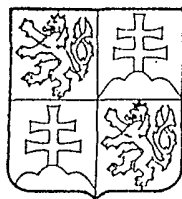


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

272 008

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 02 F 1/40

(21) PV 10069-87.Z

(22) Přihlášeno 29 12 87

(40) Zveřejněno 11 04 90

(45) Vydáno 26 09 91

(75) Autor vynálezu VOLÁK VOJTĚCH ing., ČESKÉ BUDĚJOVICE

(54) Způsob likvidace olejových emulzí v odpadních vodách

(57) Způsob likvidace olejových emulzí v odpadních vodách je založen na tom, že při teplotě místnosti jsou likvidované kapaliny míchány při intenzitě míchání charakterizované Reynoldsovým kritériem v oboru hodnot $1 \cdot 10^4$ až $1 \cdot 10^7$ a v době několika sekund jsou přidána běžně používaná reakční činidla, jakými jsou sole vápníku, hořčíku, železa, hliníku, alkálie, sodné fosforečnany, křemičitany a uhličitany. Během necelých 30 sekund se reakční směs odvede z prostoru míchadla nebo se míchání zastaví a směs se nechá uklidnit. V době klidu jsou vločky a adsorbovanými oleji vyflotovány na hladinu pomocí oleje z likvidovaných kapalin a pomocí vzduchu, který byl v kapalinách dispergován intenzivním mícháním reakční směsí. Způsobem je možno likvidovat odpadní vody, které obsahují chladicí a řezné emulze, odmašťovací alkalické lázně a případně vody obsahující oleje emulgované emulsními odmašťovači.

Vynález se týká způsobu likvidace olejových emulzí v odpadních vodách.

Chemický způsob likvidace starých chladicích a řezných emulzí je založen na sražení těchto emulzí minerální kyselinou při pH 3 až 3,5 v přítomnosti solí kovů Al, Fe, Ca, Mg a popřípadě i zvýšené teploty. Po určité době klidu se odstraní olejová fáze, která se vyloučila na hladině. Olej zbylý v kapalině je možno dále sorbovat například na bentonit nebo hydroxidy Al, Fe, které se vyloučí po neutralisaci kapalin neutralizačními činidly. Zbytkový olej adsorbovaný na pevnou fázi klesá ke dnu jako kal, který se zahušťuje a filtruje.

Lázně z alkalického odmašťování, které obsahují křemičitany, fosforečnany a uhličitany se likvidují přidávkou solí, které obsahují vápník. Vzniklé sraženiny mají v alkalickém a neutrálním prostředí schopnost vázat na sebe oleje. Kaly se opět zahušťují a filtrují.

Odpadní vody s obsahem emulsních odmašťovačů, které jsou vyráběny většinou jako směs nafty, petroleje a neionogenního emulgátoru, se likvidují deemulgátory typu dodecylbenzensulfonátu až tetradecylbenzensulfonátu sodného nebo sulfonovaného ricinového oleje v prostředí chloridu vápenatého.

Nevýhodou popsaných technologií jsou poměrně rozměrná cyklicky pracující zařízení projektovaná pro několikahodinová zdržení, která jsou potřebná pro odlučování olejů a kalů. Zahušťování kalů se provádí v zahušťovacích a investičně nákladných filtrech nebo levněji na kalových polích s většími nároky na zastavěnou plochu.

