

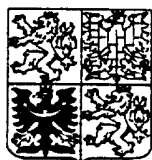
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

281 446

ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLUVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **3832-91**

(22) Přihlášeno: 16. 12. 91

(30) Právo přednosti:
22. 12. 90 DE 90/4041569

(40) Zveřejněno: 12. 08. 92

(47) Uděleno: 08. 08. 96

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 16. 10. 96

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:
C 02 F 1/58
C 02 F 9/00

(73) Majitel patentu:

Hoechst Aktiengesellschaft,
Frankfurt/Main, DE;

(72) Původce vynálezu:

Müller Thomas dipl. ing., Dinslaken, DE;
Fischer Rolf-Dieter, Oberhausen, DE;
Gerhardus Ulrich dipl. ing., Oberhausen,
DE;
Leder Norbert dipl. ing., Oberhausen, DE;
Poloszyk Klaus dipl. ing., Dorsten, DE;
Schneller Peter dr., Oberhausen, DE;
Brunke Wolfgang dipl. ing., Bottrop, DE;

(54) Název vynálezu:

**Způsob zpracování vodných roztoků
obsahujících sirovodík, kyanovodík
a amoniak**

(57) Anotace:

Vodné roztoky, znečištěné sirovodíkem, kyanovodíkem a amoniakem, se bezprostředně po svém vzniku k odstranění nečistot upraví na hodnotu pH 3 nebo nižší a zpracovávají se v odháněcí koloně inertním plynem. Potom se hodnota pH zvýší na 10 nebo na vyšší hodnotu a roztoky se zpracovávají ve druhé odháněcí koloně znova s inertním plynem.

CZ 281 446 B6

Způsob zpracování vodných roztoků obsahujících sirovodík, kyanovodík a amoniak

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu zpracování vodných roztoků, které obsahují sirovodík, kyanovodík a amoniak ve vázané nebo ve volné formě.

Dosavadní stav techniky

Při odplyňování a zplyňování uhlí vznikají kondenzáty a odpadní vody, ve kterých jsou ve větších množstvích rozpuštěny látky škodlivé pro životní prostředí. Vodné roztoky se proto nemohou bezprostředně vypouštět do běžných čisticích zařízení, do řek a do jiných vodních toků. Naopak je nutné nejdříve škodlivé látky z nich odstranit, přičemž je třeba dbát na přísná nařízení zákonů, týkající se maximální přípustné koncentrace škodlivých látek.

Nečistoty v roztocích jsou organické a anorganické povahy. K organickým látkám patří fenoly a jiné kyslík obsahující sloučeniny, jako jsou ketony, aldehydy a karboxylové kyseliny, dále sloučeniny, obsahující dusík, jako jsou deriváty pyridinu a sloučeniny síry. Jakožto nežádoucí anorganické látky jsou obsaženy převážně sirovodík, kyanovodík a amoniak v rozpuštěné formě, přičemž jsou obsaženy jako takové nebo ve formě sloučeniny.

Je známo v odpadních vodách rozpuštěné organické látky extrahovat rozpouštědly, která jsou s vodou nemísitelná nebo jen v nepatrné míře mísitelná. Anorganické nečistoty se oddělují s výhodou za využití vodní páry nebo inertních plynů, přičemž takový pracovní postup je vyvinut pro různé formy provedení.

Tak se podle spisu DE-AS 11 36 284 odstraňuje sirovodík a kyanovodík z kyselých koksárenských nebo podobných odpadních vod kontinuálně dvoustupňovým procesem vyfukováním prakticky inertními plyny, jako je například vzduch.

Ve spise DE 22 29 213 C2 se popisuje způsob zpracování odpadních vod ze zplyňování nebo z odplyňování uhlí, který je založen na oddělování oxidu uhličitého, sirovodíku a amoniaku z roztoku prostřednictvím páry. V tomto spise se nepřihlíží k odstraňování kyanovodíku a ke zpracování odpadních vod obsahujících kyanovodík.

Odstraňování kyselých plynů, jmenovitě oxidu uhličitého, oxidu siřičitého, sirovodíku a kyanovodíku a jejich směsí a volného a vázaného amoniaku ze zředěných roztoků se popisuje ve spise DE 26 52 524 C2. Způsob je založen na dvoustupňové kontinuální destilaci s odháněcí párou vedenou v protisměru.

