



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 11.IX.1962 (P 99 641)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 27.IV.1964

Kl. 85 c 3/01,

MKP C 02 c 5/04

UKD

Twórca wynalazku: inż. Bogdan Borkowski

Właściciel patentu: Centralne Laboratorium Gazownictwa, Warszawa
(Polska)

Sposób całkowitego usuwania zanieczyszczeń ze ścieków przemysłowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób całkowitego usuwania zanieczyszczeń w ściekach przemysłowych.

Ścieki z gazogeneratorów, gazowni, koksowni i rafinerii ropy naftowej oraz z przemysłu chemicznego zawierają przeważnie różne związki chemiczne, często bardzo szkodliwe, jak amoniak, cyjanowodór, fenole, węglowodory, produkty naftowe, merkaptany, insekcydy itp. Ścieki takie dotychczas oczyszczają się różnymi sposobami, mającymi na celu odzyskanie takich zanieczyszczeń lub ich zniszczenie.

Przed kilku laty zostały opracowane i opublikowane w prasie technicznej sposoby całkowitego zniszczenia fenoli przez spalanie ścieków fenolowych. Jeden z tych sposobów polega na wyparowywaniu ścieków fenolowych przez działanie na nie płomieniem palnika zasilanego gazem generatorowym, a następnie podgrzewaniu uzyskanych oparów spalinowo-ściekowych do temperatury 650°C, co według autorów prowadzi do spalania fenoli za pomocą wolnego tlenu, pochodzącego z nadmiaru użytego powietrza w palniku. Jak praktyka wykazała, nie następuje w tych warunkach całkowite zniszczenie fenoli.

Według innego znanego sposobu proponuje się zastosowanie tak zwanego mokrego spalania (bezpłomiennego) wszystkich substancji organicznych

2

zawartych w ściekach za pomocą powietrza lub innych gazów zamierających tlen. Cały proces prowadzi się pod wysokim ciśnieniem 100—200 kG/cm² w temperaturze 232—329°C.

5 Badania przeprowadzone przez wynalazców w tym zakresie wykazały, że w temperaturze około 700°C pozostaje jeszcze w mieszaninie oparów ścieków i powietrza około 20 — 25% związków fenolowych. Całkowite zaś utlenianie tych związków następuje dopiero w temperaturze 1000 — 1100°C. Ponadto badania potwierdzają znane mankamenty przemysłowych wyparek fenoli, z których opary uchodzą do otaczającego powietrza.

15 Dalsze badania utleniania za pomocą tlenu ścieków fenolowych w autoklawie pod ciśnieniem około 100 Kg/cm² w temperaturze 250°C wykazały, że możliwe jest uzyskanie prawie całkowitego rozkładu fenoli, jednak występuje tu ta niedogodność, że jest wymagane intensywne mieszanie w celu uzyskania lepszego stykania się międzyfazowego wody ściekowej i tlenu.

25 Znane sposoby, pomimo, że są przeważnie kosztowne, nie pozwalają na całkowite usunięcie ze ścieków przemysłowych zanieczyszczeń szkodliwych dla gospodarki wodnej, powodujących zniszczenie ryb i biocenozy wód naturalnych. W wielu przypadkach wody powierzchniowe i wstępne są

tak zanieczyszczone ściekami przemysłowymi, że stają się niezdadne do celów pitnych.

Prowadzono dalsze badania, mające na celu uzyskanie wystarczającego rozkładu fenoli przy ciśnieniu atmosferycznym lub podwyższonym o 0,5 — 5,0 atm. i stwierdzono, że można uzyskać całkowite utlenianie fenoli ze ścieków w ich oparach za pomocą powietrza, o ile proces prowadzi się w obecności katalizatora. Całkowite utlenianie fenoli i innych zanieczyszczeń ścieków następuje w temperaturze 200 — 500°C. Osiągnięto więc obniżenie temperatury procesu o około 500 — 600°C w stosunku do znanych sposobów oraz obniżono ciśnienie o około 100 — 200 kG/cm². Uzyskano przy tym całkowity rozkład fenoli i innych zanieczyszczeń wody pogazowej w warunkach ciśnienia atmosferycznego.

Sposób według wynalazku okazał się o wiele łatwiejszy w wykonaniu niż dotychczas stosowane sposoby, wymaga jednak prowadzenia procesu w obecności odpowiedniego katalizatora. Stwierdzono na podstawie doświadczeń, że uzyskuje się dobre wyniki przy użyciu następujących katalizatorów utleniania: PbO, MnO₂, Cr₂O₃, CuO lub V₂O₅, a nawet platyny.

