

Warszawa, 21 grudnia 1935 r.

URZĄD PATENTOWY

C 020 5/02



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 22311.

Kl. 85 c, 1.

Guggenheim Brothers
(New York, N. Y. Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób oczyszczania wód ściekowych.

Zgłoszono 5 maja 1933 r.

Udzielono 26 października 1935 r.

Pierwszeństwo: 7 maja 1932 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Stale zwiększająca się gęstość zaludnienia miast i ich uprzemysłowienie są powodem zanieczyszczenia rzek i innych wód ściekami, które przedtem zwykle są tylko w nieznacznej mierze oczyszczane. Wody ściekowe, pochodzące z zakładów przemysłowych, zawierają zmienne ilości materiałów gnijących, które składają się z węgla, siarki i azotu, jako też ewentualnie z innych składników, i zanieczyszczają rzeki i inne wody tak, iż woda nie nadaje się do picia dla zwierząt, hodowli ryb, jako też do różnych celów przemysłowych. Wody ściekowe mogą być również niebezpieczne dla zdrowia ludności, o ile zanieczyszczają wodę, pobieraną do wodociągów i zakładów kąpielowych. Wobec tego należy z wód

ściekowych wydzielić materiały gnijące przed dopływem tych wód do rzek lub innych wód.

Materiały gnijące, zawarte w wodach ściekowych, rozpuszczają się w nich lub nie rozpuszczają się. Materiały nierozpuszczalne znajdują się w wodach ściekowych w postaci ziarenek lub też w postaci koloidalnej. Ziarenka o większym rozmiarze i ciężarze, a więc materiały stałe, wydziela się zapomocą gracji i sit; po takim oczyszczeniu wody ściekowe zawierają materiały rozpuszczone w nich, jako też materiały nierozpuszczające się, drobno rozdzielone, najczęściej jako koloidy.

Osadzenie powyższych materiałów gnijących w wodach ściekowych jest połączo-

ne z wielkimi trudnościami. Tak np. wody ściekowe miast zawierają przeciętnie na milion części tylko około 160 części materiałów stałych, rozpuszczonych lub w postaci koloidalnej, wobec czego związki chemiczne, niszczące te materiały, nie działają wcale lub bardzo powoli. Bezpośrednie wydzielenie tych materiałów lub niszczenie ich jest więc niemożliwe.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób skutecznego oczyszczania wód ściekowych przez wydzielenie i usuwanie materiałów gnijących nierozpuszczających się, jak też rozpuszczonych. Sposób według wynalazku polega na usuwaniu z wód ściekowych materiałów nierozpuszczających się i na poddawaniu następnie wód ściekowych działaniu środków chemicznych w celu wydzielenia materiałów rozpuszczonych.

Po osadzeniu materiałów nierozpuszczających się otrzymuje się muł, z którego materiały te wydziela się i odprowadza. Osadzenie osiąga się, strącając w ściekach odpowiednią substancję, jak np. wodorotlenek metalu, przemieniającą cząstki materiałów gnijących w muł. Sposób według wynalazku przeprowadza się więc w dwóch okresach, a mianowicie w pierwszym okresie zostają wydzielone cząstki nierozpuszczające się, podczas gdy w drugim okresie usuwa się cząstki rozpuszczone za pomocą środka, zdolnego do wymiany swej zasady, np. za pomocą zeolitu.

Według wynalazku drobno rozproszone cząstki materiałów gnijących stężeją się w takim stopniu, iż wydzielenie ich z wód ściekowych staje się łatwym. Wody ściekowe po oczyszczeniu ich za pomocą gracji poddaje się działaniu soli metalu, np. siarczanu żelazowego ($Fe_2(SO_4)_3$), a mianowicie stosuje się takie ilości tego związku, iż milion części wód ściekowych zawiera 50 do 200 części żelaza lub innego metalu. Po dokładnym zmieszaniu wód ściekowych ze związkiem metalu dodaje się alkaliów,

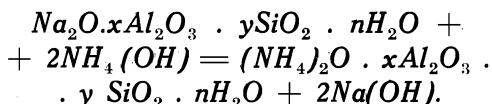
najlepiej wapna (CaO), w takiej ilości, iż wartość p_H odpływającej wody wynosi w przybliżeniu 6 — 8. Dzięki działaniu alkaliów wydziela się wodorotlenek metalu (np. wodorotlenek żelazowy $Fe(OH)_3$), który, opadając w dół, porywa ze sobą materiały gnijące, usuwane następnie za pomocą dowolnego urządzenia oczyszczającego, np. filtru.

