

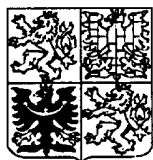
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

285 499

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLUVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **551-96**

(22) Přihlášeno: **26. 08. 94**

(30) Právo přednosti:
26. 08. 93 FI 93/933751

(40) Zveřejněno: **17. 07. 96**
(Věstník č. 7/96)

(47) Uděleno: **21. 06. 99**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **11. 08. 99**
(Věstník č. 8/99)

(86) PCT číslo: **PCT/FI94/00377**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 95/06005**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

C 02 F 1/26

C 02 F 11/06

(73) Majitel patentu:

KEMIRA OY, Espoo, FI;

(72) Původce vynálezu:

Oinas Pekka, Kokkola, FI;

Jokinen Simo, Oulu, FI;

(74) Zástupce:

**PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1273,
Praha 4, 14021;**

(54) Název vynálezu:

**Způsob získávání alespoň jednoho kovu
z okyseleného kalu odpadních vod**

(57) Anotace:

Kov, jímž je železo a popřípadě hliník, se extrahuje z koagulantu odpadních vod. K okyselenému kalu odpadních vod, obsahujícímu ionty železa a popřípadě hliníku a organické látky, se přidává okysličovadlo ke zmenšení množství organických látek, které nepříznivě ovlivňují následnou extrakci kapaliny kapalinou, a k oxidaci dvojmocného železa, obsaženého v okyseleném kalu odpadních vod, na trojmocné železo, načež se takto upravený okyselený kal odpadních vod extrahuje kapalinou za získání organické fáze obsahující ionty železa a popřípadě hliníku, z níž se potom oddělí ionty železa a popřípadě hliníku.

CZ 285 499 B6

Způsob získávání alespoň jednoho kovu z okyseleného kalu odpadních vod

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu získávání alespoň jednoho kovu z okyseleného kalu odpadních vod extrakcí kapaliny kapalinou. Získává se železo a popřípadě hliník z koagulantu odpadních vod.

10

Dosavadní stav techniky

Likvidace kalu odpadních vod je hlavním problémem v jednotkách čištění vody. Je to hlavně způsobeno obsahem těžkých kovů v kalu. Je obtížné najít vhodná místa pro odpad a s rostoucími standardy se stává vyplňování zemních dutin stále nákladnějším. Z tohoto pohledu se stává

15 rostoucí měrou významnou myšlenka recyklace kalů z odpadních vod. Úplná recyklace kalu odpadní vody by znamenala recyklaci koagulantů (železa a hliníku), částí organických látek kalu, získávání fosforu a separace těžkých kovů z kalu. Až dosud byla recyklace kalu realizována pouze částečně. Nejsou výrobní způsoby separace koagulačních chemikálií a fosforu z kalu.

20 Kal pochází z různých zdrojů čištění odpadních vod, například ze stádií předběžné, souběžné a následné precipitace. Jedním z možných způsobů zpracování kalu je napřed jeho odvodnění na obsah suché pevné látky 15 až 25 % a pak jeho použití v zemědělství, ke kompostování, zpopelnění nebo odvezení odvodněného kalu na skládku.

25 Jiným možným postupem je okyselit precipitační kal k rozpuštění kovů. Nerozpustné látky se odstraní filtrací. Rozpuštěné kovy a fosfor se vysrážejí a získá se kal nazývaný kovový kal. Kovový kal obsahuje železo a hliník z použitého koagulačního činidla a kromě toho fosfor a těžké kovy. Postup se může provádět také za zvýšené teploty ke zlepšení výtěžnosti a filtrovatelnosti, což jsou odvodňovací vlastnosti kalu. Zpracováváný kal může být kalem

30 předběžné, souběžné a následné precipitace, nebo jejich směsí.

Další alternativou zpracování kalu je hydrolýza, kde účelem je hydrolýza organického materiálu kalu na sloučeniny s krátkým řetězcem k využití v pozdějších stádiích procesu čištění odpadní vody, zejména jako zdroje uhlíku v denitrifikačním stupni. V průběhu hydrolýzy se kovy

35 surového kalu rozpouštějí v hydrolyzačním roztoku. Při tak zvané tepelné kyselé hydrolýze je teplota 150 až 160 °C a hodnota pH je nižší než 2, s výhodou 1 až 1,5. Po hydrolýze se oddělí nerozpuštěná část, to je organický kal, což je kal obsahující hlavně nerozpuštěné organické látky a částečně anorganický materiál, například vlákna a silikátové minerály. Hodnota pH získaného roztoku se zvýší až na přibližně neutrální úroveň zásadou, takže rozpuštěné kovy se vysrážejí

40 v podobě hydroxidů a fosfátů. Vysrážený kal, to je kovový kal, se pak oddělí. Kovový kal obsahuje železo a hliník a také fosfor a těžké kovy.

Při čištění odpadních vod se acidifikace ani hydrolýzy kalu běžně nepoužívá. Jedním z důvodů je nízká ziskovost. Dalším problémem je kovový kal, který nemá použití. Kovový kal obsahuje

45 těžké kovy, které činí kal škodlivým odpadem pro životní prostředí.

Kovový kal může být rozpuštěn v kyselině sírové nebo případně v kyselině chlorovodíkové a nerozpustné látky mohou být odfiltrovány. Kyselý roztok filtrátu obsahuje srážedla, fosfor a těžké kovy. Nelze ho recyklovat nebo využít jinak než jako takového a neexistují způsoby

50 k separaci prvků.

