



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

263 246

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 12 03 87  
(21) PV 1681-87.M

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 09 K 5/00

(40) Zveřejněno 16 09 88  
(45) Vydáno 15 03 91

(75)  
Autor vynálezu

GRÜNWARD ALEXANDER ing. CSc.,  
MACH MOJMÍR doc. ing. CSc.,  
FUCHS PETR ing. CSc., PRAHA

(54)

Způsob regenerace nemrznoucích směsí

Způsob regenerace nemrznoucích směsí spočívá v tom, že se z použité nemrznoucí směsi odstraní mechanické nečistoty, například sedimentací a filtrací, čirý roztok se uvede postupně do kontaktu se silně kyselým katexem a slabě nebo silně bazickým anexem a hustota zregenerované nemrznoucí směsi se upraví novou nemrznoucí směsí nebo etylenglykolem popřípadě propylenglykolem na hodnotu od 1,020 do 1,095 g.cm<sup>-3</sup>.

263 246

Vynález se týká způsobu regenerace nemrznoucích směsí.

Nemrznoucí směsi jsou určeny především k ochraně chladících nebo topných soustav před nízkými teplotami a před účinky koroze. K jejich přípravě se používají různé přípravky, které se podle předpisu výrobce ředí destilovanou nebo deionizovanou vodou. Během používání se kvalita nemrznoucích směsí postupně mění. Příčinou změn je zejména časté střídání teplot a nutnost doplňování úbytků směsí vodou v důsledku odparu a úniku ze systému.

Hlavní složkou přípravků, používaných k přípravě nemrznoucích směsí je etylenglykol /chladicí soustavy/ nebo propylenglykol /topné soustavy/. Jejich obsah v přípravcích většinou přesahuje 95 % obj. Zbývající část tvoří přísady, zahrnující složky antikorozní, stabilizační, odpěňovací a další.

Nemrznoucí směsi je nutno po určité době používání nahradit novými. Staré, použité směsi doposud nenalezly žádné využití, proto se likvidují vypouštěním většinou do stokové sítě.

Jak ukazují výsledky chemických rozborů použitých chladících směsí /Grünwald A., Koller J.: Sborník konference, Příbram 1984/, jedná se o koncentrované roztoky, vyznačující se vysokým organickým znečištěním a zvýšeným obsahem rozpuštěných solí. Převážná část organického znečištění je přitom tvořena buď etylenglykolem, který působí toxicky na ryby v koncentracích nad  $10 \text{ g.l}^{-1}$  avšak na bakterie rodu *Pseudomonas* a prvoky *Colpoda* již při  $0,25 \text{ g.l}^{-1}$ , nebo propylenglykolem, negativně působícím na vodní organismy již při koncentraci nad  $200 \text{ mg.l}^{-1}$ .

Nevýhodou doposud používaného způsobu likvidace použitých směsí je, že při nárazovém vypouštění do stokové sítě ukončené biologickou čistírnou dochází k přetížení jejího biologického stupně s následným poklesem jeho čistícího účinku. Při vypuštění přímo do vodoteče se porušuje její kyslíkový režim, vyvolává se zvýšená tvorba Sphaerotilu, může dojít k úhynu ryb a dalších vodních organismů.

Stávající způsob likvidace nemrznoucích směsí tedy nejen prodražuje čištění odpadních vod s nimiž přitékají na čistírnu, ale také znehodnocuje sekundární suroviny, které je možno účelně využít. Přímé vypouštění do vodoteče je pak v příkrém rozporu se zásadami ochrany životního prostředí.

Vlastní aktivní složky nemrznoucích směsí jsou v systému chlazení nebo topení chemicky i biologicky stabilní. Během používání se pouze více nařezují přidávanou vodou, obohacují o rozpustěné sole z odpařené vody, produkty koroze a další mechanické nečistoty. Současně dochází k rozkladu inhibitorů koroze a některých dalších přísad, obsažených v přípravcích.