Celem tego zabiegu jest więc przemiana nierozpuszczalnych cząstek w muł, który przy reakcji opada w dół wraz ze związkiem reagującym i zostaje wydzielony ze ścieków. Muł ten poddaje się następnie takiej przeróbce, iż materiały gnijące zostają zniszczone lub usunięte, a metal, zawarty w nim, zostaje odzyskany. Osiąga się to przez prażenie mułu po osuszeniu go, przy którym to prażeniu cząstki gnijące zostają zniszczone, a wodorotlenek żelazowy przemienia się w tlenek żelazowy. Przez reakcję z kwasem siarkowym otrzymuje się z tego tlenku siarczan żelazowy.

Przy oczyszczaniu wód ściekowych, których wartość p_H wynosi 7,0 — 7,4 i które zawierają na 1 milion cząstek 160 cząstek nierozpuszczalnych materiałów gnijących i wymagających przy oczyszczaniu biologicznym na przeciąg 10 dni 200 — 400 części tlenu na 1 milion cząstek wód ściekowych, można osiągnąć zadowalające wyniki, stosując na 1 milion części ścieków 100 części siarczanu żelazowego i 150 części wapna. Żelazo można zastąpić równoważną ilością glinu w postaci jego siarczanu, a zamiast wapna można stosować odpowiednią ilość amonjaku, wodorotlenku sodowego, węglanu sodowego, magnezyj lub innych alkaliów.

Po tym zabiegu wody ściekowe przeprowadza się przez urządzenie oczyszczające, np. przez filtry, poczem miesza się je z cieczą, pozostającą po osuszeniu mułu, i mieszaninę poddaje się wymianie zasad. Podczas tej reakcji znaczna ilość zasad, rozpuszczonych w ściekach i podtrzy-

mujących gnicie, zostaje wymieniona na zasady, niemające tych właściwości, dzięki czemu zasady, podtrzymujące gnicie, mogą być łatwo wydzielone. Zasadami, podtrzymującymi gnicie, są zasady (np. amonjak), odżywiające bakterje. Do wymiany zasad przy przeprowadzaniu sposobu według wynalazku nadają się szczególnie zeolity. Tak np. wody ściekowe, w których rozpuszczony jest amonjak lub podobny związek, przeprowadza się przez warstwę zeolitu, posiadającego zdolność wymiany zasad, przyczem związki silnozasadowe i nadające się do utleniania, a więc amonjak lub inne aminy, zostają wydzielone zapomocą wymiany zasad, a mianowicie, np. przy usuwaniu amonjaku na podstawie równania



Zapomocą tej reakcji usuwa się mniej więcej z wód ściekowych całą ilość amonjaku i innych amin i otrzymuje zasadę alkalicznego metalu (np. sodu).

Po upływie pewnego czasu, skoro metal zeolitu został zastąpiony przez amo-

njak w ilości, wystarczającej do osiągnięcia pożądanej skuteczności zabiegu, poddaje się zeolit reakcji z roztworem soli, dzięki czemu z jednej strony zeolit może być zastosowany ponownie, a amonjak zostaje wydzielony i rozpuszczony, tak że można związek ten otrzymać w postaci stężonej. Tak np. w celu wymycia zeolitu przeprowadza się przez warstwę zeolitu mocny roztwór soli kuchennej (200 — 300 g na 1 litr wody) w kierunku przeciwnym do przepływu wody ściekowej. Zeolit otrzymuje przytem skład pierwotny, a amonjak można wydzielić z otrzymanego salmiaku, który poddaje się działaniu wapna lub innej zasady. Oddestylowany amonjak może w razie potrzeby być stosowany podczas pierwszego zabiegu do osadzania wodorotlenku metalowego.

Z każdej części (na 1 milion części) zawartego azotu amonowego otrzymuje się (na 1 milion litrów ścieków) 1,2 kg amonjaku w postaci, nadającej się do handlu. Dzięki temu zwiększa się ekonomiczność sposobu według wynalazku.

