



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

224265

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 17 11 80
(21) (PV 7798-80)

(40) Zveřejněno 25 02 83

(45) Vydáno 15 12 85

(51) Int. Cl.³

C 02 F 1/28,
C 02 F 1/40

(75)
Autor vynálezu

VERUOVIC BUDIMÍR ing. CSc., PRAHA, STUPKA JAROSLAV, PLZEŇ,
FINFRLOVÁ PAVLA ing., HRADEC KRÁLOVÉ, KUBÁNEK VLADIMÍR doc. ing. CSc.,
KRALUPY nad Vltavou, KRÁLÍČEK JAROSLAV prof. ing. DrSc., PRAHA,
CIMBUREK ZDENĚK, KRALUPY nad Vltavou

(54) Způsob čištění vod obsahujících ropné látky a emulgátory

Vynález se týká způsobu čištění vod obsahujících ropné látky a emulgátory.

Znečištění vod ropnými látkami nastává jednak v závodech a podnicích, kde se ropa zpracovává a jednak v závodech a podnicích, kde se ropa nebo její složky používají. V prvním případě se jedná především o úkapy nebo splaškové vody při čištění pracovních prostorů závodů. V druhém případě se ropné produkty dostávají do vody při mytí a čištění částí strojů, strojního zařízení a podobně. V těchto případech se využívá nejen nafta samotná, ale obvykle s emulgátory. V důsledku této kombinace dochází ke vzniku velmi stabilních vodních emulzí, obsahujících vodu, ropné látky a emulgátory. Tyto stabilní emulze není možno mechanickou cestou rozrušit.

Chemickou podstatou ropných látek jsou parafinické uhlovodíky, tuhé a kapalné. Kapalné uhlovodíky o teplotě varu od 35 do 360 °C tj. C₄ až C₂₄ a jednotlivé frakce jsou známy jako benziny, petroleje a plynové oleje.

Tuhé frakce ropy představují uhlovodíky C₂₀ až C₃₅ o teplotě tání 30 až 70 °C a jsou známy jako parafiny.

Přechodnou frakcí mezi kapalnou a tuhou tvoří mazací oleje, které prakticky nelze destilovat a obsahují obvykle C₂₄ až C₃₅. Z uvedeného rozboru složení ropy vyplývá, že všechny tyto látky se mohou vyskytovat v odpadních vodách.

Emulgátory bývají dvojího druhu, a to ionogenní a neionogenní. Oba tyto typy představují organické látky o vyšší molekulové hmotnosti a obsahují obvykle na konci nebo koncích molekul ionogenní skupiny, např. -COO⁻Na⁺, -SO₃⁻Na⁺ nebo neionogenní např. -NH₂; -OH.

Ropné látky a některé druhy emulgátorů jsou velmi stálé a nelze je biologickou cestou odbourat. Z těchto důvodů je jejich vypouštění do veřejných toků přísně sledováno.

K čištění odpadních vod znečištěných ropnými látkami se aplikuje řada způsobů. Například odvětráním se odstraňují těkavé látky. Biochemické způsoby vyžadují použití různých kultur. Tyto způsoby však vyžadují nákladná zařízení a prakticky nepřetržitý provoz. Ropné látky lze také z vody extrahovat chemicky, například éterem nebo tetrachlormetanem. Výsledky dosažené těmito způsoby však nejsou i přes nákladné zařízení dostačující.

Metoda sorpční filtrace užívá různé typy sorpčních materiálů, jako jsou dřevěné piliny, rašelina, uhlí, popely, perlit aj. Nedostatkem dosavadních typů sorbentů je jejich nízká účinnost, resp. velký zbytkový obsah uhlíku. Také se snadno zanáší látkami nerozpustnými ve vodě, což způsobuje nárůst filtračních tlaků.

Uvedené nedostatky se odstraní způsobem čištění vod obsahujících ropné látky a emulgátory sorpční filtrací podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že se znečištěná voda podrobí působení polymerních sorbentů na bázi akrylonitrilbutadienstyrenových kopolymerů, acetátu celulózy, polyetylenetereftalátu a polymerního kysličníku křemičitého použitých jednotlivě nebo ve směsi, o specifickém povrchu od $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ do $600 \text{ m}^2/\text{g}$, v množství od 0,5 do 10 g/100 ml čisté vody.

Dále lze k čištěné vodě přidat látku zvyšující polaritu vody, například kyselinu chlorovodíkovou, chlorid vápenatý, chlorid sodný, v množství od 0,1 do 15 g na litr čištěné vody.

Při sorpci ropných látek z vody jde převážně o molekulovou adsorpci, to je adsorbuje se celá molekula na povrch sorbentů. Sorpční kapacita sorbentu je dána chemickou strukturou adsorbentu (sorbované látky) i všech složek přítomných ve vodě. Látky podobné chemické struktury mají vzájemně větší afinitu, to je polární látky se budou lépe sorbovat na polární sorbent a nepolární látky na nepolární sorbent. Tento základní předpoklad se plně uplatňuje při sorpci ropných látek (hydrofobních) na hydrofobní sorbenty. Navrhované sorbenty k odstraňování ropných látek podle vynálezu jsou většinou hydrofobní, to je splňují základní předpoklad sorpčního procesu. Čím bude větší rozdíl v polaritě sorbované látky a okolního prostředí, v tomto případě vody, tím bude větší sorpce ropných látek na hydrofobní sorbent. Tohoto poznatku se s výhodou využívá v předpokládaném vynálezu, kde se polarita znečištěné vody zvyšuje tím, že se do vody přidává látka zvyšující polaritu vody, například kyselina chlorovodíková, hydroxid sodný, chlorid vápenatý, chlorid sodný, v množství od 0,1 do 15 g na 1 litr.