Výše uvedené nevýhody jsou odstraněny způsobem likvidace olejových emulzí v odpadních vodách, kdy se pro likvidaci olejových emulzí používá běžných srážecích reakcí mezi koagulanty železa, hliníku a alkalizačními činidly nebo kdy se odmašťovací lázně s obsahem sodných fosforečnanů, křemičitanů, uhličitanů sráží vápenatou nebo hořečnatou solí anebo na emulsi, které uvedené anionty neobsahují a působí se na ně nejprve vápenatou nebo hořečnatou solí a teprve potom se provede srážení sodným fosforečnanem, křemičitanem a uhličitanem, podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že při vyvolání srážecí reakce přidávkou jediného činidla, dávkuje se toto činidlo naráz, při dávkování koagulantu a alkalizačního činidla se tato činidla dávkují současně naráz nebo po jednorázové dávce koagulantu se dávkuje alkalizační činidlo v době 5 sekund při intenzitě míchání, které je charakterisováno Reynoldsovým kritériem v oboru hodnot $1 \cdot 10^4$ až $1 \cdot 10^7$, za současné dispergace vzduchu v kapalině, přičemž doba míchání reakční směsi po přidávku činidel činí 1 až 30 sekund. Po přerušení intenzivního míchání dochází ke tvorbě vloček, které obsahují kapénky oleje a mikrobublinky vzduchu. Stoupání vloček ke hladině je již proces obdobný známým způsobům flotace.

Intenzivního míchání lze způsobem podle vynálezu použít k současné dispergaci vzduchu v kapalině. Důležitá je tvorba mikrobublek vzduchu s menším průměrem nežli 0,1 mm. Mikrobublinky vhodné velikosti je možné získat přisáváním vzduchu do středového víru kolem rychle rotujícího míchadla. Do intenzivně míchané kapaliny se rychle po sobě nebo i současně přidávají reagenty, které se srážejí a poskytují vločky. Míchání se přeruší nebo se reakční směs odvede z reaktoru po 1 až 30 sekund trvajícím kontaktu reakčních složek. Několikasekundová doba styku reagentů odpovídá perikinetické fázi koagulace. Následující orthokinetická fáze koagulace může proběhnout i bez dalšího přívodu mechanické energie. V nádobě válcového tvaru se využije roztočeného sloupce kapaliny. Potřebného gradientu rychlosti se dosáhne vlivem tření v kapalině. Rychlostní gradient se vytváří také kolem stoupajících samotných bublinek vzduchu a rychle stoupajících vloček.

Vlastní flotace je uskutečňována vzestupnými rychlostmi vloček nad $2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, což umožňuje krátkou dobu zdržení kapalin v zařízení. V daném zařízení je množství dispergovaného vzduchu pro zavedený způsob míchání zhruba stálou hodnotou. Pro malé koncen-

trance emulgovaných olejů v likvidovaných kapalinách, kterým potom také odpovídá menší dávka koagulačního činidla, připadá uvedené množství vzduchu na menší počet vloček, které si navíc méně konkurují při výstupu na hladinu, takže vzestupné rychlosti vloček mohou být za příznivých okolností i vyšší nežli 10 m.h^{-1} .

Při použití koagulantů železa je vhodné volit dávku alkalizačního činidla tak, aby výsledné pH kapaliny bylo v rozmezí hodnot 7 až 9, což umožňuje vypouštění vyčištěných vod bez další neutralisace, jestliže to dovolí zbytkový obsah ropných látek. U hlinitého koagulantu, vzhledem k jeho amfoteritě, není vhodné překračovat pH 8. Koagulant je možno dávkovat i do alkalicky reagujících emulsí, což vede současně ke snížení výsledného pH. V těchto případech je jako koagulant dobře použitelný síran železnatý.

Způsob podle vynálezu je možno použít pro emulse, které byly zpracovány okyselením minerální kyselinou na hodnotu pH 3 až 3,5 s přidavkem koagulantů železa nebo hliníku. Po odloučení plovoucích olejů se směs podrobí intensivnímu míchání a nárazovému přidavku alkalizačních činidel, kterého je třeba pro dosažení hodnot pH v rozmezí 7 až 10. Míchání se po 1 až 30 sekundách zastaví a vzniklé vločky se nechají vyflotovat.

Podobně je možno postupovat v případech, kdy emulse byly rozráženy solemi vápníku a hořčíku. Po oddělení olejové fáze se způsobem podle vynálezu kapalina podrobí intensivnímu míchání, přidají se roztoky koagulantů solí železa nebo hliníku úměrné zůstatkové koncentraci emulgovaných ropných látek a hned po přidavku koagulantu nebo i současně s ním se přidá alkalizační činidlo v množství potřebném pro dosažení hodnot pH 7 až 10 a po 1 až 30 sekundách se míchání přeruší a vzniklé vločky se nechají vyflotovat.

