



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

205801
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 02 F 1/74

(22) Přihlášeno 02 10 78

(21) (PV 6336-78)

(40) Zveřejněno 30 06 80

(45) Vydáno 30 12 82

(75)

Autor vynálezu

LÁNY PETR ing., FUCHS PETR ing. CSc., PRAHA,
TOMEK JINDŘICH a DRÁZSKÝ JOSEF, LITVÍNOV

[54] Způsob oxidace siřníků v odpadních vodách ze zpracování fosilních paliv

Vynález se týká způsobu odstraňování siřníku z odpadních vod vznikajících při zpracování fosilních paliv oxidací vzdušným kyslíkem.

Při zpracování fosilních paliv vzniká značné množství odpadních vod, které kromě jiných znečištění, např. olejů a látek fenolického charakteru, obsahují také sloučeniny síry, zejména siřníky.

Tyto vody se zpravidla čistí vícestupňově, tj. v prvním stupni mechanicky, v druhém stupni fyzikálně chemicky s následným biologickým dočištěním. S ohledem na toxicitu siřníků na biologický kal je nutno snížit jejich obsah ve vodě na takovou míru, aby výsledná koncentrace siřníků v biologicky čištěné směsi nebyla vyšší než 50 mg/l.

Podle suroviny a způsobu jejího zpracování se obsah siřníků v odpadních vodách pohybuje v rozmezí od 120–3000 mg/l. V současné době je známa řada způsobů jak snížit obsah siřníků v odpadních vodách, z nichž nejznámější jsou okyselení odpadních vod s jejich následným odplyněním, okysličnění vzdušným kyslíkem, okysličením silnými oxidovadly a filtrace ionexy.

Okyselením odpadních vod vzniká z přítomných siřníků sirovodík, který lze z vody snadno odstranit provzdušněním. Uvolněný sirovodík je nutno spalovat na SO_2 , popřípadě SO_3 a tento jímát k dalšímu zpracování. Další možnost je v zachycení uvolněného sirovodíku v roztoku chlornanu sodného za vzniku koloidní síry.

Kromě vzduchu lze vytěsnění sirovodíku provést kouřovými plyny, popřípadě parou. Obecně lze říci, že tato metoda je vhodná pro vody s vyšším a vysokým obsahem siřníků (nad 500 mg/l).

Pokud se týče zachycení siřníků ionexy, popřípadě použití silných oxidovadel, hrají největší roli náklady na použitá okysličňovací a či ionexy, které jsou značné.

Z těchto důvodů se v praxi nejvíce používá metoda oxidace vzdušným kyslíkem. Při tomto postupu bývají zpravidla produktem oxidace thiosíranů či síranů, které nemají na následné biologické čištění nepříznivý vliv. Rychlost reakce lze zvýšit teplotou, tlakem, popřípadě použitím kovových katalyzátorů, jako například niklu, kobaltu, manganu, mědi a železa, či jejich solí. Moderní způsoby pak využívají kombinace všech možností, to jest pracují při tlaku 0,3 až 0,5 MPa, teplot 85–180 °C a přidavku katalyzátorů. Třebaže dojde k podstatnému snížení doby potřebné k reakci, jedná se o nákladný způsob, vzhledem k nutnosti použití tlakové nádoby, nemluvě o značných nárocích na dodávané teplo.

V případech, kdy se provádí oxidace za normální teploty a tlaku, se používá k reakci beztlakých reaktorů probublávaných vzduchem za přidavku katalyzátorů. S ohledem na pomalejší průběh reakce se pohybuje doba zdržení v těchto reaktorech v rozmezí 10–15 hodin v závislosti na obsahu siřníků a použitém katalyzátoru.

Nevýhoda spočívá v nutnosti výstavby velkoobjemových provzdušňovaných reaktorů.

