



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 205 784

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 09 07 79

(21) PV 4802-79

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³ C 02 F1/58

// C 02 F1/66

(40) Zveřejněno 30 05 80

(45) Vydáno 01 10 83

(75)

Autor vynálezu CHAŘANZA JIŘÍ MEZIBOŘÍ

HRUBÝ VLADIMÍR ing., HORNÍ JIŘETÍN

FUCHS PETR ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob odželeznění a neutralizace kyselých důlních vod

Vynález se týká způsobu úpravy kyselých důlních vod, obsahujících vyšší množství železa, tj. více než 100 mg.l^{-1} a vyznačujících se poměrně vysokou kyselostí, charakterizovanou průměrnou hodnotou pH 2,5. Způsobem podle vynálezu se z kyselých důlních vod odstraňuje rozpuštěné železo a upravuje pH .

Dosud známé způsoby úpravy kyselých důlních vod mají řadu nedostatků, spočívajících zejména v malé účinnosti neutralizačních činidel a v jejich vysoké ceně, špatné usazovací vlastnosti kalu i ve vysokých provozních nákladech na speciální úpravářenské technologie. Nevýhodou neutralizace kyselých důlních vod louhem je jeho vysoká cena, a proto se tento způsob používá zřídka. Při neutralizaci vápnem má vzniklý kal velký objem a zahušťování kalu je zdlouhavé. Použití vápence se vyznačuje nízkou rychlostí neutralizace a nízkou reaktivitou. Tento způsob se nehodí pro vody s obsahem dvojmocného železa větším než 100 mg.l^{-1} . Kombinovaná neutralizace vápnem a vápencem má nevyhovující účinnost pro odstraňování železa. Při provzdušňování vody je řešena pouze otázka odstranění železa, nevýhodou je, že nelze odstranit kyselost vody. Elektrolýza iontů dvojmocného železa je perspektivní způsob pro účinné odstranění rozpuštěného železa, byl však používán pouze laboratorně, dosažená účinnost odstranění železa při proudu 0,8 V je 95 %. Nevýhodou tohoto způsobu je, že není řešena otázka úpravy pH . Oxidace ozonem nebo chlorem řeší pouze odstraňování rozpuštěného železa z vod, způsob je omezen na nevýznamné množství vody a neřeší úpravu pH .

205 784

Při neutralizaci hydroxidem barnatým je řešeno odstranění železa, úprava pH i odstranění síranů s poměrně vysokou účinností až 95 %, nevýhodou je vysoká cena srážedla a zejména toxicita baria. Kombinovaná neutralizace vápnem a hlinitými solemi řeší úpravu pH, odstranění železa i síranů. Nevýhodou je poměrně vysoký objem vzniklého kalu a zejména vysoká cena hlinité suroviny.

Výše uvedené nedostatky odstraňuje způsob odželeznění a neutralizace kyselých důlních vod, charakteristických průměrnou hodnotou pH 2,5 a průměrným obsahem rozpuštěného železa 150 mg.l^{-1} , jehož podstata spočívá v tom, že na kyselé důlní vody se působí stechiometrickým množstvím fluorapatitu, poté je rozpuštěné železo oxidováno na trojmocnou formu provzdušňováním za současného míchání a neutralizace je dokončena přidáváním vápenného mléka na hodnotu pH 6,0 až 6,5.

Výhodou způsobu odželeznění a neutralizace kyselých důlních vod podle vynálezu je levný zdroj neutralizačního činidla, kdy stačí běžná fosfátová hornina, např. fluorapatit, fosforit, apatit apod. Vzhledem k dobré rozpustnosti fosfátů v kyselých roztocích odpadá nutnost použití dávkovacího zařízení, protože potřebné množství fosforečnanu je úměrné kyslosti vody. Při tomto způsobu je míchání a provzdušňování prováděno současně. Vzhledem k tomu, že rozpuštěné železo je vysráženo prakticky kvantitativně jako fosforečnan železitý již při pH = 6,0, není třeba urychlovat průběh oxidace zvyšováním pH nad hodnotu 7 jako v případech stávajících neutralizačních postupů, čímž dochází jednak k úspoře chemikálií, jednak ke snížení solnosti neutralizované vody. Při způsobu dle vynálezu nedochází k sekundárnímu zvyšování acidity vody v důsledku hydrolyzy trojmocného železa na hydroxid železitý.

Kal, který vzniká po dokončení neutralizace důlní vody vápnem, má dobré usazovací vlastnosti a zaujímá poměrně malý objem. Poměrně vysoký obsah fosfátů v kalu dává možnost jeho použití jako umělého hnojiva pro úpravu půd, například při rekultivaci výsypek.

Při použití způsobu odželeznění a neutralizace kyselých důlních vod podle vynálezu je spotřebováno asi o 40 % méně vápna při použití fosfátů v porovnání s množstvím vápna potřebného při konvenční neutralizaci. Fosforečnan má katalytický vliv na oxidaci dvojmocného železa v roztocích nasycených vzduchem a z toho vyplývá zkrácení doby provzdušňování. Účinnost odstraňování dvojmocného železa je 99,9 %.

Na připojeném výkrese je schematicky znázorněno zařízení k provádění způsobu odželeznění a neutralizace kyselých důlních vod podle vynálezu.

