

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

294 742

(13) Druh dokumentu:

B6

(51) Int. Cl. :⁷

C 02 F 1/66

C 02 F 1/461

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1997-1853**
(22) Přihlášeno: **16.06.1997**
(30) Právo přednosti: **17.06.1996 DE 1996/19624023**
(40) Zveřejněno: **14.01.1998**
(Věstník č. 01/1998)
(47) Uděleno: **11.01.05**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **16.03.2005**
(Věstník č. 3/2005)

(73) Majitel patentu:

VEREIN FÜR KERNVERFAHRENSTECHNIK UND
ANALYTIK ROSSENDORF E. V., Schönfeld-Weissig,
DE

(72) Původce:

Friedrich Hans-Jürgen, Stolpen, DE
Knappik Reinhard Dr., Dresden, DE

(74) Zástupce:

JUDr. Otakar Švorčík, Hálkova 2, Praha 2, 12000

(54) Název vynálezu:

Způsob zvýšení hodnoty pH kyselé vody

(57) Anotace:

Kyselá voda se podrobí elektrolýze v elektrolýzích oddělených pomocí porézních separátorů nebo ionexovými membránami, přičemž se upravovaná voda přivádí jen do katodového prostoru a v anodovém prostoru je umístěn roztok jednomocných nebo dvojmocných aniontů prvků 6 a 7 skupiny periodické soustavy prvků. V katodovém procesu se přitom zachytí ionty vodíku a kyslík rozpuštěný ve vodě a redukuje se za použití iontů vodíku. K dosažení snížení pH v celém systému se musí opatřeními podle způsobu dosáhnout potlačení, případně vyvážení anodického vývinu kyslíku, který je očekáván jako protireakce k reakci probíhající na katodě v elektrolýzačních zařízeních v běžných případech. Dosahuje se toho provedením elektrolýzy v elektrolýzích oddělených porézními separátory, případně ionexovými membránami při vazbě katodických procesů v elektrolýzačních zařízeních na anodické procesy k oxidaci halogenidů nebo síranů nebo k oxidaci vody. Při elektrolýze se tím dosáhne toho, že se odstraní efektivní kyselina z upravované vody.

CZ 294742 B6

Způsob zvýšení hodnoty pH kyselé vody

Oblast techniky

5

Vynález se týká sanace kyselých odpadních vod obsahujících těžké kovy, přednostně důlních vod a odpadních vod při těžbě a z deponií a rovněž kyselých vod z důr zbývajících po povrchové těžbě, elektrolyzou v oddělených elektrolyzérch.

10

Dosavadní stav techniky

Podstatnou součástí známých způsobů sanace kyselých zbytků po povrchové těžbě, kyselých bahenních vod, důlních vod nebo průsakových vod u deponií je přísada neutralizačně působících prostředků k sanované vodě, přednostně produktů obsahujících vápník, jako je pálené vápno, mletý vápenec nebo dolomit, případně vápenné mléko. Dávkování neutralizačního prostředku je u velkých vodních ploch, jak představují jezera zůstávající po povrchové těžbě, těžké. K docílení požadovaného sanačního efektu je potřebný přídavek velmi velkého množství neutralizačního prostředku, který je jednak spojen se sekundárním poškozováním prostředí při získávání, zpracování a vsázce surovin, jednak při svém použití způsobu nežádoucí vnesení solí do sanované vody. Dosud známé použití neutralizačních prostředků je omezeno na úpravy bahenní vody, důlní vody a vody pronikající z deponií. Pokusy o úpravu kyselých vodních ploch jezer po povrchové těžbě dosud chybí viz C. Hänsel, Umweltgestaltung in der Bergbaulandschaft, pojednání Saské akademie věd Lipsko, svazek 57, sešit 3, Berlín 1991.

