

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

291 076

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1998 - 14

(22) Přihlášeno: 05.01.1998

(40) Zveřejněno: 14.07.1999

(Věstník č. 7/1999)

(47) Uděleno: 10.10.2002

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 11.12.2002

(Věstník č. 12/2002)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:

C 02 F 9/00

C 02 F 3/30

C 02 F 3/12

C 02 F 1/52

(73) Majitel patentu:

QUAIL INGENIERING SPOL. S R. O., České
Budějovice, CZ;

(72) Původce vynálezu:

Křepelka Jan ing., České Budějovice, CZ;
Kapr Václav ing., Hluboká nad Vltavou, CZ;
Kadlec Jiří ing., České Budějovice, CZ;

(74) Zástupce:

Hakr Eduard Ing., Přístavní 24, Praha 7, 17000;

(54) Název vynálezu:

**Způsob úpravy technologických solných vod z
kalojemů úpraven uranového průmyslu a
zařízení k provádění tohoto způsobu**

(57) Anotace:

Technologické solné vody se zbavují nejprve v prvním stupni působením vápenného materiálu části vodorozpustných síranů, kationtů těžkých a radioaktivních kovů a částečně amoniaku, a ve druhém stupni pak nitrifikačně-denitrifikačním postupem, za použití biologicky oživeného kalu, složky dusíku. Po případné koagulaci je pak možno upravenou vodu vypouštět do povrchových vod.

CZ 291076 B6

Způsob úpravy technologických solných vod z kalojemů úpraven uranového průmyslu a zařízení k provádění tohoto způsobu

5 Oblast techniky

Vynález se týká způsobu úpravy technologických solných vod z kalojemů úpraven uranového průmyslu, zejména bývalých chemických úpraven uranového průmyslu, a zařízení k provádění tohoto způsobu.

10

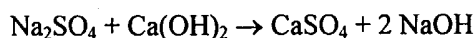
Dosavadní stav techniky

Technologické vody nacházející se v kalojemích úpraven uranového průmyslu obsahují vysoké množství vodorozpustných solí, jako síranu sodného, síranu manganatého a síranu amonného. Kromě toho obsahují tyto vody řadu dalších složek včetně radionuklidů, které spolu s vysokou solností nedovolují volné vypouštění zmíněných vod do vodních a povrchových toků. Solné vody v kalojemích jsou ředěny srážkovými vodami a jejich objem často narůstá do hodnot ohrožujících bezpečnost vodohospodářských děl kalojemů. Velký objem solné vody kromě toho značně komplikuje možnost rekultivace ekologicky nebezpečných úložišť vyloužené uranové rudy s vysokým stupněm radioaktivity.

20

Existuje několik známých technologických postupů úpravy takovýchto vod.

25 Jako provozně a ekonomicky nejspříhodnější se jeví srážení přítomných síranů vápenným hydrátem. Při tomto postupu je část přítomných síranů a nečistot převedena do sraženiny podle následujícího reakčního schématu:



30

Nevýhodou tohoto postupu je skutečnost, že při srážení alkalických síranů se uvolňuje složka alkalického louhu, kterou je nutno neutralizovat. v současné době je navrhována neutralizace kyselinou solnou nebo/a sírovou. Do upravené vody zbavené těžkých a radioaktivních složek se však tím zpětně zanáší složka vodorozpustné soli, tj. síranu sodného nebo/a chloridu sodného, a to v množství ekvivalentním původnímu obsahu a vypouštěná voda tak není zbavena složky solností. Kromě toho tato metoda neumožňuje odstranění složky přítomného síranu amonného, takže amonné soli, přítomné v takto upravené vodě ve vysoké koncentraci, jsou spolu s touto vodou vypouštěny. Přitom právě amonné soli spolu s těžkými kovy a radioaktivními složkami jsou hlavními komponentami nebezpečnými pro životní prostředí.

35

40

Dále je znám postup, podle kterého je možno zasolené vody účinně zbavovat složek vodorozpustných solí pomocí membránových technologických postupů metodou elektrodialýzy, osmózy apod. Nevýhodou těchto postupů vedle vysoké investiční náročnosti a vysokých provozních nákladů je nutnost membránově upravovanou vodu předupravit a zbavit složek, které jsou toxické pro membrány technologického zařízení. Tím se tento proces dále prodražuje a komplikuje. Kromě toho jsou membránové procesy náročné na obsluhu a údržbu, což tyto postupy úpravy solných vod dále prodražuje.

