



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

258755

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 02 F 1/28,
C 02 F 1/58

(22) Přihlášeno 06 03 85

(21) PV 1548-85

(40) Zveřejněno 15 01 88

(45) Vydáno 14 04 89

(75)

Autor vynálezu

RŮŽIČKOVÁ DANUŠE ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob čištění odpadních vod

Řešení se týká čištění odpadních vod, které obsahují koagulované organické látky, v menším množství organické látky biologicky rozložitelné a různé druhy průmyslových barviv. K odpadní vodě se přidává vedle základního koagulantu, po případném zvýšení alkality, práškové aktivní uhlí, přičemž se voda s koagulantem a sorbentem podrobí rychlému míchání 5 až 10 minut a pomalému míchání 10 až 20 minut a vede se k sedimentaci. Usazený kal se odstraňuje běžným způsobem. Způsob podle vynálezu spočívající v kombinovaném účinku chemické koagulace a sorpce v jednom stupni dosahuje ve srovnání s dvoustupňovým čištěním mnohem lepších výsledků, a to snížení zabarvení o 90 až 95 %, CHSK o 65 až 70 % a BSK-5 o 68 až 73 %.

Vynález se týká čištění odpadních vod, které obsahují koagulovatelné organické látky, organické látky biologicky rozložitelné a různé druhy průmyslových barviv.

Odpadní vody výše zmíněného charakteru se v současné době čistí převážně chemickou koagulací, při níž se využívá účinku různých druhů základních a pomocných koagulantů, nebo biologickými způsoby, podle zastoupení druhů a množství znečišťujících organických látek. V případě vysokého obsahu organických látek, které jsou obsaženy ve formě suspendované, koloidní i rozpuštěné, může se využívat kombinace chemických a biologických způsobů, která umožní dosahovat dobrých průčistných účinků jak podle ukazatele chemické spotřeby kyslíku manganistanem nebo dvojchromanem (CHSK), tak podle ukazatele biochemické spotřeby kyslíku za 5 dní (BSK-5).

Použití chemické koagulace při odbarvování vod z výroby papíru a buničiny se zabývají např. práce "Treatment of Waste Water from Paper Making Process" (Yamada H. a kol., Japan Kokai, Japan, 5PP) a "Recent Status of the Treatment of Dyeing Waste Water" (Daiichi Kogyo Siesaku Shoho 378, 4-11). Jako koagulant jsou použity síran hlinitý a hlinitan sodný a počítá se s regenerací základních koagulantů. Další práce "Centrifuge plus Lime limits Lignin in Waste Water" (Moll R., Southern Pulp Paper Mfr. 39, (6), June 76, 14-15)) pojednává o čištění odpadních vod z výroby sulfátové buničiny, kde jsou barvotvorné substance tvořeny převážně sloučeninami ligninu, vápnem.

Jedná se o chemickou koagulaci alkalickým srážením vápnem bez aplikace sorbentu. Vy-srážené barvotvorné substance přecházejí do kalu, ten se odvodňuje odstřediváním a spaluje se ve vápenné peci při současně regeneraci vápna. V práci "Color Removal in Kraft Mill Wastewaters with Magnesium" (Oldham W. K. a Rush R. J., Jawa 50, (1), 1978, 40-45) je popsáno odstraňování barvotvorných substancí z odpadních vod z výroby nebělené sulfátové buničiny a z procesů bělení.

Provádí se síranem hořečnatým a vápnem za přídavku anionického elektrolytu jako flokulantu. Dobrých účinků bylo dosahováno i pro odděleně vedené odpadní vody z alkalické extrakce bělírny. V polském patentu 4. 103 623 "Decoloration of Pulping Waste Water" je popsána chemická koagulace v kombinaci s biologickým čištěním bez aplikace sorbentu. Je použit síran hlinitý nebo síran železitý a vápno. V práci "Preliminary study of Pulp Mill Effluent Decolorization by the Method of Simultaneous Coagulation" (Zielinski J. a kol., Przegl. Pap. 32, (5), May 1976, (157-162)) je koagulant přidáván do aeračního tanku biologické čistírny odpadních vod.

Směs chemického precipitátu a aktivovaného kalu vytváří substrát o vysoké sorpční kapacitě, který váže na svůj povrch jak biologicky degradibilní, tak barvotvorné látky. Předností tohoto postupu je, že se odehrává na stávajícím zařízení biologické čistírny a že nevyžaduje další investiční náklady na dostavbu koagulačního stupně. Velmi dobrých výsledků odbarvení a snížení BSK-5 bylo dosahováno při dávkování kolem 500 mg/l $Al_2(SO_4)_3$.

