

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **235943**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **417243**

(22) Data zgłoszenia: **17.05.2016**

(51) Int.Cl.

C02F 1/42 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

B01D 53/50 (2006.01)

(54) **Sposób usuwania metali ze ścieków instalacji mokrego odsiarczania spalin**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
20.11.2017 BUP 24/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
16.11.2020 WUP 18/20

(73) Uprawniony z patentu:

**PUROLITE SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Gdynia, PL
PGE ENERGIA CIEPŁA SPÓŁKA AKCYJNA,
Warszawa, PL**

**POLITECHNIKA KRAKOWSKA
IM. TADEUSZA KOŚCIUSZKI, Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MACIEJ PŁOTKA, Gdańsk, PL
PIOTR GLAMOWSKI, Banino, PL
PIOTR CZUPRYŃSKI, Kraków, PL
MARTA CZEKAJ, Sucha Beskidzka, PL
KONRAD JURA, Kraków, PL
WITOLD ŻUKOWSKI, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Ewa Sater

PL 235943 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania i odzysku metali ze ścieków pochodzących z instalacji mokrego odsiarczania spalin, np. w kotłowniach węglowych, elektrociepłowniach i elektrowniach.

Ścieki z mokrego odsiarczania gazów spalinowych oraz popioły ze spalania węgla w kotłowniach zawierają rozmaite zanieczyszczenia, do których zaliczają się m.in. szkodliwe dla środowiska metale. Sposób według wynalazku umożliwia skuteczne oczyszczanie tego rodzaju ścieków, a jednocześnie pozwala odzyskać metale (w tym metale ziem rzadkich i metale szlachetne) zawarte w popiele i ściekach.

W produktach spalania paliw stałych powszechnie występującym pierwiastkiem jest np. siarka, dlatego też od wielu lat stosuje się różne metody odsiarczania. Najczęściej stosowaną jest metoda opierająca się na mokrych skrubkach, nie tylko ze względu na jej skuteczność, która wynosi często powyżej 95%, ale również ze względu na jej niezawodność. W przypadku zastosowania metody tzw. „mokrej” z wykorzystaniem współczynników neutralizujących na bazie wapnia, uzyskuje się gips, natomiast w instalacjach suchych i półsuchych uzyskiwane są odpady przeznaczone na składowiska lub do gospodarczego wykorzystania. Wadą metody mokrej jest powstawanie osadów zawierających duże ilości metali ciężkich.

Równocześnie znane są sposoby usuwania metali uciążliwych dla środowiska ze ścieków przemysłowych za pomocą żywic jonowymiennych, przy czym metody te nie są wykorzystywane do oczyszczania ścieków pochodzących z mokrego odsiarczania gazów spalinowych, ze względu na to, że ścieki te zawierają bardzo wysokie zawartości jonów chlorkowych, siarczanowych, wapniowych, zawiesiny oraz charakteryzują się pH w przedziale 5–6,5. Selektywna wymiana jonowa jest szeroko stosowana w oczyszczaniu wód procesowych lub technologicznych, natomiast znacznie rzadziej do oczyszczania ścieków, a zwłaszcza ścieków z elektrowni lub elektrociepłowni. Ścieki takie, zwłaszcza pochodzące z procesu mokrego odsiarczania spalin, posiadają bardzo wysoki ładunek soli, z powodu wysokich stężeń chlorków i siarczanów. Selektywna wymiana jonowa w elektrowniach stosowana jest jedynie do przygotowania wody kotłowej (por. np. *„Wastewater Treatment for Wet Flue Gas Desulfurization Systems in Coal-Fired Power Plants”* by Lei Cheng, Joo-Youp Lee, Tim Keener, and Y. Jeffery Yang, Copyright 2011 Air & Waste Management Association) i uzdatniania kondensatów, co wynika z praktyki przemysłowej.