Popisované způsoby vedou k výraznému snížení koncentrace škodlivých látek ve vodných roztocích, které obsahují uvedené nečistoty, takže se mohou udržet uvedené maximálně přípustné hodnoty. Ukazuje se však, že momentálně dosažené nízké hodnoty obsah kyanidu na rozdíl od hodnot jiných nečistot opět poněkud stou-

pají. Obzvláště odstraňování kyanidů nebo kyanovodíku z vodných roztoků je možné také jinými způsoby než destilací v jejích nej-různějších variantách. Obzvláště se pro čištění odpadních vod, obsahujících kyanidy, osvědčily chemické postupy. Tak se roztoky zpracovávají chlornanem, peroxidickými sloučeninami nebo ozonem nebo se kyanidy hydrolyzují při teplotách 180 až nad 200 °C za tlaku. Jeden z nejstarších chemických způsobů je založen na reakci kyanidu se železnatými solemi v alkalickém prostředí. Avšak tyto způsoby nevedou vždy k žádoucímu cíli nebo jsou z ekonomických důvodů jen omezeně použitelné.

Úkolem vynálezu je vyvinout způsob, který by neměl známé nedostatky a který by umožňoval účinné oddělení sirovodíku, kyanovodíku a amoniaku z jejich vodných roztoků.

Tento úkol vynález řeší způsobem zpracování vodných roztoků obsahujících sirovodík, kyanovodík a amoniak stripováním inertním plynným prostředím při zvýšené teplotě.

Podstata vynálezu

Podstata způsobu zpracování vodných roztoků obsahujících sirovodík, kyanovodík a amoniak spočívá podle vynálezu v tom, že se vodné roztoky bezprostředně po svém vzniku upravují na hodnotu pH 3 nebo nižší a v první odháněcí koloně se vypudí sirovodík a kyanovodík, potom se hodnota pH upraví na 10 nebo výše a ve druhé odháněcí koloně se vypudí amoniak.

S překvapením se způsobem podle vynálezu podařilo uvedené nečistoty z vodných roztoků odstranit do té míry, že se získaná vodná fáze může zavádět do běžných čističek nebo do vodních toků. Obzvláště je pozoruhodné, že se ve zpracované vodní fázi nepozoruje vzestup koncentrace kyanidu. Je možné, že způsob podle vynálezu zabráňuje parciální reakci kyanidu a sulfidu na rhodanid, který setrvává v roztoku a v průběhu doby opět odštěpuje kyanid. Zdůrazňuje se však, že toto vysvětlení je toliko hypotéza, pokusy k jejímu potvrzení nebyly provedeny.

Způsobem podle vynálezu je možno zpracovávat vodné roztoky, které obsahují sirovodík, kyanovodík a amoniak, jakéhokoliv původu. Způsobu podle vynálezu se však obzvláště používá pro zpracování odpadních vod, vznikajících při odplynování uhlí nebo při zplynování fosilních paliv, jako je uhlí kamenné a ropa.

Před oddělováním anorganických nečistot se doporučuje oddělovat z roztoků popřípadě obsažené pevné látky, jako jsou například saze, filtrací nebo sedimentací a organické látky například extrakcí rozpouštědly, která jsou nemísitelná s vodou.

Při praktickém provádění způsobu podle vynálezu se vodné roztoky destilují ve dvou oddělených, po sobě následujících stupních. Velmi podstatnou charakteristikou způsobu je skutečnost, že se vodné roztoky v prvním stupni silně okyselují na hodnotu pH přibližně 3 nebo nižší. Protože jsou roztoky zpravidla slabě kyselé, neutrální nebo alkalické, přidává se do nich odpovídající množství kyseliny. Vhodné jsou silné anorganické kyseliny, jako je s výhodou kyselina sírová nebo kyselina dusičná. Obzvláště se osvědčuje přidávat kyselinu do roztoků ve velmi časném stadiu,

účelně bezprostředně po jejich vzniku, to znamená bez meziuskladnění. Tím se zajišťuje, že kritické složky roztoku, sulfid a kyanid, nezreagují na sloučeniny, které se stripováním nemohou odstranit. Je samozřejmé, že se přidáním kyseliny kyanidy a sulfidy převádějí na své odpovídající sloučeniny s vodíkem.

