



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

272 007

(21) PV 10068-87.X
(22) Přihlášeno 29 12 87

(40) Zveřejněno 11 04 90
(45) Vydáno 26 09 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 02 F 1/24

(75) Autor vynálezu VOLÁK VOJTĚCH ing., ČESKÉ BUDĚJOVICE

(54) Způsob flotačního čiření vody

(57) Způsob flotačního čiření vody převádí problém čiření vody se sedimentujícími vločkami na flotační metodu, při které je vzestupná rychlost flotovaných vloček vyšší nežli 5 až 10 m.h⁻¹. Používá se běžných koagulačních činidel, jakými jsou sole železa, hliníku a hořčíku, jejichž vločky jsou flotovány v přítomnosti flotačních činidel, kterými mohou být obyčejná mýdla, tedy sodné nebo draselné sole mastných kyselin. Dále mohou být jako flotační činidla použity olejové nebo tukové emulze. Flotační plynové mikrobublínky jsou v kapalině vytvářeny dispergací vzduchu mechanickým míchadlem. Míchání se provádí při hodnotách Reynoldsova kritéria v oboru hodnot 1.10⁴-1.10⁷. V jednom zařízení je současně s dispergací vzduchu provedena i perikinetická fáze koagulace během 1 až 10 sekund. V klidové fázi vyflotují vločky koagulantů se strženými nečistotami již bez vnášení dalšího flotačního plynu, jako je tomu např. u elektroflotace nebo tlakové flotace. Z vody je možno odstraňovat suspendované látky i v koncentracích několika g.l⁻¹, takže je možno způsobu použít jako alternativy k procesu filtrace.

Vynález se týká flotačního čiření vody a souvisí s operacemi používanými při úpravě vody, kterými jsou čiření, flotace a zahušťování kalů.

Chemické čiření je dominující způsob úpravy vod, které obsahuje koloidní a jemně suspendované částice. Malé objemy těchto vod je možno upravovat koagulační filtrací. Velké objemy vod s větším množstvím suspendovaných částic jsou upravovány v čiřičích. Jako koagulanty jsou používány sole železa a hliníku, méně časté je používání například solí hořčíku. V čiřičích je čistícího efektu dosahováno pomocí kalového mraku, ve kterém se hydroxidy kovů shlukují ve větší útvary a na svůj povrch váží nečistoty z vody a od čištěné vody se oddělí sedimentací.

Flotace je způsob, kterého se používá nejen při úpravě vody, ale je používán i v jiných oborech, například v hydrometalurgii. Velké využití našla flotace při čištění odpadních vod s obsahem ropných látek ve strojírenském, hutním a petrochemickém průmyslu.

Nevýhodou koagulační filtrace i čiřičů je produkce odpadních kalů, které jsou vodnaté, obsah sušiny v kalech bývá i menší nežli 0,1 % hmot. Funkce čiřičů nepřipouští náhlé změny teploty a výkonu. Nevýhodou flotace jsou poměrně investičně nákladná zařízení. Doba kontaktu mikrobublinek flotačního plynu s čištěným objemem vody činí většinou 10 až 20 minut, takže zařízení pro velké výkony jsou objemná.

Nevýhody stávajícího stavu techniky odstraňuje způsob flotačního čiření vody, při kterém se čiření vody provádí běžně známými srážecími reakcemi jako je srážení koagulantů železa, hliníku, hořčíku pomocí alkalizačních činidel nebo srážení kovů žiravých zemin anionty fosfátovými, silikátovými, karbonátovými podle vynálezu, jehož podstatu spočívá v tom, že se srážecí činidla přidávají k čiřené vodě při intenzitě míchání charakterizované hodnotami Reynoldsova kritéria v oblasti 1.10^4 až 1.10^7 , přičemž je v kapalině dispergován vzduch, za přítomnosti sodných nebo draselných solí mastných kyselin v množství, které odpovídá 5 až 50 % hmot. použitých koagulantů nebo v přítomnosti olejových nebo tukových emulsí, kdy množství olejů nebo tuků odpovídá 5 až 50 % hmot. použitých koagulantů.

