

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 257658

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 09 12 85
(21) PV 8969-85

(11) B₁

(51) Int. Cl.⁴

C 02 F 1/62

(40) Zveřejněno 15 10 87
(45) Vydáno 09.01.89

(75)
Autor vynálezu

FUKA TOMÁŠ ing.ČSo.,
FRANČE PAVEL ing., PRAHA

(54)

Způsob odstraňování těžkých kovů z odpadních vod

Řeší se odstraňování těžkých kovů, zejména z odpadních vod procesem koagulace. Provádí se dvoustupňovým mícháním, přičemž se v prvním stupni do roztoku dávkuje neutralizační činidlo za současné homogenizace roztoku mícháním při hodnotách gradientu $G = 100$ až 1000 s^{-1} po dobu 2 až 20 minut a ve druhém stupni se roztok mechanicky míchá po dobu 20 až 50 minut, při G v rozmezí 80 000 až 300 000, načež se provede separace kalů.

Vynález se týká způsobu odstraňování těžkých kovů z odpadních vod.

Většina čistících stanic odpadních vod využívá k odstranění těžkých kovů z roztoků toho, že v alkalické oblasti pH vytváří ve vodě nerozpustné hydroxidy či hydratované oxidy. Tím vlastně vzniká koloidní disperse. Pro odstranění částic koloidně dispergovaných je nutno využít jejich schopnosti koagulovat. Při neutralizaci odpadních vod vznikají koloidní částice hydroxidů těžkých kovů. Jádro koloidní částice je tvořeno mikročásticemi hydroxidů, na jejich povrchu se seskupují ionty vytvářející vnitřní iontovou vrstvu. Jde o iontovou adsorpci, která se řídí Panethovým-Fajansovým pravidlem. Tato vnitřní iontová vrstva udílí koloidnímu jádru elektrický náboj, jež závisí na podmínkách vzniku vrstvy. Elektrostatickými silami je pak poutána vnější iontová vrstva, tím vzniká elektrická dvojvrstva. Část této dvojvrstvy při pohybu částic prostředím ulpívá na částici a část se pohybuje s kapalinou, každá však má velikostně stejný náboj, ale opačného znaménka. Vzniklé rozhraní vykazuje určitý elektrokinetický potenciál, jež se nazývá zeta potenciál. Jeho hodnota se obvykle pohybuje v rozmezí od 50 do 100 mV. Při poklesu pod 30 mV nastává pomalá koagulace částic a při hodnotách zeta potenciálu kolem nuly, dochází k rychlé koagulaci. Relativní stálost koloidních disperzí působí řada faktorů:

- elektrický náboj, který částice nese, brání současně nabitým částicím v adhezi,
- lyosféra - tj. vrstva disperzního prostředí poutaného k povrchu částic adsorpcí vytváří kolem částice ochranný obal. V případě vodního prostředí jde o hydratační vrstvu, která se může vytvořit jen u hydrofilních koloidů,
- ochranný koloid - jehož adsorpcí se na povrchu micely vytváří ochranný obal.

Pokud má dojít ke koagulaci částic, je nutno porušit faktor způsobující jejich stabilitu. Vlastní proces koagulace má dvě odlišné části. V první fázi dochází k agregaci částic na základě Brownova pohybu a nazývá se perikinetická koagulace. Po nárůstu velikosti částic tak, že se začíná uplatňovat sedimentace, nastává ortokinetická koagulace. V této fázi je nárůst částic urychlován střetáváním částic s různou sedimentační rychlostí (vertikální ortokinetická koagulace). Rychlostní spád mezi dvěma horizontálními vrstvami je nazýván rychlostním gradientem G . Vliv rychlostního gradientu na počet setkání částic pak matematicky formuloval Smoluchovski. Perikinetická koagulace je zkracována zvýšenou turbulencí promíchávané směsi. Pro vytváření velkých vloček, tj. zrání suspenze, však turbulence nesmí přestoupit určité diskrétní hodnoty, neboť pak dochází k opětovnému rozbití již utvořených velkých vloček. Pro určení nejvhodnějšího dodávaného gradientu ve vločkovacích nádržích byla odvozena řada matematických vztahů. Jedním ze základních vztahů je vzorec pro výpočet rychlostního gradientu a příkonu:

$$P_V = \eta \cdot G^2 \qquad G = \sqrt{\frac{P_V}{\eta}}$$

kde η je viskozita

P_V je práce vykonaná za jednotku času v jednotce objemu

G je rychlostní gradient.

Hodnota gradientu vyjadřuje účinnost míchání, avšak neurčuje její dobu. Tuto zahrnuje tzv. Campovo číslo Ca :

$$Ca = G \cdot t$$

kde t je doba míchání (vločkování).

Ve všech současných čistících stanicích je však celý proces veden pouze jako proces neutralizace bez ohledu na nutnost zrání suspenze. Tím dochází ke značnému vynášení těžkých kovů do odtoku.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že proces koagulace se provádí za dvojstupňového míchání, přičemž v prvním stupni se do odpadní

vody dávkuje jako neutralizační činidlo hydroxid sodný, pro úpravu odpadní vody na pH 8 až 11 a současně se roztok homogenizuje mícháním při hodnotách gradientu $G = 100$ až 1000 s^{-1} po dobu 2 až 20 minut, a ve druhé stupni se roztok mechanicky míchá při hodnotě gradientu $G = 80\ 000$ až $300\ 000$ po dobu 20 až 50 minut, načež se provede separace kalů.

