



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

207 525

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 19 03 79
(21) PV 1788-79

(51) Int. Cl. C 02 F 1/72

(40) Zveřejněno 30 05 80
(45) Vydáno 01 12 83

(75)
Autor vynálezu KUBIČKA RUDOLF doc. ing. CSc., LITVÍNOV BRZOBOHATÝ PAVEL ing.
KARÁSEK ZDENĚK ing., KOPISTY DOMALÍP VRATISLAV ing., MOST
POŠÍVAL JAROMÍR ing., MOST

(54) Způsob čištění odpadních vod, zvláště vod ze zplyňování ropných a dehtových surovin na generátorový plyn

1

Vynález se týká dočišťování odpadních vod, obsahujících kyanovodík a sirovodík, čpavek a další látky, které odpadají při zplyňování ropných a dehtových surovin parciální oxidací.

Při zplyňování ropných a dehtových surovin parciální oxidací, prováděné obvykle za zvýšeného tlaku, se získává generátorový plyn, který vedle vodíku a kysličníků uhlíku obsahuje saze, kyanovodík, sirovodík, karbonylsulfid, čpavek, karbonyly niklu a železa a další látky.

Vyrobený surový generátorový plyn se v prvním stupni vypírá vodou, a to především se zaměřením vyprat obsažené saze. Přitom nelze zabránit tomu, aby do vypírací vody nepřešel současně zčásti sirovodík, kyanovodík, čpavek a další látky. V druhém stupni je nutné z generátorového plynu odstranit zbytkový obsah kyanovodíku; vhodná k tomu je vypírka studenou vodou nebo podchlazeným metanolem.

Jestliže se vypírka kyanovodíku v druhém stupni provádí studenou vodou, je výhodné obě odpadní vody, obsahující kyanovodík a sirovodík, dále dočišťovat společně.

Odstraňování kyanovodíku z odpadních vod je nezbytnou operací. Byla popsána řada způsobů, které se doporučují k průmyslové aplikaci. Jedním z nich je dočištění kyanovodí-

207 525

kem znečištěných vod pomocí chlornanu sodného nebo plynným chlorem. Při dočišťování vod tímto způsobem se odpadní voda nejprve alkalizuje přidavkem sodného louhu a potom následuje přidavek chlornanu sodného nebo plynného chloru. Při dočišťování vod ze zplyňování ropných a dehtových surovin se kromě obsaženého kyanovodíku oxidují ještě další obsažené látky, zejména sirovodík. Obsažený sirovodík se převádí na koloidně rozptýlenou síru a část sirovodíku se oxiduje ještě do vyššího oxidačního stupně. V důsledku toho je spotřeba chlornanu sodného nebo plynného chloru vyšší, než by bylo nutné při oxidačním odbourávání samotného kyanovodíku.

Čištění odpadních vod pomocí chlornanu nebo plynného chloru se provádí buď ve speciálním zařízení, které tvoří například několik van, zapojených za sebou, nebo v potrubí. Postupuje se tak, že se nejprve upraví pH dočišťované vody přidavkem sodného louhu na hodnotu 10 až 12; potom následuje přidavek chlornanu sodného nebo plynného chloru při promíchávání reakční směsi ve speciálním zařízení nebo při proudění v potrubí. Je-li nutné, pak se oxidovaná odpadní voda okyslí přidavkem kyseliny sírové, a tak se upraví pH na požadovanou hodnotu.

Nyní bylo zjištěno, že lze způsob dočišťování odpadních vod, obsahujících kyanovodík a sirovodík, ze zplyňování ropných a dehtových surovin zjednodušit a zlepšit. Způsob čištění odpadních vod ze zplyňování ropných a dehtových surovin na generátorový plyn, které obsahují zejména sirovodík a kyanovodík, případně jejich sole a saze, spočívá podle vynálezu v tom, že tyto odpadní vody se čistí kombinací peletizace a parciální oxidace tak, že se odpadní voda s původním obsahem sazí uvádí do styku s technickým kyslíkem nebo/a vzduchem před zpracováním sazí v ní obsažených peletizací nebo/a v průběhu peletizace, nebo se snižuje obsah těchto nečistot ve vodě zbavené sazí po peletizaci, a to s výhodou po přidavku surové vody se sazemi do množství nejvýše 5 g sazí/l, a případně se dále dočišťuje na vodu, vhodnou k čištění generátorového plynu.