Oddělování v silně okyselených roztocích obsažených plynných sloučenin, sirovodíku a kyanovodíku, se provádí stripováním v odháněcí (stripovací) koloně za použití plynného prostředí inertního nebo alespoň ve velké míře inertního, které se zavádí ve dně kolony. Jakožto inertní plynné prostředí se obzvláště osvědčuje vzduch a zvláště vodní pára. Vodní pára se s výhodou vytváří zplynováním části vodného roztoku, aby se nezvyšovalo celkové množství vody. Destilace se provádí při teplotě přibližně 60 až 150 °C, zvláště 80 až 120 °C a za tlaku 0,02 až 0,5 MPa, s výhodou 0,05 až 0,12 MPa. V průběhu destilace se dbá toho, aby se udržovala hodnota pH roztoku, aby alespoň nestoupala. Množství odháněcího plynu se řídí koncentrací nečistot ve vodném roztoku a zpracovávaným množstvím roztoku a určuje se tak, aby zbytkové množství kyanovodíku ve vyčištěné odpadní vodě podobně jako sirovodíku bylo přípustné. Podle daných provozních podmínek a množství látek je možno používat jak plněných, tak také patrových kolon, například kolon s kloboučkovými patry nebo kolon se záklopkovými patry. Podstatný vliv na výsledek stripování má počet pater dělicí kolony. Zjistilo se, že se obzvláště dobrých výsledků oddělení dosahuje, pokud má kolona 1 až 30 a zvláště 6 až 12 teoretických pater. Produkt a hlavy stripovací kolony, plynné podíly směsi a odvádějí ven.

Hodnota pH produktu ze dna první odháněcí kolony se přísadou alkalicky reagujících látek nastavuje na hodnotu alespoň 10. Jakožto alkalicky reagujících látek se používá hydroxidů alkalických kovů, zvláště hydroxidu sodného a s výhodou oxidu nebo hydroxidu vápenatého. Ve druhé odháněcí koloně se alkalický roztok opět destiluje s inertním nebo téměř za pracovních podmínek inertním plynem jakožto stripovacím prostředím. Jakožto inertního plynu se opět s úspěchem používá vzduchu nebo zvláště vodní páry. Teplota destilace je přibližně 60 až 150 °C, s výhodou 80 až 120 °C a tlak je 0,02 až 0,5 MPa a zvláště 0,05 až 0,12 MPa. Stejně jako v prvním stupni záleží množství stripovacího plynu na koncentraci nečistot a také na množství amoniaku v odpadní vodě a na množství odpadní vody. Pro destilaci se také v tomto kroku hodí plněné kolony nebo patrové kolony. Účinek oddělení je obzvláště příznivý při použití kolon a 5 až 50 a zvláště s 6 až 20 teoretickými patry. Jako v prvním destilačním stupni se produkt a hlavy plně nebo částečně kondenzuje. Kondenzát se vrací do hlavy kolony a plynný podíl, amoniak se odvádí ven.

Oddělené, plynné proudy, sirovodík a kyanovodík z prvního stupně a amoniak ze druhého stupně, se dále zpracovávají o sobě známým způsobem například absorpcí nebo spalováním. Podle zvlášť výhodného způsobu provedení vynálezu se spalování provádí katalyticky, například ve Clausově jednotce.

Roztoky, zpracované novým způsobem podle vynálezu, obsahují méně než 1 mg sirovodíku a méně než 5 mg lehkou uvolnitelného kyanovodíku (to znamená kyanovodíku z kyanidů) vždy na 1 litr odpadní vody a maximálně 10 mg NH_3 /l. Mohou být proto bez dalších

opatření zaváděny do běžných čističek a do přírodních toků.

Vynález je vysvětlen na připojeném výkresu, kde na obr. 1 a 2 jsou dvě příkladná provedení způsobu podle vynálezu.

V případě formy provedení podle obr. 1 se rozpuštěné plynné nečistoty oddělují stripováním párou, v případě formy provedení podle obr. 2 pomocí jiného inertního plynného prostředí, například vzduchu.

V obou případech sestává jednotka v podstatě z odháněcí kolony 1 a 2.