U mnoha kineticky rychle probíhajících srážecích reakcí lze perikinetickou fázi koagulace provést již během 1 až 10 sekund a současně využít intenzivního míchání pro dispergaci vzduchu v kapalině na částice o menším průměru nežli 0,1 mm. Po této době se intenzivní míchání přeruší a následující orthokinetickou fázi koagulace lze uskutečnit i bez dalšího přívodu mechanické energie tak, že se energie roztočeného sloupce kapaliny po intenzivním míchání nechá v kapalině rozptýlit třením. Vhodný rychlostní gradient pro orthokinetickou fázi koagulace vzniká také kolem stoupajících bublin vzduchu v klidové fázi a kolem rychle stoupajících vloček.

Po přidavku koagulantů a alkalizačních činidel se za intenzivního míchání přidávají povrchově aktivní látky, které umožní lepší přilnutí mikrobublinek vzduchu ke vločkám. Jako povrchově aktivních látek postačí použít nejlevnějších druhů sodných nebo draselných mýdel nebo vodných emulsí tuků a olejů. Po zastavení intenzivního míchání je vhodné do reakční směsi přidat organické flokulanty, které umožní do vznikajících vločkových agregátů uzavřít ještě další mikrobublinky vzduchu.

Podstatnou výhodou způsobu podle vynálezu je to, že stoupající rychlosti flotovaných vloček jsou obecně vyšší, nežli sedimentační rychlosti vloček odpovídající danému způsobu v čiřiči. Zvláště u vod s malými koncentracemi nerozpuštěných látek, které vyžadují pouze malá množství koagulantu, bývají stoupací rychlosti flotovaných vloček vyšší nežli 20 m.h^{-1} . To se příznivě projeví na velikosti zařízení. Způsob není citlivý na změny teploty a výkonu. Z hlediska laboratorních pokusů se způsob jeví jako univerzální pro odstraňování suspensí a koloidů, zejména z odpadních vod.

Z odpadních vod je možno způsobem podle vynálezu odstraňovat suspence hydroxidů, kysličníků, síranů, uhličitánů, křemičitanů, karbonátů, floridů a podobně. Z vody je možno odstraňovat biologické kaly, zbytky barev z vod ze stříkacích boxů, suspence lepidel, tuky, mléko a vlákna. Způsob je použitelný pro odstraňování aktivního uhlí, perlitu nebo bentonitu, kterých bylo předtím použito k separaci nečistot z vod pomocí sorpce. V alkalickém prostředí je možno provádět odželezňování a odmanganování, dekarbonisaci a změkčování vody. Způsob je použitelný pro čištění kalových vod, které odpadají z čiřičů nebo při praní filtrů se zrnitou náplní.

Protože vločky koagulantů jsou způsobem podle vynálezu flotovány na hladinu, odpadá potřeba použití klasických zatěžkávaadel pro zatížení vloček při sedimentaci. Tvorbou pěny s vyšším obsahem sušiny je možné překlenout potřebu zahušťovačů. Způsob umožňuje stavbu malých kontinuálně i diskontinuálně pracujících zařízení, které by například v procesech galvanického pokovování, umožnily segregovat jednotlivé sraženiny kovů a tyto potom znovu využívat.

V oblasti alkalického čiření je možno způsobu podle vynálezu použít i při vysokých dávkách levného a snadno dostupného síranu železnatého jako koagulantu, protože oxidace dvojmočného železa je v alkalickém prostředí velmi rychlá a množství kyslíku dodané mícháním do roztoku může v krátké době několikrát převýšit množství kyslíku odpovídající jeho rozpustnosti ve vodě za dané teploty.

Při čiření odpadních vod s obsahem biokalů nebo odpadů z potravinářských výrob nebo jiných vod s obsahem využitelných organických látek, které jsou použitelné jako hnojiva nebo základ kompostů, je vhodné jako koagulant použít hořečnaté soli. Flotační čiření je potom sice možné provést v oblasti pH 11, ale flotační pěny potom vedle organických látek obsahují hydroxid hořečnatý, který je využitelný jako zdroj biogenního prvku a popřípadě jako neutralizační činidlo pro kyselé pády.

