



Patent tymczasowy dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

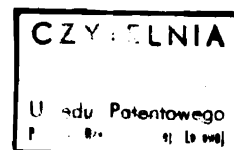
Int. Cl.<sup>2</sup> C02C 5/08  
C02B 1/40

Zgłoszono 15.05.78 (P. 206816)

Pierwszeństwo \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono 26.03.79

Opis patentowy opublikowano 31.03.1982



**Twórcy wynalazku:** Lucjan Pawłowski, Janusz Barcicki, Andrzej Cichocki,  
Longin Zagulski

**Uprawniony z patentu tymczasowego:** Uniwersytet Marii Curie Skłodowskiej, Lublin  
(Polska)

**Urządzenie do wytwarzania wody zdemineralizowanej o pH wyższym od 6,5  
z galwanizerskich ścieków chromowych  
z jednoczesnym odzyskiem związków Cr<sup>6+</sup> w postaci kwasu chromowego**

1

Przedmiotem wynalazku jest urządzenie do wytwarzania wody zdemineralizowanej o pH wyższym od 6,5 z galwanizerskich ścieków chromowych z jednoczesnym odzyskiem związków Cr<sup>6+</sup> w postaci kwasu chromowego.

Jedną z metod oczyszczania galwanizerskich ścieków chromowych jest redukcja zawartego chromianu do Cr<sup>+3</sup> i następnie po zakalizonaniu wytrącanie wodorotlenku chromowego. Utworzony w ten sposób osad składa się na odpowiednio wybranym składowisku, natomiast składowane ścieki pozbawione toksycznych związków chromu sześciowartościowego odprowadza się do kanalizacji.

Proces ten przeprowadza się w dwóch reaktorach, z których pierwszy służy do przeprowadzania reakcji redukcji. Natomiast drugi służy do wytrącania wodorotlenku chromu i jednocześnie pełni funkcję odstożnika.

Znany jest także szereg sposobów i urządzeń do oczyszczania ścieków galwanizerskich metodami jonitowymi. Cechą wspólną tych sposobów jest to, że ścieki filtruje się celem usunięcia zawiesiny, następnie kieruje na wymienniki, najpierw kationitowy potem anionitowy. Filtr regeneruje się przez płukanie zwrotne, wymiennik kationitowy regeneruje się kwasem, a uzyskany roztwór poregeneracyjny po zneutralizowaniu zrzuca do kanalizacji. Wymiennik anionitowy regeneruje się ługiem sodowym, natomiast roztwór poregeneracyjny będący alkalicznym koncentratem chromianu sodu, zawraca się po zateżeniu bezpośrednio do produkcji bądź też dopiero po przeprowadzeniu go w kwas chromowy, w zależności

2

od tego czy kąpiele galwanizerskie przyrządza się z chromianu sodu, czy też z kwasu chromowego. Przeprowadzenie chromianu sodowego w kwas chromowy odbywa się w ten sposób, że zebrany roztwór poregeneracyjny tłoczy się przez kolumnę wypełnioną kationitem w formie wodorowej.

Urządzenie stosowane do oczyszczania ścieków opisanym sposobem składają się z pojedynczego lub podwójnego ciągu kationitowo-anionitowego tak połączonego, że przefiltrowane ścieki mogą przepływać kolejno przez złoża kationitowe i anionitowe.

Z opisu patentowego PRL nr 59945 znany jest układ technologiczny składający się z neutralizatora ścieków, aeratora oraz układu zasadniczego do demineralizacji ścieków, który stanowią szeregowe połączone: kolumna kationitowa i kolumna anionitowa.

Ze względu jednak na to, że ścieki często obok chromianów zawierają również inne aniony, a w znanych urządzeniach stosuje się jako wypełnienie w kolumnie anionitowej złożo słabo zasadowego anionitu, odzyskana woda charakteryzuje się niskim pH, co czyni ją korozyjną i mniej przydatną do szeregu celów. Użycie natomiast anionitu silnie zasadowego wymaga stosowania dużych nadmiarów ługu sodowego do jego regeneracji, co z kolei nie tylko zwiększa koszt eksploatacji ale także w poważnym stopniu utrudnia zagospodarowanie roztworu poregeneracyjnego. Również przeprowadzanie chromianów w kwas chromowy w tradycyjnych metodach posiada zasadniczą wadę. Mianowicie rozkład stężenia

każdej substancji usuwanej ze złoża jonitowego w czasie regeneracji jest zbliżony do krzywej Gausa.