Znany jest z opisu wynalazku nr US4756833 sposób obróbki ścieków z galwanizerni, obróbki wykańczającej metali i innych procesów chemicznych, obejmujący sole metali ciężkich, celem ich usuwania z wód ściekowych i odzyskiwania metali wartościowych, w postaci nadającej się do sprzedaży, który obejmuje: wprowadzenie ścieków do przenośnego pojemnika wypełnionego złożem żywicy jonowymiennych, przy czym sole metali ciężkich są usuwane ze ścieków na tym złożu; pomiar stężenia soli metali ciężkich w ściekach z przenośnego zbiornika w celu ustalenia, kiedy żywica jest już wysycona solami metali ciężkich; regenerację złoża żywicy nasyconej metalami ciężkimi i izolowanie metali nadających się do sprzedaży przez płukanie wsteczne złoża żywicy wodą oraz odczynnikami regenerującym.

W innym opisie amerykańskiego wynalazku nr US4873065 ujawniono sposób oczyszczania gazu spalinowego wytwarzanego w wyniku spalania odpadów, gdzie gaz spalinowy jest złożony z cząstek stałych, gazów zanieczyszczających, oparów metali ciężkich (w tym rtęci) i pary wodnej. Proces obejmuje następujące etapy 1) oddzielenie większości cząstek stałych z gazów spalinowych w układzie suchej separacji ciał stałych i zbierania cząstek stałych jako popiołu, 2) wychwycenie z gazów spalinowych stałych cząstek pozostałych w gazie spalinowym opuszczającym układ suchej separacji ciał stałych i kondensacji trujących gazów, par metali ciężkich i pary wodnej z gazu spalinowego w systemie separacji na sucho i kondensacji / układu przemywania, z wytworzeniem skroplin; a nadto 3) ekstrakcji rozpuszczalnych metali ciężkich z popiołu w celu jego oczyszczenia. Ulepszenie obejmuje: poddawanie rozdzielaniu kondensatu z etapu przemywania, które jest procesem wymiany jonowej i które selektywnie usuwa co najmniej Hg z kondensatu przed etapem ekstrakcji.

Znane ze stanu techniki są instalacje mokrego odsiarczania spalin pracujące w układzie dwustopniowego oczyszczania ścieków. Nadrzednym celem pierwszego stopnia jest usunięcie głównego strumienia zawiesiny, natomiast w drugim stopniu oczyszczania następuje strącenie metali ciężkich i usuwanie ich w formie osadu.

Opisane układy technologiczne to systemy konwencjonalne, w których głównymi procesami fizykochemicznymi są koagulacja, flokulacja, sedymentacja i strącanie. Oczyszczanie ścieków z mokrego

odsiarczania gazów spalinowych polega głównie na usuwaniu jonów metali ciężkich, które stanowią ładunek niebezpieczny dla środowiska. Jako czynnik strącający do usuwania metali ciężkich, stosuje się siarczki (organiczne lub nieorganiczne), a otrzymany osad podlega zagęszczaniu i odwadnianiu. Metale zawarte są w osadach otrzymanych podczas oczyszczania ścieków z mokrego odsiarczania spalin oraz w popiele ze spalania węgla. Ścieki z instalacji mokrego odsiarczania spalin niosą ze sobą ładunek zanieczyszczeń wyszczególnionych w tabeli 1 poniżej.

Tabela 1. Parametry ścieków surowych z instalacji mokrego odsiarczania spalin

Lp.	Badana cecha	Jedn.	ścieki surowe		
			Min.	Max	Średnio
1	Odczyn pH	-	5,81	6,89	-
2	Zasadowość og.	mmol/l	0,68	1,88	1,34
3	BZT ₅	mgO ₂ /l	16,4	64,4	30
4	ChZT	mgO ₂ /l	374	1 228	682
5	Azot ogólny (całkowity)	mg/l	47,6	70,7	61,0
6	Azot Kjeldahla (TKN)	mg/l	27,3	48,1	39,0
7	Azot amonowy jako N _{NH4}	mg/l	3,17	22,7	9,0
8	Azot azotanowy jako N _{NO3}	mg/l	13,7	30,1	20,0
9	Azot azotynowy jako N _{NO2}	mg/l	0,35	3,2	0,76
10	Fosfor ogólny jako P	mg/l	10,8	22,6	14,4
11	Ortofosforany jako P _{PO4}	mg/l	0,1	1,0	0,4
12	Sucha pozost. ogólna	mg/l	42 564	97 316	72 996
13	Związki rozp. ogólne	mg/l	30 500	79 194	60 752
14	Zawiesiny ogólne	mg/l	5 450	18 388	12 244
15	Chlorki jako Cl ⁻	mg/l	23 550	31 400	28 105
16	Siarczany jako SO ₄ ²⁻	mg/l	1 077	1 696	1 432

