



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

269 582

(11)

(13) B'

(51) Int. Cl. ⁴
C 02 F 1/26

(21) PV 3614 - 88.0

(22) Prihlásené 27 05 88

(40) Zverejnené 12 09 89

(45) Vydané 29 01 91

(75) Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc.
člen korešpondent SAV, PARTIZÁNSKE,
PAULECH JOZEF ing., PRIEVIDZA

(54)

Spôsob čistenia odpadných vôd

(57) Čistenie odpadných vôd s obsahom najmenej jedného aromatického uhľovodíka C₆ až C₈ alebo zmesi aromatických uhľovodíkov s chlorovanými uhľovodíkmi C₁ až C₆ extrakciou kvapalina - kvapalina, pričom extrakčným činidlom je alifatický uhľovodík alebo zmes prevážne alifatických uhľovodíkov z rozsahu teplôt varu 20 až 350 °C, prípadne zmes prevážne dialkylbenzénov o teplote varu 180 až 350 °C. Molový pomer extrakčného činidla k čistenej vode je 1:2 až 50. Extrakčné činidlo môže obsahovať aj netoxické antioxidanty (2,4-di-terc. butyl-4-metylphenol). Fázy sa oddelia, pričom extrakt sa spravidla vedie na regeneráciu extrakčného činidla.

Vynález sa týka spôsobu čistenia odpadných vôd obsahujúcich najmenej jeden chlorovaný uhľovodík C_1 až C_6 a/alebo najmenej jeden aromatický uhľovodík C_6 až C_{10} extrakciou s využitím technicky dostupných a ľahko regenerovateľných extrakčných činidiel.

V odpadných vodách sa môžu vyskytovať chlorované uhľovodíky, ako aj aromatické uhľovodíky jednak v rozpustenej, jednak v emulgovanej forme; v krajnom prípade môžu vytvárať na hladine odpadnej vody viac-menej súvislú vrstvu. Tieto je zapotreby z odpadných vôd aspoň v podstatnej miere odstraňovať ani nie tak z dôvodov technicko-ekonomických (získavanie chlór-uhľovodíkov a arómatov), ako ekologických dôvodov. Chlorované uhľovodíky, ako 1,2-dichlóretán, dichlóretylény, chloroform, tetrachlómetán, ale tiež trichlóretylén a perchlóretylén a z aromatických hlavne benzén, sú pomerne silno toxické a navyše sa len veľmi pomaly biologicky odbúravajú.

