



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

270 078

(21) PV 6073 - 88.V

(22) Přihlášeno

12 09 88

(40) Zveřejněno

13 10 89

(45) Vydáno

27 02 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. ⁴
C 02 F 1/52,
C 02 F 1/46

(75) Autor vynálezu

JANDA-VÍTĚZSLAV ing.,
SKOUPIL JAN ing.,
MATĚJČEK ALOIS ing. CSc., PARDUBICE

(54)

Způsob ostraňování zbytků organických látek
z odpadních vod z výroby a zpracování plastů

(57)

Způsob spočívá v homogenizaci upravovaných kapalin se sezemi o měrném povrchu nejméně 100 m²/g v poměru 5 až 100 g sazí na 1 g ve vodě rozptýlených organických látek a v následující elektroflotaci vzniklé směsi působením stejnosměrného elektrického pole o intenzitě 10 až 1000 A/m². Homogenizace se může provádět v přítomnosti povrchově aktivních látek, elektroflotace v přítomnosti specifikovaných elektrolytů a/nebo elektrovedivých koagulačních činidel. Oddělené pevné podíly se s povrchu vodných systémů odstraňují na konci elektroflotace nebo se odstraňují již v jejím průběhu.

Vynález se týká postupu, který vede k odstranění organických látek nízkomolekulárního i polymerního charakteru z průmyslových odpadních vod, odcházejících z výroby nebo zpracování plastů.

Problém čištění odpadních vod, a to těch, které odcházejí např. z chemických, hutních, koksárenských, zemědělských nebo potravinářských výroben, i odpadních vod komunálních, je v současné době velmi aktuální. Komplexní řešení tohoto problému je značně obtížné hlavně proto, že tyto vody obsahují směs rozpuštěných, dispergovaných a emulgovaných nízkomolekulárního i výšemolekulárního, často koloidního charakteru a převážně organického původu. Kromě toho vlastní chemické báze těchto látek je velice různorodá a zahrnuje např. nenasycené i nasycené alifatické uhlovodíky, alkoholy, aldehydy, kyseliny a estery od nich odvozené, aromatické uhlovodíky a jejich deriváty, fenol, krezoly, aminy, aminokyseliny a také celou řadu výšemolekulárních sloučenin na bázi uvedených i jiných látek. Při čištění odpadních vod se někdy využívá adsorpčních schopností sazí, a to zejména elektrovodivých sazí, které se uplatňují buď ve formě sorpčních filtrů (např. čs. autorské osvědčení č. 224 289, 232 289), nebo jako sorbenty při předčištění odpadních vod s nutným následným dočišťováním (např. čs. autorské osvědčení č. 208 071, 210 970). Při použití sazí ve formě sorpčních filtrů však rychle dochází k zanášení těchto filtrů přítomnými nerozpuštěnými nečistotami a v obou uvedených případech je velkým problémem dokonalé odstranění tohoto sorbentu z upravené vody. Nerozpuštěné, event. zkoagulované nečistoty je výhodnější odstraňovat flotačními pochody, tj. běžnou flotací pomocí vhněných plynů, nebo elektroflotace s využitím elektrického pole (např. autorské osvědčení č. 245 953, 247 676). Při použití flotačních operací je však nutno zajistit vždy potřebný zdroj flotačního plynu, přičemž dochází k oddělování pouze pevných nečistot a případně látek, které jsou schopny koagulovat. Látky, které jsou ve vodě rozpustné nebo které nekoagulují a nejsou tedy vynášeny na povrch čištěné kapaliny, odkud by mohly být snadno odstraněny, zůstávají rozpuštěny nebo rozptýleny v kapalném prostředí.

