



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

204890

(11)

(B1)

/22/ Přihlášeno 25 07 79
/21/ /PV 5178-79/

(51) Int. Cl.³
C 02 F 1/58
C 02 F 1/72

(40) Zveřejněno 30 05 80

(45) Vydáno 15 12 82

(75)

Autor vynálezu

MAŠÁT JAN ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob čištění a úpravy odpadních vod obsahujících alkalické dusitany

1

Alkalické dusitany, zejména potom roztoky, které je obsahují, se v poslední době stávají stále častějším zdrojem znečištění hydrosféry. Malá množství vznikající biochemickými pochody z dusičnanů nebo amoniakálního dusíku jsou z toxikologického hlediska zanedbatelná; vážnější nebezpečí představují dusitany jako odpadní produkty průmyslové činnosti. Jsou jimi dusitany s řadou dalších příměsí ať již v pevném stavu, nebo v roztocích v odpadech z různých technologických procesů, jako jsou například v odpadech z alkalické vypírky nitrozních plynů, v oplachových vodách a vyčerpaných vulkanizačních lázních v gumárenském průmyslu, v odpadních vodách z výroby organických barviv a dalších organických výrob, v použitých dezodoračních nebo oplachových prostředcích apod. a zejména potom v odpadech ze závodů strojírenského průmyslu, kde odpadají jako vyčerpané popouštěcí soli z procesů termického zpracování kovů nebo jako řezné kapaliny aj.

Další využití těchto odpadů podmiňuje odstranění jejich toxické složky, tj. dusitanů - k tomu je možno využít v podstatě dvou základních principů - oxidaci dusitanů na dusičnan, nebo jejich redukci na plynný dusík.

Z redukčních postupů je v průmyslu používána nejčastěji reakce s močovinou, jejímiž produkty jsou kysličník uhličitý, plynný dusík a voda. Její nevýhodou je neúplný průběh, takže se nehodí pro ty aplikace, které mají vyhovovat vodohospodářským limitům.

Dokonalejším procesem je reakce s kyselinou amidosulfonovou, která probíhá prakticky kvantitativně, nevýhodou je vyšší cena a relativní nedostupnost kyseliny amidosulfonové.

Prakticky dobře využitelná a nenáročná je metoda konverze s amonnými solemi, která reakcí přes nestabilní formu dusitanu amonného poskytuje plynný dusík, dusičnan a vodu

(čs. pat. 180 920). Její nevýhodou, zejména v případě velmi zředěných roztoků, je nutnost ohřevu na počáteční teplotu rozkladu.

Z oxidačních postupů jsou nejspokladnější oxidace alkalickým chlornanem, případně plyným chlorem, kde je nevýhodou práce s toxickými látkami a rostoucí zaslolení zpracovávaných roztoků. Ještě výrazněji vystupují tyto nevýhody při použití jiných oxidovadel.

Až dosud se předpokládalo, že nejjednodušší oxidace, tj. oxidace kyslíkem, je v případě alkalických dusitanů nerealizovatelná. Nyní však bylo s překvapením zjištěno, že dusitany je možno oxidovat již vzdušným kyslíkem jednoduše a spolehlivě, použitím katalyzované oxidace na aktivní hmotě.

Podle nové metody nastává oxidace dusitanů na mezifázovém rozhraní roztoků dusitanů a povrchu aktivní hmoty, respektive na jejích aktivních centrech kyslíkem, s výhodou vzdušným, který do systému proniká buď samovolně, nebo je přiváděn. Reakce probíhá za pokojové teploty a při sníženém pH roztoků s účinností až 99 %. Jako aktivní hmotu lze použít různých nosičů aktivovaných kysličníky kovů 3. a 4. periody Mendělejevovy soustavy, případně některých kovů z 5. periody, jako například molybdenu a stříbra, s výhodou a v nejjednodušším případě též škváry z hnědého uhlí.

Vhodným zařízením k provádění způsobu jsou vertikální náplňové kolony, v nichž roztok dusitanů stéká samospádem po aktivní hmotě. Proti němu postupuje proud vzduchu zajišťovaný buď vlastním "tahem" kolony, vznikajícím následkem rozdílu teplot v reakční zóně kolony v horní části a doreagovací zóně ve spodní části kolony, nebo ze zdroje tlakového vzduchu.

Aby bylo zabráněno negativním důsledkům eventuální disproportionace kyseliny dusité při okyselení roztoku, je zařízení uspořádáno tak, že přívod kyseliny je umístěn až pod přívodem roztoku dusitanů, takže eventuálně vzniklý kysličník dusičitý se může ještě v horní části kolony zoxidovat. Vznikající kyselina dusičná je přiváděným roztokem dusitanů absorbována a pomáhá snižovat jeho pH.