Hodnota pH odpadních znečištěných vod se přísadou kyselé re-agencie prostřednictvím potrubí 12 upravuje na 3 nebo nižší hodnotu a odpadní voda se prostřednictvím čerpadla 7 potrubím 11 zavádí do předehříváče 8 kde se předehřívá na teplotu odpovídající téměř teplotě varu a dále se vede potrubím 13 do hlavy 14 kolony 1. Z hlavy 14 proudí odpadní voda přes vestavby 9 na dno kolony. Část odpadní vody se ve vyhříváči 3 zplyňuje. Pára se vede potrubím 17 v protiproudu se zřetelem na odpadní vodu do hlavy 14 kolony a dále se zavádí do kondenzátoru 5. V protiproudu vedená pára odstraňuje v odpadní vodě rozpuštěné nečistoty, sirovodík a kyanovodík. V kondenzátoru 5 se vodní pára, která zkondenzuje, a plyny, které unikají jako produkt z hlavy potrubím 15 od sebe oddělují. Zkondenzovaná pára se potrubím 16 zavádí zpět do hlavy 14 kolony.

Zbývá odpadní voda, znečištěná v podstatě amoniakem a zbytkovými kyanidy, se ze dna odháněcí kolony 1 odtahuje prostřednictvím potrubí 18 a její hodnota pH se přísadou alkalických reagentů z potrubí 19 nastavuje na hodnotu 10 nebo na vyšší hodnotu. Pomocí čerpadla 20 se odpadní voda zavádí do vyhříváče 21, kde se opět zahřívá na teplotu odpovídající přibližně varu, a potom se zavádí do hlavy 22 odháněcí kolony 2. Odháněcí kolona 2 se provozuje odpovídajícím způsobem se zřetelem na odháněcí kolonu 1. Proti dolů přes vestavby 10 kolony tekoucí vodě se vede pára, vytvářená nepřímým vyhříváním části odpadní vody ve vyhříváči 4 potrubím 26. Přitom se vypuzuje v odpadní vodě rozpuštěný amoniak a další podíly kyanidu. Směs amoniaku a vodní páry se ochlazuje v kondenzátoru 6 tak, že zkondenzuje jen vodní pára. Znovu se zavádí potrubím 23 do hlavy 22 odháněcí kolony 2. Amoniak se vede potrubím 24 do sběrného potrubí 25 pro odpadní plyny, kterým se vede spolu se sirovodíkem a kyanovodíkem do jednotky pro zpracování, například do Clausovy jednotky.

Vyčištěná odpadní voda se ze dna odháněcí kolony 2 odvádí potrubím 27 a může se bez dalších opatření zavádět do čisticí jednotky nebo také do vodních přírodních toků.

Pracovní tlak v odháněcí koloně 1 a v odháněcí koloně 2, a tím také teplotě varu se mohou měnit v širokých mezích. Proto je možné, k lepšímu využití energie, provozovat odháněcí kolonu 2 za nižšího tlaku než odháněcí kolonu 1. Kondenzační teplo vodní páry v odháněcí koloně 1 se potom může využívat k nepřímému vyhřívání dna odháněcí kolony 2, přičemž se kondenzátor 5 a vyhříváč 4 spojují na jeden výměník tepla.

Forma provedení způsobu podle vynálezu podle obr. 2 používá pro vypuzování amoniaku, sirovodíku a kyanovodíku nikoli vodní páry, získané zplyněním části odpadní vody, ale jiného plynného prostředí, například vzduchu, který proudí potrubím 17 popřípadě 26 do odháněcí kolony 1 popřípadě do odháněcí kolony 2.