Uvedené problémy do jisté míry řeší předložený vynález, jehož předmětem je způsob odstraňování zbytků organických látek z odpadních vod z výroby a zpracování plastů. Podstata vynálezu spočívá v tom, že odpadní vody se nejprve zhomogenizují, případně v přítomnosti 0,01 až 1 g/l povrchově aktivních látek, se sazemi na bázi aktivního uhlíku o měrném povrchu nejméně 100 m²/g a průměru částic 10⁻⁷ až 10⁻³ m v poměru 5 až 100 g sazí na 1 g ve vodě přítomných organických látek. Vzniklá směs se po 1 minutě až 5 h míchání podrobí, případně v přítomnosti 0,001 až 50 g/l elektrolytů ze skupiny vodorozpustných anorganických solí a/nebo elektrovodivých koagulačních činidel typu chloridu, síranu nebo hydroxidu železa, hliníku nebo hořčíku, elektroflotaci působením stejnoměrného elektrického pole o intenzitě 10 až 1 000 A/m² po dobu 3 minut až 5 h za současného odstraňování nebo následného odstranění oddělených pevných podílů s hladiny takto zpracovávaných odpadních vod.

Způsob čištění odpadních vod podle vynálezu spojuje adsorpci nízkomolekulárních látek na elektrovodivých sazích s následnou elektrokoagulací těchto sazí s přítomnými látkami koloidního charakteru. Přítom přítomnost suspendovaných částic sazí zesiluje účinek celého procesu tím, že tyto slouží jako zárodky pro koagulaci, takže jsou postupně obalovány koagulujícími látkami a nakonec jsou postupně vynášeny vznikajícími mikrobublinkami elektrolyzních plynů na povrch kapaliny, odkud se mechanicky odstraňují. Spojením pouze těchto dvou uvedených postupů se dosahuje velmi dobrého čistícího účinku, přičemž pro současně probíhající flotaci není třeba vnější zdroj flotačního plynu. Postup klade pouze minimální nároky na zařízení, provozní prostor i obsluhu a je relativně velmi účinný.

K adsorpci nízkomolekulárních látek se hodí saze o měrném povrchu nejméně 100 m²/g. Pokud je měrný povrch sazí větší, jejich adsorpční schopnost a účinnost je v odpovídající míře vyšší. Saze se přidávají k odpadním vodám v množství, které se řídí obsahem orga-

nických nečistot ve vodě a které se může pohybovat v rozmezí 5 až 100 g na každý 1 g ve vodě přítomných nízkomolekulárních látek. Vzniklá vodná suspenze sazí se homogenizuje několik minut až několik hodin v závislosti na technologickém postupu čištění (diskontinuálním, nepřetržitým apod.), tj. na době setrvání suspenze v míchací nádrži nebo sekci před jejím zpracováním elektrokoagulací a elektroflotací. K těmto pochodům dochází účinkem elektrického pole v suspenzi, které vznikne mezi elektrodami zavedenými pod hladinu zpracovávané kapaliny po jejich připojení na elektrické stejnosměrné napětí. Intenzita proudu může být v rozmezí od 10 do 1 000 A, optimální je hustota proudu na elektrodách okolo 300 A/m^2 . Napětí proudu by z bezpečnostních důvodů nemělo překročit 24 V. Proces elektroflotace podstatně urychluje přítomnost elektrolytu (např. NaCl, KCl aj.) a případně i vhodného koagulantu (např. FeSO_4 , Al(OH)_3 aj.) v čištěné vodě. Pokud je zpracovávána např. technologická odpadní voda bez obsahu nebo jen s nepatrným obsahem iontů (pocházející z vody destilované nebo demineralizované), je vhodné přidat uvedené látky za účelem zvýšení její elektrické vodivosti, nejlépe v množství 0,2 až 0,8 g/l. V případě čištění technologické odpadní vody pitné nebo užitkové postačuje k zabezpečení dostatečné vodivosti její přirozená tvrdost. Uvedeným způsobem a bez podstatného vlivu na účinnost procesu lze zpracovávat i průmyslové odpadní vody s poměrně vysokým obsahem solí, tj. do 50 g/l.