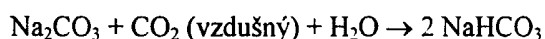
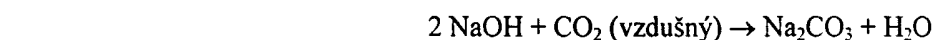
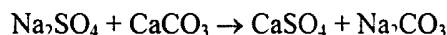
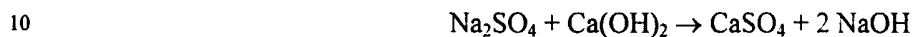
45

Rovněž jsou známy a technologicky v praxi provozovány postupy pro účinné odsolování technických vod z kalojemů a z vyluhování uranových rud odpařováním. Technologické zařízení pro tyto postupy je ovšem investičně i provozně vysoce náročné a proto mají zmíněné postupy své odůvodnění jen ve vybraných případech. Velkou nevýhodou uvedených postupů je nejen vysoká energetická náročnost, ale i produkce vodorozpustných solí, jako síranu sodného, amonného popřípadě hlinitého, pro které neexistuje trvalé využití a které nelze dlouhodobě skladovat.

55

Podstata vynálezu

5 Způsob podle vynálezu, který nemá shora uvedené nevýhody, spočívá v tom, že se technologické vody z kalojemů, obsahující vodorozpustné sírany, mísí s vápennými materiály s obsahem uhličitanu vápenatého, oxidu vápenatého, hydroxidu vápenatého a popřípadě siřičitanu vápenatého nebo/a síranu vápenatého. Po přidání vápenných materiálů probíhají v technologické vodě prioritně následující reakce:



20 Suspenzi je možno připravovat v záměsových reaktorech nebo libovolným jiným postupem, například směřováním v potrubí pomocí ejektoru apod. Jako vápenné materiály je možno s výhodou použít odpadní produkty z polosuchých vápenných metod čištění spalných plynů, odpadní odprachy z čištění spalných plynů při zpracování vápence či z výroby cementu, nebo směsi takovýchto materiálů. Ve směsi s uvedenými materiály je možno používat i klasické vápno ve formě hydrátu vápenatého. Vápenná složka se s výhodou aplikuje v suché práškové formě. Dávkování vápenných materiálů může být automaticky řízeno podle hodnoty pH, a to
25 bezprostředně po záměsu na hodnoty pH suspenze 8,0 až 14,0. Obvykle se vápenná složka používá v množství 1 až 90 kg/m³ vody.

Výsledná vodná suspenze se podrobí sedimentaci k oddělení sraženiny. Tato sedimentace se provádí buď ve velkoobjemovém reaktoru nebo s výhodou v oddělené části kalojemu, kde je pak
30 možno sedimentovanou suspenzi trvale uložit. Objem reaktoru je třeba zvolit tak, aby byla zaručena doba zdržení suspenze umožňující proreagování vápenných složek a snížení hodnoty pH v důsledku tvorby uhličitanů vodorozpustných solí. Tato doba obvykle činí 1 až 20 dnů. Suspenze může být s výhodou provzdušňována jednoduchými vodárenskými postupy, čímž se mimo jiné urychluje pokles hodnoty pH. Uvedený postup alkalizace je charakterizován vznikem
35 nerozpustného síranu vápenatého a síranů těžkých a radioaktivních kovů. Pokles koncentrace síranů dosahuje, v závislosti na volbě pH, 50 až 70 % původního obsahu síranů v upravované vodě. Původní vysoký obsah manganu v upravované vodě lze snížit o 95 až 99 %, obsah složky amoniaku se, podle způsobu následné manipulace se suspenzí, sníží o 50 až 75 %. Při použití stripovací kolony lze dosáhnout vysokého stupně odstranění složky přítomného amoniaku.

40 Popsaný způsob podle vynálezu lze komplexně nazvat desulfatací. Při tomto způsobu se obecně snižuje koncentrace složky síranů, ale i kationtů těžkých a radioaktivních kovů a amoniaku. Odsazená kapalná fáze zbavená výše uvedených složek, s hodnotou pH 7,5 až 9,0, je ze sedimentační jednotky (reaktoru nebo vyčleněného kalojemu) přečerpávána do další fáze
45 způsobu podle vynálezu, kde je z vody odstraňována složka dusíku.

Dusík se v odpadních vodách po úpravě uranových rud vyskytuje výhradně v anorganické formě jako síran amonný, volný amoniak a jeho nitrifikační produkty – dusitany a dusičnany. Významnou výhodou způsobu podle vynálezu je to, že dusík je odstraňován z vody biologickým
50 procesem nitrifikace a denitrifikace přímo z formy amoniaku či amonného iontu, takže odpadá potřeba nákladně a komplikovaně odstraňovat jeho nitrifikační formy jak se to dosud provádí za vysokých nákladů a za cenu zvyšování solnosti odpouštěné vody.

