



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

230868
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 02 F 1/86

[22] Prihlášené 06 05 82
[21] (PV 3280-82)

[40] Zverejnené 25 11 83

[45] Vydané 15 11 86

(75)
Autor vynálezu

POGORIELOV KONŠTANTÍN ing., PRIEVIDZA, ZAMIŠKA ŠTEFAN ing.,
BYSTRICANY, JAROŠEK KAROL ing., NOVÁKY, BUJALKA VLADIMÍR ing.,
PRIEVIDZA, LEDNICKÝ VILIAM ing., BOJNICE

(54) Spôsob neutralizácie alkalických odpadných vôd kyslíčnikom uhličitým
a zariadenie na jeho prevádzkanie

1

Vynález rieši neutralizáciu alkalických odpadných vôd s obsahom hydroxidu vápenatého pomocou odpadného kyslíčnika uhličitého s vysokoteplotnej pyrolýzy benzínu alebo z kúrových plynov za súčasného vydeľovania uhličitánu vápenatého.

Pri sledovaní čistoty odpadových vôd významný problém predstavujú alkalické odpadové vody, prevažne z chemického, drevospracujúceho, ale aj potravinárskeho a iného priemyslu. Najjednoduchším spôsobom užívaným pri neutralizácii alkalických odpadových vôd je pridávanie dostupných kyselín, väčšinou v zriedenom stave, najmä kyseliny chlorovodíkovej. Výhodou tohoto spôsobu je dobrá regulovateľnosť neutralizácie, príp. likvidácia zriedených kyselín, ktorých koncentrovanie je neúnosné. Hlavnou nevýhodou je zvyšovanie solnosti odpadových vôd, v prípade kyseliny chlorovodíkovej chloridov, ktoré sú síce väčšinou veľmi dobre rozpustné, ale ťažko oddeliteľné. Vzhľadom na posun ťažiska riešenia odpadov od ekonomických k ekologickým, podobné riešenia sa stávajú viac neúnosnými, najmä s ohľadom na hydrologické podmienky v našej vlasti, kde recipienty odpadových vôd sa vyznačujú všeobecne nízkou riediacou kapacitou. Z uvedeného dôvodu je vhodné využívať odpadný kyslíčnik uhličitý, ktorý vy-

2

tvára pri reakcii s alkáliami uhličitánové a hydrouhličitánové ionty, ktoré je možno za určitých podmienok z vôd oddeľovať, resp. ich rovnováha sa ustaluje v recipiente v určitých hraniciach.

Zvyčajným zdrojom alkality odpadových vôd v priemysle vo veľkom meradle okrem havárií bývajú zbytky vápenného mlieka suspenzie $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ktorá sa pre svoju cenu a dostupnosť hojne využíva v priemysle pri rôznych operáciach. Preto sme sa v ďalšom zaoberali alkalickými odpadovými vodami s obsahom $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ako hlavnej príčiny alkality.

Rovnováha —CO_3^{2-} , —HCO_3^- , H_2CO_3 vo vodách je závislá najmä od pH, obsahu vápenatého kationu, teploty, koncentrácií jednotlivých rovnovážnych zložiek, príp. niektorých ďalších vplyvov. Vypúšťané odpadové vody majú obsahovať také množstvá uhličitánu, aby nedochádzalo v rieke k ďalším posunom rovnováhy v prospech CaCO_3 , t. j. k vypadávaní zrazeniny mimo systému čistenia odpadových vôd. Pri neutralizácii limitujúcou hranicou je pH, ktoré je v zmysle platnej ČSN určené pre všetky vypúšťané odpadné vody v hranici 6,5—8,5 jednotiek pH, ako aj teplota odpadných vôd, ktorá nesmie spôsobiť znateľné zvýšenie teploty vody v recipiente.

V súvislosti s vynálezom sa zistilo, že najvhodnejším systémom na neutralizáciu odpadných vôd s obsahom $\text{Ca}(\text{OH})_2$ s kysličníkom uhličitým je dvojstupňový neutralizačný systém, kde v prvom stupni neutralizácia prebieha až do pH 9–10, pričom dochádza k vyvrážaniu uhličitanu vápenatého, ktorý sa z vôd oddelí a v druhom stupni neutralizácia prebieha až na požadované pH 6,5–8,5, pričom vzniká rozpustný hydrouhličitan, ktorý postupuje ďalej do recipientu. Stanovenie hranice konečného pH 1. stupňa je dané možnosťami oddelenia vyvrážaných vločiek CaCO_3 , ktoré sú ovplyvnené o. i. nečistotami a charakterom odpadných vôd, použitím flokulantov, priestormi na sedimentáciu ap.

