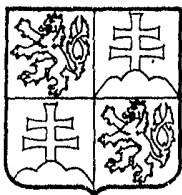


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

270 906

(21) PV 4255-86.D
(22) Přihlášeno 10 06 86

(40) Zveřejněno 12 01 90
(45) Vydáno 11 07 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 02 F 1/58

(75) Autor vynálezu KOMENDO VLASTA ing.,
BĚHAL ŽIVAN RNDr.,
ROZKYDÁLEK JIŘÍ doc. ing. CSc., BRNO

(54) Způsob čištění odpadních vod obsahujících
rozpuštěné komplexní sloučeniny těžkých
kovů

(57) Odpadní vody obsahující rozpuštěné
komplexní sloučeniny těžkých kovů jsou
čištěny sirníkem sodným v alkalické oblas-
ti pH 6 až 8,5. Sirník sodný je řízeně
dávkován podle hodnoty měřeného potenciá-
lu v podmínkách turbulentního míšení a vy-
srážené látky jsou vložkovány vznikajícími
křemičitany, na které je navázána jak ko-
loidní síra, tak i sirník a hydratované
oxidy kovů vzniklé vločky se separují.

Vynález se týká způsobu čištění odpadních vod obsahujících rozpuštěné komplexní sloučeniny těžkých kovů srážením těchto kovů sirníkem sodným a následnou koagulací a vložkováním koloidních produktů pomocí anorganických a/nebo organických flokulantů.

Odpadní vody s obsahem komplexů těžkých kovů náleží do skupiny odpadních vod, které nelze čistit neutralizací, protože obsahují vysoce stabilní komplexní sloučeniny kovů. Tyto sloučeniny jsou vynášeny do odpadních vod z lázní s různou technologickou funkcí, jako odmašťování, aktivace, moření, pokovení kovovými povlaky, rozpouštění kovových povlaků, např. z výroby desek plošných spojů. Čištění takových odpadních vod je značně obtížné a vyžaduje použití speciálních technologických postupů.

Známé technologické postupy pro čištění takových odpadních vod jsou například založeny na redukci kovů za vysokého přebytku redukčního činidla, kdy vzniká sraženina těchto kovů. Dále se používá srážení kovů sirníkem sodným v kyselém prostředí. Vznikají sirníky kovů, ve kterých jsou kovy vázány pevněji, jak ve výchozích komplexních sloučeninách. Sirník sodný dávkovaný v přebytku se v kyselém prostředí rozkládá na toxický plyný sirovodík, což vyžaduje hermetizaci reakční soustavy s odsáváním a čištěním odsáté vzdušniny.

Dále je známé srážení kovů organickými deriváty síry, ze kterých se toxický sirovodík neuvolňuje, nevýhodou je však použití deficitního a drahého činidla, například organického polysulfidu.

Společnou nevýhodou stávajících technologií je nutnost přesného stanovení množství sirníků anorganických anebo organických, potřebných ke kvantitativnímu vysrážení kovů. Pro tato stanovení se používá řada analytických metod rozboru vstupních tj. surových odpadních vod a z výsledků těchto analýz jsou stechiometricky vypočtená potřebná množství srážecích činidel. Tyto postupy způsobují značné časové prodlevy v provozu čistících stanic, výpočty jsou zatíženy značnými chybami danými nehomogenitou odpadních vod, nepřesným měřením objemu odpadních vod, nepřesným odhadem aktivních složek ve srážecích činidlech, které ve svém výsledku způsobují nedosažení požadovaných limitních hodnot znečištění. V těchto případech je nutno provádět časově náročné a ekonomicky nákladné dodatečné úpravy.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob čištění odpadních vod, vznikajících například při výrobě desek plošných spojů s pokovenými otvory, podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že na odpadní vody od pH 6,0 až 8,5 se působí sirníkem sodným v koncentraci 1 až 20 % hmotnostních v 0,5 až 5ti násobné stechiometrické dávce ke koncentraci kovů až do ustálení potenciálu v podmínkách turbulentního míšení při gradientu rychlosti $G = 3\,000\text{ s}^{-1}$ až $G = 300\text{ s}^{-1}$ při teplotě od +3 až +30 °C po dobu 2 až 200 s, načež se na vzniklou suspenzi působí dvousložkovým koagulantem na bázi chloridu vápenatého a vodního skla dávkami 0,1 až 10 ml/l roztoku chloridu vápenatého a roztoku vodního skla v koncentracích 1 až 20 % hmotnostních a následné míšení probíhá při gradientu rychlosti v rozmezí $G = 3\,000\text{ s}^{-1}$ až $G = 10\text{ s}^{-1}$ po dobu 1 až 60 minut, načež vzniklé vločky se separují.

Navrženým způsobem se docílí spolehlivého vysrážení kovů v iontové i komplexní formě do rychle sedimentujících sirníků těchto kovů. Pro odstranění zákalu způsobeného vyloučením koloidní síry a jemné sraženiny hydratovaných osidů kovů se s výhodou využívá flokulace s použitím roztoku vodního skla a chloridu vápenatého dávkovaného do reakční směsi, přičemž na vznikající křemičitany z dávkovaných flokulantů se navazují destabilizované koloidní částice a dochází k vyčištění odpadních vod.