Wartości te przedstawiono, jako przykładowe wartości i są one ściśle uzależnione od składu spalnego węgla. Przepływają one z instalacji odsiarczania do zbiornika ścieków surowych, a następnie podawane są do zbiornika utleniania. Następnie, utleniony ściek poddaje się strącaniu osadu (np. wspomagając proces dozowanymi reagentami), po czym ściek przepływa do zbiornika sedymentacji, w którym następuje oddzielenie osadu. W zależności od zawartości jonów metali zawartych w ściekach, które nie zostały jeszcze usunięte, po tej wstępnej obróbce dodaje się siarczki nieorganiczne (np. siarczek sodu) lub organiczne. W celu przyspieszenia i poprawy skuteczności tego procesu, na wlocie do zbiornika sedymentacji do ścieku dozowany może być flokulant np. w postaci polielektrolitu anionowego, wysokocząsteczkowego poliakryloamidu. Woda nadosadowa po sedymentacji traktowana jest jako ściek oczyszczony z zawiesin oraz części jonów metali (np. Pb, Zn), a zsedymetowany w dolnej strefie osadnika osad poprzez pompę oraz kolektor rozdzielnicowy jest kierowany do: 1) węzła odwadniania osadów a następnie deponowany jako osad odwodniony, 2) zbiornika strącania jako osad kontaktowy – przyspieszający proces formowania osadu i poprawiający jego strukturę.

Stosowane obecnie metody strąceniowe pozwalają sprostać wymaganiom ochrony środowiska pod względem stężeń metali ciężkich w ściekach oczyszczonych, jednak przygotowywana aktualizacja wymagań środowiskowych w Unii Europejskiej (dokument BREF dla dużych obiektów energetycznego spalania LCP), znacznie zaostrza wymogi dotyczące dopuszczalnego stężenia metali, co w zasadzie uniemożliwi zachowanie w wymaganych granicach stężeń metali ciężkich przy zastosowaniu aktualnie rozpowszechnionych technologii.

Sposób usuwania i odzysku metali ze ścieków pochodzących z instalacji mokrego odsiarczania spalin według wynalazku umożliwia odzysk metali ciężkich zawartych w ściekach i opcjonalnie uwolnionych z popiołów lotnych dawkowanych do wspomaganie procesu oczyszczania (klarowania) ścieku.

Według wynalazku sposób usuwania i odzysku metali ze ścieków z instalacji mokrego odsiarczania spalin charakteryzuje się tym, że po wstępnej obróbce surowego ścieku z instalacji mokrego odsiarczania spalin polegającej co najmniej na: 1) potraktowaniu ścieku reagentami powodującymi wytrącenie głównie osadu siarczanów metali, 2) sedymentacji i oddzieleniu osadu, wstępnie oczyszczony ściek

