

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 40729

Kl. 85 c, 1

Szczepan Eugeniusz Słowiński

Tomaszów Mazowiecki, Polska

Sposób oczyszczania ścieków powiskozowych

Patent dodatkowy do patentu nr 40126

Patent trwa od dnia 25 marca 1957 r.

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu oczyszczania ścieków z fabryk sztucznego jedwabiu, pracujących metodą wiskozową oraz z zakładów syntezy dwusiarczku węgla. Przedmiotowe ścieki, zwane ogólnie ściekami powiskozowymi, powstają głównie w procesach:

1. merceryzacji celulozy i filtracji wiskozy — ścieki alkaliczne,
2. przędzenia jedwabiu i włókien ciętych — ścieki kwaśne,
3. wykończania jedwabiu, włókna i folii — ścieki przeważnie obojętne.

Zawierają one w swym składzie oprócz organicznych związków, jak celuloza i jej pochodne, węglowodory alifatyczne i ślady kwasów tłuszczowych, także związki nieorganiczne, z których wymienić należy wspólny dla obu produkcji siarkowódór i dwusiarek węgla oraz sole sodowe i wolny kwas siarkowy. Z kationów spotykane są: wapń, glin, żelazo, cynk, ślady ołowiu, miedzi i tytanu. Z metaloidów występują w przeważającej ilości: siarczany i elementarna siarka, ponadto znajduje się w ściekach krzemionkę, chlorki oraz niewielkie ilości siarczków (Pb, Cu).

Ścieki powiskozowe, które powstają w bardzo dużych ilościach (do 2 m³ na 1 kg jedwabiu) posiadają podczas normalnego przebiegu produkcji ogólny odczyn kwaśny i są dotychczas zwykle odprowadzane bezpośrednio do rzek lub poprzez kanalizację komunalną do odbiornika. Wywierają tak w jednym jak i w drugim przypadku bardzo szkodliwy wpływ, powodując przez tworzenie osadów dennych zanik życia biologicznego w rzekach, zatruwają wyziewami atmosferę w otoczeniu miejsc ściekowych i korodują tworzywa kanałów miejskich.

Do najbardziej szkodliwych składników ścieków powiskozowych zalicza się: siarkowódór, dwusiarek węgla, hemicelulozę i wolny kwas siarkowy.

Jest rzeczą znaną oczyszczanie ścieków wiskozowych przez alkalizowanie mlekiem, wapniem i dekantację powstałego osadu. Sposób ten oczyszcza ścieki tylko od zawieszin i wolnego kwasu siarkowego. Znany jest także sposób usuwania ze ścieków wolnego siarkowodoru, oparty o prymitywną metodę przewietrzania — kwaśnych ścieków wiskozowych — powietrzem. Za-

awansowane są również prace nad biologiczną metodą oczyszczania ścieków viskozowych oraz czynione są próby chlorowania ścieków chlorem gazowym. Wymienione wyżej metody są jednak mało ekonomiczne i oczyszczają ścieki w stopniu niedostatecznym. Takie ścieki zawierają jeszcze składniki gazowe (siarkowodoru do 4 mg w litrze) i prawie cały dwusiarczek węgla, a niekiedy również osad organiczny; — nadal więc wpływają toksycznie na rozwój życia biologicznego rzek i odbiorników. Należy wspomnieć o patencie PRL Nr 39889, który podaje sposób oczyszczania ścieków powiskozowych (z dwusiarczku węgla i siarkowodoru) przez utlenianie podchlorynami.

Zaobserwowano, że — początkowo bezbarwne — kwaśne ścieki powiskozowe po dodaniu rudy darniowej i zalkalizowaniu przybierają zabarwienie brunatno-zielone i nie wykazują prawie żadnego zapachu, a wydzielony z tak spreparowanych ścieków osad posiada barwę czarną, która na powietrzu zmienia się na ceglastą. Stwierdzono, że wodny roztwór dwusiarczku węgla po przepuszczeniu przez warstwę oleju mineralnego traci rozpuszczony w sobie dwusiarczek węgla. Podobne zjawisko zachodzi także, gdy olej mineralny zastąpi się olejem roślinnym, terpentyną lub benzyną. Udowodniono, że wodny roztwór dwusiarczku węgla przepuszczony przez przestrzeń wypełnioną metanem lub propanem traci rozpuszczony w sobie dwusiarczek węgla.

