

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

269 201

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 01 B 31/08

(21) PV 1071-88.S

(22) Přihlášeno 19 02 88

(40) Zveřejněno

(45) Vydáno 06 11 1990

(75)
Autor vynálezu

JANŮ ZDENĚK ing., NERATOVICE
HÁLEK RADIM ing., PRAHA

(54)

Způsob zužitkování vod odpadajících při
čištění aktivního uhlí

(57)

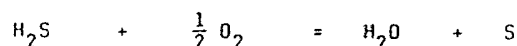
Způsob zužitkování odpadních
vod odpadajících při čištění aktiv-
ního uhlí používaného na odstraňo-
vání sirovodíku ze vzduchu spočívá
v přečištění jodu v těchto vodách
obsaženého a jeho následném použi-
tí k impregnaci aktivního uhlí.

Vynález se týká způsobu zužitkování vod, odpadajících při čištění aktivního uhlí používaného na odstraňování sirovodíku ze vzduchu.

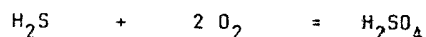
V průmyslovém měřítku se k odstraňování sirovodíku ze vzduchu používá řada způsobů, které lze dělit podle toho, zda se provádí na suché nebo mokré cestě, nebo podle toho, zda při nich sirovodík podléhá chemickým změnám nebo nikoliv.

Jedním ze spolehlivých způsobů, vysoce účinným i při velmi nízkých koncentracích sirovodíku ve vzduchu, je adsorpce sirovodíku na aktivním uhlí, spojená s chemickou přeměnou. Chemická přeměna, tj. oxidace sirovodíku vzdušným kyslíkem, bývá přitom katalyzována jodidem draselným, kterým se adsorbent (tedy aktivní uhlí) impregnuje. K impregnaci se používá vodný roztok jodidu draselného.

Tento katalytický systém upřednostňuje parciální oxidaci sirovodíku na síru.



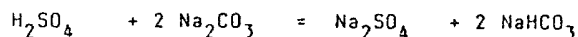
Vedle toho probíhá - byť v malém podílu - nežádoucí úplná oxidace sirovodíku až na kyselinu sírovou.



Produkty těchto reakcí se vylučují přímo na aktivní hmotě, a proto je nezbytné jejich odstraňování. To se provádí periodicky, a to extrakcí. Používaným extrakčním činidlem pro kyselinu sírovou je voda, pro síru potom vhodné organické rozpouštědlo.

Nevýhodou tohoto procesu je, že není možno zabránit tomu, aby současně s kyselinou sírovou nebyl vodou vyluhován i jodid draselný. Proto, má-li si katalytický systém uchovat svoji vysokou účinnost, je nutno vždy po určité době provozu aktivní uhlí jodidem dosytit, tj. znovu impregnovat.

Než se k takovéto impregnaci přistoupí, je však nutno nejprve odstranit síru a potom i kyselinu sírovou. Odstranění kyseliny sírové se dosáhne opakovaným zaplavováním aktivního uhlí čistou vodou, která se po určité době stání (tj. styku s vrstvou uhlí) ponechá volně odtéci do jímky odpadních vod. Poslední zbytky kyseliny sírové, které voda nestačila vymýt, se odstraní neutralizací. K tomu se obvykle používá vodný roztok sody, kterým se aktivní uhlí opakovaně zaplavuje stejně jako při předchozím vypírání vodou.



Vyčerpaný neutralizační roztok se nechá nakonec volně odtéci jako odpad.

Potom je možno provést vlastní sycení aktivního uhlí jodidem draselným, a to opakovaným napouštěním a vypouštěním vodného roztoku jodidu draselného do lože s aktivním uhlím. Během tohoto postupu dochází k postupnému snižování koncentrace jodidu v impregnačním roztoku, a to jak vlivem adsorpce jodidu na aktivním uhlí, tak i účinkem probíhající difuze sodového roztoku, kterým zůstalo aktivní uhlí od předcházející neutralizace zvlhčeno. Proto, má-li se dosáhnout požadovaného stupně impregnace, je nutno vzniklý úbytek koncentrace jodidu draselného v roztoku doplňovat. Tento impregnační roztok, vzhledem k tomu, že přichází do styku se zbytky neutralizačního roztoku, kterým bylo uhlí před impregnací zvlhčeno, obsahuje mimo jodid draselný i síran a hydrouhličitán sodný. Zastoupení těchto látek, vyjádřeno ve hmotnostním poměru $\text{KJ} : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{NaHCO}_3$ bývá přibližně 5 : 2 : 1. Rozhodující podíl ztrát jodidu draselného při provozu čističské stanice připadá na vodu, odpadající při nutném občasném vypírání kyseliny sírové z aktivního uhlí. Koncentrace jodidu v této vodě je značně proměnná a pohybuje se v mezích 20 až 250 mg/l. Tyto vody mimo jodu a relativně vysokého obsahu kyseliny sí-

rové neobsahují prakticky žádné příměsi, které by mohly nepříznivě ovlivnit možnost získat z nich jod. Pro jeho získání z těchto vod je známa řada způsobů, majících četné nevýhody. Například použití srážecích postupů, založených na nerozpustnosti jodidů některých kovů, je spojeno se znečištěním odpadní vody solemi těžkých kovů, nejčastěji mědi nebo olova. Využití extrakčních metod, při kterých se jodid nejprve v kyselém prostředí převede na volný jod a ten potom z vody extrahuje do vhodného extrakčního činidla, má za následek znečištění vody organickým rozpouštědlem.

