



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 15.IX.1964 (P 105 730)

Pierwszeństwo: 17.IX.1963 Wielka
Brytania

Opublikowano: 25.VII.1968

Kl. 85 c, 2

MKP C 02 c 6102

UKD

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Właściciel patentu: Woodall-Duckham Limited, Crawley (Wielka Brytania)

Sposób oczyszczania ścieków przemysłowych oraz urządzenie do stosowania tego sposobu

1

Wynalazek niniejszy dotyczy ulepszonego sposobu oczyszczania ścieków przemysłowych, na przykład wód ściekowych z koksowni, a zwłaszcza zmniejszania szkodliwości i toksyczności tych wód i przystosowania ich do spuszczenia do rzek i systemu odpływowego.

Ciecze ściekowe, których oczyszczania dotyczy niniejszy wynalazek, mogą pochodzić na przykład z gazowni, w których stosuje się pionowe i/lub poziome retorty gazownicze, lub też z koksowni i mogą zawierać zarówno wolny, jak i związany amoniak.

W znanych dotychczas sposobach oczyszczania tego rodzaju cieczy ściekowych stosuje się przeważnie oddestylowanie amoniaku z cieczy pierwotnej przy użyciu wapna. Jednakże wskutek osadzania się na półkach osadów wapiennych, co powoduje wytwarzanie się amoniaku na niższych półkach przed samym spuszczeniem cieczy, przy czym w cieczy pozostaje amoniak, którego stężenie trudno jest zmniejszyć poniżej 200 p.p.m.

Ciecz odpływową z amoniakowej wieży płuczkowej można jeszcze poddać utlenianiu biochemicznemu w celu usunięcia fenoli, rodanek i tiosiarczanów, przez wprowadzenie do cieczy w odpowiednich warunkach bakterii, zdolnych do zniszczenia tych toksycznych składników, przy czym utlenianie takie wymaga obecności amoniaku w stężeniu około 150 p.p.m. jako pożywki dla bakterii. Stężenie amoniaku tego rzędu jest nie

2

zawsze dopuszczalne w ściekach spuszczanych na przykład do rzek, a poza tym przy utlenianiu biochemicznym, w amoniaku powstają azotany, których obecność jest także nie zawsze dopuszczalna w ściekach spuszczanych do rzek.

W celu zmniejszenia szkodliwych właściwości cieczy ściekowych próbowano oczyszczać je, oddestylowując z nich najpierw wolny amoniak, następnie poddając ciecz utlenianiu biochemicznemu, a wreszcie usuwając amoniak związany, przez destylację z wapnem.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest ulepszony sposób oczyszczania wód ściekowych dla zmniejszenia w nich zawartości amoniaku.

Zgodnie z jednym z przykładów niniejszego wynalazku w procesie oczyszczania cieczy ściekowych z koksowni, do cieczy ściekowej, z której usunięto przynajmniej większą część wolnego amoniaku wprowadza się wapno poza amoniakowymi związkami płuczkowymi, przeprowadzając tym sposobem związane sole amonowe w wolne sole amonowe, oddziela się wszystkie lub prawie wszystkie substancje stałe z cieczy ściekowych zadanych wapnem po czym destyluje się ciecz celem usunięcia soli amonowych.

Zgodnie z dalszym przykładem wykonania według wynalazku stosuje się proces obróbki wód ściekowych z koksowni polegający na oddestylowaniu z cieczy przynajmniej większej ilości wolnego amoniaku, poddaniu pozostałej cieczy utle-

nianiu biochemicznemu, dodaniu wapna do tak potraktowanej cieczy celem przeprowadzenia związanych soli amonowych w wolne sole amonowe, oddzielenie wszystkich lub prawie wszystkich substancji stałych z cieczy zadanej wapnem i wreszcie na destylacji cieczy dla usunięcia soli amonowych.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku omawiane substancje stałe można usunąć z cieczy ściekowej zadanej wapnem poddając ją sedymentacji w osadniku, z którego nadmiar wapna i/lub innych substancji stałych usuwa się jako szlam.