Proces nitrifikace a denitrifikace podle vynálezu se provádí ve velkoobjemových reaktorech, například oxidačních příkopech nebo s výhodou přímo ve vyčleněné části kalojemu. Velký objem vytváří předpoklady pro snížení nákladů na oxidaci, kterou tento proces vyžaduje.

- 5 Postupuje se tak, že se desulfatovaná voda zbavená sraženin nerozpustných síranů s obsahem alkalického uhličitanu složky živin pro nitrifikační bakterie, aktivuje přidavkem biologicky oživeného kalu. Kal je dávkován v jakékoli formě umožňující jeho suspendování, s výhodou do nátok do nitrifikačního reaktoru. Množství přidávaného kalu se řídí podle průběhu nitrifikačního procesu, přičemž se jedná spíše o iniciativní aditivaci a ne o přesně řízené dávkování. Obvykle se
10 používá 0,1 až 50 kg kalu/m³ vody. Kalem je do systému zanášena nejen bakteriální složka, ale i významná živina pro denitrifikační oligotrofní organismy, a to složka uhlíku.

- V zásadě je možno používat jakýkoli typ kalu z úpravy komunálních vod, včetně speciálních druhů uměle vyšlechtěných bakterií. Pro zjednodušení procesu a z ekonomických důvodů se
15 s výhodou používá sekundární kal z jakékoli úpravní komunálních vod, neobsahující patogenní organismy. Je možno využívat i recyklovaný kal, při úpravě vod neobsahujících organickou složku v původním znečištění je však recyklace málo účinná.

- V denitrifikačním reaktoru probíhá proces nitrifikace a denitrifikace současně a tyto procesy
20 nelze vzájemně technologicky separovat. Přívod kyslíku do vody je nutno zajistit provzdušňováním, například pomocí kesenerů nebo rozstříkem, což jsou postupy ve vodárenské praxi běžně známé. Obecně platí, že čím větší je styčná plocha hladiny se vzdušným kyslíkem a nižší hloubka laguny, tím nižší je nárok a tedy i náklad na provzdušňování a dosažení žádaného koncového parametru odstranění složky dusíku.

- 25 Proces odstranění dusíku z vody nitrifikačně–denitrifikačním postupem je značně závislý na teplotě. Bylo zjištěno, že uspokojivých výsledků je možno dosáhnout i při teplotách 0 až 10 °C, při letních teplotách je však rychlost procesu zhruba dvojnásobná. Dále bylo zjištěno, že obsah dusíku ve formě amonného iontu lze během cca 100 až 150 dnů snížit z hodnot 100 až 300 mg
30 NH₃/l na hodnoty nižší než 15 mg NH₃/l, přičemž zkušebně bylo dosaženo hodnot na hranici běžných analytických metod. Rovněž bylo zjištěno, že stupeň desulfatace nemá vliv na průběh nitrifikačně–denitrifikačního procesu, pokud byly odstraněny toxické těžké kovy. Na stupni biologického oživení se významně podílejí příznivé povětrnostní vlivy, zejména deště, které systém prokysličují a bakteriálně jej oživují splachem vzdušných bakterií. i z tohoto důvodu je
35 velmi výhodné realizovat způsob podle vynálezu přímo ve vyčleněných lagunách kalojemu, což mimo jiné umožní připravit velký objem upravené vody pro odušnění v zimním období a zajistit tak rovnoměrné a úplné vyčištění odpouštěcích tras do povrchových vod.

- Mimořádnou výhodou obou procesů desulfatace a denitrifikace, prováděných lagunovým
40 způsobem v kalojemu, je skutečnost, že odpadá jakýkoli náklad na manipulaci s kalem, který se usazuje přímo v lagunách.

- Odsazená voda se sníženým obsahem složky vodorozpustných síranů, zbavená složky těžkých radioaktivních kovů a rozhodujícím způsobem zbavená složky dusíku, s vysokým stupněm
45 organického znečištění, vystupující po usazení kalu z denitrifikačního procesu, s hodnotou chemické spotřeby kyslíku (CHSK) 1000 až 1200 mg O₂/l, se pak popřípadě podrobuje konečné úpravě, a to koagulací prováděné s výhodou pomocí anorganických koagulantů, jako pomocí síranu hlinitého nebo síranu železitého. Jedná se o klasickou operaci běžně používanou ve vodárenské úpravárenské praxi. Bylo zjištěno, že aplikací cca 30 mg/l síranu hlinitého
50 či železitého lze po odsazení kalu snížit hodnotu CHSK na méně než 100 mg O₂/l. Tato reakce je velmi rychlá a proces je tedy možno realizovat na investičně nenáročných celcích.