Sposób według wynalazku oczyszczania ścieków przez utlenianie ich zanieczyszczeń wykazuje bardzo dużą przewagę nad dotychczas stosowanymi sposobami oczyszczania ścieków. Nie wymaga on kosztownych urządzeń, które były dotychczas nieodzowne. Oczyszczony ściek traci nieprzyjemny zapach i zabarwienie, staje się czystą wodą, a właściwie parą wodną. Para taka nadaje się do wykorzystania dla celów energetycznych lub grzewczych, do zgazowywania węgla, do krakowania ropy naftowej itp. W celu ewentualnego usunięcia kwaśnych zanieczyszczeń z pary ściekowej lub z samych ścieków stosuje się dodatek CaO, MgO, Al₂O₃ lub filtr z tych materiałów.

W celu jaśniejszego przedstawienia przedmiotu wynalazku przytoczono niżej dwa przykłady uwidocznione schematycznie na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia schemat procesu utleniania zanieczyszczeń ścieków bez odzyskiwania utlenianych zanieczyszczeń, a fig. 2 — schemat procesu oczyszczania przy odzyskiwaniu przed utlenieniem części zanieczyszczeń.

Według pierwszego schematu proces prowadzi się w sposób następujący. Do pieca ceramicznego 1, ogrzewanego do temperatury 350 — 500°C przeponowo spalinami doprowadzanymi przewodem 2, wtryskuje się przez przewody 3 oczyszczane ścieki, ogrzane uprzednio do temperatury około 100°C. Piec jest wypełniony tłucznem szamotowym 4 i katalizatorem 5. W piecu następuje odparowywanie wody i innych lotnych składników zawartych w ścieku. Część wprowadzanego powietrza jest zużywana do spalania lub zgazowywania nie-
lotnych składników zanieczyszczeń, osadzonych na
tłuczni szamotowym 4. Mieszanina pary wodnej
wprowadzonego powietrza i lotnych składników
zanieczyszczeń przechodzi do położonej wyżej
ogrzonej komory wypełnionej katalizatorem 5,
w której następuje przegrzanie mieszaniny gazo-
wej oraz całkowite utlenianie pod działaniem kata-

lizatora wszystkich zanieczyszczeń organicznych z utworzeniem dwutlenku węgla. Amoniak zostaje przy tym rozłożony na azot i wodę bez tworzenia się tlenku azotu. Jako katalizatora można użyć PbO, MnO₂, Cr₂O₃, CuO lub V₂O₅, umieszczone na odpowiednim nośniku.

Uzyskana przy tym para wodna, zawierająca tylko nieznaczne ilości wspomnianych gazów, jest odprowadzana z pieca przez przewód 6 do dalszego wykorzystania. Może ona być użyta na przykład do zgazowywania węgla, do wdmuchiwania w mieszaninie z powietrzem do czadnicy oraz do innych procesów technologicznych, jak krakowanie węglowodorów lub do płukania i ogrzewania aparatów np. instalacja do osuszania ścieków.

Opisany wyżej sposób oczyszczania ścieków przemysłowych może być z korzyścią zastosowany w mniejszych zakładach chemicznej przeróbki węgla, gdzie nie jest na ogół opłacalne odzyskiwanie ze ścieków fenoli z uwagi na małą ilość fenoli. Jednak w zakładach przemysłowych większych, gdzie zagadnienie odzyskiwania fenoli ze ścieków ma znaczenie ekonomiczne, korzystnie jest stosować proces według schematu przedstawionego na fig. 2. Proces ten umożliwia odzyskiwanie zawartych w ściekach lotnych i nielotnych fenoli, amoniaku, oraz całkowite niszczenie resztek zanieczyszczeń ścieków. Ponadto pozwala on na wykorzystanie pary wodnej ze ścieków do celów technologicznych lub grzewczych.

Proces według tego schematu prowadzi się w sposób następujący. Gorące ścieki doprowadza się przewodem 7 do dysocjatora 8, w którym odpędza się gazy (H₂S, CO₂, SO₂) odprowadzane przewodem 10, przy wdmuchiwaniu gorącej pary i powietrza przewodem 9. Następnie gorące ścieki, w razie potrzeby, kieruje się do destylatora, w którym oddziela się wolny amoniak i lotne sole amonowe, które tworzą w odbieralniku wodę amoniakalną o zawartości około 20% NH₃.