Koagulaci sraženin zlepšují organické flokulanty. S dobrými výsledky byl odzkoušen polyakrylamid, který byl dávkován v množství 1 až 10 mg.l⁻¹. Dobrých výsledků bylo dosaženo použitím domácího flokulantu na bázi škrobu.

Dispergaci vzduchu ve vodě napomáhají přídavky ve vodě se nesrážejících tensidů. S jejich rostoucí koncentrací se zvyšuje objem vytvořených pěn. Flotační čiření bylo ve většině případů prováděno při vyšších hodnotách pH nežli 8, protože se vzrůstající kyselostí prostředí klesá aktivita mýdel. Vhodná koncentrace tensidů v alkalické oblasti je asi 1 až 10 mg.l⁻¹. Při vysokých koncentracích tensidů může dojít ke vzniku neúměrně velkých objemů pěny, takže například při koncentracích tensidů vyšších než 1 000 mg.l⁻¹ je vhodné pracovat v oblasti pH kolem 5.

Kromě srážecích produktů železa, hliníku a hořčíku se velmi dobře flotují i jiné látky, které tvoří objemné sraženiny, například hydroxidy mědi, zinku, manganu a niklu. Ze sraženin vápníku se velmi dobře flotuje fosforečnan, křemičitan a síran.

Jako koagulantů lze použít i samotných mýdel srážených vápenatými solemi. Dávky mýdel jsou potom stovky mg.l⁻¹. Výhodou mýdlových pěn je vysoký obsah sušiny, který může dosahovat hodnot přes 20 % hmot. Při použití mýdel jako koagulantu zůstává po flotaci ve vodě často ještě větší množství nerozpuštěných látek, které je třeba v dalším kroku odstranit, například koagulanty železa nebo hliníku. Samotná mýdla jsou potom vhodný koagulant pro odstraňování sádky, hydroxidu vápenatého, aktivního uhlí, perlitu aj.

Pěny získané z běžných koagulantů, vyjma jako koagulantu použitých mýdel srážených vápenatými solemi, obsahují 2 až 10 % sušiny. Pěny se časem rozpadají a zmenšují svůj objem, rozpad pěn je možno velmi urychlit vakuováním. Rozrušit pěny je možno také minerální kyselinou. To je vhodné tehdy, jestliže suspence odstraňované z vody jsou v kyselinách nerozpustné a z kyselých roztoků snadno odstranitelné. Koagulanty železa, hli-

níku, hořčíku a fosfátu je potom možno regenerovat a opětovně použít.

Dále popisované příklady způsobu podle vynálezu byly provedeny pomocí laboratorní stonkové míchačky při frekvenci otáčení $n = 6\,000\text{ min}^{-1}$. Míchadlo, které bylo upevněno na hřídeli motoru, bylo zhotoveno z kruhové plechové desky síly 0,5 mm a průměru 40 mm (kritérium $Re \neq 1 \cdot 10^5$). Do desky bylo provedeno 8 radiálních prostřihů délky 10 mm a vzniklá křídélka byla vychýlena proti rovině desky o 30 stupňů.

Pokusy byly prováděny v nádobě o průměru 100 mm, míchadlo bylo situováno 50 mm pod hladinu a jeho směr otáčení byl volen tak, aby míchaná kapalina byla míchadlem hnána směrem ke dnu. Práce byly prováděny s 1 000 ml vzorkem vody při teplotě kolem 20 °C. Po skončení míchání byl obsah reakční nádoby okamžitě přelit do odměrného válce na 1 000 ml. Vnitřní průměr válce činil 60 mm. Po nalití reakční směsi byl sloupec kapaliny ve válci roztočen 10 otáčkami dřevěné kulatiny o průměru 10 mm, která dosahovala až ke dnu válce a byla smýkána po stěně válce frekvencí otáčení $n = 300$ až 400 min^{-1} . Činidla byla přidávána ve formě 10% roztoků. Flokulanty o koncentraci 0,1 % byly dávkovány do prázdného válce, takže k jejich promíchání došlo po nalití reakční směsi do válce. Nerozpuštěné látky v roztoku po skončení flotace byly stanoveny filtrací přes membránové filtry Synpor-velikost 4. Vyflotované pěny z odměrných válců byly přeneseny lžicí na hodinová skla. Skla byla ustavena nejprve šikmo, později kolmo. Z pěn se ještě dále samovolně oddělovala voda. Jakmile se voda z pěn přestala oddělovat, byla skla vážena a sušena při 105 °C. Po dalším vážení byla z difference počítána sušina.