Uvedené nedostatky řeší způsob oxidace sirníků v odpadních vodách ze zpracování fosilních paliv podle vynálezu, prováděné vzdušným kyslíkem za normálního tlaku a teploty, výhodně za přítomnosti katalyzátorů, spočívající v tom, že odpadní voda zkrápí s intenzitou 8–48 kg/m².s, s výhodou 28,14 kg/m².s inertní kontaktní náplň, která se provzdušňuje s intenzitou 0,1 až 0,9 kg/m².s, výhodně 0,4677 kg/m².s, popřípadě se odpadní voda dočistí probubláváním vzduchem při normálním tlaku.

Vynález vychází ze zjištění, že při koncentracích sirníků vyšších než 80 mg/l je rychlost oxidace závislá na množství kyslíku dodaného do kapaliny a tedy v jistých mezích závisí na velikosti mezifázového rozhraní, přičemž velikost mezifázového rozhraní u probublávaných reaktorů je omezena velikostí bublin, hloubkou reaktoru a maximálním tlakem zdroje vzduchu.

Naproti tomu u provzdušňované skrápěné kolony je možno zvyšovat plochu mezifázového rozhraní v širokých mezích použitím různé výplně s výhodou Raschigových nebo Pall kroužků ať již keramických či kovových. V případě kovových kroužků lze s výhodou použít některého z výše uvedených kovů, které katalyzují průběh reakce.

Bylo zjištěno, že při intenzitě skrápění vyšší než 90 m³/m² příčného průřezu kolony nedochází k zanášení kolony a v důsledku zvýšeného mezifázového rozhraní je objemová účinnost 30krát vyšší než u probublávaného reaktoru.

Příklad 1

Odpadní voda ze zpracování fosilních paliv o obsahu sirníků 150–500 mg/l se přivádí v množství 1,0–2,0 l/m na laboratorní absorpční kolonu s výplní keramických kroužků. Průměr kolony je 0,08 m, výška náplně 1,8 m. Do kolony se přivádí vzduch v množství 8–30 l/m. Za těchto podmínek dojde po jednom průchodu kolonou ke snížení původního obsahu sirníků o 30–40 %.

Příklad 2

Odpadní voda o obsahu sirníků 680 mg/l se přivádí na laboratorní kolonu popsanou v příkladě 1 za týchž podmínek, s tím rozdílem, že voda vystupující z kolony se znovu vrací na vstup do kolony. Při jednotlivých průchodech dojde k následujícímu snížení sirníků (tab. 1).

Tabulka 1

Počet průchodů	Obsah sirníků ve výstupu v mg/l
1	401
2	245
3	166
4	116
5	95
6	91,5
7	88,5

Příklad 3

Odpadní voda o obsahu sirníků 220 mg/l se přivádí jednak do provzdušňovacího reaktoru o intenzitě provzdušňování 46 Nm³/m³.h, jednak do zařízení popsaného v příkladě 1, a po jednom průchodu tímto zařízením do provzdušňovaného reaktoru. V následující tabulce (tab. II) jsou uvedeny úbytky sirníků v jednotlivých zařízeních.

Tabulka 2

Čas	Bez průchodu kolonou	Po průchodu kolonou
0	220	—
2	173	106
4	142	71
6	105	54
8	79	42
10	53	31
12	50	23

Příklad 4

Do provozní kolony o vnitřním průměru 1,58 m s výplní ocelových Pall kroužků o průměru 25 mm a výšce náplně 4 m se přivádí odpadní voda o obsahu sirníků 150–700 mg/l. Intenzita skrápění je 28,14 l/m².s a intenzita provzdušňování 0,4677 kg/m².s. Za těchto podmínek dochází v zařízení ke snížení obsahu sirníků o 30 až 40 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob oxidace sirníků v odpadních vodách ze zpracování fosilních paliv vzdušným kyslíkem za normálního tlaku a teploty, výhodně za přítomnosti katalyzátorů, vyznačený tím, že odpadní voda skrápí s intenzitou 8–48 kg/m².s, s vý-

hodou 28,14 kg/m².s inertní kontaktní náplň, která se provzdušňuje s intenzitou 0,1 až 0,9 kg/m².s, výhodně 0,4677 kg/m².s, popřípadě se odpadní voda dočistí probubláváním vzduchem při normálním tlaku.