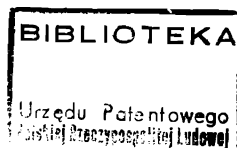


C02 5/00



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 40126

Kl. 85 c, 1

Szczepan Eugeniusz Słowiński

Tomaszów Mazowiecki, Polska

Sposób oczyszczania ścieków powiskozowych

Patent trwa od dnia 29 sierpnia 1956 r.

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu oczyszczania ścieków z fabryk wiskozowych i zakładów syntezy dwusiarczku węgla. Ścieki te, zwane ogólnie ściekami powiskozowymi, powstają głównie przy produkcji alkaliceleulozy i wiskozy — ścieki alkaliczne, w procesie przędzenia jedwabiu i włókiem ciętych — ścieki kwaśne oraz przy wykończaniu jedwabiu, włókna i folii — ścieki przeważnie obojętne. Zawierają one w swym składzie prócz związków organicznych (pochodne celulozy, ślady wyższych węglowodorów i kwasów tłuszczowych) także związki nieorganiczne, jak wspólny dla obu produkcji siarkowodor i dwusiarek węgla oraz sole sodowe i wolny kwas siarkowy. Z kationów — prócz sodu — spotykane są w dużo mniejszych ilościach: wapń, glin, żelazo, magnez, cynk, ołów, ślady miedzi i tytanu. Z metaloidów występują w przeważającej ilości siarczany i elementarna siarka, ponadto znajduje się w ściekach krzemionkę, chlorki i ślady fosforynów, niekiedy siarczki, tiosiarczany i kwaśne węglany.

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 zwykle odprowadzane bezpośrednio do rzek lub poprzez kanalizację komunalną do odbiorników. 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 kordują tworzywa kanałów miejskich.

Najbardziej szkodliwymi składnikami ścieków powiskozowych są: siarkowodor, dwusiarek węgla, hemiceluloza i wolny kwas siarkowy.

Jest rzeczą znaną oczyszczanie ścieków wiskozowych przez alkalizowanie mlekiem wapniowym i dekantację powstałego osadu. W celu dalszego oczyszczenia takie ścieki poddaje się przewietrzaniu, przy czym powietrze unosi ze sobą składniki gazowe — H₂S i CS₂. Znane jest także przepuszczanie ścieków przez warstwę koksu z jednoczesnym przewietrzaniem. Za-

awansowane są również prace nad biologiczną metodą oczyszczania ścieków wiskozowych, oraz czynione są próby chlorowania ścieków chłodem gazowym. Wymienione wyżej metody są mało ekonomiczne i oczyszczają ścieki w stopniu niedostatecznym. Takie ścieki zawierają jeszcze składniki gazowe (siarkowodoru do 4 mg/litr i dwusiarczku węgla do 8 mg w litrze) a więc nadal wpływają szkodliwie na życie biologiczne rzek. Należy wspomnieć o patencie PRL nr 39889, który podaje sposób oczyszczania ścieków powiskozowych przez utlenienie substancji gazowych — podchlorynami.

Stwierdzono, że przez zneutralizowanie ścieków powiskozowych do PH większego od 7 i następne przepuszczenie ich przez warstwę żużla wielkopiecowego otrzymuje się ścieki klarowne i bezwonne. Takie ścieki zawierają ślady siarkowodoru (ułamki mg w litrze) i do 90% pierwotnej ilości dwusiarczku węgla. Udo wodniono, że powstały po zneutralizowaniu osad posiada dobrze rozwiniętą powierzchnię chłonną i absorbuje na tej powierzchni tworząc się w ścieku tiowęgla. Stwierdzono dalej, że żużel wielkopiecowy, jak również lepszy od niego żużel kotłowy po pewnym czasie traci własność wiązania siarkowodoru, a szybciej jeszcze sorbcji dwusiarczku węgla.

Zaobserwowano, że wodny roztwór dwusiarczku węgla po przepuszczeniu przez warstwę oleju mineralnego traci rozpuszczony w sobie CS₂.