przepuszcza się przez moduł instalacji zawierające żywice jonowymiennne w co najmniej dwóch kolumnach jonowymiennych, gdzie jedna jest makroporowatą żywicą chelatującą stanowiącą kopolimer styrenu usieciowiony dwuwinylobenzenem z iminoacetylodioctowymi grupami funkcyjnymi regenerowana silnym kwasem nieorganicznym, korzystnie kwasem solnym, selektywne w stosunku do metali takich jak: Ni, Zn, Cd, Co, Cu, Mo, Pb a także Mn, Al, Fe w temperaturze pracy nieprzekraczającej 70°C. Natomiast druga to żywica chelatująca stanowiącą kopolimer styrenu usieciowiony dwuwinylobenzenem z tiouroniowymi grupami funkcyjnymi, selektywna w stosunku do jonów rtęci i metali szlachetnych w temperaturze pracy nieprzekraczającej 80°C. W procesie prowadzi się pomiar zawartości kationów metali w oczyszczonym ścieku z kolumn i w przypadku wysycenia złoża metalami prowadzi się regenerację złoża zawierającego żywicę chelatującą z iminoacetylodioctowymi grupami funkcyjnymi polegającą na wstecznym przemywaniu kolumn wodą zdemineralizowaną (wypieranie), a następnie elucji 1–20% m/m roztworem kwasu solnego. Roztwory z przemywania gromadzi się w zbiorniku eluatu, przy czym eluat wykorzystuje się wielokrotnie prowadząc do zatężania jonów metali, wytwarzając tym samym koncentrat metali. Roztwór dozowania i wypierania kwasu regeneracji zbierane są oddzielnie i ponownie używane są przy kolejnych regeneracjach także oddzielnie albo po zmieszaniu.

W korzystnym wariantcie realizacji wynalazku do surowego ścieku na wlocie do pierwszego reaktora w ciągu technologicznym dodaje się popiół pochodzący ze spalania węgla. W wariantcie wynalazku moduły instalacji stanowią kolumny jonowymiennne, przy czym korzystnie stosuje się trzy kolumny jonowymiennne gdzie w pierwszych dwóch kolumnach wstępnie oczyszczony ściek reaguje z żywicą chelatującą z iminoocetowymi grupami funkcyjnymi, kolumny te są następnie regenerowane silnym kwasem nieorganicznym, zaś w trzeciej kolumnie stosuje się żywicę chelatującą z tiouroniowymi grupami funkcyjnymi.

W sposobie oczyszczania według wynalazku etap strącania metali przez dodawanie siarczków organicznych bądź nieorganicznych został wyeliminowany przez adsorpcję i odzysk za pomocą żywic jonowymiennych. W sposobie oczyszczania ścieków według wynalazku, uzyskuje się zwiększenie odzysku metali podczas prowadzenia procesu w wariantcie z dodatkowym dozowaniem popiołu. W takim wariantcie, w osobnym zbiorniku sporządza się mieszaninę popiołu pochodzącego ze spalania węgla z wodą w stosunku 1:5 do 1:1, przy czym korzystny stosunek popiołu do wody wynosi 1:5. Zawiesinę popiołową przygotowuje się poprzez intensywne mieszanie zawartości zbiornika, do którego doprowadzona jest woda wodociągowa, a popiół o przebadanych parametrach fizykochemicznych dozowany jest na bieżąco do instalacji przygotowania popiołu (ZPP) składającej się ze zbiornika, homogenizatora i pompy dawkującej. Dla utrzymania jednorodności zawiesiny popiołowej, w zbiorniku pracują mechaniczne mieszadła homogenizujące. Praca pompy dawkującej jest skorelowana z pracą pompy ścieków surowych tak aby zapewnić odpowiedni stosunek popiołu do wody.

W tabeli 2 poniżej zaprezentowano wpływ dozowania popiołu do ścieków surowych na ładunek metali w ścieku.

T a b e l a 2. Wpływ popiołu na ładunek metali w ścieku

Okres	Stężenie strumienia wejściowego ścieków [g/h]									
	As	Co	Cr	Fe	Ga	Mn	Pd	Rh	Sm	V
Bez popiołu	0,638	0,1282	0,5678	148,31	0,1654	11,257	0,0704	0,0021	0,0596	0,9783
Dozowanie popiołu	1,2717	0,2664	1,7603	213,68	0,2743	29,188	0,1861	0,0025	0,0713	1,1721
Wzrost ładunku	99%	108%	210%	44%	66%	159%	164%	21%	20%	20%