Způsob podle vynálezu je objasněn na několika příkladech.

Příklad 1

Odpadní vody z výroby plošných spojů za použití chemických a galvanických lázní

s obsahem mědi v komplexní i iontové formě 219,5 mg/l, cínu 2,36 mg/l, veškerých rozpuštěných látek 1 690 mg/l, silně zakalené barvy zelenomodré, byly sráženy roztokem 10% technického sirníku sodného při pH 7,0 až 7,5. Množství sirníku v reakční směsi bylo indikováno měřicím systémem tvořeným nasycenou kalomelovou a platínovou elektrodou, napětí na tomto článku bylo snímáno digitálním milivoltmetrem. Sirník sodný byl dávkován tak, aby po dobu 20 min. byl měřený potenciál v rozsahu -150 až -450 mV proti nasycené kalomelové elektrodě. Po ukončení této reakční doby bylo do reakčního tanku dávkováno 1 000 ml 10% roztoku chloridu vápenatého. Po 5-ti minutách míchání byla zahájena sedimentace. Po ukončení sedimentace byly v odsazené vodě nalezeny tyto hodnoty zbytkového znečištění: celková měď 0,135 mg/l, celkový cín pod 0,02 mg/l, veškeré rozpuštěné látky 1 430 mg/l, pH 7,5. Odsazená, vyčištěná voda byla čirá, bezbarvá, bez zápachu po sirovodíku. Během srážení a celé chemické úpravy nedošlo k postřehnutelnému úniku sirovodíku z reakční směsi.

Příklad 2

Odpadní voda o výchozí koncentraci mědi 184,0 mg/l, cínu 3,46 mg/l, s obsahem veškerých rozpuštěných látek 2 030 mg/l, černozeleňá, silně zakalená, obsahující oplachové vody z výroby plošných spojů s přidavkem 43 litrů koncentrované alkalické odmašťovací lázně. Tato odpadní voda byla srážena 10% roztokem technického sirníku sodného při pH 8,0 až 8,5 až do dosažení potenciálu -400 až -450 mV - platínová elektroda proti nasycené kalomelové elektrodě. Hodnota tohoto potenciálu byla udržována pomocí malých přídavek roztoku sirníku sodného po dobu 20 minut. Potom bylo do reakčního tanku dávkováno 1 000 ml 10% roztoku vodního skla a 1 000 ml roztoku chloridu vápenatého. Po ukončení sedimentace, flokulace koloidu a jemných vloček bylo v odsazené vodě nalezeno celková měď 0,236 mg/l, veškerý cín pod 0,01 mg/l, veškeré rozpuštěné látky 1 600 mg/l. Vyčištěná voda byla čirá, bezbarvá, bez zápachu po sirovodíku. Během čištění nedošlo k postřehnutelnému úniku sirovodíku do ovzduší.

Příklad 3

Uměle připravená odpadní voda naředěním alkalické bezkyanidové zinkovací lázně, v níž byl zinek vázán ve stabilním rozpustném komplexu, pH tohoto roztoku bylo 1,3, po neutralizaci kyselinou 7,8, obsah zinku 265,0 mg/l. Tato odpadní voda byla srážena při pH 7,8 10% roztokem techn. sirníku sodného. Po ukončení srážení bylo po flokulaci jemných sraženin nalezeno v odsazené vodě 0,3 mg/l zinku při pH 8,8.

Příklad 4

Stahovací lázně se používají na snímání vadných galvanických povlaků. Ve stahovací lázni bylo nalezeno 302,0 mg/l niklu, 308,0 mg/l mědi a 300,0 mg/l zinku. Všechny kovy byly vázány ve vysoce stabilních rozpustných komplexech. Tento koncentrát byl naředěn vodou v poměru 1 : 10. Po úpravě při hodnotu 8,5 bylo provedeno srážení sirníkem sodným. Po srážení a flokulaci bylo v odsazené vodě nalezeno 1,0 mg/l niklu, 0,2 mg/l mědi a 0,2 mg/l zinku.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob čištění odpadních vod obsahujících rozpuštěné komplexní sloučeniny těžkých kovů srážením těchto kovů sirníkem sodným a následnou koagulací a vločkováním koloidních produktů pomocí anorganických a/nebo organických flokulantů, vyznačený tím, že na odpadní vody od pH 6,0 až 8,5 se působí sirníkem sodným v koncentraci 1 až 20 %

v 0,5 až 5ti násobné stechiometrické dávce ke koncentraci kovů až do ustálení potenciálu v podmínkách turbulentního mísení při gradientu rychlosti $G = 3\,000\text{ s}^{-1}$ až $G = 300\text{ s}^{-1}$ při teplotě od $+3$ až $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 2 až 200 s, načež se na vzniklou suspenzi působí dvousložkovým koagulantem na bázi chloridu vápenatého a vodního skla dávkami 0,1 až 10 ml/l roztoku chloridu vápenatého a roztoku vodního skla v koncentracích 1 až 20 % hmotnostních a následné mísení probíhá při gradientu rychlosti v rozmezí $G = 3\,000\text{ s}^{-1}$ až $G = 10\text{ s}^{-1}$ po dobu 1 až 60 minut, načež se vzniklé vločky separují.