Místo náplňových kolon je možno použít i jiných uspořádání oxidačních těles, jako například kubusů, hranolů, komolých jehlanů, v nejjednodušším případě i izolovaných a překrytých násypů na svažitém terénu aj.

Příklady provedení

(všechny roztoky zmíněné v dalším textu jsou vodné roztoky)

P ř í k l a d 1

Na vertikální kolonu o průměru 8 cm, opatřenou jalovým dnem a kuželovým výtokovým nastavcem, naplněnou do výše 80 cm hnědouhelnou škvárou o zrnění 2 až 4 mm a složení:

obsah vody	11,74 hmot. %
obsah popela v původním vzorku	52,18 hmot. %
složení popela	
SiO ₂	50,47 hmot. %
Fe ₂ O ₃	8,47 hmot. %
Al ₂ O ₃	30,60 hmot. %
TiO ₂	2,12 hmot. %
CaO	3,99 hmot. %
MgO	0,63 hmot. %
Na ₂ O	0,69 hmot. %
K ₂ O	1,48 hmot. %
SO ₃	0,46 hmot. %

byl čerpán roztok 103,93 g . l⁻¹ NaNO₂, rychlostí 13,40 ml . h⁻¹ a o 10 cm níže, roztok 11,51 g . l⁻¹ HNO₃ rychlostí 33,02 ml . h⁻¹ po dobu 120,5 hodin. Rozdíl teplot v reakční a doreagovací zóně činil 3 °C, vzduch vstupoval do kolony jalovým dnem,

Roztok vytékající z kolony obsahoval 0,12 až 0,15 g . l⁻¹ NaNO₂, tj. 4 % původní koncentrace. Obsah dusitanů byl tudíž snížen o 96 %.

P ř í k l a d 2

Postupem podle příkladu 1 byl na stejnou kolonu a ve stejném pokusném uspořádání dáváno roztok 358,79 g . l⁻¹ KNO₂ rychlostí 10,1 ml . h⁻¹ a roztok 19,70 g . l⁻¹ HNO₃ rychlostí 60 ml . h⁻¹ po dobu 147 hodin.

Vytékající roztok obsahoval 0,14 g . l⁻¹ KNO₂, tj. 2,33 % původní koncentrace; obsah dusitanů byl tudíž snížen o 97,66 %.

P ř í k l a d 3

Postupem podle příkladu 1 bylo na tutéž kolonu 110 hodin dáváno 48 ml . h⁻¹ roztoku 147,5 g . l⁻¹ KNO₂ a 11 ml . h⁻¹ roztoku 175 g . l⁻¹ HNO₃.

Odtok z kolony obsahoval 0,16 g . l⁻¹ KNO₂, tj. 1,33 % původní koncentrace; obsah dusitanů byl snížen o 98,67 %.

P ř í k l a d 4

Do nádoby o rozměrech 10x15x60 cm opatřené jalovým dnem a naplněné aktivní hmotou o složení:

SiC	75,58 hmot. %
Al ₂ O ₃	3,78 hmot. %
V ₂ O ₅	5,68 hmot. %
SiO ₂	13,23 hmot. %
K ₂ O	1,04 hmot. %
CaO	0,38 hmot. %

bylo 76 hodin dáváno 90,1 ml . h⁻¹ roztoku 41 g . l⁻¹ KNO₂ a 33,3 ml . h⁻¹ roztoku 30,53 g . l⁻¹ HNO₃, který byl zaústěn 10 cm pod horním okrajem sloupce aktivní hmoty.

Ze spodní části odtékal do sběrného hrdla roztok obsahující 0,11 g . l⁻¹ KNO₂, tj. 3,66 % původní koncentrace, což představuje snížení o 96,34 %.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob čištění a úpravy odpadních vod obsahujících alkalické dusitany katalyzovanou oxidací, vyznačený tím, že odpadní voda obsahující dusitany, upravená ředěním a okyselením tak, aby roztok, vstupující do reakce, obsahoval 0,5 až 20 hmot. % dusitanů a jeho pH bylo 4,5 až 0,5, je uváděna na aktivní hmotu obsahující jeden nebo více kyslíčnicků kovů třetí a čtvrté periody Mendělejevovy soustavy, případně některých kovů z páté periody jako Mo a Ag takovou rychlostí, která v závislosti na zrnění kontaktní hmoty ještě nevyvolá její zahlcení a dovolí protiproudý průstup kyslíku.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že kyslík, potřebný pro oxidaci dusitanů, s výhodou vzdušný kyslík, je dodáván z tlakového zdroje.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že zaústění přívodu okyselovacího roztoku je umístěno o 1 až 30 % celkové výšky sloupce aktivní hmoty níže než přívod roztoku obsahujícího dusitany.