



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

261 397

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 10 08 87
(21) PV 5922-87.C

(51) Int. Cl.⁴

C 02 F 1/62,
C 10 K 1/08

(40) Zveřejněno 15 06 88

(45) Vydáno 1.11.1989

(75)
Autor vynálezu

SEDLÁČEK JIŘÍ dr. ing.,
POKORNÝ JOSEF ing. CSc.,
MOSTECKÝ JIŘÍ akademik, PRAHA

(54)

Způsob detoxikace odpadních arsenových vod
z odsiřování koksárenského plynu

Způsob detoxikace odpadních arsenových vod z odsiřování koksárenského plynu spočívá v tom, že se pH odpadní vody upraví přidávkou kyseliny chlorovodíkové nebo sírové na hodnotu 3, na upravené odpadní arsenové vody se působí rozpustnou dvojmocnou sírou ve formě sulfátů nebo sulfidu sodného, vzniklá sraženina sulfidu arsenitého, případně jeho směs se sulfidem arseničným se oddělí sedimentací, filtrací, odstředěním, nebo kombinací těchto způsobů, a rozpustí se v ekvivalentním množství roztoku uhličitanu nebo louhu sodného, vzniklý roztok se vrací do procesu odsiřování koksárenského plynu, z upravené odpadní vody se vytěsňuje volný sulfát parou, vzduchem nebo odsiřeným koksárenským plynem.

Vynález řeší způsob detoxikace arsenových odpadních vod, vznikajících při odsiřování koksárenského plynu.

Při vypírce sulfátu arsenitanovými roztoky a zejména při regeneraci vypíracího činidla přechází část sulfátu až na polythionan, thiosíran a síran sodný, a část arsenu se z roztoku ztrácí s produkovanou sírou. Tím se vypírací účinnost roztoku snižuje; pokud koncentrace oxidačních sloučenin síry není příliš vysoká, lze vypírací účinnost zlepšit přísadou oxidu arsenitého, rozpuštěného v roztoku louhu sodného nebo sody. Po nadměrném obohacení vypíracího roztoku oxidačními sloučeninami síry přísady oxidu arsenitého ztratí účinnost a vypírací roztok je třeba vyřadit a nahradit nově připraveným.

Vyřazením použitých vypíracích vod vznikají odpadní vody, obvykle obsahující arsén v mezích 60 až 120 gramů v litru, které pro jejich toxicitu nelze vypouštět do odpadního systému. Protože pro jejich zneškodnění či využití zatím není znám vhodný způsob, je nezbytné je skladovat jako odpad, obtížný nejen svojí hygienickou závadností, ale též pro svojí objemnost. Při tom dochází k situaci, že arsén je na vstupní straně odsiřovacího procesu základní surovinou, a na výstupní straně téhož je obtížným odpadem.

Tuto nevýhodu arsenitanového odsiřovacího procesu odstraňuje způsob detoxikace odpadních vod podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se pH odpadní arsenové vody upraví přísadou kyseliny chlorovodíkové nebo sírové na hodnotu 3, na upravené odpadní arsenové vody se působí rozpustnou dvojmocnou sírou ve formě sulfátů nebo sulfidu sodného, vzniklá sraženina sulfidu arsenitého, případně jeho směs se sulfidem arseničným se oddělí

sedimentací, filtrací, odstředěním, nebo kombinací těchto způsobů a rozpustí se v ekvivalentním množství roztoku uhličitanu nebo louhu sodného, vzniklý roztok se vrací do procesu odsiřování koksárenského plynu, z upravené odpadní vody se vytěsňuje volný sulfan parou, vzduchem nebo odsiřeným koksárenským plynem.

Výhodou způsobu detoxikace odpadních vod z odsiřování podle vynálezu je především možnost rozdělit objemný, toxický odpad na hygienicky nezávadnou odpadní vodu a na koncentrované sirníky arsenu, tvořící hmotově asi 15 až 20 % a objemově asi 10 % původního odpadu, který lze skladovat a úměrně nižšími náklady, nebo výhodněji využít k přípravě základního vypíracího roztoku nebo ke krytí provozních ztrát, a to na místě dosud využívaného oxidu arsenitého.

Způsob podle vynálezu využívá jen materiálů, aplikovaných v odsiřovacím procesu.

Pro srážení sulfidů arsenu lze použít roztoku sulfidu sodného nebo plyný sulfan. Nejvýhodnější je však využití sulfanu, který je obsažen v základním, do odsiřovacího procesu zaváděném koksárenském či pod. plynu. Odvětvená část základního plynu se zavede do srážecího reaktoru. Tam se sulfan v něm obsažený nebo alespoň část z něj, využije ke srážení sulfidů arsenu a nepohlce- ný plyn se vrací do proudu základního plynu k odsiřování. Po ukončení srážecího procesu a po oddělení sraženiny se zbytky sulfanu odstraní z roztoku před jeho vypuštěním do odpadu vytěsněním vzduchem nebo odvětvenou částí základního, už odsiřeného plynu, a to s výhodou při zvýšené teplotě, vyvolané např. zaváděním přímé páry. Pokud se k vytěsňování využije vzduch, zavede se i s unášeným sulfanem do vzduchu, určeného k regeneraci vypíracího roztoku. V případě vytěsňování sulfanu odsiřeným koksárenským nebo pod. plynem se příslušný plyn, obohacený o vytěsňovaný sulfan, zavede do základního proudu plynu, vstupujícího do odsiřovacího procesu.