25

K neutralizaci kyselého metru vody z jezera po povrchové těžbě s pH 2,5 je potřebné stochiometrické množství přídavku 110 g hydroxidu vápenatého. Ve vodě jezer po povrchové těžbě jsou kromě toho rozpuštěna značná množství železa, hliníku a manganu, které se při zvýšení hodnoty pH vysráží. Vysrážení je spojeno s uvolněním dalších iontů vodíku, takže v závislosti na konkrétním chemickém složení se musí přidat skutečně značně velké množství neutralizačního prostředku. Zásaditá kapacita vody tím sama dosahuje při hodnotě pH 3 hodnoty 10 mmol/l a více. Objem vody v jezeru po povrchové těžbě činí převážně několik milionů až několik stovek milionů kubických metrů, takže teoreticky potřebné množství vsázky neutralizačního prostředku k sanaci může dosahovat více stovek tisíc tun. Je jasné, že vsázka neutralizačního prostředku by byla v tomto případě spojena s enormními technickými, ekologickými a ekonomickými problémy.

35

Jiný v praxi použitelný způsob úpravy naposledy uváděných vodních ploch není dosud známý.

40

V oboru čištění průmyslových, hospodářských a komunálních odpadních vod se používají elektrochemické procesy, které se však koncentrují na oddělení těžkých kovů nebo odbourání stanovených škodlivin ve vodě, například snížení chemické/biologické spotřeby kyslíku elektrolyzou.

45

Při způsobu, který se zakládá na katodickém vyloučení kovů nebo anodické oxidaci organických cizích látek, klesá z důvodu anodické generace během elektrolyzy hodnota pH roztoku, což je v rozporu přímo s uvedeným úkolem.

50

Tyto postupy jsou kromě toho převážně určeny k úpravě malých objemů vody a používají se zejména v oboru čištění odpadních vod z galvanoven.

Různé jiné návrhy se zakládají na použití Opferových anod, což však není pro uvedenou problematiku velmi velkých množství vody efektivní.

Podstata vynálezu

5 Úkolem vynálezu je vytvořit způsob, který umožňuje sanaci kyselých jezer po povrchové těžbě a rovněž úpravu bahenních vod a vod prosakujících z deponií zvýšením hodnoty pH čištěné vody oproti klasickým způsobům redukovánými škodami způsobenými chemickými neutralizačními prostředky a srážedly. Současně musí být redukována koncentrace rozpuštěných těžkých kovů nebo jiných škodlivin.

10 Řešení úkolu podle vynálezu nastává tím, že se čištěná kyselá voda podrobí elektrolýze podle způsobu uvedeného v patentových nárocích.

15 V katodovém procesu se přitom zachycují ionty vodíku a ve vodě rozpuštěný kyslík se redukuje za spotřeby iontů vodíku. V jakém rozsahu přispívají oba procesy ke zvýšení pH, závisí na konkrétních poměrech koncentrace v upravované vodě.

20 K dosažení snížení hodnoty pH v celém elektrochemickém systému se musí opatřeními podle způsobu docílit potlačení, případně vyvázání anodického vývinu kyslíku, který je očekáván jako protireakce k reakci probíhající na katodě v elektrolyzačních zařízeních v běžných případech. U předloženého způsobu se toho dosahuje provedením elektrolýzy v elektrolyzérech oddělených porézními separátory, případně ionexovými membránami při vazbě katodických procesů v elektrolyzačních zařízeních nebo anodické procesy k oxidaci halogenidů nebo síranů nebo k oxidaci vody. Při elektrolýze se tím dosáhne toho, že se odstraní efektivní kyselina z upravované vody.

25 K provedení procesu je přednostně vhodná anodická oxidace halogenidů, oxidace síranů a oxidace vody za vzniku kyseliny sírové, přičemž například v elektrolyzačním procesu, při kterém se při katodové reakci zachycují protony, případně se spotřebují redukcí kyslíku a na anodě se chloridové ionty oxidují na chlor, elektrolýzou se z upravované vody odstraní kyselina chlorovodíková. Při použití síranových roztoků jako anolytů se může kyselina sírová odstranit z vody za vzniku vodíku a peroxosloučenin.