Mieszanina popiołowo-wodna podawana jest do rurociągu za zbiornikiem ścieku surowego (ŚS), gdzie zachodzi kolejny proces mieszania na linii ze ściekiem celem roztworzenia rozpuszczalnych soli metali w ścieku poddawanym oczyszczaniu, po czym strumień zawiesiny popiołu w ściekach podawany jest do zbiornika utleniania (UT) lub bezpośrednio do zbiornika strącania. W zbiorniku utleniania, przez dozowanie podchlorynu sodowego (NaOCl) (w ilości pozwalającej na uzyskanie potencjału redox ścieku na poziomie co najmniej 200 mV) utlenianiu ulega siarka (z IV na VI stopień utlenienia) oraz metale na niższych stopniach utlenienia (np. Fe²⁺ do Fe³⁺). Następnie ściek przepływa do kolejnego zbiornika (ST),

zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne, do którego dozowane są: zawiesina mleka wapiennego $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ do uzyskania pH zasadowego, korzystnie do wartości 7,2 celem usunięcia zawiesiny i jonów siarczanowych w postaci siarczanu wapniowego (gipsu), a także koagulant żelazowy (siarczan żelaza (III) – $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$) w celu poprawy własności sedymentacyjnych. W zbiorniku następuje wytrącanie osadu w wyniku reakcji substancji zawartych w ściekach z dozowanymi reagentami, a następnie ściek przepływa do zbiornika sedymentacji (SE), w którym następuje oddzielenie osadu od ścieku.

W celu przyspieszenia procesu i poprawy skuteczności, na wlocie do zbiornika sedymentacji do ścieku dozowany jest flokulant np. w postaci polielektrolitu anionowego, wysokocząsteczkowego poliakryloamidu w ilości do 1 mg/l oraz dokonuje się pomiaru podstawowych parametrów takich jak: pH, pomiar mętności i potencjału redox.

Woda nadosadowa po filtracji traktowana jest jako ściek oczyszczony z zawiesiny oraz z części metali. Proces w etapie pierwszym prowadzi się tak, aby pH ścieku oczyszczonego z zawiesiny oraz z części metali wynosiło 5–10 (korzystnie 7,2), potencjał redox posiadał wartości pomiędzy 200–300 mV (korzystnie 300 mV), a mętność była niższa od 140 NTU (korzystnie poniżej 40 NTU).

Oczyszczony ściek po opisanym powyżej, pierwszym stopniu oczyszczania, kierowany jest na złożę węgla aktywnego w celu eliminacji nadmiaru chloru i podchlorynu sodowego pozostałego po pierwszym stopniu oczyszczania. W ten sposób usunięciu ulegają zawiesina oraz utleniacze, które to czynniki posiadają niekorzystny wpływ na proces wymiany jonowej.

W trakcie przebiegu kolejnych etapów oczyszczania dokonywane są stałe pomiary zawartości pierwiastków w strumieniu ścieków podawanych na kolumny jonitowe. Ściek po etapie filtracji i adsorpcji na węglu aktywnym zostaje przekierowany na układ kolumn jonitowych od 1 do 4 pracujących w układzie szeregowym lub równoległym z przepływem przeciwpłdowym lub współpłdowym. Wyniki analiz zawartości pierwiastków w strumieniu ścieku mają wpływ na konfigurację pracy układu oczyszczania i (ewentualne) pominięcie poszczególnych kolumn jonitowych. Pierwsza lub dwie pierwsze kolumny jonitowe wypełnione są makroporowatą żywicą chelatującą stanowiącą kopolimer styrenu usieciowany dwuwinylobenzenem, zawierający iminoacetylodioctowe grupy funkcyjne. Wysokość złoża w kolumnach winna mieścić się w przedziale od 600 do 2500 mm, a temperatura pracy nie powinna przekraczać 70°C . Na złożu tym usuwane są metale ciężkie takie jak: Ni, Zn, Cd, Co, Cu, Mo, Pb a także Mn, Al i Fe.

