



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

Int. Cl.² C02C 5/08

Zgłoszono 22.03.78 (P. 205512)

Pierwszeństwo

Zgłoszenie ogłoszono 12.02.79

Opis patentowy opublikowano 30.04.1982

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Państwa Rzeczpospolitej Polskiej

Twórcy wynalazku: Lucjan Pawłowski, Janusz Barcicki, Longin Zagulski,
Andrzej Cichocki, Jerzy Jaros

Uprawniony z patentu tymczasowego: Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,
Lublin (Polska)

**Sposób oczyszczania ścieków z produkcji amoniaku
oraz urządzenie do oczyszczania ścieków
z produkcji amoniaku**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania ścieków z produkcji amoniaku prowadzący do uzyskania wody wysokiej czystości i jednoczesnego odzysku amoniaku.

Jednym z poważniejszych problemów są ścieki powstające przy syntezie amoniaku. Zawierają one w znacznych ilościach amoniak. Ponadto z reguły zawierają także duże ilości innych zanieczyszczeń jonowych. Typowy skład takich ścieków przedstawiono w tabeli poniżej:

N_{NH_4}	— około 1000 mg/dm ³
Cl^-	— około 80 mg/dm ³
SO_4^{--}	— około 40 mg/dm ³
SiO_2	— około 3 mg/dm ³
Na^+	— około 80 mg/dm ³
Cu^{++}	— około 3 mg/dm ³
— duża zawartość węglanów	

Zrzut takich ścieków do wód powierzchniowych nie jest możliwy z powodu nadmiernej zawartości azotu amonowego. Zastosowanie znanych sposobów oczyszczania tego typu ścieków metodami biologicznymi napotyka na szereg trudności, gdyż zawarte w ściekach jony miedzi działają niekorzystnie na przebieg procesu.

Ponadto wadą każdego sposobu biologicznego oczyszczania ścieków jest niemożliwość odzyskiwania zarówno wody jak i chemikaliów. Metody biologiczne pozwalają więc jedynie na eliminację zagrożenia jakie stwarza dla środowiska amoniak. Większe znaczenie

2

posiadają metody fizykochemiczne. Jednakże zastosowanie typowego układu składającego się z kolumny kationitowej wypełnionej silnie kwaśnym kationitem oraz kolumny anionitowej wypełnionej słabo zasadowym anionitem nie rozwiązuje w pełni problemu, albowiem pozwala w zasadzie tylko na odzysk amoniaku w procesie regeneracji złoża kationitowego. Natomiast jakość odzyskanej wody jest stosunkowo niska, przez co nie nadaje się ona do bezpośredniego stosowania, na przykład do zasilania kotłów wysokoprężnych.

Niedogodności opisanych można uniknąć stosując oczyszczanie ścieku sposobem według wynalazku.

Sposób oczyszczania ścieków z produkcji amoniaku, umożliwiający jednoczesne uzyskiwanie wody wysokiej czystości, polegający na przepuszczaniu surowego ścieku przez szeregowo połączone: kolumnę ze złożem wypełnionym silnie kwaśnym kationitem, desorber CO_2 oraz kolumnę wypełnioną słabo zasadowym anionitem według wynalazku, polega na tym, że surowy ściek rozcieńcza się do stężenia, korzystnie nie przekraczającego 700 mg N_{NH_4}/dm^3 i przepuszcza z szybkością 10–30 m/godzinę przez wymieniony zespół czyszczący. Następnie częściowo zdemineralizowany ściek, w części zwracany jest do rozcieńczania ścieków surowych, reszta w zależności od wymaganego stopnia czystości kierowana jest do potrzeb produkcyjnych i/lub w celu otrzymania wody o parametrach ultraczystej przetłaczana z szybkością co najmniej 40 m/godzinę, korzystnie 80–100 m/godzinę przez zespół doczyszczający składający się z kolumny