35 Na rozdíl od známých způsobů sanace má elektrochemický způsob navrhovaný podle vynálezu především obecně známou výhodu, že druh a rozsah probíhajících reakcí se mohou velmi přesně řídit intenzitou proudu a napětím elektrolytického proudu a přidavek chemikálií k reagujícímu látkovému systému není potřebný. To je podstatná výhoda proti obvyklým technikám sanace a rovněž vzhledem k dávkování neutralizačních prostředků, jakož také k vzhledem použitým látkám. K docílení sanačního efektu lze výhodně využít látky obsažené ve vodě. To se děje tím, že nastává katodické zachycení iontů vodíku a redukce rozpuštěného plynného kyslíku. Tím se v katodickém dílčím procesu elektrolýzy oddělí z vody ionty vodíku, případně se vytvoří hydroxidové ionty. V anodickém dílčím procesu elektrolýzy se mohou zachytit halogenidové ionty, které vznikly v sanované vodě přírodní cestou a které prochází separátorem nebo jsou dopravovány ionexovou membránou. Poněvadž lze elektrochemicky separované plyny rekombinovat v zařazeném reaktoru na halogenovodíkové kyseliny, lze princip způsobu podle vynálezu také chápat jako oddělení kyseliny z vody pomocí elektrolýzy.

45 Poněvadž upravovaná voda vstupuje jen do katodového prostoru odděleného od anodového prostoru, zabráňuje se, aby na anodě zachycený chlor ve větších koncentracích směřoval zpět do katolytu upraveného elektrolýzou. Tento způsob lze dále vhodně použít, přičemž se chlor vytvořený při elektrolýze na anodě upraví a komerčně se využije. Možnost dalšího zpracování spočívá v reakci produktů elektrolýzy, vodíku a chloru, na chlorovodík. Když je využití chlorovodíku, případně chloru omezeno, lze se jím modifikací způsobu vyhnout. Přitom se nahradí proces vývoje chloru na anodě například procesem elektrochemické syntézy chlornanu nebo chlorečnanu z chloridů, syntézou persíranů ze síranů nebo výrobou kyseliny sírové.

Princip shora uvedeného způsobu umožňuje při použití roztoků síranů jako anolytu, že se ze dvou mol síranu vytvoří jeden mol persíranu. Poněvadž následkem toho je anolyt ochuzen o sírany, budou procházet sírany z katolytu do prostoru anody, takže se z katolytu odstraní veškerá kyselina sírová.

Zvláště výhodně lze u způsobu podle vynálezu využít proces na anodě k získání halogeno-vodíkové kyseliny oxohalogenových sloučenin, persíranu, peroxidu vodíku nebo kyseliny sírové. Na základě toho lze zvláště používat odpadních solí z technických procesů, spodní vody obsahující soli nebo ostatních solných roztoků v anodovém procesu elektrochemické sanace přispět k refinancování nákladů na sanaci.

Těžké kovy získané srážením na katodě a rovněž vznikající vodík se mohou odvést k dalšímu použití.

Příklady provedení vynálezu

Vynález je v následujícím objasněn pomocí příkladů provedení.

Příklad 1

Je upravována voda z děr zbývající po povrchové těžbě s následujícím složením:

pH roztoku	2,8
vodivost při 298 K	2,28 mS/cm
rozpuštěné železo	43,0 mg/l
z toho železo III	38,5 mg/l
mangan	4,7 mg/l
hliník	11,5 mg/l
rozpuštěný kyslík	7,8 mg/l
síran	1050 mg/l

