

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

254400

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 02 F 1/56

C 02 F 1/46

(22) Přihlášeno 11 07 86

(21) PV 5290-86.K

(40) Zveřejněno 14 05 87

(45) Vydané 15 11 88

(75)
Autor vynálezu

KAŠPAR VLASTIMIL ing., KRALUPY nad Vltavou,
DVOŘÁK JOSEF ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob čištění odpadních vod z výroby syntetického kaučuku

Řešení popisuje čištění odpadních vod z výroby syntetického kaučuku. Podstatou řešení je odloučení nerozpuštěných organických látek odpadajících v odpadních koagulačních lázních a jejich vrácení zpět do výroby. Děje se to jejich koagulací a flokulací pomocí organického kationaktivního koagulantu, případně ještě i anioaktivního flokulantu ze specifických podmínek. Odloučení zkoagulovaných a zfilovaných kaučukovitých látek se děje elektroflotací za použití stálých elektrod.

254400

Vynález se týká způsobu čištění odpadních vod z výroby syntetického kaučuku, zejména odpadních lázní koagulace kaučuku.

V současné době se odpadní vody z výroby syntetického kaučuku, tj. odpadní lázně z koagulace kaučuku včetně pracích vod, zneškodňují společně. Vedou se do usazovacích nádrží, kde se na hladinu dostanou ojedinělé větší kousky kaučukovitých látak a na dně se usadí malý podíl organického kalu. Většina nerozpuštěných organických látak zůstává nadále dispergována. Dlouhodobé zdržení odpadních vod v usazovacích nádržích podporuje tvorbu hrudovitých aglomerátů kaučukovitých látak, značně znehodnocených déle trvající oxidací.

Takovéto kaučukovité odpady již nejsou použitelné pro výrobu jakostního syntetického kaučuku. V dalším čistírenském stupni se odpadní vody z celé výroby syntetického kaučuku společně chemicky čistí za použití koagulantů jako vápna, hlinitých solí. Odsazená odpadní voda se dočišťuje nejčastěji biologickou aktivací, spolu ještě s jinými druhy odpadních vod. Jiný čistírenský postup se provádí tak, že odpadní vody z výroby syntetického kaučuku se podrobí sedimentaci, provzdušňování a dlouhodobému dočišťování ve velkoplošných stabilizačních - biologických nádržích. (Kotulski B.: Gaz Woda 34, 337 (1960)). Jako koagulantu se používá vápna.

Ukázalo se, že odloučení nerozpuštěných látak sedimentací je málo účinné, neboť jednotlivé částice organických odpadních látak mají dosti rozdílné specifické hmotnosti (0,6 až 2,0). Zatímco filtrace je příliš nákladná vzhledem k velkým množstvím čištěných odpadních vod.

Dobrého čisticího efektu při čištění odpadních vod z výroby syntetického kaučuku se dosáhlo v jedné továrně v Lousianě (USA) (Groves S.E., Lundgren H.E.: Proc. 28 th Ind.Waste Conf. Indiana, Laffayette, Purdue Univ., 1973).

Odpadní vody o obsahu 843 až 1 926 mg l^{-1} nerozpuštěných dispergovaných látak se dařilo vyčistit na zbytkovou koncentraci 0 až 60 mg l^{-1} . Čistěné alkalické odpadní vody z továrny vyrábějící syntetický kaučuk obsahují i jisté množství jiných nerozpuštěných látak než toliko kaučukovitých látak. Jako koagulantu v závodě se používalo hlinitých solí, které se však v daném případě příliš neosvědčily vzhledem ke kolísajícímu složení odpadních vod. Proto byly solí hliníku nahrazeny speciálně vyvinutým koagulantem.

V důsledku dlouhodobé egalizace směsi odpadních vod jejich poměrně nízká teplota dovolovala použít k separaci nerozpuštěných látak tlakové flotace. Odloučený vyflotovaný kal byl likvidován.

Za nedostatek současného stavu čištění odpadních vod z výroby syntetického kaučuku lze považovat zejména poměrně vysoké finanční náklady potřebné na jejich čištění i na řešení kalového hospodářství, včetně likvidace odloučeného kalu. Kromě toho mnohé méně náročnější čistírenské technologie nezaručují dostatečný čisticí efekt. Hlavními příčinami potíží při úspěšném řešení uspokojivé čistírenské technologie jsou velké objemy odpadních vod z výroby syntetického kaučuku, jejich specifické organické znečištění, značná solnost a poměrně rozsáhlé kalové hospodářství s nedořešenou likvidací kalu. Využitelnost vyloučeného kalu jako odpadní suroviny je podmíněna jeho fyzikálně-chemickými vlastnostmi a chemickým složením.