Příklad 1

Oželeznování: 2 000 mg technického $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bylo rozpuštěno a doplněno do 1 000 ml vodovodní vodou.

Za intenzivního míchání bylo ke vzorku přidáno ve formě roztoku 760 mg NaOH. Po minutě míchání bylo dále přidáno 100 mg mazlavého mýdla a po dalších 5 sekundách bylo míchání zastaveno a obsah nádoby byl rychle přelit do odměrného válce, ve kterém bylo předloženo 5 mg polyakrylamidu a sloupec kapaliny byl roztočen dřevěnou kulatinou. Již po 30 sekundách bylo 880 ml kapaliny čirých (vzestupná rychlost vložek kolem 40 m.h^{-1}). Po 5 minutách objem vyčiřené kapaliny činil 950 ml, $\text{pH} = 9,0$. V kapalině bylo nalezeno 8 mg.l^{-1} nerozpuštěných látek. Objem pěny po 5 minutách činil 180 ml a její sušina byla 4,2 %.

Příklad 2

Srážení hořčíku: 1 000 mg $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bylo rozpuštěno a doplněno do 1 000 ml vodovodní vodou.

Za intenzivního míchání bylo k roztoku přidáno 360 mg NaOH a po 10 sekundách bylo k roztoku přidáno 100 mg mazlavého mýdla. Po dalších 5 sekundách bylo míchání zastaveno a obsah reakční nádoby byl přelit do odměrného válce, ve kterém byl předložen 1 mg polyakrylamidu a sloupec kapaliny byl roztočen dřevěnou kulatinou. Po 5 minutách bylo ve válci 960 ml vyčiřené vody a 40 ml pěny. Ve vodě bylo stanoveno 1 mg.l^{-1} nerozpuštěných látek, $\text{KNK } 8,5 = 1,0\text{ mmol.l}^{-1}$. Sušina pěny činila 3,6 %.

Za shodně opakovaných podmínek byl pokus opakován za přidavku pouze 10 mg mazlavého mýdla. Po 5 minutách byla vrstva vyčiřené vody s obsahem 5 mg.l^{-1} nerozpuštěných látek objemu 930 ml a vrstva pěny měla objem 60 ml.

Příklad 3

Odmanganování: 1 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ byl rozpuštěn v 1 000 ml vody.

Za intenzivního míchání bylo k roztoku přidáno 480 mg NaOH. Po 60 sekund trvajícím míchání bylo přidáno 100 mg mazlavého mýdla a po 5 sekundách míchání bylo míchání zastaveno a obsah reakční nádoby byl přelit do odměrného válce s 5 mg škrobového flokulantu a zamíchán dřevěnou kulatinou.

Po 5 minutách bylo získáno 940 ml vyčiřené vody $\text{KNK } 8,5 = 0,5 \text{ mmol.l}^{-1}$ s obsahem 6 mg.l^{-1} nerozpuštěných látek a 40 ml pěny s podílem 6,3 % sušiny.

Příklad 4

Srážení zinku: 1 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bylo rozpuštěno v 1 000 ml vody.

Za intenzivního míchání bylo přilito v roztoku 300 mg NaOH a po 5 sekundách 10 mg mazlavého mýdla a po dalších 5 sekundách bylo míchání zastaveno a obsah nádoby přelit do válce s 5 mg škrobového flokulantu a sloupec kapaliny roztočen kulatinou.