Rozpouštěcí extrakce, to je extrakce kapalina-kapalina, je dobře známou metodou oddělování různých prvků od sebe a v zásadě by bylo možno jí použít k separaci uvedených prvků. Jsou však potíže při aplikaci extrakce na okyselený kovový kal uvedeného druhu nebo na jakýkoli jiný

okyselený kal z čištění odpadních vod. Kyselý roztok, získaný vyloužením kalu odpadních vod kyselinou sírovou, nejenom obsahuje rozpuštěné kovy, ale obsahuje také nerozpustné jemné částice, koloidální složky, huminové kyseliny atd. Tyto nečistoty tvoří nežádoucí organický zbytek (crud), který má nejvíce nepříznivý vliv na extrakci. Významnou měrou zpomaluje přenos
 5 hmoty a oddělování fází. Při oddělování fází, po styku s organickou a vodnou fází se tato látka obvykle hromadí jako zvláštní vrstva mezi fázemi. Proto existence nerozpustného zbytku bránila využívání extrakčních metod při získávání železa a hliníku z okyseleného odpadního kalu.

Rozpouštěcí extrakce kovů ze silně kyselinových roztoků je známa ze zpracování vypotřebovaných mořicích lázní. Americký patentový spis číslo US 5 051 186 uvádí takový způsob k separaci železa a zinku za použití rozpouštěcí extrakce diethylhexylfosfátem (DEHPA) jakožto extrakčním činidlem. Získávání hliníku pomocí rozpouštěcí extrakce směsí monoethylhexylfosfátu (MDEHPA) a DEHPA popsali Cornwell a Zoltek (J. Water Pollut. Control Fed., sv. 49, str. 600 až 612). Proces, používající rozpouštěcí extrakce organickými extraktanty k odstranění železa z vodných kyselinových roztoků, je popsán v evropském patentovém spise
 15 číslo EP 58148, který se týká získávání čisté kyseliny extrakcí iontů železa do organického rozpouštědla. Rozpouštěcí extrakce použitá k selektivnímu získávání rozpuštěného železa a hliníku může při použití vhodného rozpouštědla, oddělit železo a hliník od těžkých kovů.

Úkolem vynálezu je vyvinout způsob, kterého by bylo možno použít k získávání alespoň jednoho kovu, obzvláště železa, nebo železa a hliníku, z okyseleného kalu odpadních vod, při němž by se z převážné části odstranily shora uvedené nedostatky.

25 Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je způsob získávání alespoň jednoho kovu z okyseleného kalu odpadních vod extrakcí kapaliny kapalinou, přičemž alespoň jedním kovem je železo a popřípadě hliník pocházející z koagulantu odpadních vod, podstata tohoto způsobu je v tom, že se k okyselenému kalu odpadních vod, obsahujícímu ionty železa a popřípadě hliníku a organické látky, přidává
 30 okysličovadlo ke zmenšení množství organických látek, které nepříznivě ovlivňují následnou extrakci kapaliny kapalinou, a k oxidaci dvojmocného železa, obsaženého v okyseleném kalu odpadních vod, na trojmocné železo, načež se takto upravený okyselený kal odpadních vod extrahuje kapalinou za získání organické fáze obsahující ionty železa a popřípadě hliníku, z níž
 35 se potom oddělí ionty železa a popřípadě hliníku.

Jako okysličovadlo se přidává roztok peroxidu vodíku o koncentraci alespoň 30 % hmotnostních. Dalšími možnými okysličovadly jsou kyslík, ozon, manganistan draselný, dvojchroman draselný, chlor a oxid chloričitý.

40 Okyselený kal odpadních vod se filtruje po přidání okysličovadla nebo se okyselený kal odpadních vod filtruje před přidáním okysličovadla.

Extrakce kapaliny kapalinou se provádí v extrakčním stupni a ve vypuzovacím (stripovacím)
 45 stupni, přičemž se v extrakčním stupni uvádí okyselený kal odpadních vod do styku s extrakčním roztokem nemísitelným s vodou za vzniku vodné fáze a organické fáze obohacené ionty železa a popřípadě hliníku, vodná fáze se od organické fáze oddělí, organická fáze se ve vypuzovacím stupni uvádí do styku s kyselým vodným vypuzovacím roztokem za vzniku vodné fáze, obohacené ionty železa a popřípadě hliníku, a organické fáze a vodná fáze obohacená kovovými
 50 ionty se oddělí od organické fáze.

Používá se extrakční roztok obsahující organický fosfát, jako je alkylfosfát, a organické rozpouštědlo.

Používá se alkylfosfát vybraný ze skupiny zahrnující monoalkylfosfáty, jako je mono-(2-ethylhexyl)fosfát, dialkylfosfáty, jako je di-(2-ethylhexyl)fosfát, a trialkylfosfáty, jako je tributylfosfát, a jejich směsi, přičemž se jako organické rozpouštědlo používá uhlovodíkové rozpouštědlo s dlouhým řetězcem, jako je petrolej.

5

Používá se extrakční roztok obsahující dále alkohol s dlouhým řetězcem, jako je 2-oktanol.

Hodnota pH se v průběhu extrakce upravuje přidáním neutralizačního činidla k alespoň částečnému kompenzování poklesu hodnoty pH, způsobovanému protony uvolňovanými z organického fosfátu.

10

Jako vypuzovací roztok se používá kyselina chlorovodíková nebo kyselina sírová.

