

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

290 006

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1998 - 1383

(22) Přihlášeno: 06.05.1998

(30) Právo přednosti:
29.10.1997 SK 1997/1465

(40) Zveřejněno: 15.12.1999
(Věstník č. 12/1999)

(47) Uděleno: 14.03.2002

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 15.05.2002
(Věstník č. 5/2002)

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.⁷:

C 02 F 9/00

C 02 F 1/72

C 02 F 1/32

C 02 F 1/52

C 02 F 1/56

(73) Majitel patentu:

PROX T. E. C. POPRAD, S. R. O., Poprad, SK;

(72) Původce vynálezu:

Prousek Jozef Doc. Ing. CSc., Bratislava, SK;
Maro Ladislav Ing., Velká Lomnica, SK;

(74) Zástupce:

Kubičková Květa Ing., Doubravčická 2201, Praha
10, 1000;

(54) Název vynálezu:

Způsob čištění vod na bázi Fentonovy reakce

(57) Anotace:

Způsob čištění odpadních vod na bázi Fentonovy reakce spočívá v tom, že se k vodě upravené na pH = 2,0 až 4,0 přidá $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ v množství 0,05 % hmotn. až 0,40 % hmotn. a H_2O_2 v množství 0,03 % hmotn. až 0,45 % hmotn., směs se dále míchá po dobu 60 až 90 minut při teplotě 10 °C až 30 °C a nechá 10 až 30 minut doreagovat, potom se zneutralizuje na pH = 7,0 až 8,0 a za intenzivního míchání se dále přidá flokulant na bázi polyakrylamidových kopolymerů a/nebo koagulant v množství 0,01 až 1,5 % hmotn., směs se ponechá sedimentovat po dobu 0,5 až 3 hodiny, kdy se oddělí vyčištěná voda od sedimentu.

CZ 290006 B6

Způsob čištění vod na bázi Fentonovy reakce

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu čištění vod na bázi Fentonovy reakce.

Dosavadní stav techniky

Čištění odpadních vod za použití Fentonovy reakce, tedy působením H_2O_2 a $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ popsané v pracích J. H. Careya, Water Poll. Res. J. Canada 27, 1 (1992), S. H. Lina a C. F. Penga, Environ. Technol. 16, 693 (1995) a v monotematickém čísle editorovaném A. Vogalpohlem a S. U. Geiissenem, Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment. Water Sci. Technol. 35 (4), 1–363 (1997), představuje důležitý krok v oblasti technologie čištění odpadních vod. Tyto technologie jsou všeobecně nazývané Advanced Oxidation Technologies (AOTs).

Jednou z prvních v této oblasti je práce W. G. Kua, Water Res. 26, 881 (1992), který Fentonovu reakci prováděl při teplotě 50°C a po jejím průběhu pracoval jen s horní vrstvou čiré tekutiny a ne s celým objemem. Tímto postupem dosáhl poměrně vysoké hodnoty odstranění barvy a CHSK. Dosažené výsledky proto neodrážejí reálnou skutečnost, protože autor nepracoval s celým objemem čištěné vody. Nevýhodou použitého postupu byla i skutečnost, že po vysrážení vzniklá sraženina sedimentovala nejméně 4 hodiny.

Nevýhodou všech dosud publikovaných prací je, že účinnost odstranění hodnoty CHSK je ve většině případů jen 60 až 80 %. Tyto nižší hodnoty CHSK jsou způsobeny použitím nevhodného poměru H_2O_2 a Fe^{+2} soli. Tyto postupy vedou často k vytvoření jemné disperzní soustavy a tím k prodloužení sedimentačního času až na 24 hodin. Nevýhodou je také skutečnost, že se dosahuje horších technologických parametrů, jako je sedimentační rychlost, tvar vloček a filtrovatelnost. Dalším nedostatkem je nutnost investičně náročných zařízení.

Podstatným nedostatkem uvedených prací je také skutečnost, že použitím AOTs docházelo v převážné míře k degradaci čisté látky, například fenolu, 4-chlorfenolu a pod. v modelových vodách. Reálnými odpadními vodami se prakticky nezabývají.