Na 1 m^3 kyselé důlní vody charakteristické průměrným pH = 2,5, což představuje obsah volné kyseliny sirové $0,245 \text{ kg/m}^3$ a průměrným obsahem rozpuštěného železa v množství $0,150 \text{ kg/m}^3$, se působí stechiometrickým množstvím fluorapatitu s průměrným obsahem fosforečnanu vápenatého 75 %, což v tomto případě je 0,6 kg fluorapatitu, čímž vzniká ekvivalentní množství kyseliny fosforečné. Dávkování fluorapatitu není nutné, protože jeho spotřebované množství k úpravě kyselé důlní vody odpovídá prakticky kyslosti vody. Rozpuštěné železo, obsažené v kyselé důlní vodě a dále oxidované na trojmocnou formu provzdušňováním za současného míchání, reaguje s fosforečnanovým iontem za vzniku málo rozpustného fosforečnanu železitého. Neutralizace je dokončena přidáváním vápenného mléka na hodnotu pH 6,0 až 6,5, přičemž vzniká též malé množství částečně rozpustného síranu vápenatého.

Kyselá důlní voda přitéká do usazovací jímky 1, kde jsou odstraněny nerozpustné látky. Odtud je odsazená kyselá důlní voda vedena čerpadlem 2 do filtračního zařízení 3, kde probíhá chemická reakce provázená uvolněním kyseliny fosforečné v množství ekvivalentnímu obsahu volné kyseliny sírové v kyselé důlní vodě. Odtud je voda odváděna do neutralizačně-areální nádrže 4, kde probíhá provzdušňování a míchání areálním zařízením 5, současně je dávkováno vápenné mléko ze zásobníku 6, jež je řízeno pH regulátorem 7. V této fázi neutralizace probíhá chemický proces, spočívající v převádění dvojmocné formy železa na formu trojmocnou, vzniká málo rozpustný fosforečnan železitý a dokončuje se neutralizace na žádanou hodnotu pH, přičemž vzniká i malé množství částečně rozpustného síranu vápenatého. V neutralizačně-areální nádrži 4 je obsah rozpuštěného kyslíku kontrolován zabudovaným oximetrem 8. Neutralizovaná voda spolu s vysráženým fosforečnanem železitým a síranem vápenatým je vedena do usazovací nádrže 9, kde dojde ke gravitačnímu oddělení tuhé fáze. Tento proces proběhne poměrně rychle, protože fosforečnan železitý má dobré usazovací vlastnosti. Vyčištěná voda je odváděna z usazovací nádrže 9 přímo do vodoteče nebo jako voda průmyslová pro potřebu závodu. Usazený kal je běžným způsobem zpracován, tj. veden do zařízení pro odvodňování kalu 10 a odtud je odvodněný kal deponován k dalšímu použití.

Následují dva příklady způsobu odželeznění a neutralizace kyselých důlních vod podle vynálezu:

Příklad 1

Modelová voda, která obsahovala $500 \text{ mg SO}_4^{2-} \cdot \text{l}^{-1}$, $80 \text{ mg Fe} \cdot \text{l}^{-1}$ a jejíž pH bylo upraveno na hodnotu 2,8, byla přiváděna do laboratorní kolony naplněné fluorapatitem. Po průchodu kolonou odcházela voda do provzdušňované neutralizační nádoby, do které byl přes regulační ventil řízený pH metrem, dávkován roztok vápenného mléka v takovém množství, aby výsledná hodnota pH neutralizované vody byla 6,0 až 6,5.

Při způsobu úpravy vody s použitím kolony s fluorapatitovou náplní došlo k odstranění železa s účinností 99 %, tj. voda obsahovala $0,8 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ železa.

Příklad 2

Kyselá důlní voda o obsahu $1\,000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ síranových iontů, obsahu $150 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ celkového železa a pH v rozmezí 2 - 3, byla přiváděna v množství $120 \text{ m}^3 \cdot \text{hod}^{-1}$ do obdélníkové nádrže o hloubce 3 m a užitého objemu 240 m^3 . Po oddělení suspendovaných látek přetekla voda přes přepadovou hranu do jímky, odkud byla čerpána do tlakového filtru s náplní kalcinovaného fosfátu s obsahem asi 35 % hm. kysličníku fosforečného P_2O_5 a asi 55 % hm. kysličníku vápenatého CaO .

Po průchodu filtrem byla voda odvedena do druhého neutralizačního stupně, který byl tvořen provzdušňovanou nádrží o objemu 100 m^3 , do které byl kontinuálně dávkován zásaditý roztok Ca(OH)_2 v takovém množství, aby výsledná hodnota pH vody byla 6,0 až 6,5. Odtud byla voda odvedena do kruhové spodem stírané usazovací nádrže s dobou zdržení 60 minut.

Spodem odloučený kal byl odveden potrubím na odkaliště a upravená voda s obsahem železa nižším než $1,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ byla odvedena do veřejného toku.

205 784

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob odželeznění a neutralizace kyselých důlních vod charakteristických průměrnou hodnotou pH 2,5 a průměrným obsahem rozpuštěného železa 150 mg.l^{-1} vyznačený tím, že na kyselé důlní vody se působí stechiometrickým množstvím fluorapatitu, poté je rozpuštěné železo oxidováno na trojmocnou formu provzdušňováním za současného míchání a neutralizace je dokončena přidáváním vápenného mléka na hodnotu pH 6,0 až 6,5.

1 výkres