Dalszym przedmiotem niniejszego wynalazku jest urządzenie do przeprowadzania sposobu według wynalazku, składającego się z pierwszej amoniakowej wieży płuczkowej, w której destyluje się wodę ściekową koksowni celem usunięcia większej części wolnego amoniaku, z aparatury do utleniania biochemicznego dla usunięcia z omawianej cieczy fenoli, rodanków i tiosiarczanów, z wymiennika ciepła, w którym podgrzewa się ciecz wyprowadzoną z aparatury do utleniania biochemicznego, z mieszalnika dla podgrzewanej cieczy ściekowej, do którego doprowadza się parę i wapno, z osadnika do którego wprowadza się mieszaninę po wyjściu z mieszalnika i z urządzeń do odprowadzania cieczy z nad osadu, z osadnika do drugiej amoniakowej wieży płuczkowej, w której można oddestylować wolny amoniak.

Najkorzystniej jest podgrzewać ciecz do temperatury 100°C w wymienniku ciepła oraz przez wprowadzenie pary, przy czym para stanowi także czynnik mieszający ciecz z wapnem. Stwierdzono, że w tych warunkach przejście związanych soli amonowych w wolne sole amonowe zajmuje 20—30 minut.

Celem jaśniejszego przedstawienia sposobu według wynalazku poniżej podaje się przykład jednego z zastosowań sposobu według wynalazku wraz z wprowadzonymi ulepszeniami, w oparciu o schematyczny rysunek obrazujący sposób według wynalazku i urządzenia do stosowania tego sposobu.

Pierwotną ciecz ściekową z koksowni wprowadza się za pomocą pompy 1 poprzez pierwszy wymiennik ciepła 2 i poprzez rurociąg 3 na szczyt pierwszej amoniakowej wieży płuczkowej 4, w której ciecz pozbawia się wolnego amoniaku dzięki wprowadzeniu od dna wieży 4 pary z rurociągu 5. W ten sposób ilość amoniaku obecnego w cieczy pierwotnej zmniejsza się do odpowiedniego stężenia (około 300 p.p.m.) umożliwiającego podanie cieczy obróbce biochemicznej, która zostanie opisana poniżej. Amoniak i parę wraz z siarkowodorem i dwutlenkiem węgla, uwolnionymi z cieczy pierwotnej, przeprowadza się rurociągiem 6 z pierwszej amoniakowej wieży płuczkowej 4 do urządzenia do produkcji siarczanu amonowego lub fosforanu dwuamonowego (nie uwidocznionego na rysunku).

Ciecz odpływową z pierwszej amoniakowej wieży płuczkowej 4 ochładza się do temperatury 30 do 60°C przeprowadzając ją poprzez pierwszy wymiennik ciepła 2, w którym ogrzewa ona wchodzącą ciecz pierwotną i z którego przeprowadza

się ją rurociągiem 7 do urządzenia do utleniania biochemicznego, celem usunięcia fenoli, rodanków i tiosiarczanów.

Urządzenie do utleniania biochemicznego składa się głównie ze zbiornika lub zbiorników szlamowych 8 do których wprowadza się bakterie zdolne do zniszczenia toksycznych składników cieczy i z jednego lub kilku osadników 9, w których następuje rozdzielenie uaktywnionego szlamu na drodze sedymentacji, przy czym szlam oddzielony w tym osadniku lub osadnikach zawraca się rurociągiem 10 do zbiornika szlamowego lub zbiorników szlamowych 8, zaś ciecz ściekową z nad szlamu poddaje się dalszej obróbce według wynalazku.

Proces w opisanym urządzeniu do utleniania biochemicznego zajmuje około 24 godzin, po czym ciecz ściekową z nad osadu z osadnika lub osadników 9 przeprowadza się za pomocą pompy 11 poprzez rurociąg 12 do drugiego wymiennika ciepła 13 w celu podniesienia temperatury cieczy do około 60 do 80°C.

Na drodze rurociągu 12 można zainstalować filtr ciśnieniowy koksowy, piaskowy lub podobny 14, celem usunięcia zawiesiny ciał stałych, lecz praktyka wykazała, że obecność takiej zawiesiny nie utrudnia wymiany ciepła w wymienniku ciepła 13, tak że zazwyczaj filtru tego nie stosuje się.