Špecifickým problémom riešenia odpadných vôd sú vody z chemického podniku, kde sú k dispozícii alkalické vody zo zdrojov:

- vápenné vody z výroby acetylénu z karbidu,
- vápenné vody z vyššie uvedeného zdroja po využití na zmydelňovanie (hydrolýzu) pri výrobe chlórovaných uhlovodíkov a propylénoxidu, ktoré okrem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ obsahujú ďalšie prímiesy. Na neutralizáciu je možné využiť odpadný CO_2 z vysoko-tepłotnej pyrolýzy benzínu, ako aj kúrové plyny s obsahom CO_2 .

Uvedenú problematiku rieši spôsob neutralizácie alkalických odp. vôd s CO_2 v zmysle vynálezu. Odpadné alkalické vody s obsahom hydroxidu vápenatého s pH 8,0 až 14,0 s výhodou 11–12 sa vyčistia od suspendovaných častíc, napmá $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sedimentáciou a ďalej sa neutralizujú v prvom stupni plynom s obsahom kysličníka uhličitého min. 90% a iných plynov neovplyvňujúcich pH vody ako je vzduch, kyslík a/alebo dusík na pH 9–10, pričom vzniklý vyvrážaný kal CaCO_3 sa oddelí a sedimentáciou zahustí na ďalšie použitie a vyčírené vody sa neutralizujú v druhom stupni na pH 6,5–8,5 za vzniku rozpustného hydrouhličitanu a vedú do recipienta.

Zariadenie na neutralizáciu pozostáva z neutralizačných reaktorov, odlučovača a sedimentačných nádrží, pričom potrubie na prívod odpadných vôd je napojené do sedimentačnej nádrže $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ktorá je spojená potrubím na odvod vody do prvého neutralizačného reaktora, na ktorý je napojené potrubie na prívod kysličníka uhličitého a potrubie na odvod vody do odlučovača, do ktorého sú napojené potrubia na odvod vody do druhého neutralizačného reaktora a kalu do sedimentačnej nádrže CaCO_3 , ktorá je opatrená potrubím na odvod CaCO_3 a

potrubím na odvod vody do druhého neutralizačného reaktora, ktorý je ďalej opatrený prívodom CO_2 a vývodom neutralizačnej vody. Na takomto zariadení je možné oddeliť zvlášť sedimentovaný $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a vyvrážaný CaCO_3 , a tým ich ďalej využiť.

Zariadenie je schematicky znázornené na obrázku 1. Odpadné vody obsahujúce suspendovaný $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sa privádzajú potrubím 1 do sedimentačnej nádrže $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2, z ktorej odchádzajú po usadení suspenzie potrubím 3 do prvého neutralizačného reaktora 4, do ktorého sa pridáva kysličník uhličitý potrubím 5 a ktorý je spojený potrubím 6 na odvod vôd s odlučovačom 7, kde sa oddelí vyvrážaný kal, ktorý postupuje potrubím 8 do sedimentačnej nádrže CaCO_3 9, kde sa odoberá uhličitan vápenatý 10 a ktorý je spojený potrubím na odvod vyčírených vôd 12 s druhým neutralizačným reaktorom 13, do ktorého taktiež potrubím 11 z odlučovača postupujú vyčírené vody a ktorý je opatrený výstupom 15 na odvod neutralizovaných vôd.

Nasledujúce príklady ilustrujú, ale nevymedzujú možnosti použitia.

Príklad 1

Odpadné vody z výroby acetylénu z karbidu vápnika o obsahu 10% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sa odšadia v usadzovacej nádrži a číra vápenná voda o pH 12 a obsahu Ca^{2+} 914 mg/l sa spracovávala na jednostupňovom neutralizačnom zariadení.

Odpadnou vodou sa po usadení nerozpustného podielu v usadzovacej nádrži naplnil neutralizačný reaktor. Reaktor je 2-metrová plechová rúra s konickým dnom so spodným výpustom, z hornej strany otvorená, s možnosťou analytickej kontroly neutralizovanej vody. Po naplnení reaktora vodou o 12 pH a obsahu Ca^{2+} 914 mg/l sa začal cez rozptyľovaciu ružicu privádzať do vody kysličník uhličitý o konc. 93,3 %, zbytok hlavne vzduch. Premiešavanie vody sa podporilo cirkulačným čerpadlom.