Vypuzování (stripování) se provádí za redukčních podmínek, vytvořených použitím vypuzovacího roztoku tvořeného kyselinou siřičitou, získávanou probubláváním oxidu siřičitého vodou, nebo zředěnou kyselinou sírovou.

15

Okyselený kal odpadních vod, tvořený okyseleným kovovým kalem, se získává z čištění kalu odpadních vod v čističce odpadních vod okyselením a následným srážením kovového kalu z filtrátu.

20

Extrakční roztok obsahuje organický fosfát, organické rozpouštědlo a případně i alkohol s dlouhým řetězcem. Organickým fosfátem je s výhodou alkylfosfát, jako monoalkylfosfát, to je mono-(2-ethylhexyl)fosfát (MEHPA) a dialkylfosfát, jako di-(2-ethylhexyl)fosfát (DEHPA) nebo trialkylfosfát, jako tributylfosfát, nebo jejich směs, například směs MEHPA a DEHPA (MDEHPA). Extrakční roztok může obsahovat jiná organická reakční činidla. Jedním z nich, o kterém se zjistilo, že je velmi účinné spolu s DEHPA, je derivát hydroxychinolinu, například 8-hydroxychinolin. Organickým rozpouštědlem je s výhodou uhlovodíkové rozpouštědlo s dlouhým řetězcem, jako petrolej. Alkoholem s dlouhým řetězcem může být například 2-oktanol.

25

30

Vedle oxidace organických látek má peroxid vodíku v procesu další významnou úlohu. Peroxid vodíku také oxiduje dvojmocné železo na železo trojmocné, což zvyšuje účinnost extrakce železa, jelikož železnatý iont se extrahuje menší měrou do alkylfosfátů při nízkých hodnotách pH (hodnota pH nižší než 1,5). Pokud jde o odstranění organických látek, dává se přednost zpracování peroxidem vodíku před absorpcí aktivovaným uhlím. To je dáno nestejnorodostí napájeného kalového materiálu, která může způsobit neočekávané jevy způsobující ucpání lože pevného aktivovaného uhlí.

35

Po extrakci a separaci fází se kovové ionty zapojené do rozpouštědla stripují, to je reextrahují se anorganickou kyselinou, jako je kyselina chlorovodíková nebo sírová. Stripování může probíhat za redukčních podmínek. Účinným stripovacím činidlem je kyselina siřičitá vznikající probubláváním oxidu siřičitého kyselinou sírovou nebo vodou. Také se mohou používat ve vodě rozpustné sulfity nebo thiosulfáty, například jako sloučeniny alkalických kovů.

40

Při extrakci organickými fosfáty vzrůstá kyselost vodné fáze jak se protony z extrakčních činidel uvolňují. Jelikož extrakční kapacita klesá s klesající hodnotou pH, je výhodné provádět extrakci pokud možno při konstantní hodnotě pH. Toho lze dosáhnout přidáváním neutralizujících činidel, jako je hydroxid sodný nebo amoniak během extrakce. Hodnota pH vodné fáze musí však být pod 1,5, jelikož při vyšší hodnotě pH začínají rozpuštěné kovy precipitovat. Železo například precipituje ve formě fosfátu nebo hydroxidu železitého.

45

Okyseleným kalem odpadních vod, který je zpracováván způsobem podle vynálezu, je například okyselený kovový kal, nazývaný kovový kal, získaný podrobením kalu z odpadních vod

z čističek odpadních vod zpracování kyselinami po němž následuje precipitace kovového kalu z filtrátu.

Vynález je podrobně objasněn v následujícím popisu za pomoci následujících obrázků, přičemž

obr. 1 znázorňuje okyselovací proces kalu v podobě blokového diagramu a
obr. 2 znázorňuje schematicky způsob podle vynálezu.

Na obr. 1 je schematicky znázorněn postup zpracování kalu z čističky odpadních vod. Kovy v kalu se rozpouštějí v roztoku během okyselování. Nerozpustná část, to je organický kal, se oddělí, přičemž organický kal obsahuje předně nerozpustný organický materiál, jako vlákna případně nerozpustný anorganický materiál jako silikátové minerály. K neutralizaci roztoku a k vysrážení kovů se přidá do roztoku zásada, například vápno. V následném separačním stupni se oddělí kovový kal. Filtrát se ponechá do pozdějších stupňů zpracování odpadní vody.

Jak bylo shora uvedeno, rozpustí se kovový kal v kyselině sírové, nebo případně v kyselině chlorovodíkové a nerozpustné látky se oddělí filtrací. Filtrační roztok obsahuje například železo (maximálně 6 %) jak ve formě železnatých, tak železitých sloučenin, hliník (maximálně 1 %), vápník (maximálně 1000 ppm), hořčík (maximálně 100 ppm), olovo (maximálně 100 ppm), měď, titan a kadmium.

Na obr. 2 je znázorněno, jak se roztok zavádí napájecím potrubím 1 do míchací nádoby 3, kde se kal dostává do styku se silným peroxidem vodíku ze zásobníku 2 peroxidu vodíku. Koncentrace H_2O_2 v zásobníku 2 peroxidu vodíku je s výhodou 30 % nebo vyšší. Peroxid vodíku reaguje s huminovými kyselinami, což způsobuje zvyšování teploty, jehož rychlost a výše závisí na rychlosti přidávání. Roztok se pak zfiltruje porézním médiem jako je například Fullerova hlinka, k odstranění jemných suspendovaných pevných látek, ve filtru 4. Pevná část se z filtru 4 odstraní mimo zařízení.