Tato voda byla naplněna do katodového prostoru elektrolyzéry. Jako anolyt sloužil roztok chloridu sodného v koncentraci 1 mol/l. Anodový a katodový prostor měl stejný objem a byly odděleny keramickou diafragmou se střední vzájemnou vzdáleností pórů 0,001 mm. Katoda byla vytvořena z ocelového plechu, anoda byla vytvořena z titanového plechu, který byl potažen látkou a anodou činila v tomto případě 15 až 30 mm. Jestliže se zavede na elektrody stejnosměrné napětí 4 až 6 V, lze po stanovenou dobu pozorovat na katodě nejprve vznik vodíku. Po stanovené době se v blízkosti katody sráží hydroxid železnatý a dopravuje se plynovými bublinami opouštějícími katodu na povrch elektrolytu. Tento efekt se může využít k selektivnímu vyloučení sloučenin železa ze znečištěné vody. Jestliže v systému zůstává produkt srážení, tak po jisté době nastává agregace částic největších podílů, které klesají ke dnu elektrolyzéry a zde se mohou oddělit. Při použití vysoké hustoty katodického proudu se může separovat železo jakož také jiný kov. V prostoru anody se současně vedle toho oxidační chlorid na chlor, chlornan na chlorečnan, které se mohou po oddělení a úpravě odvést k dalšímu použití.

Během elektrolyzy je pozorován zpočátku pomalý, později rychlý nárůst pH v katodovém prostoru. Hodnota pH dosažená v katodovém prostoru na konci procesu závisí na prodlevě. V popsaném příkladě činila po několika hodinách elektrolyzy v katolytu hodnota pH 7,3. Proudová účinnost elektrolyzy v závislosti na primární koncentraci iontů vodíku činila 33 %.

Příklad 2

- 5 V dalších pokusech byly podmínky vzhledem k příkladu 1 modifikovány, přičemž při identickém uspořádání byla použita katoda tvořena titanovým plechem převrstveným platinoiridiovou vrstvou a anoda byl platinový drát o průměru 1 mm. Další odlišností od příkladu 1 je použití 1 molárního roztoku hydrosíranu amonného jako anolytu, přičemž pro demonstrační účely byl opět použit stejný objem katolytu a anolytu. Jestliže se roztok elektrolyzuje při napětí 4 až 6 V, lze bez dalšího docílit katolytu koncové hodnoty pH 7,3. Proudová účinnost činí v předloženém příkladě 70 %. Poněvadž katolyt a anolyt jsou vedeny v oddělených okruzích, nevznikají žádné větší problémy, z reakčního systému se odděluje persíran amonný a odvádí se k dalšímu použití.

- 15 Oba příklady provedení dovolují bez dalšího přerušení elektrolyzy v době před dosažením hodnoty pH 7,3. To může být výhodné především tehdy, když je to potřebné na základě v průběhu elektrolyzy minimalizované vodivosti katolytu, když je potřebné použít elektrolyzační napětí 10 V a více, když je to potřebné k uspokojivé průchodnosti při elektrolyze. V těchto případech probíhá elektrolyza tak dlouho, až nastane v katolytu zvýšení hodnoty pH o dvě jednotky.

- 20 Následně se provede další neutralizace katolytu v separátním reaktoru přidáním neutralizačních prostředků jako vápenného mléka, hydroxidu sodného a podobně, přičemž však je neutralizováno jen maximálně 20 % původně existujícího ekvivalentu kyseliny.

25 Příklad 3

Voda z jezer po povrchové těžbě s parametry chemické analýzy

	pH	2,72
30	Fe III	92 mg/l
	Al III	27 mg/l

- 35 byla elektrolyzována v průtokovém elektrolyzáru při specifickém zatížení elektrod 4 až 12 litrů čištěné vody na dm^3 plochy elektrody během jedné hodiny při elektrolytickém napětí 2,5 až 5,5 V. Katodu tvořil materiál již uvedený v příkladech provedení 1 a 2, zatímco jako anoda byla použita kovová mřížka z titanu převrstvená platinoiridiovou vrstvou. Anolyt sestával buď z 1 molárního roztoku kuchyňské soli, z 1 molárního roztoku hydrosíranu amonného, nebo ze zředěné kyseliny sírové. Obdobně je možné na místo toho použití odpadní solanky nebo slané spodní vody.