Běžně používaným způsobem likvidace alkalických odmašťovacích lázní s obsahem sodných fosforečnanů, křemičitanů a uhličitanů je vázání ropných látek na vločky, které vzniknou mezi těmito anionty a vápenatými solemi. Vzniklé vločky s oleji sedimentují. Způsobem podle vynálezu se vápenaté sole přidávají k uvedeným kapalinám za intensivního míchání, které se po 1 až 30 sekundách přeruší a vzniklé vločky se nechají vyflotovat. Podobným způsobem je možno zpracovat i neutrální emulse, které výše uvedené anionty neobsahují. V tomto případě se způsobem podle vynálezu přidávají nejprve sole žíravých zemín a výše uvedených aniontů se použije jako srážedel. Jestliže se po přidavku solí Ca a Mg uvolní na hladině oleje, je vhodné je oddělit, protože při nižších koncentracích ropných látek před srážením se dosahuje také nižších koncentrací těchto látek ve vyčištěných vodách. Po oddělení volných olejů se kapaliny podrobí intensivnímu míchání, přidají se roztoky uvedených aniontů a po 1 až 30 sekundách míchání se z uklidněné směsi nechají vyflotovat vločky s navázanými oleji. Tohoto postupu je možno použít pro staré zčernalé chladicí a řezné kapaliny, které ztratily svoji kvalitu účinkem anaerobního rozkladu. Vyrovnaných výsledků se dosahuje použitím fosfátového aniontu. Silikáty poskytují objemné sraženiny, takže jejich použití je vhodné v případech, kdy postačí malá dávka vodního skla. Z hlediska regenerace aniontů pomocí minerální kyseliny jsou silikáty a karbonáty nevhodné.

Likvidované emulse s obsahem ropných látek menším nežli 5 g.l^{-1} , likvidované způsobem podle vynálezu, poskytují po vyflotování vloček pěny, jejichž hmotnost je nižší než 10 % hmotnosti likvidovaných emulsí, takže přes 90 % původního objemu likvidovaných kapalin lze vypouštět krátce po skončení srážecího procesu. Objem vytvořených pěn může vlivem vázaného vzduchu dosahovat několika desítek % objemu likvidovaných kapalin. Okyselením pěn minerální kyselinou dochází k jejich rozpadu. Na hladině se vylučuje koncentrovaná olejová fáze a kapalina pod ní obsahuje většinou méně než 200 mg.l^{-1} ropných látek a rozpuštěný koagulant. Roztok koagulantu je možno opětovně použít. Tak je možno regenerovat hydroxidy železa, hliníku i poměrně drahý fosforečnan.

Krátká reakční doba koagulace i velká vzestupná rychlost vloček při flotaci umožňuje v případě vysokých zbytkových koncentrací ropných látek v čištěných vodách popisovaný

způsob podle vynálezu vícekrát opakovat. Po technologické stránce může být zařízení provozováno kontinuálně, což umožní snížit požadavky na objem zařízení a celý proces automatizovat.

Jestliže jsou v procesu používány vápenaté a hořečnaté soli, je možné v procesu použít odpadních vod z regenerace katexových filtrů používaných v energetice téměř každého průmyslového závodu. Odpadající solanky obsahují chloridový aniont vyvážený ionty vápníku, hořčíku a sodíku. Ani vyšší obsah chloridu sodného nezhoršuje výsledky při likvidaci olejových emulzí. Využitím odpadních solanek je možno zlepšit ekonomiku samotného procesu i snížit absolutní množství solí vypouštěných z průmyslových závodů do vodotečí.

Koagulaci je možno zlepšit přidavkem organických flokulantů, například 1 až 10 mg.l⁻¹ polyakrylamidu. Dobrých výsledků je možno dosáhnout při vyšším dávkování s tuzemským flokulantem vyráběným na bázi škrobu.