Filtrát z filtru 4 se vede prvním potrubím 6 do extrakčního stupně 10, do prvního mísiče 7 vícestupňové linky mixer-usazovací nádrž. V mísiči 7 se filtrát dostává do styku se směsí rozpouštědel obsahující alkylfosfátovou složku, jako jsou DEHPA, MEHPA nebo jejich směs (MDEHPA), rozpuštěné uhlovodíky s dlouhým řetězcem, jako petrolej, alkoholický modifikátor s dlouhým řetězcem, jako je 2-oktanol. Poměr organické fáze k vodné fázi a podíl minimálního objemu alkylfosfátu závisí na koncentraci železa a hliníku určených k extrakci. Alkoholická složka je nutná k usnadnění oddělení fází v usazovacích nádržích 8. K zabránění nárůstu kyselosti a ke zvýšení účinnosti extrakce je možno do mísičů přidat hydroxid sodný nebo amoniak.

Vodná fáze se přepustí do první usazovací nádrže 9 vícestupňové usazovací linky k odstranění vypotřebovaného organického roztoku, který se dekantuje nebo odstraní. Zbývá kyselina obsahující kovové ionty jiné než ionty železa a hliníku se vede druhým potrubím 11 k dalšímu zpracování. Železnaté ionty se do organického rozpouštědla úplně nepřenesou.

Organická fáze obohacená ionty železa a hliníku se vede z usazovací nádrže 8 do stripovacího stupně 20. Stripování neboli reextrakce železa a hliníku se provádí na vícestupňové lince mísičů, usazovací nádrže 13 a usazovací nádrže 14, kde se extrakt dostává do styku s anorganickou kyselinou přiváděnou ze zásobníku 12 kyseliny. Kyselinou může být silná kyselina chlorovodíková, jejíž koncentrace je s výhodou 6 N. Jako taková je kyselina chlorovodíková účinnější než kyselina sírová, avšak stripování může být usnadněno vytvořením redukčních podmínek, kdy železité ionty jsou převáděny na ionty železnaté. Těchto redukčních podmínek lze dosáhnout například probubláváním oxidu siřičitého kyselinou sírovou. Redukčním podmínkám lze dále napomoci použitím železného prášku spolu s oxidem siřičitým. Vodná fáze z usazovací nádrže 14 se čistí od vypotřebovaného rozpouštědla v řadě usazovacích nádrží 15. Vyrobený kyselý

produkt obsahující železo a hliník se uskládá v nádrži 16. Zbylé rozpouštědlo se dekantuje a vypouští se třetím potrubím 17.

Organické rozpouštědlo z usazovací nádrže 14 se čistí od vypotřebované kyseliny ve
 5 vícestupňové usazovací lince 18 a vrací se zpět do extrakčního stupně 10, kde se přidává také
 upravené ředidlo čtvrtým potrubím 19. Kyselé zbytky z usazovací linky 18 se vypouští pátým
 potrubím 22.

Vynález blíže objasňují, nijak však neomezují následující příklady praktického provedení.
 10

Příklady provedení vynálezu

15 Příklad 1

Získá se roztok vzniklý vyloučením kovů z odpadní vody obsahující kal se zředěnou kyselinou
 sírovou a odfiltrováním zbylého nerozpustného materiálu. Hodnota pH získaného roztoku je
 20 přibližně 1 a jeho hustota 1080 kg/m³. Roztok obsahuje hmotnostně 0,6 % dvojmocného železa,
 1,8 % trojmocného železa a 0,21 % hliníku. Během 60 minut se přidá 10 ml peroxidu vodíku do
 120 ml uvedeného roztoku v míchací buňce. V průběhu přidávání peroxidu vodíku vzroste
 teplota ze 20 °C na 55 °C. Roztok se znovu zfiltruje filtrem Fullerovy hlínky. Tloušťka
 filtračního lože je 10 mm. 60 ml roztoku filtrátu se uvede do styku se 180 ml extrakčního
 organického rozpouštědla tak, že poměr organické fáze k vodné fázi je 3 : 1. Organické
 25 rozpouštědlo sestává z 22,5 % MDEHPA, 67,5 % petroleje a 10 % 2-oktanolu. MDEHPA
 obsahuje 45 % MEHPA a 55 % DEHPA. Po 20 minutách mísení se směs převede do dělicí
 nálevky k oddělení fází. Organická fáze se od vodné fáze oddělí velmi rychle, během 10 až 15
 sekund. Mezi fázemi není zjištěn žádný odpad. Účinnost extrakce vyplývá z tabulky Ia.

30 Tabulka Ia - Účinnost extrakce

Složka	Účinnost
celkové železo	96,4 %
hliník	21,3 %.

35

Do styku se uvede 25 ml organického extraktu obohaceného železem a hliníkem se 6 M
 kyselinou chlorovodíkovou v míchací nádobě na dobu 20 minut. Pak se fáze oddělí v dělicí
 nálevce. Oddělení je opět rychlé. Účinnost stripování ukazuje tabulka Ib.

40 Tabulka Ib - Účinnost stripování

Složka	Účinnost
celkové železo	52,9 %
hliník	70,8 %.