wypełnionej silnie kwaśnym kationitem i kolumny wypełnionej silnie zasadowym anionitem. Podczas przepuszczania ścieku przez kolumnę kationitową, desorber CO_2 pierwszego zespołu, zachodzi jego zgrubne oczyszczanie. Na kolumnie kationitowej zatrzymane zostaje 90–95% amoniaku. Złoże zawarte w tej kolumnie regeneruje się stężonym kwasem siarkowym lub azotowym, a odzyskany koncentrat zawraca się do produkcji. W desorberze CO_2 ścieki zostają pozbawione dwutlenku węgla. Kolumnę wypełnioną słabo zasadowym anionitem wchodzącą w skład podstawowego zespołu regeneruje się około 4% roztworem ługu sodowego. Roztwór poregeneracyjny zrzuca się do kanalizacji. Ścieki po przejściu przez opisany zespół stają się wodą częściowo zdemineralizowaną o oporności 10–15 tys. omów i z reguły pH niższych od 6,5 jednostek.

Wymiennik wypełniony silnie kwaśnym kationitem regeneruje się 4% roztworem kwasu solnego lub kwasu siarkowego, przy czym ten ostatni jest korzystniejszy ze względów ekonomicznych. Roztwór poregeneracyjny zrzuca się do kanalizacji. Natomiast złoże wypełnione silnie zasadowym anionitem regeneruje się 4% roztworem ługu sodowego. Roztwór poregeneracyjny zrzucany jest do kanalizacji.

Przedmiotem wynalazku jest także urządzenie do oczyszczania ścieków z produkcji amoniaku umożliwiające uzyskanie wody wysokiej czystości z jednoczesnym odzyskiem amoniaku. Urządzenie według wynalazku stanowi układ składający się z dwóch zespołów czyszczących, to jest zespołu zasadniczego, w skład którego wchodzi kolejno szeregowo połączone: kolumna ze złożem kationitowym, wypełniona silnie kwaśnym kationitem, desorber CO_2 oraz kolumna wypełniona słabo zasadowym anionitem, która połączona jest szeregowo z zespołem doczyszczającym składającym się z kolumny wypełnionej silnie kwaśnym kationitem oraz z kolumny wypełnionej silnie zasadowym anionitem. Ponadto kolumna wypełniona słabo zasadowym anionitem, wchodząca w skład zespołu zasadniczego wyposażona jest dodatkowo w przewód łączący tę kolumnę poprzez zawory i pompę tłoczącą z przewodem doprowadzającym ścieki surowe do kolumny pierwszej zespołu zasadniczego, oraz w przewód do ewentualnego odprowadzenia wody wstępnie oczyszczonej, dla bezpośredniego wykorzystania w produkcji. Bliżej wynalazek zostanie objaśniony w oparciu o przykład.

Ścieki surowe pobierane są przewodem 1 i przesyłane na wymiennik kationitowy 2, wypełniony silnie kwaśnym kationitem. Zgrubnie zdekationizowany ściek na złożu silnie kwaśnym 2 przesyłany jest rurociągiem 3 do desorbera CO_2 4, skąd pobierany jest rurociągiem 5 i przesyłany na wymiennik 6 wypełniony słabo zasadowym anionitem.

Ścieki po tym wymienniku rozdzielane są poprzez zawory 7 i 8, część z nich zawracana jest przewodem 15 i dołączana do rurociągu 1, celem rozcieńczenia ścieków surowych, co jak stwierdzono doświadczalnie przesuwa równowagę procesu wymiany jonowej zachodzącego w pierwszym wymienniku kationitowym w kierunku sorpcji amoniaku. Reszta rurociągiem 9 kierowana jest na

złoże kationitu silnie kwaśnego, który znajduje się w kolumnie 10. Można też część wstępnie oczyszczonych ścieków kierować do bezpośredniego zastosowania, umożliwia to przewód 16 z zabudowanym zaworem 14. Ścieki skierowane z kolumny 10 przesyłane są następnie rurociągiem 11 na kolumnę 12 wypełnioną silnie zasadowym anionitem. Woda wypływająca z kolumny 12 ma oporność 10 megaohmów.