Stwierdzono, że do tego celu najlepiej nadaje się olej o małej lepkości, małym ciężarze właściwym i wysokim punkcie zapłonu. Spostrzeżono, że — początkowo bezbarwne — ścieki powiskozowe po dodaniu jonów żelazowych i zalkalizowaniu przybierają zabarwienie czarno-zielone, a po sedymentacji osadu ścieki takie wykazują bardzo małą zawartość siarkowodoru i zmniejszoną zawartość dwusiarczku węgla. Stwierdzono, że osad powstały po zubożeniu ścieków wiskozowych składa się między innymi z węglanów wapnia i siarczków żelaza. Udo wodniono, że w zalkalizowanych ściekach przy dostatecznej ilości jonów Fe⁺⁺⁺ lub Fe⁺⁺ cały siarkowodor przechodzi w siarczek żelazowy i żelazawy.

Obecnie — na podstawie wyżej zacytowanych faktów — znaleziono metodę umożliwiającą w sposób ekonomiczny rozwiązać zagadnienie oczyszczania ścieków powiskozowych. Otóż

zgodnie z wynalazkiem sposób ten polega na tym, że ścieki powiskozowe zubożają się za pomocą osadu z pierwotnych dekantacji, następnie alkalizuje się je mlekiem wapiennym (do pH ca 8—9) a po sedymentacji osadu przepuszcza przez warstwę masy porowatej nasyconej wodorotlenkiem żelazowym i kieruje na olejową absorbcję dwusiarczku węgla, potem przepuszcza się ścieki przez filtr koalescencyjny z grubych trocin lub torfu i ostatecznie wpuszcza się ścieki poprzez kaskadowe napowietrzenie do odbiornika.

Oczyszczanie ścieków powiskozowych prowadzi się według wynalazku w sześciu fazach:

1. neutralizacja ścieku
2. sedymentacja osadu
3. wiązanie siarkowodoru
4. absorbcja dwusiarczku węgla
5. absorbcja oleju
6. napowietrzanie ścieków

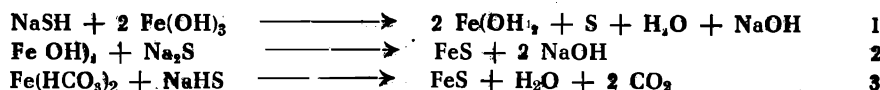
Istotą wynalazku jest związanie siarkowodoru — poprzez stadium siarczków — na masie porowatej, nasyconej wodorotlenkiem żelazowym, oraz absorbcja dwusiarczku węgla w oleju mineralnym.

Ad 1°. Neutralizację ścieków powiskozowych prowadzi się w dwóch etapach. Stosuje się według wynalazku wstępną neutralizację ścieków wiskozowych osadem z poprzednich sedymentacji. Osad uzyskany w ciągu tygodniowego procesu dekantacji ścieków, utlenia się tlenem powietrza lub wodą chlorową i wzbogaca według wynalazku w jony żelazowe przez dodanie zmielonej rudy darniowej. Tak spreparowany osad, posiadający jeszcze pierwotną konsystencję gęstej zawiesiny dozuje się w sposób ciągły do połączonych — kwaśnych z reguły — ścieków wiskozowych. Wstępna neutralizacja za pomocą osadu powoduje, że kwasowość ścieków maleje a pH roztworu ściekowego osiąga wartość bliską 7.

Następuje drugi etap — alkalizowanie ścieków; ścieki powiskozowe — po wstępnej neutralizacji osadem — poddaje się wtórnemu alkalizowaniu za pomocą mleka wapiennego lub ługu sodowego. Dozowanie mleka wapiennego winno być tak dobrane, aby pH ścieków oscyloowało w granicach 8—9.