Proces tejto diskontinuálnej neutralizácie vody sa kontroloval zapojeným pH-metrom a odberom vzoriek tak, že sa prívod kysličníka uhličitého zastavil pri určitej hodnote pH, stanovilo sa množstvo vyvrážaného uhličitanu a vo filtráte koncentrácia $-\text{OH}^-$, $-\text{CO}_3^-$, $-\text{HCO}_3^-$, a Ca^{2+} -iónov. Suspenzia z reaktora sa vypustila do usadzovacej nádrže, kde sa vyvrážaný uhličitan vápenatý sedimentoval. Reaktor sa znovu naplnil vápennou vodou a neutralizácia sa odstavila pri inom pH.

Výsledky takýchto pokusov sú uvedené v nasl. tabuľke

pH	Vyzrážaný CaCO ₃ (mg/l)	OH ⁻ (mval/l)	Analýza neutr. vody CO ₃ ²⁻ (mval/l)	HCO ₃ ⁻ (mval/l)	Ca ²⁺ (mg/l)
11,0	1855	1,58	13,46	0	140,4
10,6	1912	0	12,06	0,7	114,2
10,0	1930	0	11,06	2,21	—
9,0	1992	0	6,44	3,10	71,4
8,4	1889	0	1,40	10,55	78,5
8,0	1556	0	0	16,78	150,1
7,5	1070	0	0	24,7	299,8

Z uvedenej tabuľky je zrejmé, že najlepšie výsledky sa dosiahli pri pH 9,0–10,0. Pri nižšom pH vzrastá podiel rozpusteného uhličiatu a klesá množstvo zrazeniny.

Príklad 2

Alkalická vápenná voda po usadení nerozpustného podielu ako u príkladu 1 sa kontinuálne privádzala cez prietokomer do hornej časti reaktora uvedeného v predošlom príklade a protiprádne cez plynový prietokomer sa zavádzal do vody koncentrovaný kyslíčnik uhličitý (100%). Pomocou zapojeného pH-metra sa nastavil pomer kyslíčnika a vody tak, aby v reaktore (I. stupeň)

I. stupeň

pH	Vyzrážaný CaCO ₃ (mg/l)	CO ₃ ²⁻ (mval/l)	Výstupná voda HCO ₃ ⁻ (mval/l)	Ca ²⁺ (mg/l)
9,0	1990	6,4	3,0	70,4

II. stupeň

pH	Vyzrážaný CaCO ₃ (mg/l)	CO ₃ ²⁻ (mval/l)	Vystupujúca voda HCO ₃ ⁻ (mval/l)	Ca ²⁺ (mg/l)
7,0	0	0	10,4	70,2

Príklad 3

Jednostupňovou neutralizáciou ako u príkladu 1 sa podobným spôsobom, ale s 90%-ným kyslíčnikom uhličitým upravovali alkalické odpadové vody z chemického podniku s nasledovným zložením:

Ca²⁺: 624,75 mg/l
Cl⁻: 1923 mg/l
pH: 11,8

Diskontinuálna neutralizácia bola ukončená pri 11,0, 10,3, 8,8 a 8,0 pH. Množstva vyzrážaného uhličitanu vysušeného pri 105 °C a hodnoty rozpustených ionov OH⁻, HCO₃⁻ a Ca²⁺ vo filtráte boli pri patričných pH nasledovné:

pH	Vyzrážaný CaCO ₃ (mg/l)	OH ⁻ (mval/l)	CO ₃ ²⁻ (mval/l)	Vystupujúca voda HCO ₃ ⁻ (mval/l)	Ca ²⁺ (mval/l)
11,0	774	0,796	0,595	0	289,2
10,3	827	0	0,298	0,298	278,4
8,8	663	0	0,198	0,696	282,0
8,0	638	0	0,099	1,689	303,4

Prítomnosť prímiesí v odpadových vodách znižuje množstvo vypusteného $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a tým znižuje nároky na množstvo kyslíčnika uhličitého.

Dosahované výsledky svedčia o podobných záveroch ako v príklade 1.