N_{NH_4}	— 890 mg/dm ³
Cl^-	— 85 mg/dm ³
SO_4^{--}	— 32 mg/dm ³
SiO_2	— 4,5 mg/dm ³
Na^+	— 98 mg/dm ³
Cu^{++}	— 1,5 mg/dm ³

skierowano na instalację wielkolaboratoryjną zbudowaną według schematu jak na rysunku. Zastosowano następujące masy jonitowe: wymiennik kationitowy w części odzyskowej — Amberlite 200, a anionitowy — Amberlite IRA 94S. Wymiennik kationitowy w części doczyszczającej Wofatit KPS a anionitowy Wofatit SBW.

Do regeneracji kationitu stosowano w części odzyskowej 50% H_2SO_4 w ilości 107 g H_2SO_4 /dm³ w przeliczeniu na czysty składnik. Anionity regenerowano 4% NaOH w ilości 50 g NaOH /dm³ Amberlite IRA 94S i 90 g NaOH /dm³ Wofatitu SBW. Kationit KPS regenerowano 4% H_2SO_4 w ilości 120 g H_2SO_4 /dm³ w przeliczeniu na czysty składnik.

Przy przepływie ścieków, wynoszącym 3 dm³ na minutę 1 dm³ recyrkulowano. Szybkość przepływu ścieków przez część odzyskową wynosiła 17 m/h. Szybkość przepływu przez część doczyszczającą wynosiła 85 m/h. Uzyskano wodę zdemineralizowaną o przewodności wahającej się w granicach 9,5–11 megaohmów.

Stężenie koncentratu siarczanu amonu pochodzącego z regeneracji wymiennika kationitowego w części odzyskowej wahało się w granicach 25–33% (w procentach wagowo-objętościowych) przy stopniu odzysku amoniaku ze ścieków wynoszącym 92%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania ścieków z produkcji amoniaku, umożliwiający jednoczesne uzyskiwanie wody wysokiej czystości, polegający na przepuszczaniu surowego ścieku przez szeregowo połączone: kolumnę ze złożem wypełnionym silnie kwaśnym kationitem, desorber CO_2 oraz kolumnę wypełnioną słabo zasadowym anionitem, ~~znamienny tym~~, że surowy ściek rozcieńcza się, korzystnie do stężenia nie przekraczającego 700 mg N_{NH_4} /dm³ i następnie przepuszcza się z szybkością 10–30 m/godzinę przez wymieniony zespół czyszczący, po czym część ścieku zawraca się do rozcieńczenia ścieku surowego, a resztę kieruje się dla potrzeb produkcyjnych i/lub przepuszcza się z szybkością korzystnie 80–100 m/godzinę przez szeregowo połączone: kolumnę wypełnioną silnie kwaśnym kationitem oraz kolumnę wypełnioną silnie zasadowym anionitem.

2. Urządzenie do oczyszczania ścieków z produkcji amoniaku umożliwiające jednoczesne uzyskanie wody wysokiej czystości, ~~znamiennie tym~~, że stanowi układ skła-

dający się z dwóch zespołów czyszczących, to jest zespołu zasadniczego, który tworzą połączone szeregowo: kolumna (2) wypełniona silnie kwaśnym kationitem, desorber dwutlenku węgla (4) oraz kolumna (6) wypełniona słabo zasadowym anionitem oraz z połączonego szeregowo zespołu doczyszczającego się z kolumny wypełnionej silnie kwaśnym kationitem (10) i kolumny (12) wypełnionej

silnie zasadowym anionitem, przy czym kolumna (6) wypełniona słabo zasadowym anionitem wyposażona jest w przewód (15) łączący tę kolumnę poprzez pompę tłoczącą (17) z przewodem (1) doprowadzającym ścieki surowe do układu, oraz w przewód (14) umożliwiający odprowadzenie częściowo zdemineralizowanych ścieków do produkcji.