Postup je ekonomicky přijatelný, pokud odpadní voda obsahuje velké množství biologicky lehce odbouratelných látek (sacharidy) a méně těžce odbouratelných látek (lignin). Předmětem amerického patentu č. 3 998 731 je metoda čištění, umožňující snížení BSK-5 v odpadní vodě, která spočívá v tom, že se voda směšuje s granulovaným Al_2O_3 v gamma formě při pH 2,2 až 3 dosahovaném přídavkem minerální kyseliny a poté se kal z procesu obsahující zachycené organické látky separuje, odvodňuje a tepelně regeneruje tak, aby byl získán opět Al_2O_3 v gamma formě a vrácen do procesu.

Využitím kombinace koagulačních a sorpčních způsobů pro odbarvování vod se zabývali Ademoroti C. M. a Sridhar M. K. v publikaci "Fluidised Bed Technique in Physicochemical Treatment" (EWTJ 19, (6), June 1979, (291-298)). Uvádějí, že vody vyčištěné v 1. stupni $Al_2(SO_4)_3$ nebo $FeCl_3$ se v laboratorních podmínkách dočišťovaly práškovým aktivním uhlím (PAU) aplikovaným ve vzhledu. Dosáhlo se snížení CHSK o 96 % při dávce PAU kolem 200 mg/l. V práci "Floating Treatment of Waste Water from Dyeing with Polycationic Coagulating Agents" (Ochiai K., Sen'i

26, (7), (297-301)) je chemická koagulace a sorpce vedena v jednom stupni a provádí se síranem hlinitým a bentonitem.

V publikaci "Color Removal in Kraft Mill Wastewaters with Magnesium" (Oldham W. K. a Rusf R. J., JWPCF 50, (1), Jan. 1978, (40-45)) se odpadní vody z výroby bělené sulfátové buničiny čistí chemickou koagulací rozpustnou hořečnatou solí a vápnem. Vytváří se precipitát $Mg(OH)_2$ s velkou sorpční aktivitou, který váže organické barvotvorné substance na svůj povrch.

Vyčištěná voda se neutralizuje CO_2 z pH 11 na pH přibližně 9,5. Vysrážený $CaCO_3$ se separuje sedimentací. Organohořečnatý kal z koagulace se upravuje přidávkou CO_2 na pH asi 7,5, přičemž se hořčík regeneruje ve formě $Mg(HCO_3)_2$ a v roztoku se vede zpět ke koagulaci. Zbytek kalu a kal $CaCO_3$ se odvodňuje a spaluje ve vápenné peci. Přitom se CaO a CO_2 získávají k opětovnému použití v procesu.

Redukce zavarvení činí 90 až 95 %. Bartušek P. (Odpadní vody v textilním průmyslu, SNTL, str. 103 až 104) cituje práce Noska a Horninga, kteří aplikovali pro odbarvení odpadní vody v sorpci na práškovém uhlí v odděleném stupni od koagulace a pracovali s vysokými dávkami sorbentu náplavným způsobem (0,5 až 2,5 g PAU/l). Bartušek dále uvádí práci Weise, v níž bylo aplikováno práškové uhlí pro zlepšení efektu flotace ve vodách ze zušlechťoven spolu s Na_2CO_3 , hlinitou solí a polyelektrolytem, kdy bylo dosahováno odstranění barviva z 97 až 99 %.

Suzuki M. a CHO B. R. ve své práci "Treatment by Coagulation and Adsorption by Powdered Activated Carbon and Reactivation of Sludge" (Kogyo yosui, 248, 1979, 33-40) používali k čištění organicky silně znečištěných vod z výroby dřevoviny síran hlinitý a práškové aktivní uhlí ve vysokých dávkách a zjišťovali podmínky tepelné regenerace sorbentu, bez níž by způsob byl ekonomicky nepřijatelný.

Z výsledků provozu koncových čistíren odpadních vod z výroby papíru a buničiny v Československu vyplývá, že samotným způsobem chemické koagulace za použití solí hliníku nebo železa jako základních koagulantů a různých druhů polyelektrolytických flokulantů, především na bázi polyakrylamidu, jako pomocných koagulačních prostředků, bývá dosahováno snížení obsahu nerozpuštěných látek v rozmezí 90 až 98 %, snížení CHSK kolem 40 až 60 % a snížení BSK-5 o 20 až 40 %. Aplikaci mechanicko-biologického čištění bývá snížení obsahu suspendovaných látek o 85 až 95 %, snížení CHSK o 30 až 40 % a snížení BSK-5 o 85 až 95 %.