Podstata vynálezu

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se k vodě upravené na $\text{pH} = 2,0$ přidá $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ v množství 0,05 % hmotn. až 0,40 % hmotn. a H_2O_2 v množství 0,03 % hmotn. až 0,45 % hmotn., směs se dále míchá po dobu 60 až 90 minut při teplotě 10°C až 30°C a ponechá 10 až 35 minut doreagovat, potom se zneutralizuje na $\text{pH} = 7,0$ až $8,0$ a za intenzivního míchání se dále přidá flokulant na bázi polyakrylamidových kopolymerů a/nebo koagulant v množství 0,01 až 1,5 % hmotn., směs se nechá sedimentovat po dobu 0,5 až 3 hodiny, kdy se oddělí vyčištěná voda od sedimentu.

Jako flokulant lze použít kationaktivní, anionaktivní, případně neutrální polyakrylamidový kopolymer.

Směs vody, $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ v množství 0,05 % hmotn. až 0,40 % hmotn. a H_2O_2 v množství 0,03 % hmotn. až 0,45 % hmotn. je možné míchat po dobu 60 až 90 minut při teplotě 10°C až 30°C za přítomnosti denního světla, slunečního svitu, případně umělého UV–VIS záření.

Směs vody, $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ v množství 0,05 % hmotn. až 0,40 % hmotn. a H_2O_2 v množství 0,03 % hmotn. až 0,45 % hmotn. je možné míchat po dobu 60 až 90 minut při teplotě 10 °C až 30 °C za tmy.

- 5 Jako koagulant lze použít polyaluminiumchlorid, polyaluminiumsulfát, síran hlinitý, chlorid železitý, případně chlorid hlinitý.

- Použitím flokulantu, případně jeho kombinací s koagulantem se podstatně zkrátí čas na 0,5 až 3 hodiny a podstatně zlepši hodnota odstraněné CHSK. Výrazně se zlepši i kvalita vznikajícího kalu, vločky mají definovaný tvar a tím se zlepšuje i filtrace kalu.

Při stanovení CHSK i při úpravě pH se pracuje s celým objemem čištěné reálné odpadní vody, což má samozřejmě za následek zjištění skutečných parametrů vyčištěné vody.

- 15 Způsob podle vynálezu lze pro jeho jednoduchost využít i jako jeden stupeň čištění v zařízeních, která jsou součástí čistírny odpadních vod, neboť tento postup nevyžaduje zvláštní zařízení pro uskutečnění této operace. Způsob podle vynálezu tak odstraňuje složitost používaných zařízení, zlepšuje technologické parametry vznikajícího kalu, snižuje časovou náročnost, podstatně zvyšuje účinnost odstraněné chemické spotřeby kyslíku (CHSK) a v současnosti patří mezi
- 20 ekonomicky nejvýhodnější postupy používané v rámci AOTs technologií. Tuto jednoduchou čisticí metodu je možno použít ve stacionárním, semikontinuálním a kontinuálním uspořádání a to jako operaci předčištění, jako jeden ze stupňů čištění nebo dočištění znečištěné vody před vypuštěním do recipientu.

25

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

30

Do 500 ml Erlenmayerovy baňky se odměřilo 300 ml odpadní vody z výroby parfémů s výchozí hodnotou CHSK = 1855 mg.l^{-1} a 5 % H_2SO_4 se upravilo její pH na hodnotu 3,0. Potom se za míchání přidalo 1,09372 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ a 1,6 ml 30 % H_2O_2 . Směs se míchala 90 minut při teplotě 22 °C na elektromagnetickém míchadle (200 otáček. min^{-1}) a potom 30 minut stála. Po

35 30 minutách se zneutralizovala roztokem uhličitanu sodného na pH = 7,0, potom se přidala 1 kapka flokulantu 0,1 % vodného roztoku kationaktivního kopolymeru polyakrylamidu /Zetag 57/. Po 30 minutách sedimentace byla v čiré kapalině stanovena hodnota CHSK. Výsledná hodnota CHSK = 240 mg.l^{-1} , účinnost odstraněné CHSK byla 87 %.