- Vynález ilustrují následující příklady provedení, jimiž se však rozsah vynálezu v žádném směru
55 nijak neomezuje.

Příklady provedení vynálezu

5 Příklad 1

Voda z kalojemu o složení 10,5 g SO_4/l , 430 mg Mn/l , 254 mg NH_4/l a 0,4 mg U/l se v míchaném reaktoru o objemu 25 m^3 směšuje s vápenným produktem do formy suspenze. Průtok vody se udržuje na konstantní hodnotě 20 m^3/h a do vody se v množství 40 kg/m^3 dává suchý vápenný produkt z odsíření spalných plynů o složení 12 % hmot. uhličitanu vápenatého, 10,0 % hmot. síranu vápenatého, 50 % hmot. siřičitanu vápenatého a 0,1 % hmot. vlhkosti, přičemž zbytek tvoří různě hydratované formy oxidu vápenatého. Mísení se reguluje tak, aby pH výsledné směsi okamžitě po odebrání bylo minimálně 13,0. Ve vzorcích suspenze odebíraných okamžitě po smísení bylo stanoveno v kapalně fázi 5,2 g/l síranového iontu, 110 mg složky NH_9/l , 9 mg složky manganu/l a 18 mg/l složky dusitanů, které se uvolnily ze suspenze. Původní koncentrace dusitanů ve vodě z odkaliště byla 0,19 mg/l. Pokud byl prováděn v letním období, v němž průměrná teplota činila 16 °C. Výsledná suspenze byla načerpána do vyčleněné laguny o obsahu cca 500 m^3 . Po 73 hodinách byla v odsazené kapalně fázi zjištěna hodnota pH 9,2. Po 100 hodinách poklesla hodnota pH na 8,8.

300 m^3 odsazené kapalně fáze bylo přečerpáno do druhé laguny. Při přečerpávání byl do této kapalně fáze v množství 1 kg/m^3 dávkován vlhký stabilizovaný kal z čištění komunálních vod obsahující 75 % hmot. vody. Tento kal obsahuje $1,2 \cdot 10^6$ KTJ/g koliformních bakterií, $2,9 \cdot 10^3$ KTJ/g enterokoků a neobsahuje žádné bakterie patogenního typu.

V průběhu následujících 100 dnů byly po 7 dnech odebírány vzorky a sledován pokles koncentrace složky amonných iontů, pH a dusitanů. Koncentrace složky síranů se během této doby neměnila. Změny v koncentraci složky dusitanů a amonných iontů byly výrazné po 10 dnech. Zmíněné koncentrace v závislosti na času jsou uvedeny v následující tabulce. Hodnoty pH kolísaly podle denní doby odběru o cca 2–3 jednotky v důsledku fotosyntézy přítomných oligotrofních organismů, řas a sinic.

Tabulka 1

35

Dny	0	1	7	14	21	28	35	45	50	65
NO_2 (mg/l)	18,0	18,1	17,9	16,5	12,6	9,8	7,0	4,0	1,5	0,2
NH_4 (mg/l)	150	140	139	130	98	60	40	28	25	10

Po 120 dnech vykazovala odsazená voda následující hodnoty a složení: 5,2 g SO_4/l , 7 mg manganu/l, pH 7,3, obsah amoniaku byl na hranici citlivosti použité analytické metody, tj. cca méně než 10 mg/l, obsah dusitanů 0,1 mg/l, což je pod mezí citlivosti použité analytické metody. Hodnota CHSKcr činila 1200 mg O_2/l . Odsazená voda byla koagulována síranem hlinitým v dávce 35 mg složky Al/l . Po odsazení sraženiny byla v kapalně fázi stanovena spotřeba kyslíku CHSKcr ve výši 98 mg O_2/l .

45 Příklad 2

Do ejektoru se uvádí voda z kalojemu v množství 20 m^3/h a do ní se přidává prachová frakce vápenného produktu z odsíření o stejném složení jako v příkladu 1. Tato vápenná frakce se přidává v takovém množství, aby pH suspenze na výtok z ejektoru činilo 13,0. Výsledná suspenze se uvádí do vyčleněné části kalojemu (laguny). Tímto způsobem se zpracuje 500 m^3 vody z kalojemu, která má stejné složení jako voda upravovaná postupem podle příkladu 1.

Ve vzorku kapalné fáze odebraném na výstupu z ejektoru byly stanoveny následující hodnoty:

pH 13,2, 5,1 g SO₄/l, 98 mg NH₄/l, 14 mg NO₃/l a 7,0 mg Mn/l.