Celý postup čištění lze vést buď diskontinuálně v jedné nebo několika nádržích, nebo nepřetržitě v průtokové nádrži či reaktoru s míchadlem. Elektroflotací oddělené saze spolu s nečistotami z vody se s povrchu kapaliny odstraňují a vhodným způsobem likvidují.

Způsob podle vynálezu je dobře využitelný v čistírnách průmyslových odpadních vod odcházejících z výroby nebo zpracování syntetických makromolekulárních látek a technických produktů na jejich bázi.

Příklad 1

Odpadní voda odcházející z výroby fenolických pryskyřic obsahuje fenol, formaldehyd, methanol a emulgované výšemolekulární produkty polykondenzace fenolu s formaldehydem. Celkové znečištění organickými látkami je dáno hodnotou ChSK $1530 \text{ mg O}_2 \cdot \text{l}^{-1}$. Tato odpadní voda v množství 600 l se zředí 1 500 l užitkové vody a převede se do válcové nádoby o celkovém obsahu 3 m^3 , opatřené vrtulovým míchadlem o $10 \text{ ot} \cdot \text{s}^{-1}$. Do této nádoby se přidá 35 kg elektrovodivých sazí o měrném povrchu nejméně $800 \text{ m}^2/\text{g}$, 1,5 kg chloridu železitého jako koagulantu a po 25 minutách míchání se vzniklá suspenze po úpravě pH na hodnotu 7,5 až 8 přidávkou hydroxidu sodného postupně vypouští do elektrokoagulačního reaktoru o obsahu $1,5 \text{ m}^3$, u jehož dna jsou umístěny dvě mřížové elektrody o celkové ploše 1 m^2 . Po zapojení stejnosměrného proudu o napětí 24V a intenzitě 300 A dochází ke koagulaci přítomných makromolekulárních látek na povrchu částic sazí s adsorbovanými nízkomolekulárními sloučeninami a k vynášení těchto nečistot na hladinu kapaliny, odkud se po vytvoření vrstvy odstraňují hrably. Vyčištěná voda, která má hodnotu ChSK $37 \text{ mg O}_2 \cdot \text{l}^{-1}$, se vypustí do veřejné kanalizace.

Příklad 2

Z výroby vodných polymerních disperzí odchází odpadní voda s obsahem vinylacetátu, ethylakrylátu, butylakrylátu, kyseliny akrylové a methakrylové a disperzí kopolymerů těchto sloučenin o hodnotě ChSK $720 \text{ mg O}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ v množství 100 l za hodinu a je vedena do soustavy dvou průtokových míchaných reaktorů o obsahu každý 500 l. Do prvního se dává vodná suspenze elektrovodivých sazí o měrném povrchu $800 \text{ m}^2/\text{g}$ s obsahem 30 g sazí, 0,1 g smáčedla na bázi alkylsulfátů a 0,5 g chloridu sodného na 1 l rychlostí 100 l/h a přepadem odchází vzniklá suspenze sazí s odpadní vodou do druhého míchaného reaktoru a z něho opět přepadem do kontinuálně pracujícího elektrokoagulačního reaktoru, v němž se udržuje obsah kapaliny na množství okolo 12 l. Reaktor obsahuje dvě elektrody o celkové ploše 400 cm^2 , na které se přivádí stejnosměrný proud o napětí 12 V a intenzitě 12 A. Z tohoto reaktoru

se spodem odvádí čistá voda o hodnotě ChSK 35 mg $O_2.l^{-1}$, prakticky bez původně přítomných monomerních i polymerních látek, s hladiny v reaktoru se mechanicky kontinuálně sbírá vrstva sazí s adsorbovanými monomery a se zkoagulovanými podíly polymerů.

