitické jíly, illitové jíly, organické mastné kyseliny a její deriváty, síran vápenatý, amorfni siliciumdioxid, portlandský cement, hlinitanový cement, lignosulfonan, sacharidy, kyselina křemičitá a jejich vzájemné kombinace.

5. Činidlo s kombinovaným účinkem podle nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že pro zvýšení účinku činidla s kombinovaným účinkem je ~~možné~~ ^{možné} ~~potencování~~ pro vyšší účinek alkalizace a srážení oxidem vápenatým, a/nebo hydroxidem vápenatým, a/nebo uhličitanem vápenatým a pro vyšší účinek koagulace přidavkem solí hliníku a železa v množství až 90% hmotnosti zbytků po spalování biomasy rostlinného původu, přičemž ^{potencující} látky lze dávkovat jak jednotlivě, tak společně ve vzájemně libovolném poměru v závislosti na účelu použití
6. Způsob čištění a úpravy odpadních vod za použití činidla s kombinovaným účinkem podle nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že činidlo s kombinovaným účinkem je využito pro úpravu hodnoty pH, srážení, sorpci, čiření vod obsahujících znečištění charakterizované anorganickými látkami typu sodíku, síranů, hydrogenuhličitanů, vápenatých a hořečnatých iontů, kationtů těžkých kovů, uhličitanů, křemičitanů, fosforečnanů, organickými látkami typu nepochlápavých extrahovatelných látek, extrahovatelných látek, polyaromatických uhlovodíků, fenolů, huminových látek, uhlovodíků a biologickými látkami, přičemž tyto jednotlivé procesy probíhají současně v jedné technologické operaci a dávkování činidla s kombinovaným účinkem do vody se pohybuje v rozmezí 0,1 ^u 30 kg činidla s kombinovaným účinkem na 1 m³ vody.