



URAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

251466
(11) (B1)

[51] Int. Cl.⁴
C 02 F 1/62

(22) Prihlásené 20 01 84
(21) (PV 480-84)

(40) Zverejnené 13 11 86

(45) Vydané 15 08 88

(75)

Autor vynálezu

BOBOK DANIEL ing. CSc., KOSSACZKÝ ELEMÍR prof. ing. CSc.,
BRATISLAVA, KVAŠŇÁK FRANTIŠEK ing., KÚDOLA VLADIMÍR ing.,
PRIEVIDZA, ŠKVARENINA STANISLAV ing., BOŠANY

(54) Spôsob odstraňovania ortuti z odpadných roztokov

1

2

Riešenie sa týka spôsobu odstraňovania ortuti z odpadných roztokov okyselených na pH 0,5 až 4, adsorpciou na uhlíkových adsorbentoch. Podstata riešenia spočíva v tom, že okyselenie sa uskutočňuje 60 až 90%-nou kyselinou sírovou obsahujúcou až 0,5 % hmot. chlóru, pričom na 1 kg adsorbenta sa použije 0,1 až 10 m³ odpadných roztokov.

Vynález sa týka spôsobu odstraňovania ortuti z odpadných roztokov.

Z prevádzok elektrolýzy kuchynskej soľi odpadajú vodné roztoky obsahujúce asi 15 g.l^{-1} rozpustených anorganických solí (hlavne NaCl), menej ako 1 g.l^{-1} pevných látok, minimálne $0,01 \text{ g.l}^{-1}$ aktívneho chlór-ru a 40 mg.l^{-1} ortuti. pH odpadových roztokov sa pohybuje v rozmedzí 11 až 13. Odpadové roztoky z elektrolýzy sa spravidla po zriedení odpadovými vodami z iných prevádzok vypúšťajú z výrobného závodu, čím dochádza k znečisťovaniu vodných tokov a spodných vôd ortuťou.

Z odpadových roztokov možno ortuť čiastočne oddeliť zrážaním v kombinácii s filtráciou. Ako zrážadlá možno použiť: hydrazín (japonský patent 74 103315); $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Maruyama T. Hannah S.A., Cohen J. M., 45 th Annual Conference, Water Pollution Control Federation, Atlanta, Georgia, October 1972); chlorid železitý, hydroxid vápenatý a komerčný kamenec (Hannah S.A., Jelus M., Cohen J. M., Journal WPCF, 1977, 2297); aminoderiváty ditiokarbamidovej kyseliny (patent ZSSR 472 110). V patente NSR č. 2 437 779 sa na čírenie suspenzie po zrážaní odporúča pridávať kyslý koagulačný prostriedok, napríklad vodný roztok chloridu železitého, alebo chloridu horečnatého. Zrážaním v kombinácii s filtráciou sa z odpadových roztokov oddelí približne 70 % rozpustinej ortuti.

V dostupnej literatúre sa na zachytávanie ortuti z odpadových vôd adsorpciou odporúčajú tieto adsorbenty: aktívne uhlie rôzneho pôvodu, rôznym spôsobom aktívované a prípadne aj impregnované vhodnými látkami, rašelinu, grafit, pomleté pneumatiky, hlinky, impregnovaný silikagél, keratinové gély, bavlnené vlákna a iné. V jap. patente č. 74 93214 sa na zachytávanie zlúčenín ortuti z odpadových vôd odporúča použiť živočíšne uhlie, v jap. patente č. 73 90727 kostné uhlie, v japonskom patente č. 74 131991 aktívne uhlie vyrobené termickým rozkladom PVC v prítomnosti sírnych zlúčenín. Podľa japonského patentu č. 74 14315 vhodným adsorbentom na zachytávanie ortuti z odpadových vôd je aktívne uhlie s naneseným ZnSO_4 , alebo FeS , ZnS , prípadne MnS a inou zlúčeninou, napríklad $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ schopnou vytvárať väzby NC-S-SX , kde X je S, C, N, alebo kov. V jap. patente č. 76 06885 sa na aktívne uhlie nanášajú organické zlúčeniny selénu. Predadsorpcia benzoin oximu, salicylaldehyd oximu a iných organických látok na uhlíkatých adsorbentoch a silikagéle sa odporúča v jap. patente č. 73 55558. Yoshida H., Kamegawa K., Arita S., Nippon Kagaku Kaishi 1976, 1956 (citované podľa CA 86 33912c) uvádzajú vplyv aktivácie, pôvodu a spôsobu prípravy aktívneho uhlia na zachytávanie zlúčenín ortuti.