Trzecia kolumna służy do usuwania niskich stężeń jonów rtęci i metali szlachetnych. Kolumna na wysokość od 1000 do 1200 mm wypełniona jest makroporowatą żywicą chelatującą stanowiącą kopolimer styrenu usieciowany dwuwinylobenzenem zawierającym grupy tiouroniowe, dzięki którym żywica wykazuje bardzo wysoką selektywność w stosunku do rtęci i metali szlachetnych. Temperatura pracy kolumny nie powinna być wyższa niż 80°C . Korzystnym rozwiązaniem prowadzenia procesu oczyszczania ścieku poprzez wymianę jonową jest układ trzech kolumn przy czym dwie pierwsze wypełnione są żywicą posiadającą grupy funkcyjne iminoacetylodioctowe, natomiast trzecia wypełniona jest żywicą z grupami tiouroniowymi.

Do układu regeneracji każdej kolumny doprowadzony jest kolektor wody napędowej regeneracji, korzystnie wody zdeminalizowanej, do którego podłączony jest osobno układ regeneracji kwasowej oraz układ regeneracji ługowej. Układy regeneracyjne cechują się możliwością regulacji dawki poszczególnych reagentów w zależności od potrzeb. Produkt z procesu regeneracji gromadzony jest w zbiorniku eluatu.

Kolumny 1 i 2 są wypełnione masami regenerowanymi podlegającymi płukaniu i elucji (regeneracji) roztworem kwasu. Po regeneracji kwasem solnym żywice mogą być poddane działaniu roztworu NaOH, by zapobiec hydrolizie grup funkcyjnych jonitu.

Kolumna 3 jest wypełniona masami nieregenerowanymi podlegającymi jedynie płukaniu wodą napędową regeneracji.

Proces sorpcji można prowadzić również z użyciem tylko jednej kolumny jonitowej wypełnionej żywicą z grupami iminoacetylodioctowymi, a konfiguracja pracy kolumn uzależniona jest od zawartości metali w wodach ściekowych na co ma wpływ skład węgla, którym opalane są kotły. Zalecana szybkość przepływu oczyszczanej cieczy przez kolumny to 1–22 OZ/h.

W przypadku wzrostu stężeń metali (szczególnie cynku i manganu) w ścieku przepuszczanym przez kolumny jonowymiennie na wylocie z kaskady kolumn prowadzi się regenerację złoża żywic zawierających iminoacetylodioctowe grupy funkcyjne, polegającą na wstecznym przemywaniu kolumn wodą napędową regeneracji i elucję 10% m/m roztworem kwasu solnego. Po tak przeprowadzonej desorpcji

roztwory z przemywania gromadzi się w zbiorniku eluatu, który wykorzystywany jest wielokrotnie prowadząc do wielokrotnego zateżenia jonów metali tworząc koncentrat metali możliwych do odzysku metodami hydrometalurgicznymi.

Oczyszczony ściek następnie kierowany jest do zbiornika grawitacyjnego ścieków oczyszczonych, a kolumny jonitowe podlegają procesowi regeneracji polegającym na płukaniu wstecznym złoża żywic wodą zdemineralizowaną a następnie 10% roztworem kwasu solnego.

W wyniku wielokrotnego zateżenia eluatu pochodzącego z procesu regeneracji żywic jonowymiennych uzyskuje się koncentraty polimetaliczne o wartości handlowej.

Na podstawie przeprowadzonych badań zaproponowano metodę hydrometalurgiczną opartą na strącaniu w której uzyskano koncentrat polimetaliczny o składzie Mn 50%, Ca 3%, Ni 3%, Co 0,7%, Fe 0,9% S 0,03%, Zn 3% nadający się do wykorzystania, jako substytut rudy manganowej lub też rudy niklowej.

Ponadto, w wyniku zastosowania metody z dozowaniem popiołów według wynalazku osiągnięto następujące korzyści z prowadzenia procesu oczyszczania ścieków z mokrego oczyszczania spalin:

- obniżenie zużycia wapna o ok. 62% m/m,
- obniżenie zużycia koagulanta żelazowego o ok. 26% m/m,
- obniżenie zużycia polielektrolitu o ok. 50% m/m,
- zmniejszenie produkcji osadów o ok. 45% m/m,
- obniżenie zawartości metali w ściekach z instalacji mokrego oczyszczania spalin do miliardowych części w stosunku do 1 kg ścieków co daje 97% redukcję stężeń.