Způsob podle vynálezu blíže objasňují následující příklady praktického provedení, které však vynález nijak neomezuje.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Do jednotky podle obr. 1 se zavádí $4,3 \text{ m}^3$ odpadní vody za hodinu, přičemž 1 litr obsahuje 117 mg NH_3 , 211 mg sirovodíku, a 503 mg kyanovodíku ve formě solí a jejíž hodnota pH je 5,9. Přísadou 240 g kyseliny sírové (hmotnostně 100 %) na 1 m^3 odpadní vody se hodnota pH upraví na 3. Odpadní voda se v předehříváči ohřeje na 95°C a zavede se do hlavy 14 odháněcí kolony 1. Na dně odháněcí kolony 1 se přibližně hmotnostně 10 % odpadní vody ve vyhříváči 3 odpaří. Vodní pára se vede v protiproudu se zřetelem na odpadní vodu do hlavy 14 odháněcí kolony 1, ve které se pracuje za tlaku 0,1 MPa. Ke kondenzaci vodní páry se odhlazuje hlavový produkt v kondenzátoru 5 na přibližně 85°C . Vodní pára se vrací do hlavy 14 odháněcí kolony 1, plynné produkty kondenzátu se odvádějí do zpracování odpadních plynů. Produkt ze dna odháněcí kolony 1 obsahuje ještě přibližně 0,2 mg sirovodíku na litr a přibližně 7 mg kyanovodíku na litr a také celkové množství amoniaku ve formě solí. Přidáním 340 g hydroxidu sodného na 1 m^3 produktu ze dna odháněcí kolony 1 se jeho hodnota pH zvýší na 10. Odpadní voda se zahřeje ve vyhříváči 21 na přibližně 95°C a zavádí se do hlavy odháněcí kolony 2, která pracuje za stejného tlaku 0,1 MPa jako odháněcí kolona 1. Ve vyhříváči 4 se odpaří přibližně hmotnostně 10 % produktu ze dna odháněcí kolony 1 a vodní fáze z hlavy 22 odháněcí kolony 2 se vede v protisměru. Produkt získaný ve hlavě 22 se ochlazuje v kondenzátoru 6 na 85°C ke zkondenzování vodného podílu, který se potrubím 23 zavádí zpět do hlavy 22 odháněcí kolony 2. Plynný podíl kondenzátu, v podstatě amoniak, se spolu s odpadním plynem z odháněcí kolony 1 zavádí do jednotky pro zpracování odpadního plynu. Na dně odháněcí kolony 2 je $4,3 \text{ m}^3$ odpadní vody za hodinu, přičemž každý litr obsahuje 4,1 mg NH_3 , 0,2 mg sirovodíku a 3,3 mg kyanovodíku ve formě solí.

Příklad 2

Opakuje se způsob podle příkladu 1 s odpadní vodou, která obsahuje na jeden litr 328 mg NH_3 , 160 mg sirovodíku a 423 mg kyanovodíku ve formě solí. Přísadou 97 g kyseliny sírové (hmotnostně 100 %) na 1 m^3 odpadní vody se hodnota pH odpadní vody upraví na 3. Po zpracování odpadní vody, jak je popsáno v příkladu 1, obsahuje produkt na dně odháněcí kolony 1 na litr přibližně 0,2 mg sirovodíku, 4,0 mg kyanovodíku a celkové množství NH_3 ve

formě solí. Do produktu ze dna odháněcí kolony 1 se přidá 1 030 g hydroxidu sodného na 1 m³, takže se hodnota pH upraví na 11. Postupuje se jako podle příkladu 1. Dno kolony 2 obsahuje na hodinu 4,3 m³ odpadní vody obsahující v litru 3,0 mg NH₃, 0,6 mg sirovodíku a 1,9 mg kyanovodíku ve formě solí.