V práci sa uvádza, že aktívne uhlie pripravené z dreva, škrupín a uhlia, aktiváciou vodnou parou, majú väčšiu adsorpčnú schop-

nosť na zachytávanie dvojmocnej ortuti z roztoku HCl pri $\text{pH} < 5$. Aktívne uhlie pripravené z dreva aktiváciou so ZnCl_2 majú väčšiu adsorpčnú schopnosť pri $\text{pH} > 5$. V prostredí HCl oba druhy aktívneho uhlia, pripravené aktiváciou s vodnou parou alebo s ZnCl_2 , adsorbujú HgCl_4^{2-} reverzibilne. Pri $\text{pH} > 7$ aktívne uhlia pripravené aktiváciou vodnou parou adsorbujú ortuť ireverzibilne, pričom dochádza k redukcii iónovej ortuti na povrchu aktívneho uhlia. Zachytávanie ortuti na drevených trieskach, alebo na rašeline sa opisuje v jap. patente číslo 74 30943. Použitie rašeliny, alebo humínu pripraveného z rašeliny sa uvádza v jap. patentoch č. 74 98789 a 75 04856. Adsorpcia vo vrstve rašeliny, alebo vo vrstve rašeliny impregnovanej Na_2S sa uvádza v patente NSR 2 263047. V jap. patente č. 74 129686 sa ako adsorbenty ortuťnatých solí využívajú alkalické soli humínu. Využitie posekaných, alebo pomletých pneumatík na zachytávanie ortuti z odpadových vôd sa uvádza v pat. NSR 2 313702. Využitie zvyškov karbidov po suchej destilácii kaučukových odpadov, alebo ich aktívovaných produktov, ako adsorbentov na zachytávanie ortuti z odpadových vôd sa uvádza v jap. patente č. 75 116386. V práci: Rosenzweig M. D., Chem. Eng. 32, (2), 60 (1975) sa v súvislosti s opisom procesu BMS uvádza, že ako adsorbent na zachytávanie ortuti sa používa aktívne uhlie impregnované sírnymi zlúčeninami. Pred adsorpciou sa pH odpadovej vody upravuje na hodnotu 4–5 pridaním 50–60 % H_2SO_4 . Spolu s kyselinou sírovou sa do odpadovej vody privádza aj plynný chlór, ktorý oxiduje prítomnú kovovú ortuť do iónovej formy, ktorá je vhodnejšia pre adsorpciu na impregnovanom aktívnom uhlí.

Firma Akzo vyvinula proces na odstraňovanie ortuti z odpadových vôd elektrolýzy s využitím iónovymieňača Imac TMR. Akzo opisuje iónovymieňače selektívne na ortuť ako makropórovité kopolyméry styrénu a divinylbenzénu zasieťované do mechanicky silných mriežok s aktívnou tiolovou skupinou. Iónovymieňače majú vysokú tepelnú stabilitu a zachovávajú si selektivitu v rozmedzí $\text{pH} 1\text{--}14$. V anglickom pat. 1 408 957 sa na čistenie solanky od ortuti uvádza anex „Amberlite IRA 400“. Na zachytávanie ortuti zo silne kyslého prostredia sa v pat. ZSSR 331 038 odporúča anex AB-17. Uvedený prehľad postupov čistenia odpadových roztokov dokumentuje, že doterajšie postupy riešenia nemožno považovať za konečné predovšetkým z hľadiska dosiahnutého stupňa vyčistenia odpadového roztoku a z hľadiska nákladov potrebných na vyčistenie odpadových roztokov ortuti.

Podstata spôsobu odstraňovania ortuti podľa vynálezu spočíva v tom, že okyslenie odpadných roztokov sa uskutočňuje 60 až 90 percentnou sírovou obsahujúcou 0,01 až 0,5 percent hmot. chlór, pričom na 1 kg adsor-

benta sa použije 0,01 až 10 m³ odpadných roztokov.