K pomerne rozšíreným spôsobom rafinácie odpadných vôd od chlorovaných uhľovodíkov patrí adsorpcia buď len na aktívnom uhlí alebo navyše na syntetických živiciach - vymieňачoch iónov, ako Amberlite XAD-4, s následnou desorpciou vodnou parou alebo vzduchom /Dummer G., Schmidhammer L.: Chem. Ing. Tech. 56, 3, 242 (1984); Chem. Industrie 36, 5, 294 (1984); Grünwald A.: Ropa a uhlíe 29, 46 (1987); Kočetkova R. P. a i.: Chim. promysl. č. 3, 148 (1984)/. Problémom je však pomerne nízka kapacita adsorbentov. Podobná situácia je aj pri kombinácii adsorpčných účinkov aktívneho uhlia a biologického stupňa čistenia odpadných vôd /Stover E. L. a i.: Ozone Sci. Eng. 1985, 7(3), 195; vložení príhl. vynálezu NSR 3 418 074; jap. pat. 86-200 837; Chem. Abstr. 106, 39510 u (1987)/. Práškové uhlie do aktivovaného biologického kalu zachytáva toluén a 1,2-dichlóretán, pričom toluén je biodegradabilný. Ozonizácia čistenej vody umožňuje biologické odbúranie i takto zachytených uhľovodíkov. Prípadne sa adsorpcia na aktívnom uhlí kombinuje adsorpciou na Fullerovej hlinke alebo aj iných mikropórových sorbentoch /Saburina E. B. a i.: Ž. fiz. chim. 60 (12), 3038 (1986)/. Tieto spôsoby sú tak vhodnejšie na "dorafinovávanie". Zaujímavé, ale technicky a energeticky náročné je odstraňovanie chlorovaných uhľovodíkov z odpadných vôd desorpciou /Petrova N. I. a iní: Chim. promysl. č. 3, 149 (1982); USA pat. 4 544 488; Tomita Sh. a i.: Chem Abstr. 104, 155 583 g (1986), resp. strihováním, obvykle vzduchom. Zaujímavá je aj extrakcia 1,1,1-trichlóretánu a chloroformu z odpadných vôd bezarómatovou parafinickou frakciou o teplote varu 180 až 220 °C /rakúsky pat. 373 858 (1984)/, ako aj extrakcia s využitím extrakčných činidiel, ako typických kyslíkatých organických rozpúšťadiel /Earhart J. P. a iní: Chemical Engng. Progress (CEP) 5, 67 (1977)/, ktoré sa však technicky náročne regenerujú a navyše sú pomerne vyššie rozpustné vo vode. Potom oxidácia vzduchom pri teplote 500 °C v reaktore naplnenom vápencom, ďalej oxidácia vzduchom alebo ozónom pri teplote okolo 20 °C za prítomnosti síranu železnatého alebo hopkalitu /Sidorenko J. K. a iní: Dokl. AN Ukraj. SSR, ser. B, Geol. Chem. Biol. Nauki 10 (1982); Ropa a uhlíe 29, 46 (1987)/, prípadne sa využije kombinácia oxidácie organických látok vo vode pomocou ozónu a ultrafialového žiarenia za spolupôsobenia peroxidu vodíka ako katalyzátora, či iniciátora /Masten S. J. a i.: Ozone, Sci. Eng. 8(4), 339 (1986)/. Evidentná je však energetická náročnosť týchto spôsobov a v prípadoch navyše prítomností inhibítorov volnoradikálových reakcií v odpadných vodách, nízka účinnosť rafinácie.

Avšak podľa vynálezu sa spôsob čistenia odpadných vôd obsahujúcich najmenej jeden aromatický uhľovodík C_6 až C_{10} alebo zmes najmenej jedného aromatického uhľovodíka s najmenej jedným chlorovaným uhľovodíkom C_1 až C_6 uskutočňuje extrakciou uhľovodíkmi tak, že sa z odpadnej vody najmenej jednostupňovou extrakciou kvapalina - kvapalina extrahuje najmenej jeden aromatický uhľovodík alebo zmes najmenej jedného aromatického uhľovodíka s najmenej jedným chlorovaným uhľovodíkom, pôsobením alifatického uhľovodíka alebo zmesi prevážne alifatických uhľovodíkov z rozsahu teplôt varu 20 až 350 °C a/alebo prevážne dialkylbenzénov o teplote varu 180 až 350 °C, pri hmotnostnom pomere extrakčného činidla k čistenej vode 1 : 2 až 50, prípadne s obsahom 0,1 až 5 % hmot. antio-

xidantu, ako 2,6-diterc. butyl-4-metylfenolu, 2,6-dimetyl-4-alkylfenolu a tris-(2,4-(1-fenyletyl)fenyl)-fosfitu, s následným oddelením kvapalných fáz. Pritom extrakt sa spravidla vedie na regeneráciu extrakčného činidla.

Výhodou spôsobu čistenia odpadných vôd podľa tohto vynálezu je vysoký rozdeľovací koeficient, resp. vysoká rafinačná účinnosť extrakčných činidiel, možnosť v jednom technologickom stupni z odpadných vôd extrahovať nielen chlorované, ale tiež aromatické uhľovodíky a dokonca súčasne prímеси ďalších organických látok, ako propylénchlórhydrín, dichlórdiizopropyléter, propylénoxid ap. Vyšší účinok je v minimálnej spotrebe energií na extrakciu a snadná regenerovateľnosť ako extrakčných činidiel, tak aj chlorovaných a aromatických uhľovodíkov. V neposlednom rade skutočnosť, že takto rafinované vody možno spravidla bez ďalších úprav odpustiť do tokov alebo retenčných nádrží.