Z těchto poznatků vychází navrhované řešení podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se z použité nemrznoucí směsi odstraní mechanické nečistoty, například sedimentací a filtrací, čirý roztok se uvede postupně do kontaktu se silně kyselým katexem a slabě nebo silně bazickým anexem, po odstranění ionexů se hustota zregenerované nemrznoucí směsi upraví etylenglykolem, propylenglykolem nebo novou nemrznoucí směsí na hodnotu od 1,020 do 1,095 g/cm<sup>3</sup>. Zregenerovanou nemrznoucí směs lze doplnit o inhibitory koroze.

V prvním stupni se tedy použitá nemrznoucí směs zbaví mechanických nečistot, ve druhém stupni se zbaví rozpustěných solí. Účinek jejich odstranění se kontroluje měřením vodivosti. Bylo zjištěno, že vodivost regenerované směsi se pohybuje od 110 mS.m<sup>-1</sup> do 300 mS.m<sup>-1</sup>. Ve třetím stupni se čerstvým přípravkem nebo etylenglykolem, popřípadě propylenglykolem, doplněnými o inhibitor koroze obnoví jejich původní kvalita.

Hlavní výhodou navrhovaného řešení je úspora cenných základních surovin i nákladů na výrobu nemrznoucích přípravků. Další výhodou je, že odpadá nutnost čištění použitých nemrznoucích směsí spolu s odpadními vodami čistírenskou technologií, a tím i riziko nárazového přetížení biologického stupně s následným negativním dopadem na účinnost čištění. Tam, kde jsou použité chladicí směsi doposud vypouštěny přímo do vodoteče, umožní navrhované řešení vyloučit jakýkoliv negativní dopad na životní prostředí.

Způsob podle vynálezu je dále popsán na následujících příkladech.

#### Příklad 1

V laboratorních podmínkách byla provedena regenerace použité nemrznoucí směsi, jejíž hustota činila  $1,043 \text{ g.cm}^{-3}$ , pH bylo 8,1, vodivost  $238 \text{ mS.m}^{-1}$  a CHSK  $360 \text{ g.l}^{-1}$ . Směs byla desetiminutovou sedimentací zbavena hrubých nečistot, přefiltrována pískovým filtrem /rychlost průtoku  $10 \text{ m.h}^{-1}$ / a poté zbavena rozpuštěných látek postupným průtokem katexovou a anexovou kolonou. Rychlost průtoku činila  $0,2 \text{ v.v}^{-1}\text{min}^{-1}$ . Zjištěná hodnota vodivosti byla  $196 \text{ mS.m}^{-1}$ . Nakonec byla předčištěná nemrznoucí směs, jejíž hustota činila  $1,025 \text{ g.cm}^{-3}$  upravena čerstvou komerční nemrznoucí směsí na hodnotu  $1,063 \text{ g.cm}^{-3}$ , odpovídající bodu tuhnutí  $-30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### Příklad 2

Odsazená a filtrací předčištěná nemrznoucí směs o původní hustotě  $1,016 \text{ g.cm}^{-3}$  a vodivosti  $201 \text{ mS.m}^{-1}$  měla po průtoku katexovou a anexovou kolonou hustotu  $1,010 \text{ g.cm}^{-3}$  a vodivost  $196 \text{ mS.m}^{-1}$ . Regenerace směsi byla provedena přidavkem technického etylenglykolu tak, že výsledná hodnota  $d_{20}^{\text{OC}}$  činila  $1,049 \text{ g.cm}^{-3}$ , což odpovídá nejnižší teplotě  $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , které může být soustava vystavena. Jako inhibitor koroze byl ke směsi přidán chroman draselný v koncentraci  $30 \text{ g.m}^{-3} \text{ CrO}_4^{2-}$ .

P Ř E D M Ě T   V Y N Á L E Z U

263 246

1. Způsob regenerace nemrznoucích směsí, vyznačený tím, že se z použité nemrznoucí směsi odstraní mechanické nečistoty, například sedimentací a filtrací, čirý roztok se uvede postupně do kontaktu se silně kyselým katexem a slabě nebo silně bazickým anexem a hustota zregenerované nemrznoucí směsi se upraví novou nemrznoucí směsí nebo etylenglykolem, popřípadě propylenglykolem na hodnotu od 1,020 do 1,095 g.cm<sup>-3</sup>.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se zregenerovaná nemrznoucí směs doplní o inhibitory koroze.