Sposób według wynalazku umożliwia skuteczne oczyszczanie ścieków pochodzących z mokrego odsiarczania spalin i uzyskanie w oczyszczonym ścieku stężeń metali znacznie niższych niż w przypadku dotychczas stosowanych metod. Dodatkowo, uzyskuje się poprawę efektu ekonomicznego procesu oczyszczania ze względu na możliwość pozyskania cennego surowca w postaci metali ziem rzadkich i metali szlachetnych.

Korzyścią sposobu według przedstawionego rozwiązania jest także zmniejszenie ilości odpadów z procesu mokrego odsiarczania spalin poprzez eliminację etapu wytrącania metali za pomocą siarczków.

W przykładzie realizacji sposobu według wynalazku lotny popiół ze spalania węgla kamiennego podano do mieszalnika instalacji przygotowania popiołu, który wypełniono wodą z sieci w takiej ilości, aby stosunek masowy popiołu do wody wynosił 1:5. Popiół dozowano przy ciągłym mieszaniu zawartości zbiornika tak aby zapobiec sedymentacji po czym za pomocą pompy podano zawiesinę do strumienia ścieków surowych o pH=5. Tak wytworzona mieszanina została skierowana do zbiornika utleniania, gdzie przy ciągłym mieszaniu dodawano podchloryn sodu i czas retencji ścieków w zbiorniku wynosił 30 min mieszania zawartość zbiornika została przepompowana do kolejnego zbiornika z mieszadłem o czasie retencji 30 min gdzie dodano koagulant żelazowy PIX 113 w ilości 30 g/m³ oraz wodę wapienną o stężeniu 10% m/m Ca(OH)₂ w takiej ilości aby pH roztworu wynosiło 7,6. Po wymieszaniu zawiesinę skierowano do zbiornika sedymentacji, do którego wprowadzono 0,5 mg/l polielektrolitu Hydrex 6161 nieustannie mieszając. Zbadano podstawowe parametry cieczy znad osadu i uzyskano następujące wyniki: pH równe 9,0; potencjał redox na poziomie 300 mV; oraz mętność równą 70 NTU. Wody nadosadowe skierowano na filtr węglowy, a po jego przejściu na szeregowo pracujące trzy kolumny. Pierwsza i druga wypełnione żywicą Purolite S930/20DVB, a kolumna 3 – żywicą Purolite S920/65MR. Wszystkie wypełnione złożem do wysokości 1200 mm. Temperatura cieczy poddawanej procesowi wymiany jonowej wynosiła 40°C. Po przejściu ścieku przez układ kolumn przy szybkości przepływu 10 OZ/h został on skierowany do zbiornika ścieku oczyszczonego. Wykonana analiza metali wykazała, że zawiera on śladowe zawartości pierwiastków (podane w ppb): Cd-2,8; Cu-28; Ni-36; Pb-5; Zn-68; Hg-2; Co-61; Mo-2,7. Kolumny jonitowe 1 i 2 poddane zostały regeneracji poprzez wsteczne płukanie wodą, a następnie 10% m/m roztworem kwasu solnego. Woda z płukania i roztwór kwasu solnego z elucji kolumn została skierowana do zbiornika eluatu. W zbiorniku eluatu otrzymano koncentrat metali o zateżeniu poszczególnych metali od kilkudziesięciu do 1000 razy w porównaniu ze stężeniem w ścieku wejściowym – nadawie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania ścieków z instalacji mokrego odsiarczania spalin, w którym ściek oczyszczony z zawiesiny poddaje się filtracji przez złożę węgla aktywnego, a następnie ściek poddaje się adsorpcji metali z wykorzystaniem co najmniej dwóch kolumn jonowymiennych wypełnionych chelatującymi żywicami jonowymiennymi stanowiącymi kopolimer styrenu usieciowany dwuwinylobenzenem, gdzie co najmniej jedna kolumna zawiera iminoacetyloдиоctowe grupy