Podľa tohto vynálezu sa rafinujú odpadné vody, obsahujúce najmenej jeden chlorovaný uhľovodík, ako 1,2-dichlóretán, 1,1,1-trichlóretán, tetrachlóretán, pentachlóretán, hexachlóretán, dichlóretylény, vinylidénchlóríd, trichlóretylén, perchlóretylén, chlorprén, zmesi chlorovaných uhľovodíkov z výroby dichlóretánu a vinylchloridu, chloroprénu, chlórfluórolefínov. Potom chloroform, metyléndichlorid, tetrachlóretán, ako aj chlórfluóretány. Ďalej môžu obsahovať najmenej jeden aromatický uhľovodík C_6 až C_8 , hlavne benzén, toluén a xylény, etylbenzén, trimetylbenzény a styrén. Najčastejšie obsahujú zmesi chlorovaných uhľovodíkov s aromatickými.

V neposlednom rade, môžu navyše odpadné vody obsahovať aj prímеси ďalších organických zlúčenín, ako propylénchlórhydrín, dichlórdiizopropyléter, chlórmetyléter, olefín oxidy, propylénglykol, dipropylénglykol a ďalšie organické zlúčeniny, najmä kyslíkaté a chlórkyslíkaté organické zlúčeniny.

Z dôvodov ľahšej izolácie extrahovaných chlorovaných a aromatických uhľovodíkov z extraktov, ako aj regenerácie extrakčných činidiel je vhodnejšie používať činidlá lišiace sa t. v. od extrahovaného chlorovaného a aromatického uhlíka o 20 až 200 °C, najlepšie však o 40 až 100 °C. Pritom vhodným extrakčným činidlom je petroléter, ďalej frakcia ľahkého primárneho benzínu alebo aj ťažkého primárneho benzínu. Potom hlavne odaromatizovaná petrolejová frakcia, ale aj frakcia dieselových palív, resp. ľahkého plynového oleja. Zvlášť vhodné sú n-alkány získané odalkánovaním ropných frakcií adsorpčnými metódami, teda pomocou molekulových sít, ale aj uhľovodíkové frakcie z produktov hydrokrakovania ropných vákuových destilátov ap.

Extrakcia sa robí za použitia obvyklých extrakčných zariadení.

Separácia kvapalín - extraktu a rafinovanej vody (rafinátu) sa najčastejšie uskutočňuje usadzovaním alebo odstredovaním.

Extrakt sa spravidla vedie na izoláciu extrahovaných aromatických a chlóruhľovodíkov i regeneráciu extrakčných činidiel, obvykle destiláciou a rektifikáciou. V prípade použitia uhľovodíkov s vysokou teplotou varu (ale aj tuhnutia), ako extrakčných činidiel, sa na ich regeneráciu môže využiť aj selektívna kryštalizácia.

Ak rafinát, teda rafinovaná odpadná voda je zapotreby prakticky úplne zbaviť prímесí, možno tak urobiť navyše ešte adsorpciou, napr. na aktívnom uhlí s následným biologickým odbúraním, prípadne tiež za spolupôsobenia kyslíka, oligomérov kyslíka i ultrafialového žiarenia, ďalej adsorpciou na hydrofobizovaných hlinitokremičitanových nosičoch, prípadne ešte s biologickým dočisťovaním ap.

Avšak odpadná voda vyčistená podľa tohto vynálezu je svojou čistotou spravidla vhodná na odpúšťanie do vodných tokov, či retenčných nádrží ap.