45

Příklad 2 (srovnávací příklad)

Postup podle příkladu 1 se opakuje, avšak nepřidá se peroxid vodíku. Zaváděný roztok obsahuje
 50 hmotnostně 1,14 % dvojmocného železa, 0,66 % trojmocného železa a 0,18 % hliníku.
 Usazovací doba po extrakci je přibližně 5 minut. Mezi vrstvami organické a vodné fáze je patrné
 značné množství odpadu.

Účinnost extrakce je patrná z tabulky II.

Tabulka II

	Složka	Účinnost
5	celkové železo	82,7 %
	hliník	85,6 %.

Příklad 3

10

Opakuje se postup podle příkladu 1, avšak během 20 minut se přidají 4 ml peroxidu vodíku a při extrakci se udržuje konstantní hodnota pH 0,9 přidáváním 25 % hydroxidu amonného a teplota 22 až 23 °C. Zaváděný roztok obsahuje hmotnostně 1,17 % dvojmocného železa, 0,53 % trojmocného železa a 0,17 % hliníku. Doba usazování po extrakci je přibližně 30 sekund. Je

15

patrné malé množství odpadu. Účinnost extrakce je patrná z tabulky III.

Tabulka III

	Složka	Účinnost
20	celkové železo	99,1 %
	hliník	99,0 %.

Příklad 4

25

Opakuje se postup podle příkladu 1, avšak 150 ml extraktu se stripuje 150 ml 1M kyseliny sírové za redukčních podmínek za současného probublávání oxidu siřičitého směsí v autoklávu za míchání při konstantní teplotě 25 °C a za tlaku okolí po dobu 60 minut.

30

Účinnost stripování je patrná z tabulky IV.

Tabulka IV

	Složka	Účinnost
35	celkové železo	35,3 %
	hliník	59,1 %.

Příklad 5

40

Kovový kal se okyselí zředěnou kyselinou sírovou a nerozpustný materiál se oddělí filtrací. Filtrát má hodnotu pH 1 a hustotu 1080 kg/m³. Roztok obsahuje hmotnostně 2,0 % železa, 0,17 % hliníku a 0,28 % TOC (total organic content = celkový obsah organických látek). Do 120 ml roztoku se přidá 5 ml peroxidu vodíku (10 %). Získaný roztok se zfiltruje na Fullerově hlince. Hloubka filtračního lože je 10 mm. Zfiltrovaný roztok obsahuje hmotnostně 1,48 % trojmocného železa, 0,3 % dvojmocného železa, 0,15 % hliníku a 0,2 % TOC. Do 50 ml zfiltrovaného roztoku se přidá 150 ml organického roztoku obsahujícího 27,5 % DEHPA, 67,5 % Shelsoll K (parafin s 11 atomy uhlíku) a 5 % 2-oktanolu. Směs se míchá 60 minut při teplotě 50 °C. Použitím 1M hydroxidu sodného se hodnota pH udržuje na konstantní výši pH 1. Po extrakci se směs přelije do dělicí nálevky, kde dojde k oddělení fází během přibližně 10 minut. Rafinát obsahuje hmotnostně 0,03 % Fe trojmocného železa, 0,15 % dvojmocného železa, 0,1 % hliníku a 0,14 % TOC. Výtěžky extrakce jsou uvedeny v tabulce V. Jak shora uvedeno, je obsah TOC v předzpracovaném roztoku 0,20 %, což znamená, že celkový obsah uhlíku poklesl v předběžném zpracování peroxidem vodíku. Výtěžek TOC je 16 % což znamená, že tento podíl

50

TOC ze zavedeného roztoku se převedl do organické fáze. Výtěžek celkového železa je vysoký (88 %).

- 5 25 ml organické fáze obsahující železo a hliník se mísí s 6M kyselinou chlorovodíkovou po dobu 60 minut. Fáze se rychle oddělí. Výtěžek stripování železa je přibližně 50 %.

Příklad 6 (porovnávací příklad)

- 10 Postup je podobný jako podle příkladu 5 s tou výjimkou, že se nepřidá peroxid vodíku. Podle tohoto příkladu se filtruje dvakrát přes Fullerovu hlinku. Filtrační roztok obsahuje hmotnostně 0,57 % trojmocného železa, 1,24 % dvojmocného železa, 0,15 % hliníku a 0,25 % TOC. Filtrace nemá ve skutečnosti vliv na TOC. V porovnání s příkladem 5 není velký rozdíl v separaci fází, je však velký rozdíl ve výtěžcích, jak je patrné z tabulky V. Rafinát obsahuje 0,02 % trojmocného
- 15 železa, 1,1 % dvojmocného železa, 0,09 % hliníku a 0,26 % TOC. Stripování probíhá stejně jako podle příkladu 5. Výtěžek TOC je velmi malý. Výtěžek celkového železa je značně nižší (42 %) než podle příkladu 5.

20 Příklad 7 (porovnávací příklad)

- Postup je podobný jako v příkladu 5 s tou výjimkou, že se peroxid vodíku nepřidává. Předběžné zpracování sestává ze zpracování roztoku aktivním uhlím a z následné filtrace Fullerovou hlinkou. Množství aktivního uhlí je 15 g/100 ml roztoku. Granule aktivního uhlí použité ke
- 25 zpracování se přesijí sítem 1 m.k odstranění menších granulí. Směs aktivního uhlí a roztoku se pomalu míchá po dobu 20 minut, aniž se aktivní uhlí rozmělní. Po míchání se směs zfiltruje ložem Fullerovy hlínky. Zfiltrovaný roztok obsahuje hmotnostně 0,54 % trojmocného železa, 1,25 % dvojmocného železa, 0,16 % hliníku a 0,13 % TOC. Extrakce se provede stejně jako podle 5. Rafinát obsahuje hmotnostně 0,02 % trojmocného železa, 1,17 % dvojmocného železa,
- 30 0,08 % hliníku a 0,15 % TOC. Výtěžky extrakce jsou udány v tabulce V. Jak z tabulky V vyplývá, nepřevedl se podle tohoto příkladu žádný organický materiál do organické fáze. Výtěžek celkového železa je značně nižší (38 %) než podle příkladu 5.

