



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

230233
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 02 F 1/66
C 02 F 3/00

(22) Přihlášeno 12 01 83
(21) (PV 216-83)

(40) Zveřejněno 15 09 83

(45) Vydáno 15 08 86

(75)

Autor vynálezu

GRÜNWALD ALEXANDER ing. CSc., KOLLER JAN ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob biologického čištění odpadních vod s obsahem sirných sloučenin

1

Podle vynálezu se pH odpadní vody čištěné biologicky kontinuálně udržuje přidáváním alkálie, například hydroxidem sodným, vápenatým, oxidem vápenatým, uhličitanem sodným, vápenatým nebo odpadní vodou, jejíž pH je vyšší než 7, v rozmezí 6 až 11, s výhodou 8,5 až 9,5, přičemž látkové zatížení směsné kultury sulfidy se udržuje v rozmezí 0,05 až 2,0 kg . kg⁻¹ . d⁻¹ S²⁻, s výhodou 0,2 až 0,5 kg . kg⁻¹ . d⁻¹ S²⁻ a zatížení thiosíranů v rozmezí 0,05 až 20,0 kg . kg⁻¹ . d⁻¹ S₂O₃²⁻, s výhodou 0,8 až 1,5 kg . kg⁻¹ . d⁻¹ S₂O₃²⁻.

Při výskytu sulfidových nebo thiosíranových iontů vyšší než 100 mg l⁻¹ v průtoku na biologickou čistírnu dávkuje se 0,25 až 1 mol sulfidových iontů a 0,5 až 10 molů kyselinové neutralizační kapacity na 1 mol thiosíranových iontů.

2

Vynález se týká čištění odpadních vod s obsahem sirných sloučenin.

Sirné sloučeniny se běžně vyskytují v celé řadě průmyslových odpadních vod. Tvoří je nejčastěji sulfán, sulfidy, sírany, thiosí-rany, organické sloučeniny síry a někdy také elementární síra. Prakticky všechny uvedené formy bývají zastoupeny v některých druzích odpadních vod ze zpracování ropy. Jedná se zejména o kondenzační vody a vody z vypírky a odvodnění ropných produktů.

Z hlediska toxicity na vodní organismy bývají ze sirných sloučenin nejčastěji citovány sulfidy a sulfán. V závislosti na druhu testovaného organismu se jejich negativní vliv projevuje již v miligramových koncentracích, případně desítkách miligramů v litru.

U dalších sirných sloučenin se toxický účinek projevuje až v koncentracích, ve kterých se v odpadních vodách vyskytují jen ojediněle. Tak například thiosí-rany nevadí mikroorganismům aktivovaného kalu ani v koncentracích kolem $10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$.

K mikroorganismům schopným oxidovat anorganické sirné sloučeniny patří zejména sirné bakterie a thionové bakterie. Většina těchto bakterií je schopna růst v striktně autotrofním prostředí, existují však případy, kdy využívají i organické sloučeniny (např. *Thiobacillus thiooxidans*).

Rozvoj thionových bakterií doprovází obvykle pokles pH následkem vznikající kyseliny sírové. Většina těchto bakterií je však vůči nízkému pH odolná. Tak například *Thiobacillus thiooxidans* snáší pH až 0,6.

V aktivovaném kalu, který je směsnou kulturou, mohou být také zastoupeny thionové bakterie. Dalo by se proto předpokládat, že adaptace aktivovaného kalu na sirné sloučeniny bude snadná, a to i v koncentracích pohybujících se ve stovkách miligramů v litru.

Aulenbach a Heukelekian však uvádějí, že aktivaci nelze trvale zatěžovat sulfidy v koncentraci vyšší než $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, jelikož dochází k rozpadu aktivovaného kalu.

Lebedeva udává limitní koncentraci sulfidů $44 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Naproti tomu thiosí-rany aktivovanému kalu nevadí ani v koncentra-

cích odpovídajících několika gramům v litru.

Jak bylo zjištěno, může přítomnost sirných sloučenin v odpadních vodách vést za určitých okolností k náhlému poklesu pH v aktivaci. Tento pokles je doprovázen zhoršením čistícího účinku aktivace, popřípadě úplnou ztrátou čistící schopnosti aktivovaného kalu.

Způsob podle vynálezu umožňuje čistit odpadní vody s obsahem sirných sloučenin biologicky, aniž by přitom docházelo k výše uvedeným negativním jevům. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se pH odpadní vody čištěné biologicky kontinuálně udržuje přídatkem alkálie, například: hydroxid vápenatý, oxid vápenatý, hydroxid sodný, uhličitán sodný, uhličitán vápenatý nebo odpadní vody, jejichž pH je vyšší než 7, v rozmezí 6 až 11, s výhodou 8,5 až 9,5, přičemž látkové zatížení směsné kultury sulfidy se udržuje v rozmezí $0,05$ až $2,0 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1} \text{S}^{2-}$, s výhodou $0,2$ až $0,5 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1} \text{S}^{2-}$ a zatížení thiosí-rany v rozmezí $0,05$ až $20,0 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1} \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, s výhodou $0,8$ až $1,5 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1} \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ za teploty 5 až 40°C , s výhodou 20°C .