Ogrzaną ciecz przeprowadza się następnie rurociągiem 15 do mieszalnika 16, do którego wprowadza się w około 20% nadmiarze zawiesinę wapna oraz parę, która wchodząc od dołu przechodzi poprzez mieszaninę mieszając ją i podnosząc temperaturę do 100°C. Następnie mieszaninę przeprowadza się do drugiego mieszalnika 17 zaopatrzonego w obrotowe mieszadło lub łopatkę 18. Związane sole amonowe przeprowadza się w wolne sole amonowe, które następnie można usunąć przez działanie pary wodnej, co jest opisane poniżej.

Po okresie czasu wystarczającym dla przejścia związanych soli amonowych w wolne (około 30 minut), mieszaninę przeprowadza się do małego głównego osadnika 19, w którym pozostaje ona przez 30 do 60 minut i w którym ma miejsce rozdzielenie grawitacyjne, przy czym większa część (mianowicie w przybliżeniu 97%) nadmiaru wapna i innych substancji stałych osadza się w postaci mułu na dnie zbiornika, który to muł można usunąć i wprowadzić na przykład na filtry próżniowe lub na pomosty do suszenia, w zależności od potrzeb.

Ciecz z nad osadu z głównego osadnika przeprowadza się do zbiornika zasilającego 20, z którego przepompowuje się ją poprzez rurociąg 21 do drugiej amoniakowej wieży płuczkowej 22, do której wprowadza się parę, celem oddestylowania wolnego amoniaku, przy czym w cieczy ściekowej pozostawia się bardzo małą ilość amoniaku (około 10 p.p.m.).

Aby uzyskać powyższe stężenie amoniaku potrzebna całkowita ilość pary wynosi 2,5 do 3 lbs na 1 galon cieczy.

Ciecz odpływową z drugiej amoniakowej wieży płuczkowej 22 przeprowadza się poprzez rurociąg

23 do drugiego wymiennika ciepła 13 gdzie ogrzewa ona ciecz wychodzącą z urządzenia do utleniania biochemicznego.

Wreszcie ciecz ochłodzoną w wymienniku przeprowadza się rurociągiem 24 do następnego lub ostatniego osadnika 25, w którym pozostaje ona przez około 4 godziny dla zapewnienia usunięcia wszystkich zawieszonych substancji stałych, przed spuszczeniem cieczy ściekowej. Substancje stałe osadzone w osadniku 25 zawraca się rurociągiem 26 do głównego osadnika 19 za pomocą pompy 27.

Ciecz ściekową — przed ostatecznym spuszczeniem — można poddać dodatkowemu oczyszczaniu. Na przykład można ją przeprowadzić poprzez węgiel aktywowany lub poddać działaniu ozonu aby zmniejszyć liczbę nadmanganianową, ponadto wartość pH cieczy można skorygować dodatkiem kwasu.

Opisany powyżej przykład zastosowania sposobu według wynalazku można z korzyścią zmodyfikować tak jak to zaznaczono na rysunku liniami przerywanymi 28, stosując do destylacji w pierwszej amoniakowej wieży płuczkowej pary, zawierające parę ogrzewającą, opuszczając szczyt drugiej wieży płuczkowej. Ponadto pary uchodzące z drugiego mieszalnika 17, z głównego osadnika 19 i ze zbiornika zasilającego 20 mogą być także doprowadzone rurociągiem 29 do pierwszej wieży płuczkowej.

Celem porównania wyników uzyskanych sposobem według wynalazku z wynikami uzyskanymi znanymi metodami destylacji amoniaku pierwotnej cieczy ściekowej podaje się następujące przykłady.

Przykład I. Przeprowadzono próby w dwóch istniejących standartowych amoniakowych wieżach płuczkowych, w których przeprowadza się wapniowanie. Ostateczna zawartość amoniaku zmieniła się, przy czym wpływała na nią wielkość złóż smoły w wieżach, wyniki były lepsze gdy wieże były czyste.

Zmiany w ilości dodawanego wapna pozwalały na uwalnianie amoniaku na dolnych półkach wieży powodując tym samym wysoką zawartość amoniaku w ściekach.