35 Příklad 8 (porovnávací příklad)

- Postup je podobný jako podle příkladu 5 s tou výjimkou, že se peroxid vodíku nepřidává. Předběžné zpracování sestává ze zpracování roztoku oxidem hlinitým (ALCOA) a z následné filtrace Fullerovou hlinkou. Množství oxidu hlinitého je 15 g/100 ml roztoku. Granule oxidu
- 40 hlinitého, použité ke zpracování, se přesejí sítem 1 m.k odstranění menších granulí. Směs oxidu hlinitého a roztoku se pomalu míchá po dobu 20 minut, aniž se oxid hlinitý rozmělní. Po míchání se směs zfiltruje ložem Fullerovy hlínky. Zfiltrovaný roztok obsahuje hmotnostně 0,45 % trojmocného železa, 1,20 % dvojmocného železa, 0,26 % hliníku a 0,26 % TOC. Při předběžném zpracování se žádný TOC neodstraňuje. Extrakce se provede stejně jako podle příkladu 5.
- 45 Rafinát obsahuje hmotnostně 0,02 % trojmocného železa, 1,02 % dvojmocného železa, 0,14 % hliníku a 0,26 % TOC. Výtěžky extrakce jsou udány v tabulce V. Jak z tabulky V vyplývá, nepřevedl se podle tohoto příkladu žádný organický materiál do organické fáze. Výtěžek celkového železa je velmi nízký (41 %).

Příklad 9

- Postup je podobný jako podle příkladu 5 s tou výjimkou, že zpracování peroxidem vodíku následuje až po filtraci Fullerovou hlinkou. Předběžně zpracovaný roztok obsahuje hmotnostně 1,65 % trojmocného železa, 0,12 % dvojmocného železa, 0,15 % hliníku a 0,19 % TOC. Obsah TOC naznačuje, že dochází k podobnému poklesu TOC jako podle příkladu 5. Extrakce se provede stejně jako podle příkladu 5. Rafinát obsahuje hmotnostně 0,04 % trojmocného železa, 0,07 % dvojmocného železa, 0,13 % hliníku a 0,17 % TOC. Výtěžek extrakce z předběžně zpracovaného roztoku do organické fáze je 7 %. Tento výsledek naznačuje, že podobně jako podle příkladu 5, je část organického materiálu v takové formě, že se přenáší z předběžně zpracovaného roztoku do organické fáze. Výtěžek celkového železa je ještě vyšší než podle příkladu 5.

Tabulka V - Výtěžky extrakce podle příkladů 5 až 9

15

Příklad	Způsob předběžného zpracování	Fe	Výtěžek extrakce (%)			TOC
			Fe ³⁺	Fe ²⁺	Al	
5	H ₂ O ₂ + f.e. ¹⁾	88	98	40	20	16
6	f.e. dvakrát	42	97	16	43	2
7	aktivní uhlí + f.e.	38	96	12	53	0
8	oxid hlinitý + f.e.	41	97	15	56	0
9	f.e. + H ₂ O ₂	94	97	40	10	7

¹⁾ f.e.= filtrace Fullerovou hlinkou.

- Z přehledu výsledků příkladů 5 až 9 zřetelně vyplývá, že peroxid vodíku zvyšuje účinnost extrakce. Část tohoto jevu lze vysvětlit skutečností, že peroxid vodíku transformuje dvojmocné železo (Fe²⁺) na daleko lépe extrahovatelnou formu, tedy trojmocné železo (Fe³⁺). Existuje ještě další účinek, který transformuje organický materiál do formy usnadňující filtraci. Použití peroxidu vodíku také zvyšuje výtěžek dvojmocného železa (Fe²⁺). Použije-li se jako hlavních extrakčních činidel MEHPA a DEHPA, zvýší se podstatně množství odpadu, jestliže se peroxidu vodíku nepoužije (příklad 2). Tyto závěry platí obzvláště pro extrakci železa. Výsledky hliníku nejsou tak zřejmé, a to je částečně způsobeno poměrně malým množstvím hliníku v původním roztoku.

30 Průmyslová využitelnost

Vynález se týká způsobu získávání nejméně jednoho kovu, obzvláště železa a popřípadě také hliníku z okyseleného kalu odpadních vod. Kal pochází zvláště z procesů čištění odpadních vod, kde dochází k precipitaci použitím chemikálií obsahujících železo a hliník.

PATENTOVÉ NÁROKY

5

1. Způsob získávání alespoň jednoho kovu z okyseleného kalu odpadních vod extrakcí kapalinou, přičemž alespoň jedním kovem je železo a popřípadě hliník pocházející z koagulantu odpadních vod, **vyznačující se tím**, že se k okyselenému kalu odpadních vod, obsahujícímu ionty železa a popřípadě hliníku a organické látky, přidává okysličovadlo ke zmenšení množství organických látek, které nepříznivě ovlivňují následnou extrakci kapalinou, a k oxidaci dvojmocného železa, obsaženého v okyseleném kalu odpadních vod, na trojmocné železo, načež se takto upravený okyselený kal odpadních vod extrahuje kapalinou za získání organické fáze obsahující ionty železa a popřípadě hliníku, z níž se potom oddělí ionty železa a popřípadě hliníku.