Pri adsorpcii na uhlíkových adsorbentoch sa zachytáva iónová ortuť, pričom kovová ortuť obvykle prechádza vrstvou adsorbenta. Riešením podľa vynálezu sa pH odpadného roztoku upravuje prídavkom kyseliny sírovej, ktorá však už obsahuje určité množstvo chlóru. A práve okyslením odpadného roztoku kyselinou sírovou s obsahom chlóru dochádza k rozpusteniu kovovej formy na iónovú a tým jej následnému zachyteniu na uhlíkových adsorbentoch.

V m ³	0,03	8,92	18,17	24,33	41,15	68,87	70,43
c mg . l ⁻¹	1,33	0,94	1,42	1,63	1,57	1,86	3,2

Z údajov tabuľky je zrejmé, že ani použitím 240 cm vysokej vrstvy koksu sa pri pH=11 neznížil obsah ortuti v čistenom roztoku na požadovanú hodnotu.

Príklad 2

Adsorbér s vnútorným priemerom 99 mm bol naplnený 3,4 kg koksu rovnakej frakcie ako v príklade 1. Výška vrstvy bola 35 centimetrov. Do adsorbéra sa privádzal od-

V m ³	0,06	1,0	2,52	8,51	14,1	16,6	18,6	21,6
c mg . l ⁻¹	0,29	0,14	0,21	0,45	0,57	1,02	1,80	3,72

Príklad 3

0,5 l odpadového roztoku z elektrolýzy obsahujúceho 5 mg . l⁻¹ ortuti okyslenej koncentrovanou kyselinou sírovou p.a. na pH=1 sa v sklenenej fľaši uzavretej teflónovou zátkou 3 hodiny trepalo s 0,2 g koksu rozotretého v tretej miske. Po oddelení tuhej fázy bola koncentrácia ortuti v odpadovom roztoku 0,15 mg . l⁻¹.

Príklad 4

0,5 l odpadového roztoku z elektrolýzy obsahujúceho 5 mg . l⁻¹ ortuti kyslenej odpadovou kyselinou sírovou zo sušenia chlór-

Príklad 1

Adsorbér s vnútorným priemerom 99 mm pozostávajúci z dvoch sekcií, každá s účinnou výškou vrstvy 120 cm bol naplnený 23,5 kilogramov koksu. Použila sa sitovaná frakcia 1 až 6 mm. Do adsorbéra sa privádzal odpadový roztok z elektrolýzy pH=11 s priemerným obsahom ortuti 3,1 mg . l⁻¹. Prietok roztoku bol 64 l . h⁻¹. Koncentrácia ortuti v roztoku vystupujúcom z adsorbéra je uvedená v tabuľke.

padový roztok z elektrolýzy s priemernou koncentráciou ortuti 3,7 mg . l⁻¹ s prietokom 63 l . h⁻¹, okyselený na pH=1 kyselinou sírovou zo sušenia chlóru. Kyselina sírová obsahovala 75,7 % hmot. H₂SO₄, 0,11 % hmot. aktívneho chlóru, 0,04 % chloridov. Stanovené hodnoty koncentrácie ortuti vo vytekajúcom roztoku sú v závislosti od pretečeného objemu roztoku uvedené v tabuľke.

ru na pH=2 sa v sklenenej fľaši uzavretej teflónovou zátkou 3 h trepalo s 0,2 g aktívneho uhlia Ga — 1. Po oddelení tuhej fázy bola koncentrácia ortuti v odpadovom roztoku 0,18 mg . l⁻¹.

Príklad 5

0,5 l odpadového roztoku z elektrolýzy obsahujúceho 5 mg . l⁻¹ ortuti okyslenej kyselinou sírovou neobsahujúcou chlór na pH=1 sa rovnako ako v príklade 4 dve hodiny trepalo s 0,2 g aktívneho uhlia Ga—1. Po oddelení tuhej fázy bola koncentrácia ortuti v kvapalnom roztoku 0,19 mg . l⁻¹.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob odstraňovania ortuti z odpadných roztokov, okyslených na pH 0,5 až 4, adsorpciou na uhlíkových adsorbentoch, vyznačujúci sa tým, že okyslenie sa uskutočňuje 60

až 90%-nou kyselinou sírovou obsahujúcou 0,01 až 0,5 % hmot. chlóru, pričom na 1 kg adsorbenta sa použije 0,1 až 10 m³ odpadných roztokov.