Proto u kaučukovitých látak vracených do výroby nelze použít k jejich koagulaci, případně flokulaci solí hliníku, železa, kyseliny křemičité, anorganických sorbentů atd. Významným nedostatkem u používaných čistírenských metod je tvorba značně nehomogenních hrudek kaučukovitých látak, degradovaných během čistírenského procesu dlouhodobou oxidací vzduchem. Při společném čištění odpadních vod z výroby syntetického kaučuku společně s dalšími průmyslovými odpadními vodami dochází obvykle k znečištění zkoagulovaných kaučukovitých látak i dalšími nežádoucími nerozpuštěnými látakami (oleji, sazemí atd.). Ty zpravidla zcela znemožňují využití vyloučeného kalu jako výrobní suroviny.

Výše uvedené nevýhody stávajících způsobů jsou odstraněny způsobem čištění odpadních vod z výroby syntetického kaučuku, zejména odpadních vod z koagulace kaučuku, který spočívá v tom, že se odpadní voda podrobí koagulaci pomocí organického kationaktivního koagulantu s výhodou polymeru akrylamidu, který se přidává v množství od 8 mg do 300 mg v přepočtu na 1 000 mg organických láttek obsažených v 1 litru odpadní vody, načež se odpadní voda podrobí elektroflotaci s použitím stálých anod, vyloučený kanál se z hladiny stahuje a vrací se zpět do výroby kaučuku a vyčištěná voda se po úpravě pH dočišťuje s výhodou biologicky. Způsob podle vynálezu lze s výhodou provést tak, že se před elektroflotací do odpadní vody přidává organický anionaktivní flokulant v množství 1 až 5 mg/l.

Při výrobě 1 tuny kaučuku odpadá (podle typu vyráběného kaučuku 4 až 5 m³ koncentrovaných odpadních matečních lázní z kolagulace (sér) a 13 až 14 m³ pracích vod z propírání vyrobeného kaučuku. Teplota odpadních lázní z koagulace bývá 70 až 50 °C. Jejich reakce se pohybuje 3 pH. V 1 m³ odpadních lázní z koagulace bývá přítomno v závislosti na technologii koagulace od 1 kg do 3 kg nerozpuštěných láttek jako polymerů, dále pryskyřičnatých a mastných kyselin, zbytků antioxidantů, karbamátů a hermatu. Vesměs látka sloužících jako přísady při výrobě syntetického kaučuku.

V 1 m³ odpadních pracích vod bývá přítomno toliko 0,1 kg nerozpuštěných láttek obdobného chemického složení jak tomu je u odpadních koagulačních lázní. Z uvedeného je patrné, že spolu se 4 až 5 m³ odpadních koagulačních lázní odpadajících z výroby 1 tuny kaučuku odpadá průměrně cca 90 % hmotnostních nerozpuštěných láttek. Tyto však představují pouze 25 % objemových z celkového objemu 18 m³ odpadajících vod. Tudíž odpadní koagulační lázně lze považovat za optimální objem z celkového objemu odpadních vod a jež obsahují tak vysokou koncentraci kaučukových láttek, že je ekonomicky výhodné zpracovávat odpadní koagulační lázně čistírenskou i regenerační technologií.

Prací odpadní vody a odpadní koagulační lázně po odloučení nerozpuštěných láttek postačí po příslušné úpravě jejich pH dočistit biologicky.

Čistírenská a současně regenerační technologie spočívá v následujících operacích: z odpadních koagulačních lázní se odstraní jednotlivé vyloučené hrudky kaučuku, jež plavou po hladině. K odpadní lázně se přidá kationaktivní organický koagulační přípravek za dobrého mechanického promíchávání.