15

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se jako okysličovadlo přidává roztok peroxidu vodíku o koncentraci alespoň 30 % hmotnostních.

20

3. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se okyselený kal odpadních vod filtruje po přidání okysličovadla.

4. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se okyselený kal odpadních vod filtruje před přidáním okysličovadla.

25

5. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se extrakce kapalinou provádí v extrakčním stupni a vypuzovacím stupni, přičemž se v extrakčním stupni uvádí okyselený kal odpadních vod do styku s extrakčním roztokem nemísitelným s vodou za vzniku vodné fáze a organické fáze obohacené ionty železa a popřípadě hliníku, vodná fáze se od organické fáze oddělí, organická fáze se ve vypuzovacím stupni uvádí do styku s kyselým vodným vypuzovacím roztokem za vzniku vodné fáze, obohacené ionty železa a popřípadě hliníku, a organické fáze a vodná fáze obohacená kovovými ionty se oddělí od organické fáze.

30

6. Způsob podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že se používá extrakční roztok obsahující organický fosfát, jako je alkylfosfát, a organické rozpouštědlo.

35

7. Způsob podle nároku 6, **vyznačující se tím**, že se používá alkylfosfát vybraný ze skupiny zahrnující monoalkylfosfáty jako je mono-(2-ethylhexyl)fosfát, dialkylfosfáty, jako je di-(2-ethylhexyl)fosfát, a trialkylfosfáty, jako je tributylfosfát, a jejich směsi, přičemž se jako organické rozpouštědlo používá uhlovodíkové rozpouštědlo s dlouhým řetězcem, jako je petrolej.

40

8. Způsob podle nároku 6, **vyznačující se tím**, že se používá extrakční roztok obsahující dále alkohol s dlouhým řetězcem, jako je 2-oktanol.

45

9. Způsob podle nároku 6, **vyznačující se tím**, že se hodnota pH v průběhu extrakce upravuje přidáním neutralizačního činidla k alespoň částečnému kompenzování poklesu hodnoty pH, způsobovanému protony uvolňovanými z organického fosfátu.

10. Způsob podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že se jako vypuzovací roztok používá kyselina chlorovodíková nebo kyselina sírová.