Hlavní předností způsobu detoxikace odpadních vod podle vynálezu je možnost využití odloučeného arsenu. Sulfidy arsenu se

po případném promytí rozpustí v roztoku louhu nebo uhličitanu sodného. Vzniklý roztok arsenitanu a thioarsenitanu sodného se vrací do základního odsiřovacího procesu ke krytí provozních ztrát, případně k přípravě nového roztoku, a to na místě dosud používaného oxidu arsenitého.

Způsob zpracování odpadních vod podle vynálezu je objasněn v příkladech 1 až 3, vztahujících se na odsiřování koksárenského plynu arsenitanovou vypírkou. První příklad popisuje srážení sulfidů arsenu sulfátem a využívá k tomu základní koksárenský plyn. Druhý příklad popisuje srážení sulfidů arsenu sulfidem sodným. Poslední příklad uvádí využití oddělených sulfidů arsenu ve vlastním odsiřovacím procesu.

Příklad 1

Do srážecí nádoby se předloží 1 000 litrů odpadního arsénového roztoku, obsahujícího cca 100 g oxidu arsenitého v litru, okyselí se přidavkem kyseliny sírové, s výhodou zředěné cca 1:2 vodou na pH 3 nebo na aciditu vyšší a zavedením přímé páry se kapalina vyhřeje na min. 50 °C. Poté se do srážecí nádoby zavádí základní koksárenský plyn s obsahem 10 až 20 g.m⁻³ sulfátu a nepohlčený plyn se vrací do koksárenského plynu k odsíření. Po cca 1 hod. srážení se v odebraném vzorku tekutiny po odfiltrování nerozpustných sulfidů stanoví zbytkový obsah arsenu a srážení se provádí ještě tak dlouho, dokud se nedosáhne hodnota 0,05 g v litru nebo nižší. Vysrážené sulfidy arsenu se oddělí sedimentací, filtrací, odstředěním nebo kombinací uvedených způsobů a promyjí horkou vodou. Z filtrátu i z promývací vody se nezreagované zbytky sulfátu vytěsní plynem, s výhodou z kapaliny předem vyhřáté přímou parou na min 50 °C. Vytěsňování se provádí nejvýhodněji odvětvenou částí koksárenského plynu, už odsířeného a desorpční plyn i s unášeným sulfátem se vrátí do odsiřovacího procesu. Alternativně lze k desorpci využít vzduch a tento s výhodou zavést k regeneraci nasyceného vypíracího roztoku.

Příklad 2

Do 1 000 litrů odpadního arsénového roztoku, okyseleného a vyhřátého podle příkladu 1 se pomalu a za míchání vlije 240 lit-

50 % hmot. roztoku sulfidu sodného, obsahujícího celkem asi 120 kg Na_2S . Průběh srážení se kontroluje dříve uvedeným způsobem a srážení se případně dokončí přidavkem dalšího roztoku sulfidu sodného, dokud obsah zbytkového arsenu v roztoku neklesne pod hodnotu uvedenou v příkladu 1.

Příklad 3

100 kg sulfidů arsenu, vyrobených podle příkladu 1 nebo 2 se za míchání postupně vnese do 1 300 litrů 10 % hmot. roztoku uhličitanu sodného nebo do ekvivalentního množství louhu sodného. Rozpouštění se urychlí zahřátím na cca 50 °C zavedením přímé páry. Po vyčeření vzniklého roztoku arsenitanu a thioarsenitanu sodného sedimentací, případně filtrací se využije k přípravě čerstvého roztoku pro základní odsiřování koksárenského plynu nebo ke krytí provozních ztrát.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob detoxikace odpadních arsenových vod z odsiřování koksárenského plynu, vyznačující se tím, že se pH odpadní arsenové vody upraví přidavkem kyseliny chlorovodíkové nebo sírové na hodnotu 3, na upravené odpadní arsenové vody se působí rozpustnou dvojmocnou sírou ve formě sulfánů nebo sulfidu sodného, vzniklá sraženina sulfidu arsenitého, případně jeho směs se sulfidem arseničným se oddělí sedimentací, filtrací, odstředěním nebo kombinací těchto způsobů a rozpustí se v ekvivalentním množství roztoku uhličitanu nebo louhu sodného, vzniklý roztok se vrací do procesu odsiřování koksárenského plynu, z upravené odpadní vody se vytěsní volný sulfán parou, vzduchem nebo odsiřeným koksárenským plynem.
2. Způsob detoxikace podle bodu 1, vyznačující se tím, že se na upravené odpadní vody působí koksárenským plynem, který obsahuje sulfán, nevyužitý koksárenský plyn se vrátí zpět do proudu koksárenského plynu k vypírce.