Dále popisované příklady způsobu podle vynálezu byly prováděny pomocí laboratorní stonkové míchačky s frekvencí otáčení $n = 6\,000\text{ min}^{-1}$. Míchadlo upevněné na hřídeli motoru bylo zhotoveno z kruhové plechové desky síly 0,5 mm a průměru 40 mm. Do desky bylo provedeno 8 radiálních prostřihů do délky 10 mm a vzniklá křídélka byla vychýlena proti rovině desky o 30 stupňů. Pokusy byly prováděny v nádobě o průměru 100 mm, míchadlo bylo situováno asi 50 mm pod hladinu a jeho směr otáčení byl volen tak, aby kapalina byla hnána míchadlem ke dnu nádoby. Objem zpracovávaných emulzí činil 1 000 ml, pokusy byly provedeny při laboratorní teplotě kolem 20 °C. Po skončeném míchání byl obsah nádoby okamžitě přelit do 1 000 ml odměrného válce s vnitřním průměrem 60 mm a obsah válce byl roztočen 10 otáčkami dřevěné kulatiny sahající ke dnu válce, která byla smýkána po obvodě válce při frekvenci otáčení $n = 300\text{ až }400\text{ min}^{-1}$. Reakční činidla byla přidávána ve formě 10% roztoků. Flokulanty o koncentraci 0,1 % byly dávkovány do prázdného odměrného válce, takže k jejich rozmíchání došlo při nalití reakční směsi do válce.

Příklad 1

Rozmícháním emulsního oleje ve vodě byla připravena emulze o koncentraci $c = 800\text{ mg.l}^{-1}$ extrahovatelných látek.

K 1 000 ml vzorku emulze bylo za intenzivního míchání přidáno naráz ve formě roztoků 100 mg technického $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 60 mg NaOH. Roztok louhu byl dávkován s malým zpožděním proti koagulantu, přičemž celková doba přidavku obou činidel trvala 2 sekundy a po následujících 2 sekundách kontaktu činidel bylo míchání zastaveno a obsah reakční nádoby byl ihned přelit do odměrného válce, kde byl sloupec kapaliny roztočen dřevěnou kulatinou. Během 5 minut se na hladině vyloučilo asi 10 ml olejové pěny, která byla odsáta. Zbylá kapalina, obsahující ještě 115 mg.l⁻¹ extrahovatelných látek, byla znovu podrobena intenzivnímu míchání a dříve popsaným způsobem byly přility roztoky 100 mg.l⁻¹ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 60 mg NaOH. Po 2 sekundách bylo přerušeno míchání, obsah reakční nádoby přelit do odměrného válce a roztočen kulatinou. Po 5 minutách obsahovala vyčiřená kapalina o hodnotě pH 8,5 koncentraci 40 mg.l⁻¹ extrahovatelných látek. Vrstva pěny po 5 minutách flotace činila asi 40 ml.

Příklad 2

5 ml motorového oleje bylo rozpuštěno v 10 ml emulsního odmašťovače z maloobchodní sítě a vzniklá směs byla doplněna za míchání vodovodní vodou na objem 1 000 ml.

Za intenzivního míchání byly během 2 sekund přidány roztoky technického $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ v množství 2 000 mg a louh sodný. Po dalších 2 sekundách bylo míchání zastaveno

a reakční směs byla přelita do odměrného válce a její sloupec roztočen. Po 30 minutách činila vrstva vyflotované pěny 30 ml pro všechny pokusy provedené s různou dávkou louhu. Obsah extrahovatelných látek pro výsledné pH roztoku vyšší nežli 8,5 činil asi 70 mg.l^{-1} (tato hodnota byla prakticky konstantní v rozmezí $\text{KNK } 8,5 = 0,2$ až 20 mmol.l^{-1}).

S klesající hodnotou pH byl pozorován rostoucí obsah extrahovatelných látek v čištěné vodě. Při pH 5,5 to bylo 150 mg.l^{-1} , pro pH 5,0 již 300 mg.l^{-1} extrahovatelných látek.