Przykład 1. Oczyszcza się wody ściekowe, dodając na 1 milion części 200 części żelaza w postaci $Fe_2(SO_4)_3$; do wytworzenia $Fe(OH)_3$ stosuje się $NaOH$.

	biologiczne zapotrzebowanie tlenu na przeciąg 10 dni	organiczny N	amonjalkalny N
Wody ściekowe pierwotne	199 na 1 milion	9 na 1 milion	15 na 1 milion
Wody ściekowe oczyszczone	60 na 1 milion	8 na 1 milion	12 na 1 milion
Produkt ostateczny	52 na 1 milion	5,7 na 1 milion	0,3 na 1 milion.

Przykład 2. Oczyszcza się wody ściekowe, dodając na 1 milion części 100 czę-

ści żelaza w postaci $Fe_2(SO_4)_3$; do wytworzenia $Fe(OH)_3$ stosuje się CaO .

	biologiczne zapotrzebowanie tlenu na przeciąg 10 dni	organiczny N	całkowita ilość N
Wody ściekowe pierwotne	322 na 1 milion	nie oznaczono	24 na 1 milion
Produkt ostateczny	40 na 1 milion	nie oznaczono	2 na 1 milion.

W obu przypadkach wydzielono zapomocą wymiany zasad przeważną część azotu, który był zawarty w oczyszczanej

wodzie jako azot zasadowy, to jest jako amonjak lub związek aminowy.

Na rysunku przedstawiono schematycz-

nie dla przykładu w widoku zgóry urządzenia, nadające się do przeprowadzania sposobu według wynalazku.

Po usunięciu większych ziarenek materiałów zanieczyszczających zapomocą grac *A* i *B* wody ściekowe miesza się w zbiorniku *C* z siarczanem żelazowym, dopływającym ze zbiornika *H*. W zbiorniku *D* dodaje się wapna. Korzystne jest przeprowadzanie przez wody ściekowe powietrza podczas mieszania ich z siarczanem lub wapnem, ponieważ w tym przypadku otrzymane wody oczyszczone wymagają znacznie mniejszych ilości tlenu przy oczyszczaniu biologicznem. Bardzo zadowalające wyniki osiągnięto przy mieszaniu wapna w zbiorniku, którego zawartość utrzymywano w ruchu zapomocą prądu powietrza. Ze zbiornika *D* wody ściekowe płyną do zbiorników *E*, z których dna osadzony muł odprowadza się bez przerwy do filtru *J*, podczas gdy wody ściekowe odpływają bez przerwy poprzez górne krawędzie naczyń *E*. Wody te, jak też ciecz, wydzielona w filtrze *J*, płyną do zbiorników *F*, *F*, zawierających zeolity, i odpływają po oczyszczeniu przewodem *J*. Roztwór soli, służący do odnawiania zeolitu, doprowadza się ze zbiorników *G* do zbiorników *F* w kierunku przeciwnym do kierunku przepływu wód ściekowych tak długo, aż roztwór ten pochłonie odpowiednią ilość amonjaku, poczem przez zeolit przeprowadza się dalsze ilości świeżego roztworu soli. W zbiorniku *K* wydziela się z roztworu soli amonjak.

Osad z filtrów *J* doprowadza się do urządzenia *L* i poddaje w niem prażeniu, poczem w zbiorniku *N* otrzymuje się zapomocą kwasu siarkowego, dopływającego ze zbiornika *M*, siarczan żelazowy. Roztwór siarczanu płynie do zbiornika *H*, a z niego — do zbiornika *C*.

Ilość nierozpuszczalnych cząstek gnijących w wodach ściekowych, przeprowadzanych przez kanał z gracami, jest zmienna

i wynosi 50 — 400 i wzwyż takich części na 1 milion części wód ściekowych. Wody ściekowe miast zawierają w przybliżeniu 160 takich cząstek gnijących, a przeprowadzone próby wykazały, iż przy stosowaniu żelaza w ilości $\frac{1}{3}$ do $\frac{2}{3}$ ilości nierozpuszczalnych cząstek gnijących te nierozpuszczalne cząstki zostają wydzielone zupełnie. Jeżeli żelazo zastąpi się glinem, konieczna jest ilość tego metalu, odpowiadająca połowie ilości żelaza. W ogólności potrzebna ilość związku, wydzielającego cząstki nierozpuszczalne, zależy od właściwości fizykalnych tego związku i zawartości cząstek nierozpuszczalnych w wodach ściekowych. W każdym przypadku należy stosować taką ilość związków wydzielających, aby osiągnąć stężenie cząstek nierozpuszczalnych, umożliwiające ich niszczenie i wydzielenie.