Po uśrednieniu, stężenie zebranego roztworu spada do około 66% jego maksymalnej wartości, a więc o tyle obniża się stężenie roztworu poregeneracyjnego po jego zebraniu w zbiorniku. Kierowanie uśrednionego roztworu ponownie na wymiennik kationitowy powoduje następne rozcieńczenie w tym samym stosunku. Powodem tego jest rozmywanie się stężonych warstw roztworu w czasie jego przepływu przez kolumnę i w czasie następującego po tym przemywania złoża.

inną niedogodnością znanych urządzeń jest to, że wyprowadzone w czasie neutralizacji ścieków kationy, powodują zwiększenie obciążenia wymiennika kationitowego, co z kolei powoduje, że jego wymiary muszą być odpowiednio większe. Wiąże się z tym także wzrost zużywanego do regeneracji kwasu oraz bezpośrednio z tym związany wzrost objętości roztworu poregeneracyjnego.

Opisane wyżej niedogodności można wyeliminować stosując urządzenie według wynalazku.

Urządzenie według wynalazku, stanowiąc połączone ze sobą dwa układy, to jest układ zasadniczy stosowany do oczyszczania galwanizatorskich ścieków chromowych metodą jonitową, składający się z połączonych szeregowo filtru, kolumny wypełnionej silnie kwaśnym kationitem i kolumny wypełnionej słabo zasadowym anionitem oraz układ dodatkowy składający się z podłączonej szeregowo kolumny doczyszczającej wypełnionej złożem anionitowym oraz kolumny wypełnionej silnie kwaśnym kationitem służącej do przeprowadzania roztworu poregeneracyjnego w kwas chromowy. Kolumna doczyszczająca połączona jest z kolumną wypełnioną silnie kwaśnym kationitem układu dodatkowego przewodem wyposażonym w zawory odcinające oraz w przewód umożliwiający odprowadzenie wody zdemineralizowanej lub kierowanie na kolumnę kationitową roztworu poregeneracyjnego. Ponadto kolumna wypełniona silnie kwaśnym kationitem układu dodatkowego połączona jest przewodem z kolumną wypełnioną słabo zasadowym anionitem układu zasadniczego. Połączenie kolumny wypełnionej silnie kwaśnym kationitem układu dodatkowego, służącej do przeprowadzenia chromianu w kwas chromowy, z kolumną anionitową układu zasadniczego umożliwia kierowanie roztworu poregeneracyjnego z kolumny anionitowej na kolumnę kationitową układu dodatkowego.

Wprowadzenie doczyszczającej kolumny anionitowej, pozwala na podniesienie pH odzyskanej wody do wartości powyżej 6,5 jednostek.

Wynalazek w przykładzie wykonania objaśniony jest dalej na rysunku.

Jak uwidoczono na rysunku, instalacja jonitowa składa się z filtru F, kolumny kationitowej K-1, kolumny anionitowej A-2 i kolumny kationitowej K-2.

Ścieki surowe podawane są pompą przewód 1 i otwarty zawór 2 (zawór 3 jest zamknięty) na filtr F, skąd przez otwarty zawór 4 przewodem 5 kierowane są na kolumnę kationitową K-1. Zawory 6, 7, 8, 9 i 10 są wtedy zamknięte. Po zdekationizowaniu ścieki przewodem 11 przy otwartym zaworze 12 oraz zamkniętych zaworach 13, 14,

15, 16 i 25 wpływają na kolumnę anionitową A-1, gdzie zachodzi sorpcja anionów. Woda zdemineralizowana przewodem 17 przy otwartym zaworze 18 kierowana jest na doczyszczającą kolumnę anionitową A-2, skąd przewodem 19 przy otwartym zaworze 20 przepływa do odbiorcy. Zawory 21, 22, 23 i 24 są wtedy zamknięte. Koniec wyczerpywania kolumny kationitowej K-1 i anionitowej A-1 sygnalizowany jest przez pH-metr zabudowany na przewodzie 17.

Koniec wyczerpywania anionitu w kolumnie A-2 sygnalizowany jest przez pH-metr zabudowany na przewodzie 19.