Příklad 3

Emulsní olej byl rozmíchán ve vodě a vodou doplněn na objem 1 000 ml ($c = 6 \text{ } 100 \text{ mg.l}^{-1}$ extrahovatelných látek).

Kapalina byla podrobena intenzivnímu míchání a během 2 sekund byly přility roztočky 2 000 mg technického $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 900 mg NaOH. Po následujících 2 sekundách bylo míchání zastaveno a reakční směs přelita do odměrného válce a roztočena kulatinou.

Po 5 minutách flotace činil objem pěny 100 ml, objem vodné fáze 980 ml (na rozpuštění přidaných reagensů bylo spotřebováno 30 ml vody). Vodná fáze pH = 8,6 obsahovala 150 mg.l^{-1} extr. látek.

Po odsátí pěny byla kapalina opět intenzivně míchána a během 2 sekund bylo přidáno 200 mg $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 100 mg NaOH a po dalších 2 sekundách bylo přerušeno míchání a reakční směs přelita do odměrného válce a roztočena kulatinou. Objem olejové fáze po 5 minutách činil 20 ml a kapalina pod pěnou obsahovala 30 mg.l^{-1} extrahovatelných látek a její pH bylo 8,5.

Příklad 4

1 000 ml vodné emulze připravené z emulsního oleje ($c = 6 \text{ } 100 \text{ mg.l}^{-1}$ extr. látek) bylo intenzivně mícháno s přidávkou 5 g pevného technického CaCl_2 a dále byl ihned přidán volený objem louhu a 2 000 mg $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ve formě roztoku, takže objem kapaliny se přidanými komponentami zvýšil o 20 až 25 ml. Po 5 sekundách míchání směsi bylo míchání zastaveno, obsah reakční nádoby přelit do odměrného válce a sloupec kapaliny roztočen dřevěnou kulatinou.

Po 30 minutách bylo získáno 950 ml vodné fáze pH = 8,0 s obsahem 80 mg.l^{-1} extr. látek. Objem pěny činil 80 ml.

Vodná fáze při $\text{KNK } 8,5 = 15 \text{ mmol.l}^{-1}$ měla objem 840 ml při 55 mg.l^{-1} extr. látek a objem pěny 170 ml po 30 minutách.

Při pH nižším než 8,0 zbytkový obsah rop. látek stoupá. Vodná fáze $\text{ZNK } 8,5 = 0,7 \text{ mmol.l}^{-1}$ měla objem 970 ml při 150 mg.l^{-1} extr. látek. Objem pěny po 30 minutách byl 60 ml.

Způsob podle vynálezu může být použit hlavně při likvidaci chladicích a řezných kapalin a při likvidaci odmašťovacích lázních.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob likvidace olejových emulzí v odpadních vodách, kdy se olejové kapénky likvidovaných emulzí váží na produkty srážecích reakcí koagulantů solí železa a hliníku

s alkalisačními činidly nebo kdy se odmašťovací lázně s obsahem sodných fosforečnanů, křemičitanů a uhličitanů sráží solemi kovů žíravých zemin anebo kdy se neutrální emulze, které neobsahují tyto anionty, likvidují působením vápenaté nebo hořečnaté soli a po oddělení olejové fáze se provede srážení alkalickým fosforečnanem, křemičitanem a uhličitanem, vyznačující se tím, že při vyvolání srážecí reakce přídavkem jediného činidla, dává se toto činidlo naráz, při dávkování koagulantu a alkalisačního činidla se tato činidla dávkují současně naráz nebo po jednorázové dávce koagulantu se dává alkalisační činidlo v době 5 sekund, při intenzitě míchání, které je charakterizováno Reynoldsovým kritériem v oboru hodnot 1.10^4 až 1.10^7 , za současné dispergace vzduchu v kapalině, přičemž doba míchání reakční směsi po přídavku činidel činí 1 až 30 sekund.