Teraz ścieki kieruje się do przepływowego aparatu wyparnego 12, np. do znanej wyparki Kestnera. Z wyparki odprowadza się u dołu przewodem 14 pozostałości podestylacyjne w ilości 5 — 10% doprowadzanych ścieków, które stanowią zawiesinę fenoli i innych składników nielotnych. Pozostałości takie odprowadza się do rozdzielczego zbiornika smołowego lub do dalszej przeróbki w celu odzyskania fenoli dwuwodorotlenkowych, głównie hydrochinonu i pirokatechiny, pozostała zaś woda wraca do wyparki.

Wyparka jest ogrzewana przeponowo za pomocą spalin (lub przegrzaną własną parą ze ścieków) doprowadzanych przewodem 11 i odprowadzanych przewodem 13 do kominy. Opary z wyparki 12 zawierają lotne fenole, które odzyskuje się przez absorpcję za pomocą gorącego roztworu ługu sodowego, np. w urządzeniu stosowanym w znanej metodzie Koppersa odzyskiwania fenoli. Zasadniczą różnicą między metodą Koppersa a sposobem według wynalazku polega na tym, że w metodzie Koppersa para wodna znajduje się w obiegu i służy do wydzielania lotnych fenoli ze ścieków przy jednoczesnym usuwaniu fenoli z pary wodnej gorącym roztworem ługu sodowego. Pozostaje przy tym

ściek tylko częściowo oczyszczony. W sposobie zaś według wynalazku parę wodną wytwarza się ze ścieku.

Gorące opary doprowadzane są przewodem 15 do płuczki 16, gdzie natryskuje się gorący roztwór ługu sodowego za pomocą natryskiwnicy 17 w przeciwnym kierunku do przepływu oparów. Roztwór ługu sodowego po dostatecznym nasyceniu fenolem odprowadza się u dołu przewodem 18 w postaci handlowego 20 — 25%-go fenolanu osadowego.

Parę wodną, zawierającą nieprzereagowany fenol, kieruje się przewodem 19 i 21 do ceramicznego pieca 1, doprowadza się przy tym przewodem 20 powietrze w ilości 50 — 200 l, w zależności od charakteru i ilości zanieczyszczeń ścieków. Piec 1 jest ogrzewany do temperatury 350 — 500°C przepływem spalinami doprowadzanymi przewodem 2 i zawiera katalizator 5. W piecu następuje całkowite utlenianie resztek fenolu.

Przegrzaną parę wodną odprowadza się z komory katalitycznego utleniania przewodem 6. Zawiera ona nieznaczную ilość dwutlenku węgla oraz resztę azotu i tlenu z dodanego powietrza. Parę taką można wykorzystać jako parę technologiczną lub grzewczą, gdyż uzyskuje się kondensaty całkowicie czyste, bezbarwne i bezwonne i mogą służyć jako czysta woda przemysłowa. W sposobie według wynalazku można wykorzystać urządzenie stosowane w parowej metodzie Koppersa odzyskiwania fenoli.

Wyżej opisane warianty sposobu według wynalazku nadają się, ze względu na możliwość bezpośredniego użycia przegrzanej pary wodnej wytwarzanej ze ścieków, do zastosowania w różnych piecach gazowniczych, gazogeneratorach, zwłaszcza w gazogeneratorach typu VIAG.

W celu lepszego zbilansowania oczyszczania ścieków silnie zafenolowanych z zapotrzebowaniem wody do gazogeneratora, należałoby zastosować obieg wody do spryskiwania gazu, zamiast stosowania wody świeżej. Uzyskuje się przez to efekty techniczno-produkcyjne, jak polepszenie pracy elektrofiltrów oraz znaczne zmniejszenie ilości ścieków spływających do dołów smołowych. Jak wynika z przeprowadzonych badań, ilość nadmiarowa ścieków silnie zafenolowanych i zapotrzebowanie pary przez gazogenerator typu VIAG są w tych warunkach takie same. Zastosowanie odpowiednich zmian konstrukcyjnych w urządzeniu generatora VIAG w celu wykorzystania ścieków wydaje się być niezbędne, lecz bardzo korzystne. Stwierdzono, że sposób według wynalazku nadaje się do zastosowania z pewnymi nieznacznymi modyfikacjami do baterii gazogeneratorów zakładów ciśnieniowego zgazowywania, wytłowni, zakładów koksochemicznych, zakładów syntezy fenoli, koksowni lub rafinerii ropy naftowej.

