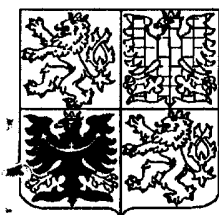


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLového
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 01.07.94
(32) 08.07.93
(31) 93/4322781
(33) DE
(40) 18.01.95

(21) 1603-94

(13) A3

5(51)

C 02 F 1/62
C 02 F 1/58

(71) VARTA Batterie Aktiengesellschaft, Hannover, DE;

(72) Czerny Thomas, Glashütten, DE;
Jostes Rainer dr., Hattersheim, DE;

(54) Způsob úpravy odpadních vod z výroby
olověných akumulátorů

(57) Pro neutralizaci odpadní vody, obsahující kyselinu sírovou z promývání nabitých /formovaných/ elektrod při výrobě olověných akumulátorů, se používá PbO a produkt neutralizace, sestávající z PbSO₄ a přebytečného PbO se přivádí přímo opět k výrobě pasty aktivní hmoty, zatímco se nadbytečný louh po předchozím použití jako čistící vody, podrobí ještě jednou neutralizaci pomocí PbO, s ohledem na její možný obsah nečistot, avšak odděleně od oné kyselé promývací vodě elektrod. Při tom odpadající síran olovnatý odchází do hutí za účelem recyklace, neutrální matečný louh se po odstranění poslejších zbytků olova pomocí známých srážecích metod a filtrace odvádí jako vyčištěná voda.

PV 1603-94

č.j.	035952
DOŠLO	01. VII. 94
ÚŘAD PRŮMYŠLOVÉHO VLASTNICTVÍ	PŘÍL.

-1-

Způsob úpravy odpadních vod z výroby olověných akumulátorů

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu úpravy odpadních vod z výroby olověných akumulátorů a zařízení pro provádění způsobu.

Dosavadní stav techniky

Po prvním nabíjení elektrod olověného akumulátoru, označované jako formování, následuje jako poslední úprava mokrou cestou v průběhu jejich výroby obvykle proplachování, pomocí něhož se usiluje o co nejdokonalejší odstranění formující kyseliny z pórů desek. Toto promývání tekoucí čistou vodou se může provádět jak u jednotlivých elektrod před jejich vestavbou, tak i v blokových skříních. Při tom odpadající odpadní voda je zatížena asi $25 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{l}$. Takovéto kyselé odpadní vody se zpravidla zpracovávají dvoustupňovou neutralizací. Jako neutralizační prostředky se používají vápenné mléko, louh sodný a uhličitán sodný.

Při srážení vápenným mlékem vzniká sádra, která je znečištěna olovem a musí se deponovat jako zvláštní odpad. Při tom se vysoké obsahy sulfátů upravují na koncentraci odpovídající rozpustnosti síranu vápenatého. Tato se pohybuje u vyšších obsahů sulfátů asi mezi 1400 mg/l až 2000 mg/l .

S ohledem na nebezpečí koroze betonu usiluje většina příslušných úřadů o mezní hodnotu sulfátu v odpadních vodách mezi 400 mg/l až 600 mg/l .

Vzhledem k tomu, že se tyto hodnoty nedají způsobem používajícím vápenné mléko dosáhnout, byly navrhovány různé účinnější způsoby. Tak vyvolává dodatečné použití kalciumpulminátu srážení sulfátu, které předčí neutralizaci vápenným mlékem / ATV - Merkblatt M752, Abwässer bei der Herstellung von elektrischen Akkumulatoren und Primärzellen, Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V. St. Augustin, 1992/. Tento způsob poskytuje jako reakční produkt kalciumpulminiumsulfát / Ettringit / jako voluminosní kal, který ale zvětšuje množství odpadu z úpravy odpadních vod. Dále je popsána úprava odpadající kyseliny sírové z formování pomocí destilace, což je ale spojeno s velmi vysokými náklady na energii.