Nová úprava tedy spočívá v tom, že se do stávajícího zavedeného postupu nově začlení oxidace odpadní vody, obsahující kyanovodík a sirovodík, kyslíkem, vzduchem nebo jejich směsmi; v tomto nově začleněném stupni se sníží v odpadní vodě obsah sirovodíku a kyanovodíku natolik, že se výrazně sníží spotřeba chlornanu sodného nebo plynného chloru, případně se tento stupeň dočištění vyřadí vůbec. Oxidaci odpadní vody technickým nebo vzdušným kyslíkem lze provádět jak na stávajícím zařízení po malých úpravách, tak na zařízení, které bylo nově začleněno a přistaveno.

Oxidace odpadní vody se může provádět buď v úseku peletizace, kdy se zavádí oxidační plyn do sání nebo/a výtlačku čerpadla, dopravujícího sazovou vodu do peletizace, nebo se může provádět v potrubí, vedoucím do složiště hydraulické dopravy, kdy se oxidační plyn zavádí do sání nebo/a výtlačku čerpadla na vstupu do tohoto potrubí, nebo se může provádět současně na obou místech.

Při oxidaci sazové vody v úseku peletizace se využívá toho, že přítomné saze o povrchu 700 až 1100 m²/g příznivě ovlivňují a urychlují oxidaci sirovodíku na elementární síru a oxidaci kyanovodíku na netoxické látky. Podobně příznivě ovlivňují průběh oxidace i obsažené sloučeniny niklu a vanadu, které se do odpadní vody dostaly zplyňováním suroviny, která je obsažena. V sazových vodách je obvykle 6 až 22 g sazí na litr, obsah niklu je kolem 20 mg/l a obsah vanadu kolem 40 mg/l; při větším recyklu odpadní vody zbavené sazí se obsah niklu a vanadu může dále zvýšit.

Vyloučená síra, která je v sazové vodě koloidně rozptýlena, se v peletizačních strojích strhne se sezemi do vzniklých peletek, a tak se z této vody odstraní. Případně zbylé množství síry se odstraní filtrací. Průběh přípravy peletek není zavedenou oxidací ovlivněn; dávkování mazutu i vznik peletek je beze změny.

Při oxidaci sazové vody lze použít jak vzduchu, tak i technického kyslíku nebo jejich směsi. Použití technického kyslíku, dávkovaného například přes čerpadlo, může být výhodnější. Množství dávkovaného kyslíku je blízké stechiometrické spotřebě a z větší části se při oxidaci sazové vody spotřebuje, takže se množství odplynů a páry, odsávaných z jednotlivých peletizačních strojů, výrazně nezvyšuje. Teplota sazové vody je asi 90 °C, což je pro dosažení uspokojivého odstranění sirovodíku a kyanovodíku dostatečné. Sazová voda po oxidaci a peletizaci, zbavená ve značné míře sirovodíku a kyanovodíku, je vhodná pro opětovné použití při vypírce sazí větší měrou než dosud. Tím se sníží množství vypouštěných odpadních vod a uspoří se měkká voda, která se dosud k části vody z peletizace přidává. Dosud používanou měkkou vodu lze zčásti nebo úplně nahradit vodou obsahující kyanovodík z vypírky generátorového plynu; přitom lze snadno udržet obsah sirovodíku a kyanovodíku ve směsi vody z peletizace a vody s obsahem kyanovodíku z vypírky generátorového plynu a kondenzátu na hodnotách, které jsou dosud obvyklé.