Zastrzeżenie patentowe

- 25 Sposób całkowitego usuwania zanieczyszczeń w ściekach przemysłowych lub w oparach ściekowych, pochodzących z przemysłu chemicznego, przeróbki węgla, produktów ropy naftowej lub przemysłu chemicznego, przez całkowite spalanie ścieków fenolowych tlenem powietrza, znamienny tym, że na gorące ścieki w fazie gazowej działa się w sposób ciągły tlenem, powietrzem lub mieszaniną tych gazów w temperaturze od 200 do 500°C przy zwykłym ciśnieniu atmosferycznym lub podwyższonym o 0,5—5,0 atm. przy użyciu katalizatora utleniania, jak PbO , MnO_2 , Cr_2O_3 , CuO , V_2O_5 lub Pt .
- 30
- 35

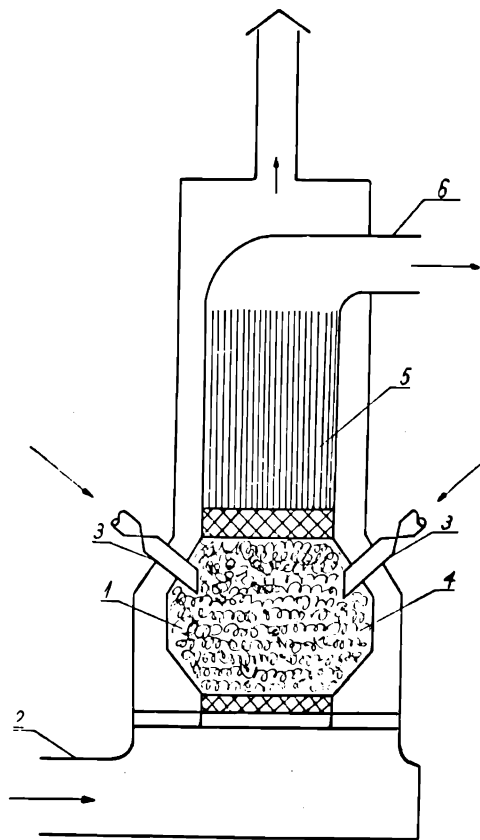


Fig. 1

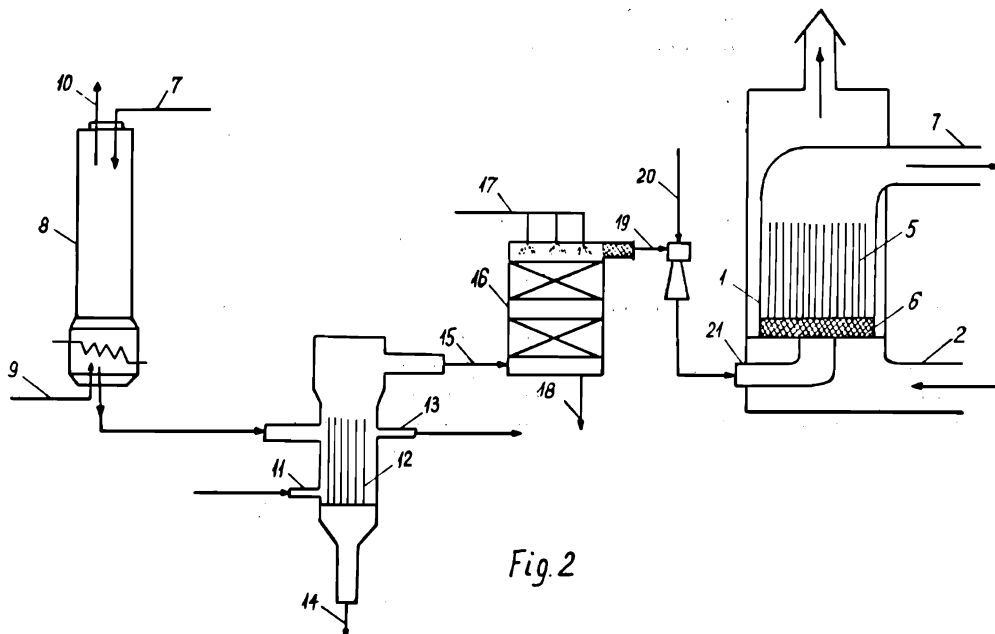


Fig. 2