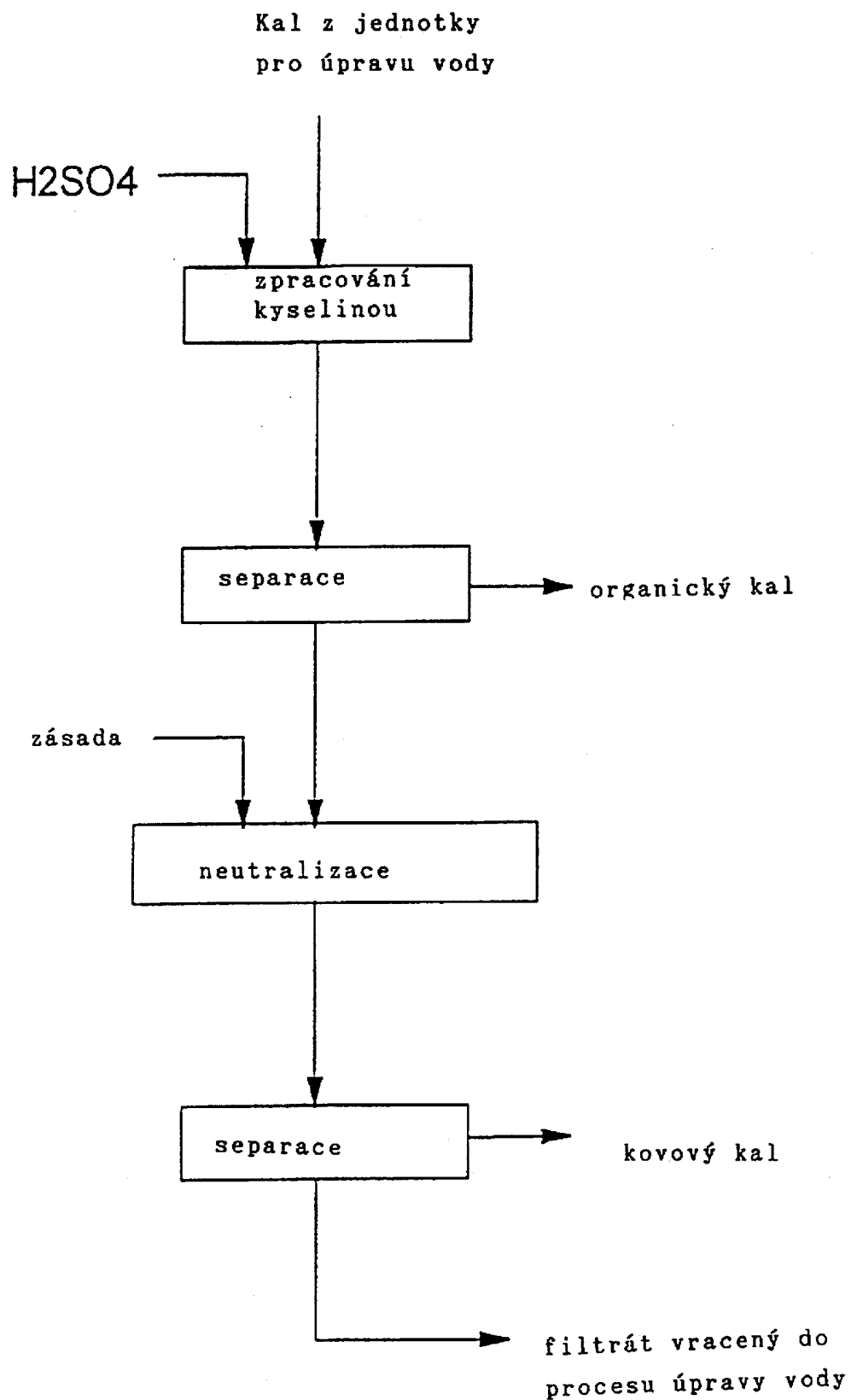
50

11. Způsob podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že se vypuzování provádí za redukčních podmínek, vytvořených použitím vypuzovacího roztoku tvořeného kyselinou siřičitou, získávanou probubláváním oxidu siřičitého vodou, nebo zředěnou kyselinou sírovou.

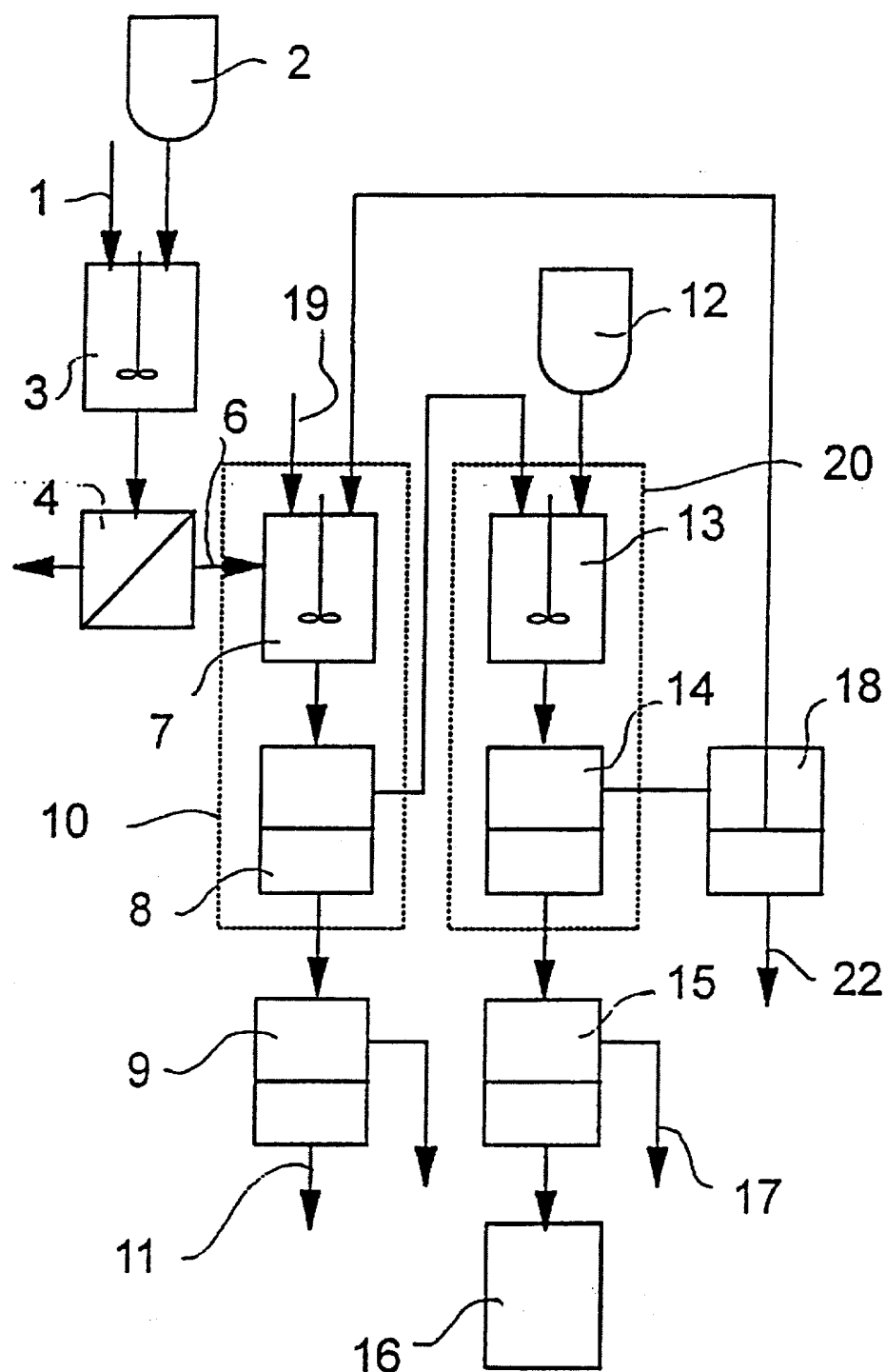
12. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se okyselený kal odpadních vod, tvořený okyseleným kovovým kalem, získává z čištění kalu odpadních vod v čističce odpadních vod okyselením a následným srážením kovového kalu z filtrátu.

5

2 výkresy



Obr. 1



obr.2

Konec dokumentu