Kolumna doczyszczająca A-2 jest regenerowana co kilkanaście cykli instalacji podstawowej. Na czas jej regeneracji zamyka się zawory 18 i 20, a otwiera zawór 25, w tym czasie wodę zdemineralizowaną wypływającą z kolumny A-1 kieruje się bezpośrednio do użytkownika. Złoże w tej kolumnie następnie się spulchnia za pomocą wody dopływającej przez otwarcie zaworu 21, woda ta wypływa przy otwartym zaworze 23. Po spulchnieniu zamyka się zawory 21 i 23, otwiera natomiast zawór 22 i w ten sposób wprowadza się ług do regeneracji, tym samym przewodem wprowadza się wodę płuczącą; wypływ mediów umożliwia otwarcie zaworu 24. Po zregenerowaniu i odmyciu złoża zamyka się zawory 22, 24, i 25 otwiera zaś zawory 18 i 20 i w ten sposób cykl wyczerpywania rozpoczyna się od nowa na tej kolumnie. Odstawienie filtru F do regeneracji odbywa się w ten sposób, że zamyka się zawory 2 i 4 a otwiera 6 i 3, wtedy woda wpływająca przez zawór 6 spulchnia filtr i wypływa przez zawór 3 do kanalizacji.

Zasadniczy ciąg kationitowo-anionitowy (kolumny K-1 i A-1) odstawia się do regeneracji przez zamknięcie zaworów 4, 12, 18, i ewentualnie 25. W fazie spulchniania woda wpływa przez otwarte zawory 9 i 15 a wypływa przez otwarte zawory 8 i 14. Po spulchnieniu zamyka się zawory 8, 9, 14 i 15 a otwiera odpowiednio: przy kolumnie kationitowej zawory 7 i 10 wtedy kwas podawany przez otwarty zawór 7 wpływa na kolumnę kationitową, regeneruje ją, a roztwór poregeneracyjny przez otwarty zawór 10 spływa do kanalizacji. Roztwór ługu wpływa na kolumnę anionitową A-1 przez otwarty zawór 13. Uzyskany roztwór poregeneracyjny kierowany jest przewodem 26 na kolumnę dekationizującą K-2. Wtedy zawory 27, 28, 29 i 30 są zamknięte. Otwarty jest natomiast zawór 16. Alkaliczny roztwór chromianów wpływa na kolumnę K-2, gdzie dekatonizuje się. Z kolumny tej przez otwarty zawór 30 wypływa kwas chromowy. W czasie tej regeneracji roztwór wpływający z kolumny K-2 frakcjonuje się trzy frakcje.

Frakcja pierwsza o objętości 65-75% łącznej objętości złóż jonitowych z kolumn A-1 i K-2 zawracana jest do ścieków surowych. Następną frakcja o objętości 60-80% łącznej objętości złóż jonitowych z kolumn A-1 i K-2 jest odprowadzana jako koncentrat kwasu chromowego.

Trzecia frakcja o objętości około 2 razy większej od poprzedniej jest zawracana do ścieków surowych. Po tym zamyka się zawory 7, 10, 13, 16 i 31. Przez otwarcie zaworów 4, 12, 18 i 20 lub w zamian 25 wprowadza się zasadniczy ciąg do wyczerpywania. W tym czasie regene-

ruje się kolumnę K-2. W czasie spuszczenia otwiera się zawory 27 i 29. Po spuszczeniu zawory te zamyka się a otwiera zawory 30 i 28 przez co wprowadza się kwas do regeneracji złoża kationitowego w kolumnie K-2. Przez te same zawory wprowadza się wodę płuczącą. Roztwór poregeneracyjny odprowadza się do kanalizacji. Po odmyciu złoża, zamyka się zawory 30 i 28 i kolumna jest gotowa do następnego wyczerpywania.

### Zastrzeżenie patentowe

Urządzenie do wytwarzania wody zdemineralizowanej o pH wyższym od 6,5 z galwanizacyjnych ścieków chromowych, z jednoczesnym odzyskiem związków  $Cr^{VI}$  w postaci kwasu chromowego, **znamiennie tym**, że stanowią je połączone ze sobą dwa układy, to jest układ zasadniczy

stosowany do oczyszczania galwanizacyjnych ścieków chromowych metodą jonitową składający się z połączonych szeregowo filtru (F), kolumny wypełnionej silnie kwaśnym kationitem (K-1), kolumny wypełnionej słabo zasadowym anionitem (A-1) oraz układ dodatkowy składający się z podłączonej szeregowo kolumny doczyszczającej (A-2) wypełnionej złożem anionitowym oraz kolumny (K-2) wypełnionej silnie kwaśnym kationitem służącej do przeprowadzania roztworu poregeneracyjnego w kwas chromowy, przy czym kolumna doczyszczająca (A-2) połączona jest z kolumną (K-2) wypełnioną silnie kwaśnym kationitem przewodem (19) wyposażonym w zawory odcinające oraz w przewód umożliwiający odprowadzenie wody zdemineralizowanej, ponadto kolumna (K-2) wypełniona silnie kwaśnym kationitem połączona jest przewodem (26) z kolumną (A-1) układu zasadniczego wypełnioną słabo zasadowym anionitem.