Obecnie, na podstawie wyżej zacytowanych faktów, opracowano metodę umożliwiającą w sposób ekonomiczny rozwiązać zagadnienie oczyszczania ścieków powiskozowych. Otóż zgodnie z wynalazkiem sposób ten polega na tym, że kwaśne z reguły ścieki powiskozowe zadaje się związkami żelaza, następnie alkalizuje się je, dekantuje i przepuszcza przez warstwę wodorotlenku żelazowego, który osadzony na porowatym podłożu wiąże znajdujące się w ścieku siarczki alkaliczne; jednocześnie, w przeciwnym kierunku przepływu ścieków wtłacza się gazowy węglowódor (metan, gazol, gaz generatorowy) lub powietrze.

Oczyszczanie ścieków powiskozowych prowadzi się według wynalazku w trzech fazach:

1. Neutralizacja ścieków.
2. Sedymentacja osadu.
3. Wiązanie siarkowodoru i desorbcja CS_2 .

Istotą wynalazku jest wiązanie siarkowodoru — poprzez stadium siarczków — przez wodorotlenek żelazowy osadzony na porowatym podłożu i desorbcja gazowa dwusiarczku węgla.

Ad 1. Neutralizację ścieków viskozowych prowadzi się w dwóch etapach. Stosuje się według wynalazku wstępną neutralizację ścieków za pomocą zmielonej rudy darniowej i utlenionego osadu z poprzedniej dekantacji. Doprowadzenie osadu pierwotnego lokalizuje się przy wylocie kanału ściekowego z oddziału produkcyjnego. Przez wstępną neutralizację uzyskuje się obniżenie stężenia jonów wodorowych do pH bliskiego 7, oraz polepsza się warunki koagulacji osadu. Drugi etap neutralizacji odbywa się przed wejściem, połączonych ścieków viskozowych na właściwą oczyszczalnię i polega na alkalizowaniu ich mlekiem wapiennym do pH maximum 10,3.

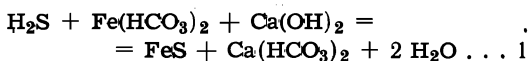
Oprócz wymienionych wyżej korzyści, jakie daje wstępna neutralizacja uzyskuje się dodatkową oszczędność na surowcu, jakim jest wapno palone oraz powoduje się, że proces alkalizowania ścieków mlekiem wapiennym można bardzo łatwo opanować, przez ustawienie — na stałe — szczeliny dozującej tak, aby pH ścieków oscyloowało w granicach 7,5—10,3.

Ad 2. Dekantację ścieków powiskozowych prowadzi się w betonowych osadnikach przepływowych, obliczonych na 3—4-ro godzinne przebywanie ścieków. Osadnik posiada wstępną komorę sedymentacji i dwudzielny basen dekantacyjny. Nagromadzony, we wgłębieniu skośnego dna mulisty osad usuwany jest samoczynnie, za pomocą ciśnienia hydrostatycznego na zewnątrz i podawany jest pompą na wysokie pionowe kolumny dekantacyjne, które powodują jego zagęszczenie.

Optimum warunków koagulacji osadu zależy (przy temperaturze ca 22°) wyłącznie od stopnia natlenienia ścieku i od pH roztworu ściekowego.

Wytworzony osad zawiera głównie węglany wapnia, hemicelulozę, siarczek żelaza, elementarną siarkę oraz małą stosunkowo ilość siarczamu wapniowego. Przy dostatecznej ilości żelaza osad przyjmuje barwę od ciemnoszarej do czarnej; na powietrzu utlenia się do barwy ceglastej. Utleniony, za pomocą powietrza lub wody chlorowej osad używa się według wynalazku do wstępnej neutralizacji ścieków lub łącznie z mlekiem wapiennym do alkalizacji.

Ad 3. Siarkowódor, występujący w kwaśnych ściekach viskozowych w formie gazowej — po procesie neutralizacji przechodzi w postać siarczku żelazowego, zgodnie z równaniem:



Ponieważ stężenie siarkowodoru w ściekach

ulega dość dużym wahaniom i często przekracza przeciętną średnią, a ilość dostarczanego z rudą darniową żelaza jest constans, przeto zdarza się, że ścieki po dekantacji zawierają jeszcze siarkowódor pod postacią rozpuszczalnych w wodzie siarczków alkalicznych, które mogłyby swobodnie przechodzić do odbiornika. Aby uniknąć tej ewentualności wpuszcza się według wynalazku zdekantowane ścieki powiskozowe na pionowy filtr przepływowy, spełniający rolę desorbera dwusiarczku węgla. Wnętrze filtru wypełnione jest masą porowatą, nasyconą według wynalazku wodorotlenkiem żelazowym. Masę porowatą stanowi według wynalazku gąbka wiskozowa, koks, żużel, torf lub grube trociny.