V prípadoch väčších množstiev extrahovaných chlóruhľovodíkov z odpadných vôd, tiež na zabránenie korózie zariadení odpadnými vodami i extraktami obsahujúcimi chlór-uhľovodíky, je vhodné pridávať do extrakčných činidiel netoxické antioxidanty, ako 2,6-di-terc. butyl-p-krezol, 2,6-dimetyl-4-alkylfenol, tris-/2,4-(1-fenyletyl)fenyl/-fosfit ap.

Spôsob rafinácie podľa tohto vynálezu sa môže uskutočňovať pretržite, polopretržite i kontinuálne.

Ďalšie údaje o uskutočňovaní spôsobu, ako aj ďalšie výhody sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Na extrakciu sa použila voda z objektu závodu, obsahujúca 0,2138 % hmot. 1,2-dichlóretánu (DCE) a 0,019 % hmot. benzénu, 27,2 g tejto odpadnej vody sa vložilo do deliaceho lievika a pridalo sa k nej 2,99 g frakcie petroléteru, s destilačným rozmedzím 20 až 40 °C. Deliaci lievik sa uzatvoril dobre zabrušenou zátkou a zmes sa intenzívne trepala 15 min. Potom sa nechala sedimentovať pri teplote 20 °C počas 2 hod. Zo spodnej vodnej fázy sa odobrala vzorka a analyzovala chromatografiou plyn - kvapalina (Chrom 4) s použitím kolóny priemeru 3 mm, dĺžky 3 700 mm, naplnenej Chromatónom NAW, na ktorom je nanosené 10 % FFAP zakotvenej fázy. Ako nosný plyn sa použil dusík pri pracovnej teplote 140 °C. Stanovený obsah DCE vo vodnej fáze e extrakcie bol 0,0393 % hmot. a benzénu 0,0012 % hmot. Obsah DCE v uhľovodíkovej fáze bol stanovený z bilancie 1,6419 % hmot. a benzénu 0,1670 % hmot.

Rozdeľovací koeficient

$$K_{DCE} = \frac{\% \text{ hmot. DCE v uhľovodíkovej fáze}}{\% \text{ hmot. DCE vo vodnej fáze}} = 41,25$$

$$\text{a } K_{\text{benzén}} = 139.$$

Príklad 2

Podobným spôsobom ako v príklade 1 sa extrahovala zmes obsahujúca 0,4 % hmot. DCE vo vode. Do deliaceho lievika na extrakciu sa vložilo 27,0 g uvedenej zmesi DCE a 3,0 g frakcie petroléteru. Po extrakcii bolo stanovené vo vodnej fáze 0,0717 % hmot. DCE. Obsah DCE v uhľovodíkovej fáze bol 2,8719, čo odpovedá rozdeľovaciemu koeficientu 40,05.

Príklad 3

Voda z objektu závodu o zložení ako v príklade 1, v množstve 27 g sa extrahovala n-alkánmi $C_{14}-C_{18}$ v množstve 3 g pri laboratórnej teplote. Po rozdelení fáz vodná fáza obsahovala 0,0364 % hmot. DCE a uhľovodíková fáza 1,5723 % hmot. DCE. Rozdeľovací koeficient $K_{DCE} = 43,2$.

Príklad 4

Voda z objektu závodu o zložení ako v príklade 1, v množstve 27,04 g sa extrahovala i-alkénmi $C_{14}-C_{18}$ v množstve 3 g pri laboratórnej teplote. Po rozdelení fáz vodná fáza obsahovala 0,0366 % DCE a uhľovodíková fáza 1,5731 % hmot. DCE. Rozdeľovací koeficient $K_{DCE} = 43$.

Príklad 5

Odpadná voda obsahujúca 0,087 % hmot. trichlóretylénu sa nasadila do deliaceho lievika v množstve 27,09 g a extrahovala sa 1-alkénmi C_{14} - C_{18} v množstve 3,00 g. Po extrakcii vodná fáza - rafinát obsahovala 0,0111 % hmot. trichlóretylénu a uhľovodíková fáza - extrakt 0,6812 % trichlóretylénu. Rozdeľovací koeficient $K_{TCE}=61,4$.