Každý z obou uvedených způsobů čištění má z hlediska dosahovaných účinků své přednosti a zasahuje do jiné části organického čištění, takže podle převládajícího charakteru organických látek se dává přednost tomu, který je v daných podmínkách účinnější. Z hlediska vysokých investičních nákladů se volí kombinace chemického a biologického způsobu čištění, umožňující dosahování vysokých průčistných účinků jak v BSK-5, tak v CHSK jen vyjimečně, pokud je odpadních vod velké množství a pokud současně mají vysoký stupeň organického znečištění.

Z některých výrob vzniká však velké množství odpadních vod silně znečištěných nerozpuštěnými a koloidními látkami, které navíc obsahují průmyslová barviva nebo barvotvorné substance a menší organické znečištění látkami biologicky rozložitelnými. Takové druhy odpadních vod vznikají např. při výrobě barevných papírů. Při použití chemické koagulace se snižuje především obsah nerozpuštěných a koloidních látek a částečně barevné složky, zatímco látky promítající se do hodnoty BSK-5 se snižují nevýrazně.

Voda po koagulaci nemůže být z důvodu zbytkového zabarvení vrácena do výroby, kde by ovlivňovala vzhledové vlastnosti výrobků s jiným barevným odstínem, a nemůže být také vypouštěna do recipientu, kde by zhoršovala limitovanou kvalitu říční vody. Zařazení biologického dočištění za koagulaci není v tomto případě účelné. Zkušenosti z provozu biologických čistíren totiž prokázaly, že při čištění odpadních vod s hodnotami BSK-5 do 100 až 150 mg/l pracuje čistírna s účinností pod 50 %.

Biologickými pochody navíc nedochází k odstranění barvotvorných substancí, ale naopak ke vzniku produktů biochemického rozkladu, které zabarvení vyčištěné vody ještě prohlubují.

Uvedené nedostatky dosud používaných způsobů čištění odpadních vod, které jsou silně znečištěny nerozpuštěnými a koloidními látkami a navíc obsahují barviva a menší množství látek promítajících se do hodnoty BSK-5, odstraňuje způsob čištění podle vynálezu. Spočívá v kombinovaném účinku chemické koagulace a sorpce v jednom stupni, při němž se dosahuje dobrých účinků jak na snížení CHSK, tak i BSK-5 a zejména na odstranění barvotvorných substancí. Uvedený způsob čištění spočívá v tom, že k odpadní vodě vedené ke koagulačnímu čištění se po smísení se základním koagulantem přidává práškové aktivní uhlí, případně se nejdříve zvýší alkalita odpadní vody vápnem nebo hydroxidem sodným nebo draselným nebo případně alkalickým odpadem pro zvýšení hydrolyzy základního koagulantu, a pak se přidává základní koagulant a práškové aktivní uhlí nejlépe ve formě vodné suspenze.

Odpadní voda s koagulantem s práškovým sorbentem je podrobena rychlému míchání po dobu 5 až 10 minut, dále pomalému míchání po dobu 10 až 20 minut, při němž dochází ke flokulaci, a pak je vedena k sedimentaci, kde se odděluje zahuštěná kalová suspenze obsahující zachycené znečišťující látky od vyčištěné vody. Usazený kal se odtahuje z kalové zóny sedimentačního zařízení a běžným způsobem se zahušťuje, odvodňuje a spaluje nebo vyváží na složiště. Vyčištěná voda se znovu používá ve výrobě nebo se odvádí do recipientu.

Vyšší účinek čištění podle této přihlášky vynálezu vyplývá z následujícího porovnání. U odpadních vod z výroby barevných papírů, které byly čištěny chemickou koagulací síranem hlinitým a polyakrylamidem, s případnou předalkalizací vápnem a pak dočištěny biologicky, by (dle výsledků experimentů prováděných na osmi papírenských závodech a dle dostupné literatury) bylo dosaženo snížení zabarvení o 21 až 23 %, snížení CHSK o 55 až 57 % a snížení BSK-5 o 60 až 62 %.

Tyto odpadní vody ze tří papírenských závodů byly podrobeny zkouškám čištění podle této přihlášky vynálezu a bylo zjištěno, že zabarvení se snižuje o 90 až 95 %, CHSK o 65 až 70 % a BSK-5 o 68 až 73 %. Tím, že je toto čištění prováděno v jednom stupni, dosáhne se i značných úspor investičních nákladů.

Základní možnosti využití vynálezu jsou zřejmé z následujícího příkladu, který vychází z ověření podmínek aplikace nového způsobu na jednom papírenském závodě.