Typowe wyniki

Próba	2	6	7	8	12
Wieża	I	I	II	II	I
Stosunek ilości pary na ilość cieczy w lbs na galon.	3,2	4,5	2,87	2,09	3,4
Stechiometryczny procent dodanego wapna.	0	135	175	155	73
Zawartość amoniaku w ściekach wolnego w g/100 ml.	0,000	0,030	0,009	0,052	0,011
związanego w g/100 ml.	0,478	0,000	0,003	ślad	0,001

Przykład II. Typowe wyniki z innej standartowej wieży przy używaniu wapna do destylacji cieczy.

Próba	1	2	3	10
Wieża	III	III	III	III
Stosunek ilości pary na ilość cieczy w lbs/galon.	2,11	1,69	2,15	2,15
Stechiometryczny procent dodanego wapna.	80	106	96	128
Zawartość amoniaku w ściekach wolnego g/100 ml	0,010	0,050	0,000	0,042
związanego g/100 ml.	0,187	0,172	0,138	0,000

Przykład III. Typowe wyniki uzyskane w innej standartowej amoniakowej wieży płuczkowej, posiadającej zwiększoną ilość półek, lecz nie posiadającej urządzeń do zadawania wapnem.

Próba	1	2	5	6
Ciecz g.p.h.	2200	2465	2500	2500
Stosunek ilości pary na ilość cieczy w lbs/galon	2,66	2,07	1,05	1,37
Zawartość amoniaku w ściekach wolnego g/100 ml.	0,0000	0,0000	0,0036	0,0000

Należy podkreślić, że skoro w przykładzie tym nie stosowano zadania wapnem, związany amoniak zawarty początkowo w pierwotnej cieczy ściekowej pozostał w cieczy ściekowej po traktowaniu jej w wieży w stanie związanym, bez przeprowadzenia go w wolny amoniak.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania ścieków przemysłowych, pochodzących z urządzeń do suchej destylacji węgla, **znamienny tym**, że do cieczy ściekowej, z której uprzednio usunięto przynajmniej większą część wolnego amoniaku dodaje się wapno poza amoniakowymi wieżami płuczkowymi, przeprowadzając w ten sposób związane sole amonowe w wolne sole amonowe, po czym z cieczy ściekowej zadanej wapnem oddziela się wszystkie lub prawie wszystkie substancje stałe a następnie ciecz ściekową destyluje się celem usunięcia soli amonowych.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ciecz z której usunięto w czasie destylacji przynajmniej większą część wolnego amoniaku poddaje się utlenianiu biochemicznemu, po czym do tak potraktowanej cieczy dodaje się wapna aby przeprowadzić związane sole amonowe w wolne sole amonowe, następnie z zadanej wapnem cieczy ściekowej oddziela się wszystkie lub prawie wszystkie substancje stałe i wreszcie ciecz destyluje się celem usunięcia soli amonowych.
3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że substancje stałe usuwa się z zadanej wapnem cieczy ściekowej pozwalając im na osadzenie się.

7

dzenie się w osadniku, z którego można usunąć nadmiar wpna i/lub innych substancji stałych jak szlam.

4. Sposób według zastrz. 1 i 3, lub 2 i 3, **znamienny tym**, że mieszaninę omawianej cieczy ściekowej i wapna lub traktowanej cieczy i wapna ogrzewa się do temperatury 100°C przynajmniej częściowo przy użyciu pary doprowadzonej w przeciwnym kierunku.
5. Urządzenie do stosowania sposobu oczyszczania ścieków przemysłowych według zastrz. 2, **znamiennie tym**, że składa się z zestawu pierwszej amoniakowej wieży płuczkowej (4) do destylacji wody ściekowej pochodzącej z urządzeń do suchej destylacji węgla, w której z omawianej

8

wody ściekowej usuwa się część wolnego amoniaku, z urządzenia do biochemicznego utleniania (8), w którym z omawianej cieczy usuwa się fenole, rodanki, i triosiarczany, z wymiennika ciepła (13), w którym ogrzewa się ciecz ściekową wychodzącą z urządzenia do utleniania biochemicznego (8), z mieszalnika (16) na podgrzaną ciecz ściekową, zaopatrzonego w urządzenia do doprowadzania pary i wapna, z osadnika (19), do którego można doprowadzić mieszaninę z mieszalnika (17) i z urządzeń (20, 21) do przeprowadzenia cieczy z nad osadu z osadnika do drugiej amoniakowej wieży płuczkowej (22), w której można oddestylować wolny amoniak.