W procesie neutralizacji ścieków zachodzi nie tylko zjawisko zubożniania wolnego kwasu

siarkowego i siarkowodorowego — jonami wapniowymi, lecz zachodzi także proces wiązania



Jest rzeczą celową, aby do wtórnej neutralizacji ścieków używać odpadkowego wodorotlenku sodowego, pozostającego na dnie cystern do ługu płynnego. Te pozostałości ługu, zwykle wmywane z cystern jako bezużyteczne, zawierają w danym przypadku pożyteczne związki glinu, żelaza, wapnia i krzemionki.

Ad 2°. Sedymtację wytworzonego osadu prowadzi się w osadnikach przepływowych, obliczonych na 4-ro godzinne przebywanie ścieków, posiadających skośne dno i urządzenie do samoczynnego usuwania nagromadzonego osadu. Optimum warunków koagulacji jest zależne od pH roztworu i zamyka się cyfrą 10,3.

Wytworzony osad zawiera głównie węglany wapnia, hemicelulozę, siarczek żelaza, elementarną siarkę oraz małą stosunkowo ilość siarczuanu wapniowego.

Ad 3°. Po zalkalizowaniu ścieków, siarkowodor występuje przeważnie w formie trwale związanego siarczku żelazawego lub żelazowego, lecz może się zdarzyć — w przypadku niedostatecznej ilości jonów Fe^{+++} lub przy zawyżonej ilości wolnego H_2S , że zdekantowane ścieki zawierają również siarczki alkaliczne.



Ad 4°. Oczyszczanie ścieków powiskozowych od dwusiarczku węgla prowadzi się według wynalazku w oleju mineralnym. Ścieki wiskozowe oczyszczone w uprzednich operacjach z takich zanieczyszczeń jak: celuloza, kwas siarkowy, hemiceluloza, siarkowodor, kieruje się na pionowe zbiorniki wypełnione olejem mineralnym. Ścieki powiskozowe spływają poprzez warstwę pierścieni Raschiga do 4-ro metrowej warstwy olejowej, skąd dolnym przelewem — w sposób ciągły — są odprowadzane do drugiego absorbera olejowego. Wysokość warstwy oleju w drugim zbiorniku wynosi ca 3 metry. Olej absorbcyjny znajduje się w cyrkulacji przeciwną z jednoczesną regeneracją dwusiarczku węgla przez ogrzewanie oleju do temperatury 70°.

Do absorpcji dwusiarczku węgla ze ścieków powiskozowych stosuje się według wynalazku

siarczków z obecnymi w roztworze jonami Fe^{+++} i Fe^{++} , według równania:

Takie ścieki wywiązywałyby w zetknięciu z kwaśnymi wodami odbiornika wolny siarkowodor. Aby uniknąć tej ewentualności tj. aby zapewnić całkowitą nieobecność jonów SH^- w ściekach, wypuszcza się zdekantowane ścieki powiskozowe do poziomego lub pionowego, otwartego filtru przepływowego, gdzie następuje całkowite usunięcie nie związanego trwale siarkowodoru. Wypełnienie tych filtrów składa się z masy porowatej, nasyczonej według wynalazku wodorotlenkiem żelazowym. Masę porowatą stanowi według wynalazku gąbka wiskozowa, torf lub trociny. Celem obciążenia masy porowatej, której ciężar właściwy jest mniejszy od 1, miesza się ją według wynalazku z żużlem wielkopieczowym lub kotłowym. Czas przebywania ścieków na filtrach porowatych wirien wynosić około 30 minut.

Masa porowata wysycona wodorotlenkiem żelazowym powoduje w przypadku przealkalizowania ścieków obniżenie stężenia jonów wodorowych roztworu ściekowego do pH ca 7,5. Wodorotlenek żelazowy osadzony na porowatym podłożu wiąże znajdujące się w ścieku jony SH^- według równania:

oleje lub inne rozpuszczalniki organiczne o małej lepkości, niskiej temperaturze krzepnięcia, niskim ciężarze właściwym i możliwie wysokim punkcie zapłonu.