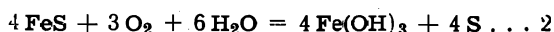
Filtr przepływowy, zbudowany w kształcie wysokiego na siedem metrów walca posiada w swym wnętrzu perforowane półki, na których umieszcza się porowate wypełnienie. Przepływowa kolumna filtrująca w dolnej swej partii zalana jest według wynalazku warstwą spływającego po wypełnieniu ścieku, która to warstwa stanowi syfonowe zamknięcie odpływu. Nad lustrem cieczy znajduje się przewód doprowadzający według wynalazku sprężony węglowódor lub powietrze. Górna część kolumny, zakończona głowicą odprowadza wydostające się — poprzez porowate uwarstwienie wnętrza — gazy do absorbującej dwusiarek węgla płuczki olejowej. Olej absorbcyjny poddaje się regeneracji na zawartość dwusiarczku węgla.

Wodorotlenek żelazowy osadzony na porowatym wypełnieniu kolumny filtracyjnej spełnia rolę medium wiążącego siarkowódor, natomiast samo wypełnienie stanowi czynnik wybitnie zwiększający wymienną powierzchnię ścieku dla gazowej desorpcji dwusiarczku węgla, oraz — przy zastosowaniu gąbki wiskozowej — obniża pH roztworu ściekowego do wartości ca. 7,5.

Ekshaustory przy filtrach pracujących na powietrze muszą podawać dwa razy większą objętość gazu, aniżeli podczas pracy na gazowy węglowódor (metan, propan, butan, gazol). W pierwszym przypadku, przy pracy na powietrze, osiągamy równoczesną, automatyczną regenerację siarczku żelazowego, który powstaje z biegiem czasu w masie porowatej, oraz powodujemy jednoczesny spadek biologicznego zapotrzebowania tlenu w ściekach.

Przy pracy „na gazowy węglowódor“ konieczne jest, dla regeneracji wypełnienia okresowe

przedmuchiwanie kolumny tlenem lub powietrzem. Regeneracja wypełnienia zachodzi według równania:



Gdy zawartość siarki w masie porowatej dojdzie do wartości ca. 20—30% wówczas wypełnienie porowate usuwa się, a kolumnę napełnia nową masą.

Oczyszczone według wynalazku ścieki powiskozowe zawierają około 1000 mg suchej pozostałości w litrze; są to w przeważającej ilości siarczany, węglany i chlorki wapniowe. Związków organicznych, przy dobrze pracujących osadnikach nie powinno być więcej jak ca. 0,01%.

Przykład. Dla oczyszczalni, której przepustowość ścieków wynosi ca. 1500 m³/h potrzebny jest basen dekantacyjny o wymiarach 80×100×3 m. Średnica przepływowej kolumny filtrująco-desorbcyjnej winna wynosić 7 m, a wysokość warstwy wypełniającej 6 m. Ilość perforowanych półek w kolumnie: 6, wysokość warstwy syfonowej 2 m. Przy średniej analizie ścieków: 30 mg CS₂ i 8 mg H₂S w litrze, wypełnienie kolumny pracuje nieprzerwanie przez cały rok, regenerując w swym wnętrzu około 30 ton elementarnej siarki.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania ścieków, powiskozowych, znamienny tym, że poszczególne kanały ściekowe zubożają się za pomocą mieszaniny rudy darniowej i utlenionego osadu z pierwotnych dekantacji, następnie do połączonych ścieków powiskozowych dozuje się mleko wapienne tak, aby pH ścieków nie przekraczało 10,3 i po sedymentacji osadu w dekanterach kieruje się zdekantowane ścieki na kolumnę desorpcyjną, wypełnioną porowatą masą, nasyconą wodorotlenkiem żelazowym, i w której to kolumnie od dołu, w przeciwnym kierunku przepływu ścieku włączane są węglowodory lub powietrze.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że wstępne zubożanie ścieków prowadzi się za pomocą zmielonej rudy darniowej i utlenionego osadu z poprzednich dekantacji.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że zdekantowane ścieki powiskozowe poddaje się desorpcji na zawartość dwusiarczku węgla.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że desorbcję gazową dwusiarczku węgla prowadzi się na masie porowatej, jak koks, gąbka wiskozowa, żużel, torf lub grube trociny.
5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że masa porowata nasycona jest wodorotlenkiem żelazowym.
6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że dolna partia kolumny desorbcyjnej zalana jest

spluwającym po wypełnieniu ściekiem i stanowi syfonowe zamknięcie odpływu.

7. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że od dołu, w przeciwnym kierunku przepływu ścieków włącza się węglowodory, jak metan, gazol, gaz generatorowy lub powietrze.

Szczepan Eugeniusz Słowiński