40

Příklad 2

Do 500 ml Erlenmayerovy baňky se odměřilo 300 ml odpadní vody z výroby parfémů s výchozí hodnotou CHSK = 3111 mg.l^{-1} a 5 % H_2SO_4 se upravilo její pH na hodnotu 3,0. Potom se za

45 míchání přidalo 0,82029 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ a 2,4 ml 30 % H_2O_2 . Směs se míchala 90 minut při teplotě 22 °C na elektromagnetickém míchadle (200 otáček. min^{-1}) a potom 30 minut stála. Po 30 minutách se zneutralizovala roztokem uhličitanu sodného na pH = 7,0. Po 30 minutách sedimentace byla účinnost odstraněné CHSK 81 %.

50

Příklad 3

Postup a druh čištěné vody jako v příkladu 2 s tím rozdílem, že po přidavku Fentonova činidla a neutralizace se ke směsi přidala 1 kapka flokulantu 0,1 % vodného roztoku kationaktivního

kopolymeru polyakrylamidu /Zetag 57/. Výsledná hodnota CHSK = 480 mg.l⁻¹. Účinnost odstraněné CHSK byla 87 %, tj. o 6 % víc v porovnání s příkladem 2 bez použití flokulantu.

5 Příklad 4

Odpadní voda z výroby syntetických vláken s výchozí hodnotou CHSK_{Cr} = 1556 mg.l⁻¹. Postup stejný jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se přidalo 0,27343 g FeSO₄.7 H₂O a 0,8 ml 30 % H₂O₂. Výsledná hodnota CHSK = 658 mg.l⁻¹, účinnost odstraněné CHSK byla 58 %.

10

Příklad 5

K 300 ml vzorku huminové vody znečištěné ropnými látkami (4,43 mg.l⁻¹) s výchozí hodnotou CHSK = 1828 mg.l⁻¹ a s pH 2,980 se přidalo při teplotě 23 °C za míchání 1,09372 g FeSO₄.7 H₂O a 1,6 ml 30 % H₂O₂. Po 1 hodině se směs míchala a potom 30 minut stála. Potom se zneutralizovala při vytvoření objemné sraženiny, k níž se přidala za míchání 1 kapka 0,1 % roztoku flokulantu Zetag 57 a 1 kapka koagulantu polyaluminiumchloridu (PAC-10 Novaflok). Po 1 hodině stání byla výsledná hodnota CHSK = 508 mg.l⁻¹ (72 %) a po 3 hodinách stání 376 mg.l⁻¹ (79 %).

20

Příklad 6

Vzorek vody a postup stejný jako v příkladu 4 s tím, že pH = 2,96 a že se přidalo 0,54686 g FeSO₄.7 H₂O a 1,6 ml 30 % H₂O₂ a reakce byla vystavena 90 minut intenzivnímu slunečnímu záření při teplotě 32 °C. Potom 30 minut stála a po neutralizaci na pH = 7,0 se v celém objemu vysrážela objemná sraženina, ke které se přidala 1 kapka flokulantu Zetag 57. Po 1 hodině sedimentace byla u čiré kapaliny výsledná hodnota CHSK = 543 mg.l⁻¹ (70 %).

30

Příklad 7

Postup stejný jako v příkladu 5 s tím, že bylo použito 1000 ml odpadní vody s pH upraveným na 2,994. Přidalo se 1,82287 g FeSO₄.7 H₂O a 5,33 ml 30 % H₂O₂. Po 1 hodině stání byla výsledná hodnota CHSK = 729 mg.l⁻¹ (60 %) a po 21 hodinách stání 484 mg.l⁻¹ (74 %). Obsah ropných látek poklesl z 4,43 mg.l⁻¹ na 2,84 mg.l⁻¹ (36 %).

35

40 Příklad 8

K 300 ml vzorku odpadní vody z výroby chemických vláken s výchozí CHSK = 1112 mg.l⁻¹ a upraveným pH = 3,0 se přidalo 0,54686 g FeSO₄.7 H₂O a 1,6 ml 30 % H₂O₂. Směs se míchala 1 hodinu při teplotě 24 °C, potom 30 minut stála. Po 30 minutách se zneutralizovala na pH = 7,0, přidala se 1 kapka 0,1 % roztoku flokulantu Zetag 57 a nechala se 1 hodinu sedimentovat. Výsledná hodnota CHSK = 17 mg.l⁻¹ (98,5 %). Obsah amoniaku poklesl z 344,2 mg.l⁻¹ na 240,5 mg.l⁻¹ (30 %).