P ř í k l a d

Odpadní vody za papírenského závodu, který vyrábí na čtyřech papírenských strojích různé druhy barevných papírů a kartonů s použitím široké škály barviv, od titanové běloby přes různé odstíny žlutých, modrých, zelených, červených až černých přímých a spoloxylových barviv, jsou přiváděny v množství 312 m³/h na čistírnu odpadních vod. Průměrné hodnoty znečištění vystupující odpadní vody se pohybují kolem 390 mg/l nerozpuštěných látek, 180 mg/l CHSK a 58 mg/l BSK-5. Čistírna odpadních vod je vybavena vyrovnávací nádrží o obsahu 150 m³, přípravnou chemikálií, vícesložkovými dávkovacími čerpadly, nádrží pro rychlé míchání o obsahu 30 m³, flokulační nádrží o obsahu 55 m³, rozdělovačem průtoku a čtyřmi usazovacími nádržemi typu MW, které umožňují dosahovat přibližně 1,5 až 2 hodinové doby zdržení odpadní vody. Sediment se zahušťuje ve dvou válcových zahušťovačích kalu o obsahu 30 m³, odvodňuje se na dvousítovém lisu a vyváží na skládku. Vyčištěná voda se používá k ostřikům u papírenských strojů, k ředění a k mytí provozního zařízení.

Podle původního zařízení byla prováděna chemická koagulace síranem hlinitým (50 mg/l) a polyelektrolytem (2 mg/l), které byly připravovány a dávkovány ve formě 5 % a 0,1 % roztoku, síran do mixeru a polyelektrolyt na vstupu vody do flokulátoru. Vyčištěná odpadní voda odnášela průměrné zbytkové znečištění: 35 mg/l suspendovaných látek, 100 mg/l CHSK, 37 mg/l BSK-5 a kolem 4/5 původního zabarvení, což odpovídalo dosahovaným účinkům 91 % odstranění suspen-

vaných látek, snížení CHSK o 45 %, snížení BSK-5 o 35 % a odstranění barevnosti z 21,5 %.

Po rozšíření přípravny a dávkování chemikálií o zásobník práškového hydrátu vápenatého (30 m^3), dávkovač (kapacita 35 kg/h), ředící nádrž na hydrát vápenatý (4 m^3), čerpadlo (výkon $2 \text{ m}^3/\text{h}$), ředící nádrž práškového uhlí (4 m^3) a dávkovací čerpadlo suspenze práškového aktivního uhlí (20 až 200 l/h), bylo do odpadní vody dávkováno 15 až 25 mg/l CaO ve formě 4% vápenné suspenze, 30 až 50 mg/l $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ve formě 5% roztoku a 10 až 20 mg/l práškového aktivního uhlí Ga-05 (výrobce VCHZ, Hnúšťa-Likier) ve formě 10% suspenze.

Vápenná suspenze je dávkována do odtoku z vyrovnávací nádrže, síran hlinitý na vstupu do mixeru a suspenze aktivního uhlí do mixeru. Vyčištěná odpadní voda vykazuje průměrné zbytkové znečištění: 27 mg/l suspendovaných látek, 59 mg/l CHSK, 17 mg/l BSK-5 a nepatrné zabarvení. Dosahované účinky čištění představují 93% snížení obsahu suspendovaných látek, 67% snížení CHSK, 71% úbytek BSK-5 a 92,8% odstranění barviv. Kal z usazovacích nádrží je likvidován zavedeným způsobem a vyčištěná voda je používána z 80% zpátky ve výrobě, 20% je vypouštěno do recipientu, kde nepůsobí svým zbytkovým znečištěním žádné potíže.

P R Ě D M Ě T V Y N Ā L E Z U

Způsob čištění odpadních vod obsahujících nerozpuštěné a koloidní koagulovatelné látky vedle barviv nebo barvotvorných substancí a vedle látek biochemicky rozložitelných, obsažených v menším množství, které odpovídá hodnotám pětidenní biochemické spotřeby kyslíku do 150 mg.l^{-1} koagulací a sorpcí vyznačený tím, že se odpadní voda smísí s alkalizačním činidlem, jako je vápno, v dávce odpovídající 50 až 100 % stechiometrického množství potřebného k úplné hydrolýze následovně přidávaného základního koagulantu typu trojmocné soli kovu, jako je síran hlinitý, vzniklá směs se podrobí rychlému míchání po dobu 5 až 10 minut a poté se přidá práškové aktivní uhlí, nejlépe ve formě vodné suspenze, v množství odpovídajícím hmotnostnímu poměru 1:2 až 1:4 k základnímu koagulantu, načež se výsledná směs pomalu promíchává po dobu 10 až 20 minut a pak se vede k sedimentaci s dobou zdržení 90 až 120 minut, kde se oddělí vytvořený kal od vyčištěné vody.