Ilość alkaliów, dodawanych do wód ściekowych, powinna być taka, aby wartość p_H oczyszczonych wód ściekowych wynosiła 6 — 8. Próby wykazały, iż wymiana zasad odbywa się najlepiej, jeżeli oczyszczone wody ściekowe są obojętne lub słabo alkaliczne, przyczem wymiana jest powolna, jeżeli ich alkaliczność jest zbyt wielka. Dokonywano wprawdzie również wymiany zasad w wodach ściekowych o wartości p^H , wynoszącej 10 — 11, wymiana ta była jednak powolniejsza i mniej skuteczna, niż w wodach o wartości p_H , nieznacznie większej od 8. Reakcja wymiany zasad działa skutecznie na zasadowe związki azotu, np. amonjak i pewne aminy, jeżeli znajdują się one w postaci wolnych soli, a nie w postaci wolnych zasad. W wodach ściekowych o zbyt wielkiej alkaliczności związki azotu przemieniają się w wolne zasady, które nie nadają się do wymiany, lub których wymiana jest połączona z trudnościami. Z tego powodu reguluje się wartość p_H wód ściekowych zapomocą alkaliów, strącających całkowite ilości metalu w postaci wodorotlenku i na-

dających wodom ściekowym po strąceniu wartość p_H , odpowiadającą w przybliżeniu 6 — 8. Wartość tę oznacza się od czasu do czasu i reguluje równocześnie ilości doprowadzanych alkaliów.

Poboczne produkty reakcji przy strącaniu wodorotlenku metalu (np. siarczan wapniowy przy reakcji siarczanu żelazowego i wapna, przeprowadzonej w celu strącenia wodorotlenku żelazowego) są zawarte w oczyszczonych wodach ściekowych jedynie w małych ilościach i rozpuszczają się w nich. Wobec tego muł składa się z nierozpuszczalnych cząstek gnijących, spalanych podczas prażenia mułu, i z wodorotlenku metalowego, dzięki czemu ponowne otrzymywanie związku metalu jest łatwe i ekonomiczne.

Sposób według wynalazku umożliwia wydzielenie z wód ściekowych nie tylko cząstek gnijących, lecz również bakterij. Przeważne ilości tych ostatnich wydzielają się przy stężaniu i wydzieleniu cząstek nierozpuszczalnych, a reszta przy wymianie zasad.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób oczyszczania wód ściekowych lub podobnych z małą ilością nierozpuszczonych cząstek gnijących i rozpuszczonymi cząstkami gnijącymi, znamienny tem, że do wód ściekowych dodaje się lub wytwarza się w nich związek zasadowy

metal, a osadzony muł wydziela się z wód ściekowych, poczem wody te poddaje się działaniu środka, wymieniającego rozpuszczoną zasadę gnijącą na zasadę niegnijącą.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że do wód ściekowych dodaje się rozpuszczalnego związku żelaza i alkaliów, które przy wzajemnej reakcji wytwarzają wodorotlenek żelaza.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że do wód ściekowych dodaje się siarczanu żelaza i wapna.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że ilość alkaliów w wodach ściekowych reguluje się stosownie do wartości (P_H) tych wód tak, iż wartość ta po wydzieleniu mułu nie przekracza pewnych granic, odpowiadających wartościom 6—8.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako środek, służący do wymiany swej zasady z zasadą wód ściekowych, stosuje się zeolit.

6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że rozpuszczone zasady gnijące wymienia się na zasadę potasową.

7. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że rozpuszczone zasady gnijące wymienia się na zasadę sodową.

Guggenheim Brothers.

Zastępca: Inż. H. Sokal,

rzecznik patentowy.