Příklad 3

Hygienicky závadná odpadní voda obsahující cca 30 % obj. průmyslových odpadních vod s obsahem styrenu a pyridinu v množství 30 mg/100 ml a komunálních odpadních vod s obsahem zejména rozpuštěných nízkomolekulárních derivátů aminokyselin a cukrů, koloidních částic vysokomolekulárních produktů z živočišné i rostlinné produkce a smědel o celkové ChSK 3 700 mg $O_2.l^{-1}$ se v množství 1 100 l zředí 4 000 l vody. K takto zředěné odpadní vodě v míchaném zásobníku o obsahu 6 000 l se přidá 85 kg elektroodivých sazí o měrném povrchu 800 m^2/g a 2,5 kg síranu železnatého. Po 20 minutách intenzivního míchání se vzniklá suspenze vypouští do kontinuálního elektrokoagulačního reaktoru s elektrodami vzdálenými 1 cm o celkové ploše 0,8 m^2 , na které je přiveden stejnosměrný proud o napětí 24 V a intenzitě 250 A. Vznikající flotační koláč na povrchu kapaliny se mechanicky odstraňuje, vyčištěná voda o hodnotě ChSK 75 mg $O_2.l^{-1}$ se spodem reaktoru vypouští do kanalizace.

Příklad 4

K vodnému roztoku s celkovým obsahem ethylakrylátu, butylakrylátu a 2-ethylhexylakrylátu 160 mg/l, který při teplotě 18° C protéká míchaným reaktorem o obsahu 500 l rychlostí 2 l za minutu, se dávkuje elektroodivá saze o měrném povrchu 800 m^2/g v množství 3,6 kg/h a hydroxid hlinitý v množství 0,5 g/l. Vzniklá suspenze se přivádí do elektroregulačního reaktoru, v němž jsou instalovány ve vzdálenosti 1 cm od sebe elektrody o celkové ploše 1 m^2 , na které je připojen stejnosměrný proud o napětí 12 V a intenzitě 320 A. Vznikající vrstva sazí s nečistotami na povrchu kapaliny se mechanicky odstraňuje, čistá voda se spodem reaktoru vypouští do kanalizace.

Příklad 5

Vodná emulze s obsahem 196 mg ethylakrylátu, 187 l mg kyseliny akrylové, 157,6 mg kyseliny methakrylové na 100 ml a s obsahem povrchově aktivních látek, která vznikne vypláchnutím předemulgačního zásobníku použitého při výrobě akrylátové disperze Sokrat 600 l vody, se zředí 4 000 l užitkové vody a napustí se do zásobníků o obsahu 5 000 l, kde se k ní přidá 72 kg elektroodivých sazí o měrném povrchu 800 m^2/g . Po 10 minutách intenzivního míchání se suspenze vypouští do elektrokoagulačního reaktoru o obsahu 1 000 l, kde účinkem stejnosměrného proudu o intenzitě 320 A a napětí 12 V přiváděného na elektrody o celkové ploše 1 m^2 dojde k oddělení sazí s adsorbovanými monomery od vody. ChSK původní nezředěné odpadní vody v hodnotě 3 000 mg $O_2.l^{-1}$ se snížila na hodnotu 33 mg $O_2.l^{-1}$ vody vypuštěné po čištění do kanalizace.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob odstraňování zbytků organických látek z odpadních vod z výroby a zpracování plastů, vyznačující se tím, že se odpadní vody nejprve zhomogenizují, případně v přítomnosti 0,01 až 1 g/l povrchově aktivních látek, se sazemi na bázi aktivního uhlíku o měrném povrchu nejméně 100 m^2/g a průměru částic 10^{-7} až 10^{-3} m v poměru 5 až 100 g sazí na 1 g ve vodě přítomných organických látek a vzniklá směs se po 1 minutě až 5 h míchání podrobí, případně v přítomnosti 0,001 až 50 g/l elektrolytů ze skupiny vodorozpustných anorganických solí a/nebo elektroodivých koagulačních činidel typu chloridu, síranu ne-

bo hydroxidu železa, hliníku nebo hořčíku, elektroflotaci působením stejnosměrného elektrického pole o intenzitě 10 až 1 000 A/m² po dobu 3 minut až 5 h za současného odstraňování nebo následného odstranění oddělených pevných podílů s hladiny takto zpracovávaných odpadních vod.