Príklad 4

Odpadná voda za spojených vápenných odpadov sa po usadení nerozpustného podielu prevažne hydroxidu vápenatého kontinuálne privádzala cez prietokomer do vnútornej rúry stojaceho reaktora, do ktorej je zo spodu napojený prívod 98%-ného CO_2 s možnosťou automatickej regulácie privádzaného množstva tak, aby pH sa udržiavalo pri 9–10. Vnútna rúra z oboch koncov otvorená je závesne uchytené o vonkajšiu rúru s konickým dnom tak, aby hladiny vody v oboch rúrach sa vyrovnávali a vytvorená suspenzia sa po premiešaní vzduchom mohla zo spodu reaktora odvádzať do usadzovacej veže. Vnútna rúra v reaktore má slúžiť k lepšiemu premiešavaniu a tým aj

k využitiu kyslíčnika. Suspenzia v priestore medzi rúrami sa premiešava vzduchom pomocou dmýchadla, aby došlo len koagulácii vyzrážaných častíc a k ich rýchlejšiemu usadeniu. Odvod suspenzie z prvého stupňa do usadzovacích nádrží sa uskutočňoval čerpadlom tak, aby hladina v reaktore bola stále rovnaká. V usadzovacej nádrži sa po 4-hodinovej zdržnej dobe usadili prakticky všetky vyzrážané častice, ktoré vo forme kalu sa odvádzali na skládku. Usadzovacia nádrž v tomto príklade predstavuje podľa schematického obrázku 1 pod č. 7, 8 a 9 jeden článok neutralizačného zariadenia. Vyčírená voda o 9 pH sa odvádzala z hornej časti usadzovacej nádrže do druhého neutralizačného stupňa, dvojmetrovej stojatej rúry zo spodným prívodom kyslíčnika uhličitého tej istej koncentrácie ako pri prvom stupni. Tu sa upravila voda kyslíčnikom uhličitým na 7 pH. Takto upravená voda sa vypúšťala do recipienta.

V nasledujúcej tabuľke sú uvedené priemerné hodnoty dôležitých parametrov neutralizácie na vyššie uvedenom zariadení.

Vstupná voda do 1. stupňa:

pH	OH^- (mval/l)	CO_3^{2-} (mval/l)	HCO_3^- (mval/l)	Ca^{2+} (mg/l)
12,1	27,3	5,0	0	9630

Výstup z 1. stupňa:

pH	Vyzrážaný a suš. pri 105 °C (mg/l)	OH^- (mval/l)	Po sedimentácii CO_3^{2-} (mval/l)	HCO_3^- (mval/l)	Ca^{2+} (mg/l)
9,15	1856	0	1,0	0,75	8854

Výstup z 2. stupňa:

pH	Vyzrážaný pH (mg/l)	OH^- (mval/l)	Do recipientu CO_3^{2-} (mval/l)	HCO_3^- (mval/l)	Ca^{2+} (mg/l)
7,2	0	0	0	2,16	8862

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob neutralizácie alkalických odpadných vôd s obsahom suspendovaného alebo rozpustného hydroxidu vápenatého vyznačený tým, že alkalické odpadové vody sa od-sadia od suspendovaného hydroxidu vápe-natého a ďalej sa neutralizujú v prvom stup-ni plynným kyslíčnikom uhličitým o kon-centracii min. 90%, pričom zvyšok tvorí vzduch alebo jeho zložky, na pH 9—10,0, pri-čom vzniklý vyzrážaný kal uhličitanu vápe-natého sa oddelí a zahustí sedimentáciou a vyčírené vody sa neutralizujú plynom s ob-sahom kyslíčnika uhličitého minimálne 90%, pričom zvyšok sú plyny neovplyvňujúce pH vody ako vzduch, dusík, kyslík a v druhom stupni tým istým plynom na pH 6,5—8,5.

2. Zariadenie na neutralizáciu alkalických odpadových vôd podľa spôsobu uvedenom v bode 1 pozostávajúce z neutralizačných

reaktorov, odlučovača a sedimentačných ná-drží vyznačené tým, že potrubie na prívod odpadových vôd (1) je zaústené do sedimen-tačnej nádrže hydroxidu vápenatého (2), ktorá je spojená potrubím na odvod vody do prvého neutralizačného reaktora (4), na ktorý je napojené potrubie na prívod kys-ličníka uhličitého (5) a potrubie na odvod vody (6) napojené do odlučovača (7), do ktorého sú ďalej napojené potrubie na od-vod vody (12) vedúce do druhého neutra-lizačného reaktora (13) a potrubie (8) na odvod kalu vedúce do sedimentačnej nádrže uhličitanu vápenatého (9), opatrenej vývo-dom uhličitanu vápenatého (10) a spojenej potrubím (11) s druhým neutralizačným reaktorom (13), ktorý je ešte opatrený po-trubím na prívod kyslíčnika uhličitého (14) s výpustom na neutralizovanú vodu (15).

1 list výkresov