Pokud organický přípravek má vlastnost koagulační i flokulační, míchání se volí pomale a musí odpovídat pro dobře probíhající flokulaci. Při použití organických kationaktivních koagulantů lze flokulaci docílit nepatrým přídavkem organického anionaktivního flokulantu. Zkoagulovaný kaučuk se odloučí z odpadních koagulačních lázní elektroflotací. Elektroflotace za použití stálých elektrod je výhodná metoda umožňující rychlé odloučení nerozpuštěných láttek ještě z horké lázně a při poměrně nepatrné spotřebě elektrické energie vzhledem k vysoké elektrické vodivosti lázně. Vyflotovaný kal postačí odvodňovat jen do té míry, aby nedocházelo k nežádoucí aglomeraci vloček do hrudek gumovitého charakteru.

Elektrolyzou se ke flotaci vyrábí velmi jemně dispergované bublinky vodíku a kyslíku. Potřeba poměrně nepatrného množství flotačního plynu způsobuje, že uvolněný kyslík se zredukuje zbytkem přítomných antioxidantů. Ve vyflotované pěně bývá přítomen prakticky jen vodík, chránící vyflotované částice kaučukovitých láttek před destruktivními vlivy vzdušného kyslíku.

Jako elektroflotačních van, vybavených elektroflotačními rošty.

Vyflotovaný kal se za stálého mechanického míchání vrací do koagulačních lázní ve výrobním procesu, a to pokud možno v krátké době.

Výhody nového řešení separace nerozpuštěných kaučukovitých láttek z odpadních koagulač-

ních lázní spočívá ve výrazném snížení znečištění odpadních vod z výroby syntetického kaučuku, což umožňuje jejich úspěšné biologické dočištění. Dociluje se tak výrazného snížení nákladů na kalové hospodářství. Především se však umožní vrátit podstatnou část odpadajících nerozpustných kaučukovitých láttek zpět do výroby a použít k výrobě jakostního syntetického kaučuku.

Příklad 1

U 1 m³ odpadní lázně tzv. "bezsolné koagulaci" z koagulace syntetického kaučuku o obsahu 1 200 mg organických nerozpustných láttek/l po odloučení plovoucích hrubých kaučukových částic se přidá organický kationaktivní kapalný koagulant typu (Chemazur 4 551) v množství 60 g. Po koagulaci a flokulaci se vedou odpadní lázně z flokulačního reaktoru samospádem do elektroflokační vany. Elektrické napětí činí 4,7 V. Zbytkový obsah nerozpustných láttek v odpadní vodě po elektroflokační hydroseparaci činí 15 mg/l.

Příklad 2

K 1 m³ odpadní lázně z koagulace syntetického kaučuku systémem kyselina, klíh, sůl o obsahu 1 800 mg/l nerozpustných organických láttek se přidá organický kationaktivní kapalný koagulant (Nalco 1 732) v množství 80 g a anionaktivní flokulant (Nalco 625) v množství 3 g. (Další viz příklad č. 1). Elektrické napětí činí 4,0 V. Zbytkový obsah nerozpustných láttek v odpadní vodě po elektroflotační hydroseparaci činí 8 mg/l.

Příklad 3

K 1 m³ odpadní lázně z koagulace syntetického kaučuku systémem kyselina, sůl o obsahu 2 800 mg/l nerozpustných organických láttek se přidá organický kapalný kationaktivní koagulant typu (Chemazur 4 561) v množství 120 g. (Další viz příklad č. 1). Elektrické napětí činí 4,0 V. Zbytkový obsah nerozpustných láttek v odpadní vodě po elektroflotační hydroseparaci činí 20 mg/l.

Poznámka:

Obchodní označení CHEMAZUR 4 551, CHEMAZUR 4 561, NALCO 625 a NALCO 1 723 - koagulanty mají bázi homopolymerů akrylamidu.

PŘEDMĚT VÝNALEZU

1. Způsob čištění odpadních vod z výroby syntetického kaučuku, zejména odpadních lázní z koagulace kaučuku, vyznačující se tím, že se odpadní voda podrobí koagulaci pomocí organického kationaktivního koagulantu s výhodou polymeru akrylamidu, který se přidává v množství do 8 mg do 300 mg v přepočtu na 1 000 mg organických láttek obsažených v 1 litru odpadní vody, načež se odpadní voda podrobí elektroflotaci s použitím stálých anod, vyloučený kál se z hladiny stahuje a vrací se zpět do výroby kaučuku a vyčištěná voda se po úpravě pH dočišťuje s výhodou biologicky.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že před elektroflotací se do odpadní vody přidává organický anionaktivní flokulant v množství 1 až 5 mg/l.