Oxidačnímu čištění lze podrobovat i odpadní vodu, vypouštěnou z výroby parciální oxidace ropných a dehtových surovin. Ukázalo se, že oxidační čištění lze provádět ve stávajícím potrubí, kterým se tato voda odvádí na složiště, kam se současně čerpají kalové vody z elektrárny, tlakové plynárny a z dalších výroben. Na složišti se z kalových vod odděluje škvára, popel a další podíly; přitom, jak bylo prokázáno, mají oddělované vody schopnost na sebe vázat zčásti kyanovodík a další nečistoty. Také elementární síra se ze směsi odpadních vod oddělí spolu s dalšími pevnými odpady. Výhodou tohoto uspořádání je, že není nezbytné z odpadní vody ze zplynění úplně odstranit všechny obsažený kyanovodík. Tak například při existující výrobě, jak bylo provozně ověřeno, stačí odstranění kyanovodíku na zbytkovou hodnotu až 35 mg HCN/l v odpadní vodě. Na složiště lze v existujícím případě přivádět s například 85 m³/h odpadní vody až 3 kg HCN/h, aniž by se to nepříznivě projeвило na zvýšeném obsahu HCN ve vodě, odtékající ze složiště do povodí.

Z uvedeného vyplývá, že stupeň odstranění sirovodíku lze zvýšit, jestliže vypouštěná odpadní voda obsahuje menší zbytkový obsah sazí. Tomuto požadavku vyhovuje voda z peletizace, která obvykle obsahuje asi 0,08 g/l sazí a která se obvykle vede přes pískové fil-

207 525

try. Při oxidačním čištění je výhodné tu část vod, která je určena k odvozu na složiště, nést přes filtry a využít příznivého vlivu obsažených sazí při oxidativním odstranění sirovodíku a kyanovodíku.

Obsah sazí v dočišťované vodě lze také upravovat tím, že se k ní přidá sazová voda, a to v množství až 15 %, výhodně 1 až 2 %. Při dopravě 85 m³ odpadní vody, obsahující například 140 mg/l H₂S, 65 mg/l CN⁻ a 0,5 g/l sazí, stačí přidat asi 10 m³/h kyslíku nebo 50 až 60 m³/h vzduchu. Na výtoku odpadní vody z potrubí na složiště je zbytkový obsah H₂S kolem 5 mg/l a obsah CN⁻ kolem 4 mg/l, tedy plně vyhovující a podstatně nižší, než je pro daný případ přípustné. K oxidaci v potrubí lze použít technický kyslík, vzduch a jejich směsi. Příznivější výsledky oxidace jsou dosahovány při vyšších teplotách. Potrubí, kterým se odpadní voda vede na složiště, je výhodně zevnitř pogumováno, případně vyloženo čedičem. Tím se čelí případnému korozivnímu působení na vlastní ocelové potrubí. Je-li délka potrubí o průměru 150 až 250 mm 3 až 4 km, je i doba styku dostatečně dlouhá.

Je-li zapotřebí, může se oxidačně předčištěná voda, zbavená hlavního množství sirovodíku a kyanovodíku, dočišťovat zavedeným způsobem pomocí chlornanu sodného.

Způsob podle vynálezu je dále osvětlen na následujících příkladech.

Příklad 1

Sazová voda se oxiduje v úseku peletizace tak, že se kyslík zavádí do sání i výtlačku čerpadel sazové vody v množství odpovídajícím poměru bublin k objemu zpracovávané sazové vody 1 : 36 po dobu 3 až 5 minut. Sirovodík a kyanidy se odstraní z více jak 90 %. Výsledky sledování jsou shrnuty v tabulce 1.

Příklad 2

Odpadní vody se oxidují v potrubí odvádějícím vodu na složiště vzduchem zavedeným do výtlačku čerpadla na počátku tohoto potrubí. Odpadní vodu tvoří směsná voda, získaná z vody po peletizaci, s přísávkem sazové vody. Koncentrace sirovodíku a kyanovodíku se sníží pod 9 mg/l. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 4.

