

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

269 546

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴

C 02 F 1/66
C 02 F 1/32

(21) PV 2427-88.K

(22) Prihlášené 09 04 88

(40) Zverejnené 12 09 89

(45) Vydané 31 08 90

(75)
Autor vynálezu

BEREŽNÝ VIKTOR ing. CSc.,
ZEMAN SVATOPLUK ing.,
ZEMANOVÁ EVA ing., MICHALOVCE
BODORÍK GUSTÁV, STRÁŽSKE
LELKO JOZEF ing., DLHÉ NAD CÍROCHOU

(54)

Spôsob spracovania odpadových vôd

(57) Rieši spôsob spracovania odpadových vôd z výroby 1,5-metano-3,7-dinitrozo-1,3,5,7-tetraazocyklooktánu tlakovým alebo atmosferickým rozkladom minerálnou kyselinou a fotochemickým rozkladom organických látok so súčasným ekonomickým zhodnotením polutantov.

Vynález sa týka spôsobu spracovania odpadových vôd z výroby 1,5-metano-3,7-dinitrozo-1,3,5,7-tetraazocyklooktánu obsahujúcich dusičnany a dusitaný alkalických kovov alebo kovov alkalických zemín, kondenzačné produkty formaldehydu a čpavku a malé množstvá ďalších organických látok, atmosferickým alebo tlakovým rozkladom minerálnou kyselinou.

1,2,5-metano-3,7-dinitrozo-1,3,5,7-tetraazocyklooktán (kódovo označovaný ako DNPT) sa vyrába nitrozolýzou hexametyléntetraamínu. Odpadové vody z jeho výroby obsahujú okolo 16 % dusičnanu alkalického kovu alebo kovu alkalickéj zeminy, 1,8 % dusitanu alkalického kovu alebo kovu alkalickéj zeminy, 2,4 % formaldehydu, kolísajúce množstvo N-nitrosoamínov, hlavne 1,3,5-trinitrozo-1,3,5-triazocyklohexánu a N-nitrozodimetylamín a malé množstvo ďalších organických zlúčenín.

1,3,5-trinitrozo-1,3,5-triazocyklohexán vzniká popri DNPT ako vedľajší produkt, N-nitrozodimetylamín vzniká hlavne vtedy, keď sa na nitrozolýzu využívajú matečné roztoky z výroby kryštalického hexametyléntetraamínu obsahujúce dimetylamín, ale jeho zvýšený obsah bol pozorovaný aj tepelným namáhaním roztoku obsahujúceho 1,3,5-trinitrozo-1,3,5-triazocyklohexánu.

Je známy spôsob odstraňovania formaldehydu a dusitanov z takýchto odpadových vôd podľa československého AO č. 234 447. Nevýhodou toho spôsobu z hľadiska ochrany životného prostredia je, že sa neodstraňujú N-nitrozozlúčeniny. Ďalšou nevýhodou spomínaného AO č. 234 447 je, že získavaná anorganická soľ (napr. dusičnan sodný) má obmedzené použitie z hľadiska vodonerozpustného zvyšku, pochádzajúceho z dodatočného vypadávania močovínoformaldehydového kondenzátu z roztoku.

Tento problém je výstižnejšie riešený podľa československého AO č. 185 888, ktorý sa zaoberá úpravou matečných roztokov z výroby DNPT pre prípravu čistej soli. Ani tento vynález však nerieši problém odstraňovania alebo degradácie nebezpečných N-nitrozozlúčenín ako sú spomínané 1,3,5-trinitrozo-1,3,5-triazocyklohexán a N-nitrozodimetylamín. Nevyplýva z neho ani možnosť degradácie prchavých N-nitrosoamínov v prchavých organických podieloch po ich oddelení destiláciou odpadových vod po rozklade minerálnou kyselinou.

Spôsob spracovania odpadových vôd z výroby 1,5-metano-3,7-dinitrozo-1,3,5,7-tetraazocyklooktánu obsahujúcich dusitaný a dusičnany alkalických kovov alebo kovov alkalických zemín, kondenzačné produkty formaldehydu a čpavku a malé množstvá ďalších organických zlúčenín atmosferickým alebo tlakovým rozkladom minerálnou kyselinou podľa tohoto vynálezu spočíva v pôsobení minerálnej kyseliny na odpadové vody v pomere 0,3 až 0,8 molov kyseliny, s výhodou kyseliny dusičnej, na jeden mol celkového obsahu formaldehydu nachádzajúceho sa v odpadových vodách. Ďalej v ožarovaní odpadových vod ultrafialovým svetlom, s výhodou ultrafialovým svetlom s vlnovou dĺžkou 300 až 350 nm, pričom sa ožarujú odpadové vody po oddelení od roztoku anorganického soli, najčastejšie od dusičnanu alkalického kovu alebo kovu alkalickéj zeminy, na oddelenie ktorých sa využije destilácia a destilát obsahujúci uvoľnený formaldehyd sa ďalej spracuje známym spôsobom reakciou s močovinou.