Príklad 6

Voda obsahujúca 0,03 % hmot. toluénu v množstve 54,05 g sa extrahovala 6,02 g 1-alkénov C_{14} - C_{18} . Po extrakcii rafinát obsahoval 0,00195 % hmot. toluénu a extrakt 0,2512 % hmot. toluénu. Rozdeľovací koeficient $K_{TOL}=129$.

Príklad 7

Voda obsahujúca 0,03 % hmot. toluénu v množstve 54,05 g sa extrahuje 6,00 g rafinovaným destilačným zvyškom z výroby dodecylbenzénu, frakciou o teplote varu 320 až 350 °C, o teplote tuhnutie -52 °C, obsahujúcou hlavne dialkylbenzénu s alkylmi C_{10} až C_{13} a difenylalkány (fenyly na alkanových reťazcoch C_{10} až C_{13}) a s prísadou 0,2 % hmot. 2,6-di-terc.butyl-4-metylfenolu a 0,05 % hmot. tris-/2,4-(1-fenyletyl)fenyl/-fosfitu, ako antioxidantov. Po extrakcii rafinát obsahuje 0,00051 % hmot. toluénu a extrakt 0,2601 % hmot. toluénu.

Za inak podobných podmienok, ale pri teplote rafinovanej vody 0,3 °C, rafinát obsahuje 0,00021 % hmot. toluénu a extrakt 0,2673 % hmot. toluénu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob čistenia odpadných vôd obsahujúcich najmenej jeden aromatický uhľovodík C_6 až C_9 alebo zmes najmenej jedného aromatického uhľovodíka s najmenej jedným chlorovaným uhľovodíkom C_1 až C_6 , extrakciou uhľovodíkmi, vyznačujúci sa tým, že sa z odpadnej vody najmenej jednostupňovou extrakciou kvapalina - kvapalina extrahuje najmenej jeden aromatický uhľovodík alebo zmes najmenej jedného aromatického uhľovodíka s najmenej jedným chlorovaným uhľovodíkom, pôsobením alifatického uhľovodíka alebo zmesi alifatických uhľovodíkov v rozsahu teplôt varu 20 až 350 °C a/alebo dialkylbenzénov o teplote varu 180 až 350 °C pri hmotnostnom pomere extrakčného činidla k čistenej vode 1:2 až 50, prípadne s obsahom 0,1 až 5 % hmot. antioxidantu, ako 2,6-di-terc. butyl-4-metylfenolu, 2,6-dimetyl-4-alkylfenolu a tris-/2,4-(1-fenyletyl)fenyl/-fosfitu, s následným oddelením kvapalných fáz, pričom extrakt sa spravidla vedie na regeneráciu extrakčného činidla.

2. Spôsob čistenia podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že extrakcia sa robí zmesou alifatických uhľovodíkov z rozsahu teplôt 20 až 170 °C, s výhodou 36 až 125 °C a/alebo n-alkánov o teplote varu 220 až 350 °C, s výhodou 240 až 300 °C.

3. Spôsob čistenia podľa bodu 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že extrakcia sa robí zmesou alifatických a cykloalifatických uhľovodíkov o teplote varu 100 až 350 °C a/alebo dialkylaromatických uhľovodíkov o teplote varu 180 až 350 °C, s výhodou zmesou dialkylbenzénov s alkylmi C_{10} až C_{13} a difenylalkánov, vznikajúcim ako vedľajší produkt pri výrobe alkybenzénov.

4. Spôsob čistenia podľa bodu 1 až 3, vyznačujúci sa tým, že z odpadnej vody obsahujúcej zmes najmenej jedného chlorovaného uhľovodíka s aromatickým uhľovodíkom sa tieto extrahujú pôsobením alifatického uhľovodíka alebo zmesou alifatických uhľovodíkov, lišiacich sa teplotou varu od extrahovaného chlorovaného uhľovodíka aromatického uhľovodíka o 20 až 200 °C, s výhodou o 40 až 100 °C.