- 40 Pro separátor se používají porézní fólie z polyethylenu nebo síran selektující aniontoměničové membrány. Ve stacionárním chodu elektrolyzy má podle vloženého napětí a nastavené průtokové hodnoty pH katolyt odtékající z elektrolyzáru hodnotu pH 3,7 až 7,5. Rozpuštěné těžké kovy se za těchto podmínek vysrážejí v katolytu a mohou se obvyklým oddělovacím procesem separovat do upravované vody. Elektrická vodivost upravované vody klesne z původní hodnoty 2,8 mS/cm 45 na hodnotu 1,5 mS/cm a méně. Toto je bezpečný znak toho, že se během elektrolyzy vysrážel značný podíl látek obsažený v upravované vodě. Hodnota pH dosažená v upravené vodě zůstává stabilní také delší dobu po ukončení elektrolyzy.

- 50 Uvedeným způsobem se může například jezero po povrchové těžbě s objemem cca 10 milionů m^3 vody, která má hodnotu pH 2,9 a zásaditou kapacitu 5 mmol/l, v procesu trvajícím 5 let se spotřebou cca 1,3 kWh/ m^3 , jestliže se použije elektrolyzační zařízení s cca 200 m^2 katodové plochy, sanovat na hodnotu pH 6.

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5
1. Způsob zvýšení hodnoty pH kyselé vody, zejména důlních vod, vod pronikajících z deponií, odpadních vod po dolování a také vod po povrchové těžbě, elektrolýzou v oddělených elektrolyzérech, **vyznačující se tím**, že se elektrolýza provádí v elektrolyzérech oddělených pomocí porézních separátorů nebo ionexovými membránami, takže se kyselá voda přivádí do
- 10 katodového prostoru a v anodovém prostoru se umístí roztok jednomocných nebo dvoumocných anionů prvků 6 a 7 skupiny periodické soustavy prvků, přičemž na katodách se vybíjí ionty vodíku a redukuje se rozpuštěný plynný kyslík a na anodách se oxidují halogenidové a síranové ionty.
- 15 2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se elektrolýza provádí s katodami tvořenými materiály s malým přepětím pro redukci vodíku a kyslíku.
3. Způsob podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že se katody sestávají z prvků skupin IVb, Vb, VIb, VIIb a VIIIb periodické soustavy prvků, jejich legur nebo sloučenin
- 20 navzájem nebo s jinými prvky.
4. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se elektrolýza provádí s anodami tvořenými materiály, které selektivně katalyzují oxidaci halogenidových iontů, zejména iontů chloridů, nebo ovlivňují pomocí katalytického působení reakci vyvíjení kyslíku.
- 25 5. Způsob podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že se anody sestávají z platiny, platiny-iridia, titanu, opatřených povlakem kovů ze IV, V, IIIb, IVb a VIIIb skupiny periodické soustavy prvků včetně směsí oxidů, grafitu, uhlíku nebo oxidu olovnatého.
- 30 6. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se elektrolýza provádí s elektrodami vytvořenými jako plechy, fólie, sítě, vlákna, plechová mřížkovina nebo zásyp.
7. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se elektrolýza provádí se separátorem oddělujícím elektrolyzéry, sestávajícím z ionexové membrány, případně z porézního skla, keramiky nebo plastické hmoty.
- 35 8. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se elektrolýza provádí se stejnosměrným proudem s napětím přednostně 2 až 6 V.
- 40 9. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se na anodě vyrábí komerční chemické produkty jako chlor, chlorečnan, chlornan, brom, bromičnan, bromnan, jod a jodičnan z anorganických sloučenin halogenů, persíran ze síranů, peroxid vodíku a kyselina sírová.
10. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že pro výrobu halogenů nebo oxohalogenových sloučenin se v anodovém procesu elektrochemické sanace používají odpadní solánka z technických výrobních procesů, spodní voda nebo jiné technicky vyrobené nebo přírodní slané vody.
- 45 11. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že elektrolýza je spojena s chemickým srážením.
- 50

Konec dokumentu