funkcyjne, **znamienny tym**, że wstępnie oczyszczony ściek podaje się najpierw do kolumny jonowymiennej wypełnionej makroporowatą żywicą chelatującą stanowiącą kopolimer styrenu usieciowany dwuwinylobenzenem, zawierający iminoacetyloдиоctowe grupy funkcyjne selektywne w stosunku do metali takich jak: Ni, Zn, Cd, Co, Cu, Mo, Pb a także Mn, Al, Fe w temperaturze pracy nie przekraczającej 70°C, a następnie ściek podaje się do drugiej kolumny wypełnionej makroporowatą żywicą chelatującą stanowiącą kopolimer styrenu usieciowany dwuwinylobenzenem, zawierający grupy tiouroniowe, służące do usuwania niskich stężeń jonów rtęci i metali szlachetnych w temperaturze nie wyższej niż 80°C; przy czym równocześnie dokonuje się pomiaru zawartość kationów metali w oczyszczonym ścieku z kolumn i w przypadku wysycenia złoża kationami metali prowadzi się regenerację złoża żywic zawierających iminoacetyloдиоctowe grupy funkcyjne, polegającą na wstecznym przemywaniu kolumn wodą zdemineralizowaną, a następnie elucji 1–20% m/m roztworem kwasu solnego i po tak przeprowadzonej desorpcji roztwory z przemywania gromadzi się w zbiorniku eluatu, a eluat wykorzystuje się wielokrotnie do regeneracji oddzielnie zbierając roztwór dozowania kwasu i wypierania kwasu regeneracji oraz ponownie używając tych roztworów oddzielnie lub po zmieszaniu do kolejnej regeneracji.
2. Sposób oczyszczania ścieków z instalacji mokrego odsiarczania spalin według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do ścieku surowego dodaje się zawiesinę popiołu lotnego ze spalania węgla kamiennego poddanego ekstrakcji wodą gdzie stosunek popiołu do wody wynosi od 1:5 do 1:1, korzystnie 1:5.
3. Sposób oczyszczania ścieków z instalacji mokrego odsiarczania spalin według zastrz. 1 lub 2 **znamienny tym**, że wysokość złoża żywicy mieści się w przedziale od 500 do 3000 a szybkość przepływu przez kolumnę oczyszczanej cieczy wynosi 1–22 OZ/h.
4. Sposób oczyszczania ścieków z instalacji mokrego odsiarczania spalin według któregokolwiek z poprzednich zastrzeżeń, **znamienny tym**, że do regeneracji kolumn jonowymiennych stosuje się czysty roztwór kwasu lub eluat i roztwór z wypierania z poprzedniej regeneracji wzbogacony czystym kwasem, zaś prędkość przepływu roztworu do elucji wynosi 0,5–6 OZ/h, a objętość roztworu kwasu do regeneracji wynosi 1–4 OZ.
5. Sposób oczyszczania ścieków z instalacji mokrego odsiarczania spalin według któregokolwiek z poprzednich zastrzeżeń, **znamienny tym**, że zbieranie eluatu z regeneracji kolumn kwasem solnym rozpoczyna się po osiągnięciu na wypływie z kolumny przewodnictwa elektrolitycznego wynoszącego 3–45 mS/cm.
6. Sposób oczyszczania ścieków z instalacji mokrego odsiarczania spalin według któregokolwiek z poprzednich zastrzeżeń **znamienny tym**, iż regeneracja kolumn prowadzona jest kwasem solnym do momentu zebrania 0,4–1,8 OZ eluatu.
7. Sposób oczyszczania ścieków z instalacji mokrego odsiarczania spalin według któregokolwiek z poprzednich zastrzeżeń **znamienny tym**, iż podczas wypierania prędkość przepływu wody do wypierania wynosi: 0,5–6 OZ/h i roztwór z wypierania zbiera się do momentu osiągnięcia, na wypływie z kolumny, przewodnictwa elektrolitycznego wynoszącego 2–40 mS/cm.