Časť formaldehydu sa ponecháva v destilačnom zvyšku, teda v roztoku dusičnanu, ktorý je určený na kryštalizáciu a to v množstve od 1 do 1000 mg na 1 kg rezultujúceho dusičnanu, čo zabezpečí, že vyrobený dusičnan bude odolný voči spekaniu.

Výhodou spracovania podľa tohoto vynálezu je, že vyrobené produkty produkčnej

likvidácie odpadových vôd a to dusičnan alkalického kovu alebo kovu alkalického zeminu a močovinoformaldehýdový kondenzát sú zbavené nežiadúcich organických zlúčenín, najmä N-nitrozozlúčenín.

Naviac vyrobený rezultujúci dusičnan je nespekavý.

Príklad 1

Na 1 m³ odpadových vôd s celkovým obsahom 24 kg formaldehydu, 143 kg dusičnanu sodného, 14 kg dusitanu sodného, rozpustených a suspendovaných N-nitrozodimetylamínov v celkovom množstve 0,6 kg sa pôsobilo 53,3 kg 52 % kyseliny dusičnej pri teplote 100° C a pretlaku 0,075 MPa po čas 20 min. Po rozklade sa roztok dusičnanu sodného zahusťoval na odparke. Destilát zo zahusťovania bol spracovaný tak, ako je to popísané v príklade 2.

Roztok dusičnanu sodného ako destilačný zvyšok bol zneutralizovaný hydroxidom sodným na pH = 7 a po odparení obsahoval ešte 0,2 g formaldehydu na 1 kg rozpusteného dusičnanu sodného. Takto vyrobený dusičnan sodný bol nespekavý a N-nitrozodimetylamín v ňom nebol dokázaný.

Vykryštalizovaný a vysušený dusičnan sodný bol 99,68 % a obsahoval ešte 0,004 % látok nerozpustných vo vode a 0,015 % chloridu sodného.

Príklad 2

Destilát získaný odparovaním rozložených odpadových vôd z príkladu 1 obsahoval formaldehyd v koncentrácii 28 g/l a N-nitrozodimetylamín v koncentrácii 58,9 mg/l, bol podrobený ožarovaniu UV svetlom zo zdroja Hg-výbojky s príkonom 500 W/ výrobca Chirana ČSSR/ v miske s priemerom 10 cm, hrúbka ožarovanej vrstvy bola 9 mm zo vzdialenosti 10 cm. Plynovou chromatografiou s NP detektorom bol stanovený obsah N-nitrozodimetylamínu po 15 min. na 6,7 mg/l, po 20 a 30 min. už nebol nájdený žiadny N-nitrozodimetylamín. Roztok formaldehydu bol ďalej spracovaný známym spôsobom reakciou s močovinou. Ožiareníím toho istého roztoku za tých istých podmienok so zdrojom s príkonom 60 W a produkujúcim svetlo s vlnovou dĺžkou blízko 300 až 350 nm bol účinok na koncentráciu N-nitrozodimetylamínu rovnaký.

Príklad 3

Odpadové vody ako v príklade 1 s obsahom 39,2 mg/l N-nitrozodimetylamínu boli ožarované UV svetlom zo zdroja ako v príklade 2. Obsah N-nitrozodimetylamínu nájdený po 15 min. bol 9,14 mg/l, po 30 min. bol 6,29 mg/l, po 60 min. 2,6 mg/l.

Príklad 4

Odpadové vody zloženia ako v príklade 1 obsahujúce 0,5 kg 1,3,5-trinitrozo-1,3,5-triazocyklohexánu boli podrobené ožarovaniu UV svetlom ako v príklade 2.

Obsah 1,3,5-trinitrozo-1,3,5-triazocyklohexánu bol sledovaný pomocou UV spektra (na prístroji Specord 40 M, NDR). Bolo zistené, že obsah tejto látky poklesol po 15 min. na 57,8 %, po 30 min. na 19,6 %, po 45 min. na 11,1 %, po 60 min. na 4,9 % pôvodnej koncentrácie. Pôvodne žltá sfarbená voda od spomínanej zlúčeniny sa odfarbila.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob spracovania odpadových vôd z výroby 1,5-metano-3,7-dinitrozo-1,3,5,7-tetraazocyklooktánu, obsahujúcich dusitany a dusičnany alkalických kovov alebo kovov alkalických zemín, kondenzačné produkty formaldehydu a čpavku a malé množstvá ďalších organických zlúčenín atmosferickým alebo tlakovým rozkladom minerálnou kyselinou vyznačujúci sa tým, že na odpadové vody sa pôsobí minerálnou kyselinou v pomere 0,3 až 0,8 molov minerálnej kyseliny, s výhodou kyseliny dusičnej, na 1 mol celkového obsahu formaldehydu nachádzajúceho sa v odpadových vodách, ďalej sa odpadové vody podrobujú ožarovaniu ultrafialovým svetlom, s výhodou ultrafialovým svetlom s vlnovou dĺžkou 300 až 350 nm, pričom sa ožarujú odpadové vody po oddelení od roztoku anorganického soli, najčastejšie dusičnanu alkalického kovu, na oddelenie ktorých sa využije destilácia a destilát sa ďalej spracuje známym spôsobom reakciou s močovinou.