- 5 Po sedmidenním uložení v laguně měla kapalná fáze pH 9,1. Na povrch vodní hladiny byly mechanicky rozhozeny cca 2 t stabilizovaného kalu z čištění komunálních vod o stejném složení jako v příkladu 1. Teplota vody se v průběhu pokusu pohybovala zhruba mezi 14 a 19 °C podle denní doby.
- 10 Po 7 dnech dochází v kapalné fázi k oživení zelených řas a pH kapalné fáze kolísá mezi hodnotou 6,9 ve vzorku odebraném v ranní době a hodnotou 8,9 ve vzorku odebraném ve večerních hodinách. Průběžně byl zaznamenán pokles koncentrace složky amonných iontů a dusitanů. Zjištěné hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce 2:

15

Tabulka 2

Den	0	1	7	14	21	35	55
NO ₂ (mg/l)	16,0	15,9	12,0	6,5	4,2	1,8	0,2
NH ₄ (mg/l)	135,0	131,0	101,0	60,0	40,0	18,0	10

20 Příklad 3

Postupuje se analogickým způsobem jako v příkladu 1 s tím, že se namísto produktu z odsíření použije směs produktu z odsíření spalných plynů a odprachů z výroby cementu, v poměru 1 : 1. Tato směs má následující složení:

25

45 % hmot. uhličitanu vápenatého,
 35 % hmot. siřičitanu vápenatého,
 10 % hmot. hydrátu vápenatého,
 5 % hmot. síranu vápenatého,

30

přičemž zbývající část tvoří vlhkost.

Bezprostředně po smísení upravované vody s vápenným produktem byly v kapalné fázi výsledného produktu naměřeny následující hodnoty:

35

5,1 g SO₄/l, 8,0 mg NO₃/l, 6,0 mg manganu/l, 155 mg NH₄/l, pH 12,6.

Po 14 dnech, kdy pH kapalné fáze činí 8,5, se k této kapalné fázi o objemu zhruba 300 m³ přidá 1,5 tuny stabilizovaných kalů z čištění odpadních vod a sleduje se následující pokles složky NO₂ a NH₄ v kapalné fázi. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce:

40

Tabulka 3

Dny	0	1	7	15	21	35	60
NO ₂ (mg/l)	17,5	16,8	14,0	10,0	6,2	2,6	0,7
NH ₄ (mg/l)	141,0	129,0	105,0	80,0	51,0	28,0	15,0

45

PATENTOVÉ NÁROKY

5

1. Způsob úpravy technologických solných vod z kalojemů úpraven uranového průmyslu, **vyznačující se tím**, že se technologická voda mísí s vápenným materiálem v množství 1 až 90 kg vápenného materiálu na m³ vody tak, že pH výsledné vodné suspenze se pohybuje v rozmezí 8 až 14, vzniklá sraženina se oddělí, kapalná fáze o pH 9 až 10 se smísí s kalem z čištění vod s obsahem uhlíku a vyvinutou bakteriální strukturou, v poměru 0,1 až 50 kg kalu na m³ kapalně fáze, výsledná suspenze se ponechá 10 až 250 hodin volnému působení bakterií, načež se upravená voda oddělí.

10

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se použije vápenný materiál obsahující oxid vápenatý, hydroxid vápenatý, uhličitan vápenatý a popřípadě siřičitan vápenatý nebo/a síran vápenatý.

15

3. Způsob podle nároků 1 a 2, **vyznačující se tím**, že se jako vápenný materiál použije odpadní produkt z polosuchých vápenných metod čištění spalných plynů, odpadní odprach z čištění spalných plynů při zpracování vápence nebo z výroby cementu, nebo směs takovýchto materiálů.

20

4. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se k suspenzi vody a vápenného materiálu přidává k snížení hodnoty pH pod 10,0 popílek v množství 1 až 250 kg/m³ vody.

25

5. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že po přidání kalu se vzniklá suspenze k umožnění biologického rozvoje živých organismů provzdušňuje.

6. Způsob podle nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že se upravená voda k snížení obsahu organické složky na hodnoty CHSK nižší než 300 mg O₂/l podrobí koagulaci působením běžných typů koagulantů.

30

7. Způsob podle nároku 6, **vyznačující se tím**, že voda po koagulaci se vypouští do povrchových vod.

35

8. Zařízení pro provádění způsobu podle nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že je tvořeno dvěma vyčleněnými návaznými lagunami kalojemu, z nichž v první se odsazuje vápenná suspenze a ve druhé pak suspenze vzniklá po přidání kalu.

40

Konec dokumentu

45