Příklad 3

Celkový přehled dosahovaných účinků způsobu čištění odpadních vod podle vynálezu je shrnut v tabulkách 2 a 3, v nichž jsou porovnány 4 obměny uspořádání čištění podle vynálezu se stávajícím způsobem čištění a účinky, které tím vznikají na úsporu měkké vody, sodného louhu a chlornanu sodného.

Tabulka 1

Oxidace sazové vody kyslíkem před peletizací

Vstupní voda	H ₂ S	220 mg/l
	CN'	95 mg/l

Teplota 87 °C

Poměr objemu bublin O₂ k objemu vody v reakčním prostoru 1 : 36

Doba zdržení vody min.		1,5	3	5	7
H ₂ S	mg/l	46	22	9	2
	odstraněno %	79	90	96	99
CN'	mg/l	47	27	8	1
	odstraněno %	51	72	92	99

Tabulka 2

Objemy dočištěvaných odpadních vod při zplyňování mazutu

Úsek výroby	Jednotky	Současný stav	Způsob podle vynálezu - alternativa			
			I.	II.	III.	IV.
Sazová voda	m ³ /h	90	90	90	90	90
Voda z vypírek HCN ze surového syntézního plynu	m ³ /h	38	38	38	38	38
Vratná voda (recykl) po peletizaci a filtraci na vypírku sazí	m ³ /h	45	70	52	70	85
doplněná a) měkkou vodou	m ³ /h	40	15	-	-	-
b) vodou z vypírky HCN	m ³ /h	-	-	33	15	-

Pokračování

207 525

Tabulka 2

Pokračování

Úsek čištění	Jednotky	Současný stav	Způsob podle vynálezu - alternativa			
			I.	II.	III.	IV.
Voda po peletizaci na dočištění pomocí chlornanu sodného nebo oxidací kyslíku v potrubí	m ³ /h	45	20	38	20	5
Vody z vypírek HCN ze surového syntézního plynu	m ³ /h	38	38	5	18	38
Celkem vody k dočištění	m ³ /h	83	58	43	38	43
Spotřeby						
- 48 %ního louhu sodného	l/h	83 až 112	0	0	0	0
- chlornanu sodného obs. 150 až 152 g akt. chloru/l	l/h	375 až 500	0	0	0	0
Dočištění kyslíkem nebo vzduchem		ne	ano	ano	ano	ano

Tabulka 4

Množství vody m ³ /h	Množství vzduchu m ³ /h	Teplota		H ₂ S		CN ⁻	
		vstup °C	výstup °C	vstup mg/l	výstup mg/l	vstup mg/l	výstup mg/l
86	74	82	47	108	5,2	63	4,4
85	80	73	46	132	7,0	51	6,0

Tabulka 3

Analytické údaje o odpadních vodách s obsahem HCN a H₂S

	Saze g/l	HCN mg/l	H ₂ S mg/l
Sazová voda k peletizaci	12 až 15	94	340
Voda z vypírek HCN ze surového syntézního plynu k detoxikaci	0	70	270

Pokračování

Tabulka 3

207 525
Pokračování

	Saze g/l	HCN mg/l	H ₂ S mg/l
Voda z peletizace k filtraci	0,08	72	185
Voda (recykl) po filtraci na zplynění parciální oxidací (po smíchání s měkkou vodou)	0	38	62

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob čištění odpadních vod, zvláště vod ze zplyňování ropných a dehtových surovin na generátorový plyn, které obsahují zejména sirovodík a kyanovodík, případně jejich soli a saze, vyznačený tím, že v odpadní vodě se snižuje obsah sazí, sirovodíku a kyanovodíku kombinací peletizace a parciální oxidace tak, že se odpadní voda s původním obsahem sazí uvádí do styku s technickým kyslíkem nebo vzduchem před zpracováním peletizací nebo v průběhu peletizace, nebo se snižuje obsah těchto nečistot v odpadní vodě po peletizaci za přídavku sazové vody se saze v množství do 5 g sazí/l, případně se dále upravuje na vodu, vhodnou k recyklaci pro čištění generátorového plynu.