Výše uvedené nevýhody odstraňuje způsob zužitkování vod odpadajících při čištění aktivního uhlí, používaného na odstraňování sirovodíku ze vzduchu, jehož podstata spočívá v tom, že tyto odpadní vody se po přidavku dusitanu sodného v množství 0,2 až 0,4 kg/m³ vody probublávají vzduchem, který se vypírá ve vodě s obsahem hydroxidu sodného v množství 45 až 60 g/l, potom se ze získaného roztoku jodidu sodného okyselením, a vfhodou kyselinou sírovou, ze smíchání vysráží pevný jód, který se přečistí dekantací, a potom se přidávkem železa a hydroxidu draselného převede na jodid draselný a následně použije na impregnaci aktivního uhlí.

Tímto postupem je zužitkován jód ve vodách odpadajících z čištění aktivního uhlí používaného na odstraňování sirovodíku ze vzduchu, který by jinak bez užitku odpadl.

Příklad 1

K vodě odpadající z propírky aktivního uhlí obsahující 254,2 g/m³ jodidu draselného a 1 820 g/m³ kyselin sírové byl přidán dusitan sodný v množství 0,3 kg/m³. Po přibližně půl hodiny probublávání této vody vzduchem, klesl obsah jodu, který v ní byl obsažen na 12 až 25 g/m³ (udáno jako KJ). Takto byly postupně zpracovávány další a další podíly odpadní vody. Vzduch obohacený jodovými parami byl odváděn do věže opatřené výplní a skrácené roztokem hydroxidu sodného. Počáteční koncentrace tohoto pracovního roztoku byla 53 g/l NaOH a 0 g/l KJ. Postupným zpracováváním dalších a dalších podílů odpadní vody z propírky aktivního uhlí byl získán roztok s obsahem jodu odpovídajícím 61,5 g (1 KJ. 15 litrů tohoto pracovního roztoku bylo nalito do skleněného kotle obsahu 35 litrů a pozvolným přidáváním 50 % kyseliny sírové za stálého smíchání došlo k vyloučení pevného jódu. Obsah kotle byl potom ponechán v klidu a po 1 hodině stání opatrně odtahována větší část kyselého matečného louhu. Sedlina jodu zůstala u dna nádoby. Potom bylo do kotle přilito dalších 15 litrů pracovního roztoku a postup srážení a odtahování vzniklého kyselého matečného louhu opakován, celkem 3x. V kotli obsahu 35 litrů byl postupně shromážděn jód vyloučený ze 60 litrů pracovního roztoku. Usazený jód byl potom čištěn dekantací 2x po 20 litrech demivodou. Kyselé vody včetně vod z propírání jodu byly vráceny zpět do zpracování odpadních vod. K proprané sráženině jodu (přibližně 5 litrů) byly přidány nejprve 3 litry demivody a potom postupně 0,7 kg železné drti. Po proběhnutí exotermní reakce



byl do horkého roztoku jodidu pozvolna za smíchání přilít roztok KOH ve vodě obsahující 1,2 kg KOH. Přidávání roztoku KOH bylo ukončeno po dosažení bodu ekvivalence



Objem vzniklého roztoku spolu s vyloučeným kalem byl přibližně 10 litrů. Filtrací přes tkaninu byl potom kal oddělen a opakovane promyt horkou demivodou. Spojením promývací vody s původním filtrátem bylo získáno 14 litrů roztoku, obsahujícího 242,5 g/l KJ. Výtěžek, vztaženo na 60 litrů zpracovaného pracovního roztoku, o koncentraci 61,5 g/l KJ, byl tedy 92 % teorie. Ztráty jsou dány způsobem manipulace s materiálem.

Získaný roztok je možno bez problémů zahustit odpařením vody na potřebnou koncentraci a potom skladovat nebo přímo použít na impregnaci aktivního uhlí.

Příklad 2

Stejný prací roztok jako v příkladě 1, zpracováváný stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím, že namísto dvojnásobného promytí demivodou bylo provedeno šestinásobné. Získáno bylo 14,3 litru filtrované kapaliny s obsahem 235,3 g/l KJ. Výtěžek představoval 91,2 %.

Dále jsou uvedeny výsledky hodnocení vzorků podle ČSN 68 49 30. Jako vzorek 3 byl použit porovnávací vzorek připravený z jodu vyčištěného destilací s vodní parou, tedy zbaveného prakticky všech solí.

parametr	vzorek č. 1	vzorek č. 2	vzorek č. 3
obsah KJ v %	98,13	99,76	99,18
nerozpustné látky v %	0,0095	0,005	0,0045
alkalie (K_2CO_3)	0,30	0,40	0,47
chloridy a bromidy	0,01	0,02	0,01
sířany - kvalita	N	Č	Č
dusík	0,001	0,001	0,002
jodičnany	0,0011	0,0009	0,0009
thiosířany	0	0	0
železo	0,0005	0,0005	0,0005
těžké kovy	0,0005	0,0005	0,0005
vápník	0,001	0,001	0,001
hořčík	0,003	0,003	0,003
baryum	0,001	0,001	0,001
sodík %	1,05	0,44	0,47

kde: Č - vyhovuje jakosti čistý

N - nevyhovuje ani jakosti čistý

Vzorky č. 1 a 2 získané způsobem podle vynálezu lze použít pro impregnaci aktivního uhlí.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob zužitkování vod odpadajících při čištění aktivního uhlí používaného na odstraňování sirovodíku ze vzduchu, vyznačující se tím, že tyto odpadní vody se po přidavku dusitanu sodného v množství 0,2 až 0,4 kg/m³ vody probublávají vzduchem, který se vypírá ve vodě s obsahem hydroxidu sodného v množství 45 až 60 g/l, potom ze získaného roztoku jodidu sodného se okyselením, s výhodou kyselinou sírovou, za míchání vysráží pevný jód, který se přečistí dekantací, a potom se přidavkem železa a hydroxidu draselného převede na jodid draselný a následně použije na impregnaci aktivního uhlí.