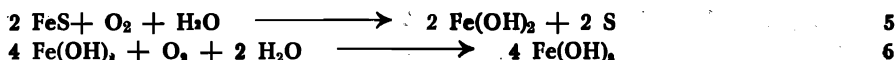
Ad 5°. Ścieki po absorpcji dwusiarczku węgla kieruje się według wynalazku na filtry koalescencyjne, sporządzone z grubych trocin, waty drzewnej, koks lub żużla kotłowego. Filtry koalescencyjne mają za zadanie usunąć śladowe pozostałości oleju mineralnego ze ścieków.

Przy dobrze, wolno pracujących olejowych absorberach CS_2 , filtry koalescencyjne nie są konieczne, bowiem zawartość oleju mineralnego w ściekach po absorpcji nie przekracza 0,2 mg w litrze.

Ad 6°. Wzbogacenie ścieków powiskozowych w tlen prowadzi się za pomocą kaskadowego napowietrzenia albo przez rozproszenie ścieków za pomocą dyszy rozpylającej.

Masę porowatą, podobnie jak osad z dekantacji regeneruje się, przepuszczając przez nie powietrze lub tlen. Masa porowata, po regeneracji służy do ponownego wiązania alkalicznych siarczków, natomiast część utlenionych osadów zawraca się według wynalazku do procesu neutralizacji.

Czarno-zielone zabarwienie osadu ściekowego — spowodowane rozproszeniem siarczku żelazawego w drobnokrystalicznym osadzie węglanu wapniowego — po utlenieniu powietrzem przechodzi w zabarwienie ceglaste, odtwarzając wyjściowy wodorotlenek żelazowy:



Wysycona siarkowodorem masa porowata posiada zabarwienie czarne, zregenerowana — ceglaste. Niezupełnie zregenerowana masa wydziela przy traktowaniu kwasem — siarkowodór. Z ilości jego sądzić można o stopniu zregenerowania. Gdy zawartość siarki w masie wypełniającej porowaty filtr przepływowy dojdzie do wartości 40—50% wówczas wypełnienie porowate usuwa się, a filtr napełnia się świeżo spreparowaną mieszką. Zużyta masę filtracyjno-wiążącą wykorzystuje się, ekstrahując z niej wolną siarkę, a pozostałość spala do tlenku żelazowego.

Oczyszczone według wynalazku ścieki powiskozowe zawierają około 1000 mg suchej pozostałości w litrze; są to w przeważającej ilości siarczany, węglany i chlorki wapniowe.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania ścieków powiskozowych, znamienny tym, że połączone ścieki powiskozowe zobojętnia się do pH ca 7 za pomocą osadu z pierwotnych dekantacji, następnie alkalizuje się je mlekiem wapiennym lub ługiem sodowym do pH ca 8—9, a po oddzieleniu osadu przepuszcza się ścieki przez warstwę masy porowatej nasyconej wodorotlenkiem żelazowym i kieruje się na olejową absorbcję dwusiarczku węgla, aby poprzez filtry koalescencyjne i kaskadowe napowietrzenie wpuścić je do odbiornika.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że wstępne zobojętnienie ścieków powiskozowych prowadzi się za pomocą osadu z pierwotnych dekantacji.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że osad z dekantacji wzbogaca się w jony żelazowe przez dodanie zmielonej rudy darniowej.
4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że wiązanie siarkowodoru w ściekach po dekantacji prowadzi się na masie porowatej.
5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że masa porowata nasycona jest wodorotlenkiem żelazowym.
6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że masę porowatą stanowi gąbka wiskozowa, torf lub trociny.
7. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że masę porowatą obciąża się żużlem wielkopiecowym lub żużlem kotłowym.
8. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że absorbcję dwusiarczku węgla prowadzi się w oleju mineralnym lub innym podobnym rozpuszczalniku organicznym.
9. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że filtry koalescencyjne wypełnione są grubymi trocinami i koksem.

Szczepan Eugeniusz Słowiński