45

50 Příklad 9

K 300 ml modelové zbarvené odpadní vody obsahující 100 mg.l⁻¹ barviva Isolan Orange S-RL s pH = 3,0 se přidalo Fentonovo činidlo (0,54686 g FeSO₄.7 H₂O a 0,8 ml 30 % H₂O₂). Další postup jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se po neutralizaci přidala 1 kapka flokulantu

0,1 % vodného roztoku kationaktivního kopolymeru polyakrylamidu/Superflock C 496/. Po 1 hodině stání byla účinnost odstranění barvy 99,5 % a CHSK = 86 %.

5 Příklad 10

K 300 ml modelové zbarvené odpadní voda obsahující 100 mg.I⁻¹ barviva Isolan Marineblau S-RL s pH = 3,0 se přidalo Fentonovo činidlo (0,54686 g FESO₄.7 H₂O a 0,8 ml 30 % H₂O₂). Další postup jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se po neutralizaci přidalo 1 kapka flokulantu 10 0,1 % vodného roztoku aniontového kopolymeru polyakrylamidu/Superflock A 130/. Po 1 hodině stání byla účinnost odstranění barvy 95,7 % a CHSK = 80 %.

Příklad 11

15 K 300 ml modelové zbarvené odpadní vody obsahující 100 mg.I⁻¹ barviva Isolan Gelb S-GL s pH 3,0 se přidalo Fentonovo činidlo (0,27343 g FeSO₄.7 H₂O a 0,8 ml 30 % H₂O₂). Další postup jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že roztok barviva a Fentonova činidla byl vystaven slunečnímu záření po dobu 1,5 hodiny při teplotě 10 °C a že se po neutralizaci přidala 1 kapka 20 0,1 % vodného roztoku kationaktivního flokulantu Zetag 57. Po 1 hodině stání byla účinnost odstranění barvy 99,0 % a CHSK = 91 %.

Průmyslová využitelnost

25 Způsob podle vynálezu je možno využít nejen při čištění průmyslových odpadních vod, ale i užitkových vod. Tuto čisticí metodu je možno využít v rámci čistírny odpadních vod jako jeden z jejích stupňů čištění, před čistírnou na předúpravu odpadní vody nebo za čistírnou jako stupeň na dočišťování vody před jejím vypuštěním do recipientu.

30

PATENTOVÉ NÁROKY

35

1. Způsob čištění odpadních vod na bázi Fentonovy reakce, **vyznačující se tím**, že se k vodě upravené na pH = 2,0 až 4,0 přidá FeSO₄.7 H₂O v množství 0,05 % hmotn. až 0,40 % hmotn. a H₂O₂ v množství 0,03 % hmotn. až 0,45 % hmotn., směs se dále míchá po dobu 60 až 40 90 minut při teplotě 10 °C až 30 °C a nechá 10 až 30 minut doreagovat, potom se zneutralizuje na pH = 7,0 až 8,0 a za intenzivního míchání se dále přidá flokulant na bázi polyakrylamidových kopolymerů a/nebo koagulant v množství 0,01 až 1,5 % hmotn., směs se ponechá sedimentovat po dobu 0,5 až 3 hodiny, kdy se oddělí vyčištěná voda od sedimentu.

45 2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že jako flokulant na bázi polyakrylamidových kopolymerů se použije kationaktivní, anionaktivní, případně neutrální flokulant.

3. Způsob podle nároků 1 a 2, **vyznačující se tím**, že jako koagulant se použije 50 polyaluminiumchlorid, polyaluminiumsulfát, síran hlinitý, chlorid železitý, případně chlorid hlinitý.

4. Způsob podle nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že směs vody, FeSO₄.7 H₂O v množství 0,05 % hmotn. až 0,40 hmotn. a H₂O₂ v množství 0,03 % hmotn. až 0,45 % hmotn. se

míchá po dobu 60 až 90 minut při teplotě 10 °C až 30 °C za přítomnosti denního světla, slunečního záření, případně umělého UV záření pro viditelné spektrum záření.

5. Způsob podle nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že směs vody, $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ v množství 0,05 % hmotn. až 0,40 % hmotn. a H_2O_2 v množství 0,03 % hmotn. až 0,45 % hmotn. se míchá po dobu 60 až 90 minut při teplotě 10 °C až 30 °C za tmy.

Konec dokumentu