Podle jiných návrhů se má jednoduše dosáhnout pomocí vyvarování se odpadním vodám a odpadu, tím, že se například kyselina, která se již nedá použít pro formování sbírá a pro snížení obsahu sulfátů se dává opět k dispozici pro výrobu jako ředěná kyselina sírová / L. Hartinger, Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik für die metallverarbeitende Industrie, Carl Hanser Verlag München Wien, 1991 /.

Avšak ani tímto způsobem se ani zdaleka nedosáhnou požadované nízké mezní hodnoty sulfátu v odpadní vodě.

Ředění jako opatření pro opětovné použití odpadní vody uvádí i patentní spis US 4 310 421, zde ovšem u výroby kladných elektrod Ni/Cd akumulátorů. Jak je známo zpracovávají se spékane elektrody po impregnaci dusičnanem niklu pro jeho pře-

vedení na hydroxid horkým louhem sodným. Podle patentního spisu US se dá upotřebený srážecí lough se svým obsahem NaOH a NaNO_3 jakož i částí v něm zbylého tepla opět použít, tím že se ve směšovací tanku regeneruje přidávkou roztoku NaOH za běžné kontroly jeho hustoty až do dosažení určité koncentrace a potom se spojí s čerstvým srážecím louhem.

Z patentního spisu EP 454257 je známo, že se z upotřebených olověných baterií převádí jak zbytková kyselina sírová tak i kyselina sírová, vázající v aktivních hmotách, reakcí s louhem sodným na síran sodný a tento se podrobí elektrolýze, při které se v prostoru katody elektrolytického článku tvoří lough sodný a v anodickém prostoru kyselina sírová. Tato se po zkoncentrování opět používá v nových bateriích, lough sodný se rovněž po zkoncentrování používá opět pro neutralizaci upotřebené kyseliny a pro rozklad síranu olova.

Vynález se zabývá výše uvedeným problémem drastického snížení obsahu sulfátu v odpadních vodách z promývání elektrod po formování. Při tom si klade zejména za základní úlohu ukázat co nejehospodárnější cestu úpravy odpadních vod, která rovněž přispívá k ochraně životního prostředí

Podstata vynálezu

Úloha je podle vynálezu vyřešena způsobem, který je definován v patentovém nároku 1.

Podle něho spočívají opatření podle vynálezu v tom, že se pro neutralizaci odpadních vod, obsahujících kyselinu sírovou, používá oxid olovnatý

PbO, přičemž se vysráží síran olovnatý, který se ve-
dle přebytečného PbO vrací přímo do výroby olovnaté
pasty, a že se matečný louh po mezipoužití jako čistí-
cí voda pro stroje, podlahy a podobně podrobí opět
neutralizaci pomocí PbO, avšak odděleně od odpadní
vody pocházející ze zařízení pro promývání elektrod.
Při tom vysrážené zbytky síranu olovnatého, které
jsou doprovázeny přebytečným PbO a cizími látkami ze
zmíněného čištění, se přivádí do běžné recyklace olo-
va v hutí, zatím co matečný louh / čistící voda / se
z tohoto procesu odvádí jako vyčištěná voda.

Přehled obrázků na výkrese

Na základě obrázku, který ukazuje blokové schema,
je způsob podle vynálezu blíže vysvětlen.

Příklady provedení vynálezu

Podle sledu číslovaných stanic na obr. začíná
úprava odpadní vody A, obsahující kyselinu sírovou
ze zařízení na promývání elektrod, neutralizací pomo-
cí PbO, ve stanici 3, přičemž se PbO odebírá ze
sila 12, opatřeného šnekovým dopravníkem. Reakční
směs se přivádí do dortmundské studně 4, kde se
neutralizační produkt PbSO_4 spolu s přebytečným PbO
dělí sedimentací od matečného louhu.

Z dortmundské studně 4 se látka ze dna dostá-
vá přes čerpací předlohu 8 k filtračnímu lisu 9 a
nachází potom opět přímé použití při výrobě olovnaté
pasty.

Matečný louh z neutralizačního srážení opouští
dortmundskou studni přes čerpací předlohu 5 a po-

užívá nejdříve jako čistící voda pro podlahy, nebo stroje v pastovacím prostoru a v prostoru pro formování. Tyto pracovní oblasti se musí třítiž s ohledem na tvorbu prachu udržovat stále vlhké .