Vyšší účinek vynálezu se projevuje zejména v tom, že se podstatně omezuje vynášení těžkých kovů z roztoků do odtoku, konkrétně u čištění odpadních vod, přičemž tento způsob umožňuje i odstraňování mikročástic kalu z těchto vod.

Postup praktického využití vynálezu spočívá v tom, že v prvním stupni se do odpadní vody dávkuje jako neutralizační činidlo roztok hydroxidu sodného, draselného nebo vápenatého při rychlém míchání, aby se dosáhlo dokonalé homogenizace celé směsi. Míchání může být mechanické nebo je možno provádět dávkování ejektorem do potrubí a přísávání do čerpadla. Ve druhé fázi úpravy pak dochází ke srážení kalu - flokulaci -, kdy se do vloček sbalují i mikročástice kalu. V tomto stupni je nutno reakční směs mechanicky pomaleji míchat, nejlépe dřevěnými pádly. V případě použití polyflokulantů je nutné provést jejich dávkování na závěr rychlého míchání. Po skončení pomalého míchání nesmí již být směs na sedimentaci přečerpávána, aby nedošlo k rozbití vytvořených vloček. Přípustné je pouze přepouštění samospádem. Doba sedimentace je pak různá podle charakteru vzniklého kalu.

Příklad 1

Odpadní voda obsahovala Ni - 54 mg.l^{-1} , Cu - $27,3 \text{ mg.l}^{-1}$, Cr - 50 mg.l^{-1} při pH 3,7 a byla upravena přídatkem 30 % roztoku NaOH na pH 8,3 při rychlém míchání Ca = 120 000. V konci rychlého míchání byl nadávkován polyflokulant Prestol 2934 v množství 2 mg.l^{-1} . Doba $t = 300 \text{ s}$. Poté následovala fáze pomalého míchání, doba $t = 1500 \text{ s}$, Ca = 110 000 a sedimentace po dobu 1,5 hodiny. V odebraných vzorcích po skončení úpravy vody byly zjištěny tyto koncentrace: Ni - $0,07 \text{ mg.l}^{-1}$, Cr^{III} - $0,03 \text{ mg.l}^{-1}$, Cu - $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$. Stejně zpracovaná odpadní voda, sve které byla vynechána fáze pomalého míchání, vykazovala tyto zbytkové koncentrace: Ni - $0,27 \text{ mg.l}^{-1}$, Cr^{III} - $0,15 \text{ mg.l}^{-1}$, Cu - $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$.

Příklad 2

Odpadní voda obsahovala Cu - 200 mg.l^{-1} , Zn - 48 mg.l^{-1} , pH - 3,5. Pro rychlé míchání bylo Ca = 150 000, t = 400 s a pro pomalé míchání bylo Ca = 200 000, t = 1800 s. Hodnota pH byla upravena na hodnotu 8,7 pomocí dávkování NaOH. Po dvouhodinové době sedimentace byly nalezeny zbytkové koncentrace (bez použití polyflokulantu) Cu - $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$, Zn - $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$, pH 8,5. Při vynechání fáze pomalého míchání byly nalezeny tyto zbytkové koncentrace: Cu - $0,28 \text{ mg.l}^{-1}$ a Zn - $0,32 \text{ mg.l}^{-1}$.

Příklad 3

Odpadní voda obsahovala Ni - 30 mg.l^{-1} , Zn - 62 mg.l^{-1} , Fe - 20 mg.l^{-1} . Hodnota pH byla upravena vápenným mlékem na hodnotu 9,1 při rychlém míchání během 600 s, Ca = 200 000, v jeho závěru byl dávkován polyflokulant na bázi polyakrylamidu $2,5 \text{ mg.l}^{-1}$. Pomalé míchání trvalo 1800 s., Ca = 140 000. Vzorky byly analyzovány po dvouhodinové sedimentaci, zbytkové koncentrace byla Ni - $0,12 \text{ mg.l}^{-1}$, Zn - $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$, Fe - $0,03 \text{ mg.l}^{-1}$. Stejným způsobem zpracovaný vzorek bez použití pomalého míchání obsahoval vyšší zbytkové koncentrace: Ni - $0,21 \text{ mg.l}^{-1}$, Zn - $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$ a Fe - $0,04 \text{ mg.l}^{-1}$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob odstraňování těžkých kovů z odpadních vod jejich neutralizací za tvorby nerozpustných hydroxidů případně hydratovaných oxidů v alkalické oblasti pH a následující koagulací, vyznačující se tím, že se provádí za dvoustupňového míchání, přičemž v prvním stupni se do odpadní vody dávkuje jako neutralizační činidlo hydroxid alkalického kovu nebo kovů alkalických zemin, například hydroxid sodný, pro úpravu odpadní vody na pH 8 až 11 a současně se roztok homogenizuje mícháním při hodnotách gradientu $G = 100$ až 1000 s^{-1} po dobu 2 až 20 minut, a ve druhém stupni se roztok mechanicky míchá při hodnotě gradientu $G = 80\,000$ až $300\,000$ po dobu 20 až 50 minut, načež se provede separace kalů.