Průmyslová využitelnost

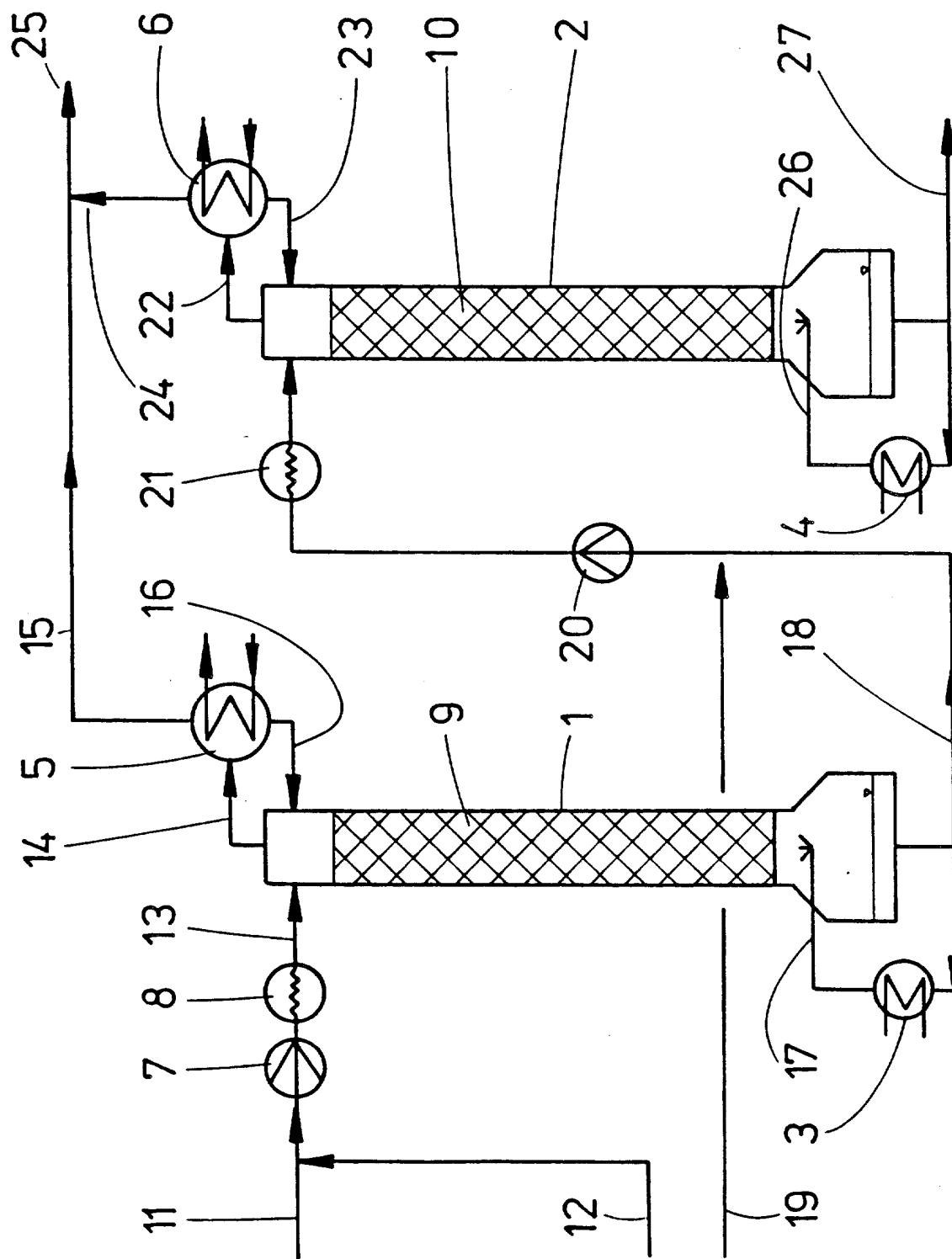
Účinný způsob odstraňování sirovodíku, kyanovodíku a amoniaku z odpadních vod, zvláště ze zplyňování nebo z odplyňování uhlí, prováděný v odháněcí koloně.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