Čistící voda B se potom shromažďuje ve sběrné jámce 1 pro surovou vodu a odtamtud se vede k nové neutralizaci pomocí PbO ve stanici 2 .

Podstatné pro vynález je, že se tato neutralizace čistící vody B provádí odděleně od neutralizace kyselé odpadní vody A , pocházející ze zařízení pro promývání elektrod, protože tato je prakticky prostá nečistot, které by mohly být pro akumulátory škodlivé - předpoklad pro přímou znovupoužitelnost zde vysráženého olova : - zatím co matečný louh při oplachování podlah do sebe pohltí cizí látky popřípadě nečistoty.

Zbytkové množství síranu olovnatého , vysrážené ve stanici 2 , včetně přebytečného PbO a nečistot se spolu s matečným louhem převede do vazovací kádě 6 . Z této se dostává pomocí čerpací předlohy 10 k filtračnímu lisu 11 , aby se poté přivedlo do recyklace v hutním provozu.

Neutrální matečný louh v usazovací kádi 6 obsahuje ještě množství olova, odpovídající rozpustnosti síranu olovnatého a popřípadě další ionogenní nebo koloidně rozpuštěné cizí kovy. Ačkoliv se rozpustnost $PbSO_4$ ve vodě pohybuje jen asi okolo 40 mg/l , je tento obsah olova v matečném louhu ještě příliš vysoký k tomu, aby se mohlo vpustit

například do odpadní stoky.

Pro odstranění zbytkového olova vede se proto tento přes čerpací předlohu 7 stanice označené 13, ve které se provádí odpovídající úprava podle klasických upravárenských metod pro odpadní vody obsahující olovo. Nejvíce známých opatření je zaměřeno na to, aby se olovo vysráželo přidavkem aniontů za tvorby soli olova, její rozpustnost je v každém případě menší než rozpustnost síranu olovnatého.

Výhodnými srážecími činidla jsou kyselina fosforečná nebo ve vodě rozpustné fosfáty, zejména v přítomnosti flokulačního činidla jako například FeCl_3 a přísad flokulačního pomocného činidla. Pro nastavení hodnoty pH optimální pro srážení v alkalické oblasti slouží dále louh sodný.

Stanice 13 obsahuje kromě čirící nádrže, šterkový filtr, který je uspořádan za ní a na svém výstupu zařízení pro koncovou kontrolu pH a zařízení pro odběr vzorku.

Voda vyčištěná až na nepatrná množství síranů a maximálně zbavená olova se může bez provinění se proti ochraně životního prostředí odvést z to - várny.

Rozhodující výhoda způsobu podle vynálezu zůstává zachována, když se s volbou oxidu olova jako srážecího a neutralizačního prostředku pro odpadní vody obsahující kyselinu sírovou z promývací elektrod vnese do její úpravy materiál, který je beztak složkou aktivních olovnatých hmot a může se opět vnést do téhož výrobního procesu.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob úpravy odpadních vod z výroby olověných akumulátorů, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se voda ,obsahující kyselinu sírovou, odpadající při promývání nabitých elektrod , neutralizuje oxidem olovnatým PbO ,načež se síran olovnatý , vzniklý jako produkt neutralizace, odděluje spolu s přebytečným oxidem olovnatým od matečného louhu a znovu se používá pro výrobu pasty aktivních hmot, a matečný lough se po mezipoužití jako čistící voda podrobuje nové neutralizaci oxidem olovnatým, ale odděleně od kyselé vody z promývání elektrod a při tom odpadající síran olovnatý vedle nečistot a přebytečného oxidu olovnatého se přivádí k recyklaci olova v hutí, zatím co neutrální matečný lough z čistící vody se po dalším úpravě srážením a filtrací odvádí jako vyčištěná voda.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že srážecí činidlo při dalším srážení matečného louhu z čistící vody je kyselina fosforečná nebo ve vodě rozpustný fosforečnan.