Výhodou způsobu podle vynálezu je zajištění bezporuchového chodu biologické čistírny, při takovém látkovém zatížení aktivovaného kalu sirnými sloučeninami, které doposud bylo považováno za toxické.

Způsob podle vynálezu je dále blíže popsán na několika příkladech provedení.

Příklad 1

V laboratorním modelu kontinuální aktivace byl proveden dlouhodobý pokus se syntetickou odpadní vodou, v níž byla koncentrace sulfidů upravována přídatky standardního roztoku sulfidu sodného na požadovanou hodnotu. pH vody bylo upravováno roztokem hydroxidu sodného tak, aby jeho hodnota nepoklesla pod 9. Stáří aktivovaného kalu bylo udržováno na hodnotě 10 dnů. Provoz laboratorního modelu byl sledován chemickými rozbory, prováděnými v jedno- až dvoudenních intervalech. Průměrné hodnoty nejdůležitějších ukazatelů jsou uvedeny v tab. 1.

TABULKA 1

Etapa číslo	S^{2-} $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	Doba zdrž. hodin	S^{2-}		$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	
				Přítok $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	Odtok $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	Přítok $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	Odtok $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$
1	0,023	0,086	6,6	40	0	150	0
2	0,150	0,170	5,6	115	0	124	0
3	0,128	0,359	7,7	115	0	322	0
4	0,128	0,568	6,7	100	0	433	71
5	0,300	0,158	25,4	760	0	—	—

Příklad 2

Shodným způsobem jako v předcházejícím příkladě byl proveden další laboratorní pokus. Místo syntetické odpadní vody by-

la čištěna sulfidová odpadní voda. pH této vody bylo upravováno roztokem hydroxidu vápenatého na 9. Průměrné hodnoty nejdůležitějších ukazatelů jsou uvedeny v tabulce 2.

TABULKA 2

Etapa číslo	S^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Doba zdrž. hodin	S^{2-}		$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	
	$\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	$\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$		Přítok $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	Odtok $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	Přítok $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	Odtok $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$
1	1,01	0,92	24	980	0	840	0
2	1,42	0,92	28	1340	19	860	32
3	2,10	1,40	27	1960	120	950	75
4	0	12,3	24	—	—	8820	1754

Příklad 3

V přítoku na aktivační čistírnu byla zjištěna koncentrace thiosíranů $350 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Sulfidy nebyly zjištěny. Množství odpadní vody bylo $20 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Pro doplnění neutralizační kapacity byla k dispozici alkalická odpadní voda, jejíž hodnota KNK je $25 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$. Alkalická voda neobsahovala toxické látky, které by mohly ohrozit biologickou čistírnu.

Výpočet směšovacího poměru:

Množství thiosíranů:

$$20 \cdot 0,35 = 7 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} = 62,5 \text{ molu} \cdot \text{h}^{-1}.$$

Potřebná optimální KNK:

$$2 \cdot 62,5 = 125 \text{ molů} \cdot \text{h}^{-1}.$$

Objem alkalického proudu odpadní vody, přidávané pro zvýšení KNK, byl $125 : 25 = 5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob biologického čištění odpadních vod s obsahem sirných sloučenin, vyznačený tím, že se pH odpadní vody čištěné biologicky kontinuálně udržuje přidávkou alkálie, například hydroxidem sodným, vápenatým, oxidem vápenatým, uhličitanem sodným, vápenatým nebo odpadní vodou, jejíž pH je vyšší než 7, v rozmezí 6 až 11, s výhodou 8,5 až 9,5, přičemž látkové zatížení směsné kultury sulfidy se udržuje v rozmezí $0,05$ až $2,0 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1} \text{S}^{2-}$, s výhodou $0,2$ až $0,5 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1} \text{S}^{2-}$ a zatížení thiosíranů v rozmezí $0,05$ až $20,0 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1} \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že u odpadních vod s proměnlivým obsahem sirných sloučenin se při výskytu sul-

fidových nebo thiosíranových iontů v přítoku na biologickou čistírnu, převyšujícím koncentraci $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, započne s dávkováním hydroxidu vápenatého, oxidu vápenatého, hydroxidu sodného nebo draselného, uhličitanu sodného nebo vápenatého, nebo odpadní vody, jejíž pH je vyšší než 7.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že u odpadních vod s proměnlivým obsahem sirných sloučenin se dávkuje na každý mol sulfidových iontů $0,25$ až 5 molů kyselinové neutralizační kapacity, s výhodou $0,75$ až $1,5$ molů, a na každý mol thiosíranových iontů $0,5$ až 10 molů kyselinové neutralizační kapacity, s výhodou $1,4$ až 3 moly.