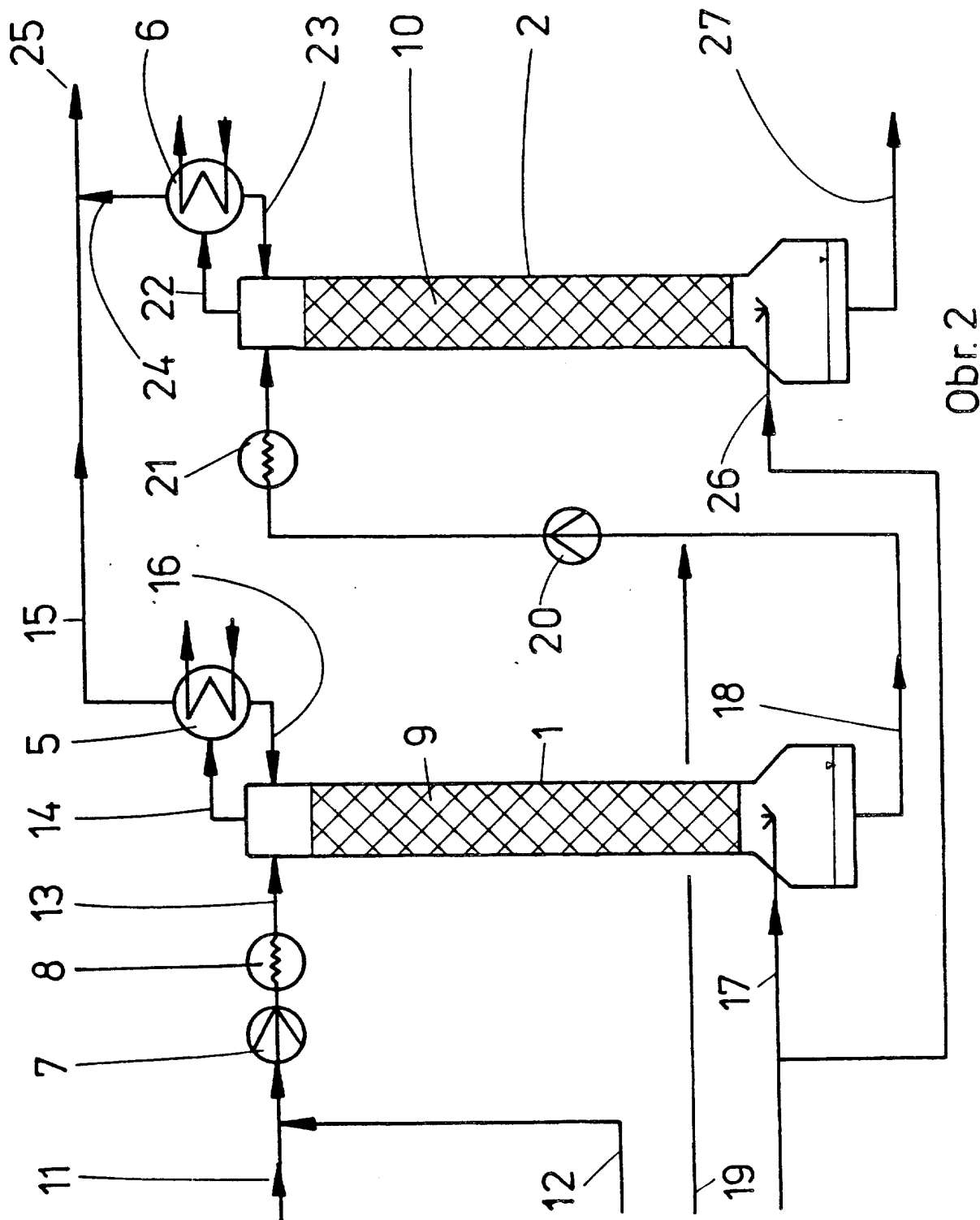
1. Způsob zpracování vodných roztoků, obsahujících sirovodík, kyanovodík a amoniak, odháněním za použití inertních plynných médií při teplotě v rozmezí 60 až 150 °C, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se hodnota pH vodného roztoku bezprostředně po jeho vzniku upraví na hodnotu 3 nebo nižší a v první odháněcí koloně se odežene sirovodík a kyanovodík, potom se hodnota pH upraví na hodnotu 10 nebo vyšší a ve druhé odháněcí koloně se odežene amoniak.
2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se hodnota pH upravuje na hodnotu 3 nebo nižší kyselinou sírovou nebo kyselinou dusičnou a hodnota pH se upravuje na hodnotu 10 nebo vyšší hydroxidem sodným nebo oxidem nebo hydroxidem vápenatým.
3. Způsob podle nároků 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se v první odháněcí koloně odstraňuje sirovodík a kyanovodík a ve druhé odháněcí koloně se odstraňuje amoniak odháněním vzduchem nebo s výhodou parou jako plynným médiem.
4. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se pára získá ze zpracovávaného roztoku.
5. Způsob podle nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se zpracování vodného roztoku v první i druhé odháněcí koloně provádí při teplotě 60 až 150 °C, výhodně 80 až 120 °C a za tlaku 0,02 až 0,5 MPa, výhodně 0,05 až 0,12 MPa.
6. Způsob podle nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že první odháněcí kolona má 1 až 30, výhodně 6 až 12 teoretických pater.
7. Způsob podle nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že druhá odháněcí kolona má 5 až 50, výhodně 6 až 20 teoretických pater.
8. Způsob podle nároků 1 až 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se produkt z hlavy první a/nebo druhé odháněcí kolony kondenzuje a vrací zpět do hlavy odpovídající kolony.

9. Způsob podle nároků 1 až 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se oddělené látkové proudy, obsahující sirovodík, kyanovodík a amoniak, katalyticky spalují.

2 výkresy



Obr. 1



Obr. 2

Konec dokumentu