Po 5 minutách bylo ve válci 910 ml vyčiřené vody $\text{KNK } 8,5 = 0,1 \text{ mmol.l}^{-1}$ s obsahem 10 mg.l^{-1} nerozpuštěných látek a 110 ml pěny s obsahem 2,8 % sušiny.

Příklad 5

Srážení mědi: 2 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ rozpuštěno v 1 000 ml vody.

Za intenzivního míchání bylo k roztoku přidáno 670 mg NaOH a po 30 sekundách míchání 100 mg mazlavého mýdla a po 5 sekundách bylo míchání vypnuto a obsah nádoby byl přelit do odměrného válce s 1 mg polyakrylamidu a roztočen kulatinou.

Po 10 minutách bylo získáno 930 ml čiré kapaliny s obsahem 5 mg.l^{-1} nerozpuštěných látek a 100 ml pěny se 4,5 % sušiny.

Příklad 6

Odstraňování vápencové suspence: K 1 000 ml vody bylo přidáno 5 000 mg jemně mletého vápence pro zemědělské účely.

Za intenzivního míchání bylo dále přidáno 2 000 mg technického $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a po jeho rozpuštění 760 mg Na OH ve formě roztoku. Po 60 sekundách míchání bylo přidáno 200 mg mazlavého mýdla a po dalších 5 sekundách bylo míchání zastaveno a reakční směs byla přelita do odměrného válce s předloženými 10 mg polyakrylamidu a zamíchána.

Po 5 minutách bylo pod 180 ml pěny 860 ml vyčiřené vody.

Po 30 minutách měla vrstva vodné fáze o $\text{KNK } 8,5 = 0,2 \text{ mmol.l}^{-1}$ objem 920 ml a koncentrace nerozpuštěných látek činila 15 mg.l^{-1} . Pěna v této době měla objem 120 ml a sušina horní poloviny pěny odebrané z válce byla 4,3 %.

Příklad 7

Čiření vody s obsahem chromité suspence: 5 hodin starý kal hydroxidu chromitého, který vznikl usazováním suspence získané neutralizací chromité soli po redukci dvojchromanu v kyselém prostředí použitím pyrosiřičitanu sodného. Získaný sediment obsahoval 0,77 % sušiny, hodnota pH roztoku byla 8,0.

Ke 100 ml této suspence bylo přidáno 100 mg CaCl_2 a 300 mg $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a za intenzivního míchání v nádobce objemu 300 ml bylo přidáno 40 mg NaOH. Po 30 sekundách míchání bylo přidáno 100 mg mazlavého mýdla a po následujících 10 sekundách bylo míchání zastaveno a obsah nádoby byl přelit do odměrného válečku obsahu 100 ml s předloženým 1 mg polyakrylamidu.

Po 10 minutách byl objem vyčiřené vodné fáze 77 ml, objem pěny 53 ml (formou roztoků bylo přidáno 7 ml vody).

Po 40 minutách objem vodné fáze činil 87 ml a objem pěny 40 ml. Flotační pěna obsahovala 6,5 % sušiny.

Podobným způsobem byla zpracována pěna z příkladu 6:
K 80 ml odebrané pěny bylo podle výše uvedeného postupu přidáno 300 mg $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 100 mg CaCl_2 , 40 mg NaOH, 100 mg mazlavého mýdla a 4 mg polyakrylamidu. Po 2 hodinách bylo získáno 58 ml čiré vody (ve formě roztoků bylo přidáno 12 ml vody) a 73 ml pěny, jejíž horní polovina obsahovala 10,1 % sušiny.

Příklad 8

Koagulace samotným mýdlem: Voda se suspenzí vápenné kaše po neutralizaci kyselinou sírovou obsahuje suspenzi síranu vápenatého.

K 1 000 ml sádrové suspence, jejíž pH bylo 8,5, bylo za intenzivního míchání přidáno 500 mg mazlavého mýdla a po 10 sekundách bylo míchání zastaveno, reakční směs byla přelita do odměrného válce s 5 mg polyakrylamidu a zamíchána.

Po 5 minutách bylo získáno 810 ml vodné fáze se $120 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ nerozpuštěných látek. Pěna obsahovala 8,5 % sušiny a její celková hmotnost po vysušení byla 9,5 g.