Sorpční proces podle vynálezu lze provádět kolonově nebo sádkově. Pokud znečištěná voda obsahuje velké množství ropných látek tak, že plavou nad vodní vrstvou, je nutné tuto vrstvu odstranit nejlépe gravitačním odlučovačem. Sorbenty podle vynálezu lze použít na čištění odpadních vod obsahujících ropné látky do celkové koncentrace 12 500 mg/l.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že odstraňuje z vody prakticky všechny ropné produkty a emulgátory, obsah uhlíku snižuje v čištěné vodě až o 99 %. Další výhodou je, že nevyžaduje složitou a nákladnou aparaturu.

Způsob čištění vod obsahujících ropné látky a emulgátory podle vynálezu je podrobněji popsán v následujících příkladech.

P ř í k l a d 1

Do 30 ml vody obsahující 12 300 mg C/l byl přidán 1 ml 20% vodního roztoku chloridu vápenatého a 0,4 g sorbentu na bázi akrylonitrilbutadienstyrenových polymerů o aktivním povrchu $30 \text{ m}^2/\text{g}$ a po zamíchání byla směs ponechána v klidu 30 minut. Potom sorbent odfiltrován a v čirém vzorku vody bylo nalezeno 562 mg C/l, tj. pokles obsahu uhlíku činil cca 95 %.

P ř í k l a d 2

K 100 ml vody obsahující 12 300 mg C/l byl přidán 1 g sorbentu na bázi acetátu celulózy o specifickém povrchu $10 \text{ m}^2/\text{g}$. Po zamíchání a 30minutovém stání byl sorbent odfiltrován a v čirém filtrátu bylo nalezeno 890 mg C/l, to je obsah uhlíku klesl filtrací se sorbentem cca o 93 %.

P ř í k l a d 3

Ke 100 ml vody obsahující 12 300 mg C/l byly přidány 4 ml 20% vodného roztoku chloridu sodného a 2 g sorbentu na bázi polyetylentereftalátu o specifickém povrchu $76 \text{ m}^2/\text{g}$ a po promíchání a 30minutovém stání byl sorbent odfiltrován a ve filtrátu bylo nalezeno 1 088 mg C/l, to je pokles obsahu uhlíku po sorpci činí 91 %.

P ř í k l a d 4

Do skleněné kolonky byly vpraveny 2 g polymerního kysličníku křemičitého o specifickém povrchu $80 \text{ m}^2/\text{g}$ v suchém stavu a na kolonu byla přidávána voda znečištěná ropnými látkami, obsahující 12 300 mg C/l a 10 ml 10% chloridu vápenatého a 10 ml 10% chloridu sodného na 100 ml čisté vody. V 50 ml filtrátu bylo nalezeno 450 mg C/l, a v 75 ml filtrátu 590 mg C/l, pokles obsahu uhlíku činil cca 96 %.

P ř í k l a d 5

Do skleněné kolonky byla vpravena směs sestávající z 1 g polymerního kysličníku křemičitého o specifickém povrchu $80 \text{ m}^2/\text{g}$ a 1 g sorbentu na bázi acetátu celulózy o specifickém povrchu $10 \text{ m}^2/\text{g}$ na kolonu pak přidávána voda znečištěná ropnými látkami, okyselená kyselinou chlorovodíkovou (10 ml konc. HCl na 200 ml vody). Pokles organického uhlíku v 75 ml filtrátu činil 97 %.

P ř í k l a d 6

Do 120 ml znečištěné vody bylo přidáno 4 ml 20% vodného roztoku chloridu vápenatého a směs 0,6 g sorbentu na bázi akrylonitrilbutadienstyrenových polymerů a 0,6 g sorbentu na bázi kysličníku křemičitého. Po zamíchání směs ponechána v klidu po dobu 30 min. Potom sorbent odfiltrován a v čirém filtrátu vody byl nalezen pokles obsahu uhlíku o 94 %.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob čištění vod obsahujících ropné látky a emulgátory sorpční filtrací, vyznačující se tím, že se čištěná voda podrobí působení látky ze skupiny polymerních sorbentů na bázi akrylonitrilbutadienstyrenových kopolymerů, acetátu celulózy, polyetylentereftalátu a polymerního kysličníku křemičitého, použitých jednotlivě nebo ve směsi, o specifickém povrchu od $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ do $600 \text{ m}^2/\text{g}$ v množství od 0,5 do 10 g/100 ml čištěné vody.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se k čištěné vodě přidává látka zvyšující polaritu vody, například kyselina chlorovodíková, chlorid vápenatý, chlorid sodný, v množství od 0,1 g do 15 g na litr.