Použitím vyšších dávek mýdla než $1 000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ je možno snížit obsah nerozpuštěných látek ve vodné fázi a zvýšit obsah sušiny v pění nad 20 % hmot.

Příklad 9

Odstraňování aktivního uhlí z roztoku: 1 000 mg aktivního uhlí (Carbosorb) bylo rozmícháno v 1 000 ml vody, která byla přidavkem NaOH upravena na $\text{pH} = 9,0$.

K 1 000 ml suspence bylo za intenzivního míchání přidáno 500 mg mazlavého mýdla a 500 mg CaCl_2 . Po 5 sekundách bylo míchání zastaveno a reakční směs byla přelita do odměrného válce s 5 mg polyakrylamidu a zamíchána.

Po 1 minutě činil objem vodné fáze 980 ml a objem pěny 30 ml. Vodná fáze obsahovala $95 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ nerozpuštěných látek. Pěna obsahovala 16,6 % sušiny.

Obdobně byl proveden pokus s 1 000 mg jemně mleté titanové běloby pro malířské účely. Vodná fáze po jedné minutě odsazování měla objem 1 000 ml a obsah nerozpuštěných látek $130 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Objem pěny byl 30 ml a její obsah sušiny činil 20,5 %.

Zbytkový obsah nerozpuštěných látek je možno v obou případech snížit například srážením činidly FeCl_3 , NaOH, mazlavé mýdlo, ale obsah sušiny ve vzniklých pěnách již bude nižší než 5 %.

Příklad 10

Odstraňování mléka z vody: 20 ml konzumního plnotučného mléka bylo doplněno vodou do 1 000 ml a přidavkem louhu zalkalísováno na $\text{pH} = 8,5$.

Za intenzivního míchání byly naráz přility roztoky 500 mg CaCl_2 a 500 mg $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Míchání bylo po 5 sekundách zastaveno a obsah nádoby byl přelit do odměrného válce, ve kterém bylo předloženo 10 mg škrobového flokulantu a obsah válce byl zamíchán dřevěnou kulatinou.

Po 5 minutách bylo získáno 940 ml čiré, mírně opaleskující vodné fáze a 80 ml bílé pěny.

Oddělená pěna byla za velmi pomalého míchání okyselena 3 ml 1N HCl a přelita do 100 l odměrného válce. Po 10 minutách se nahoře ve válci odestálo 22 ml bílé tukové emulze a pod ní 61 ml mléčně zakalené vody. Spodní vrstvu, která obsahuje rozpuštěné fosforečnany, je možno v dalším cyklu v kombinaci s vápenným mlékem použít pro další srážení.

Způsob podle vynálezu může najít uplatnění v odvětvích, kde se vyskytuje problematika čiření, flotace a zahušťování kalů. Principiálně je způsob podle vynálezu použitelný jako alternativa k procesu filtrace, pokud jde o separaci suspensí, ve kterých koncentrace nerozpuštěných látek činí několik g.l^{-1} . Způsobem podle vynálezu je možno z vody odstraňovat různé organické odpady, které zvyšují BSK odpadních vod a separované látky popřípadě dále použít jako hnojivo nebo krmivo.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob flotačního čiření vody, při kterém se čiření vody provádí reakcemi, kdy v technologii vody jde zejména o srážení solí koagulantů železa, hliníku a hořčíku pomocí alkalizačních činidel nebo srážení kovů žíravých zemin anionty fosfátovými, silikátovými, karbonátovými a sulfátovými, vyznačující se tím, že srážecí činidla se přidávají k čiřené vodě při intenzitě míchání charakterizované hodnotami Reynoldsova kritéria v oblasti 1.10^4 až 1.10^7 , přičemž je v kapalině současně dispergován vzduch, za přítomnosti sodných nebo draselných solí mastných kyselin v množství, které odpovídá 5 až 50 % hmot. použitých koagulantů nebo v přítomnosti olejových nebo tukových emulzí, kdy množství olejů nebo tuků odpovídá 5 až 50 % hmot. použitých koagulantů.

