



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

212 855

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 07 03 80
(21) PV 1580 - 80

(51) Int. Cl.³
C 02 F 1/72

(40) Zveřejněno 31 03 81
(45) Vydáno 01 12 83

(75)
Autor vynálezu FUCHS PETR ing.CSc., PRAHA,
KARÁSEK ZDENĚK ing., JANOV U LITVÍNOVA,
KUBIČKA RUDOLF ing.CSC., LITVÍNOV,
POŠÍVAL JAROMÍR ing., MOST

(54) Způsob čištění odpadních vod obsahujících sirovodík

Vynález o názvu "Způsob čištění odpadních vod obsahujících sirovodík" se týká čištění odpadních vod z ropných nebo uhelných rafinerií, které kromě sirovodíku obsahují čpavek a další látky.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že k odpadní vodě obsahující sirovodík se přidává sazová voda z parciální oxidace ropných nebo dehtových surovin a tato směs se oxiduje vzduchem nebo kyslíkem, načež se přidané saze z odpadní vody oddělí jako sazová voda. Dosáhne se odstranění, případně hluboké snížení obsahu oxidovatelných nečistot. Provedení je výhodné v dopravním potrubí odpadní vody.

Vynález se týká čištění odpadních vod obsahujících sirovodík, čpavek a další látky, které odpadají v ropné a uhelné rafinerii.

Při zpracování ropy a dehtů na obchodní produkty odpadající z jednotlivých stupňů zpracování jako destilace, hydrogenační rafinace, hydrokrakování, katalytické krakování a podobně různě znečištěné odpadní vody. Je obvyklé, že se jednotlivé odpadní vody mísí podle obsahu nečistot a dále se zpracovávají jako směsi. Podle obsahu sirovodíku se odpadní vody obvykle dělí na vody sirovodíkem chudé, obsahující obvykle do 1 až 2 g/l sirovodíku a na vody sirovodíkem bohaté, obsahují např. 5 až 25 g/l sirovodíku. Odpadní vody obsahující sirovodík nelze vypouštět bez dalšího dočištění.

Podle zavedených postupů se obsažený sirovodík z odpadní vody vydestiluje nebo vytěsňuje například kysličníkem uhličitým a získaný sirovodík se po případném zkoncentrování převede na síru nebo kyselinu sírovou. Provozně byla zavedena oxidace vzduchem při 100 až 110 °C a tlaku 0,6 až 0,7 MPa a dále tlaková oxidace sirovodíku, obsaženého v odpadní vodě ve formě sirníku amonného na kapalnou elementární síru. Provozně bylo také zavedeno odstraňování sirovodíku pomocí síranu železnatého za případného provzdušňování.

Nyní bylo zjištěno, že lze snížit s dobrou účinností obsah sirovodíku v odpadní vodě oxidací vzduchem kyslíkem za vzniku elementární síry v širokém rozmezí teplot např. 15 až 110 °C, jestliže se k dočišťované odpadní vodě přidává sazová voda odpadající z výroby parciální oxidace ropných nebo dehtových surovin, vyrábějící generátorový plyn obsahující kysličník uhelnatý a vodík a další složky.

Sazová voda z parciální oxidace obsahuje 10 až 20 g/l sazí a přidá se k dočišťované vodě bez úpravy v takovém množství, aby výsledná směs obsahovala minimálně 0,01 % hmot. sazí, s výhodou asi 0,5 až 1,5 g/l sazí; na závadu není ani obsažený kyanovodík.

Jak bylo zjištěno, lze odpadní vodu s přidanými sazemi zbavovat obsaženého sirovodíku v potrubí, kterým se odpadní voda dopravuje ze sběrné jímky k dalšímu čištění. V případě, že je toto potrubí krátké a žádoucí oxidace sirovodíku by neproběhla v požadovaném rozsahu, lze oxidaci provádět i v přidaném zařízení.

Do potrubí, kterým se dopravuje odpadní voda s přidanými sazemi, se dává vzduch nebo kyslík. Při dávkování kyslíku stačí jen asi 10 % molární přebytek kyslíku na obsažený sirovodík; při dávkování vzduchu je výhodné pracovat s větším přebytkem kyslíku, např. 100 % molárním přebytkem kyslíku.

Pro průběh oxidace sirovodíku je příznivé, je-li vstupní tlak čerpané vody vyšší, např. 0,3 až 0,5 MPa. V potrubí je tedy vyšší tlak a tím se zvyšuje rozpustnost kyslíku v odpadní vodě. Může být výhodné výstup z potrubí škrtit a tak udržovat zvýšený parciální tlak kyslíku po celé délce potrubí.

Po provedené oxidaci sirovodíku lze přidané saze oddělit a znovu použít. Saze se oddělí jako zahuštěná sazová voda obsahující např. 10 g sazí/l a dále elementární síru; je dobře použitelná při dočišťování další odpadní vody stejného nebo jiného druhu.

Oddělenou sazovou vodu lze také vracet do peletizace a získané peletky přidávat do nástřiku parciální oxidace, vyrábějící generátorový plyn. Při peletizaci se saze a elementární síra obvykle oddělí pomocí mazutu nebo benzínu.

212 858

Uspokojivý stupeň oxidace sirovodíku lze obvykle dosáhnout již při teplotách, při kterých se odpadní voda čerpá z jímky, a to při 15 až 35 °C. Po přehřátí odpadní vody až na 110 °C se rychlost oxidace zvyšuje a sirovodík se prakticky odstraní úplně. Odstranění sirovodíku z odpadní vody lze začlenit jako jeden stupeň celkového čištění odpadních vod. Po odstranění, resp. snížení obsahu sirovodíku se může takto upravená voda vést dále na biologickou čistírnu a tak dále snížit biologickou a chemickou spotřebu kyslíku. V tomto případě je vyhovující, jestliže se sníží v potrubí obsah sirovodíku na hodnotu 5 až 25 mg/l, a to vyhovuje pro další následné dočištění, např. biologické.

Příklad 1

Při laboratorních zkouškách odstraňování sirovodíku bylo pracováno s těmito vodami: směsná odpadní voda z ropné rafinérie organické znečištění

jako CHSK 1 240 mg/l
sírniky jako H₂S 380 mg/l
pH 8,9

a sazová voda ze zplyňování mazutu parciální oxidací

organické znečištění filtrátu
jako CHSK 450 mg/l
sírniky jako H₂S 170 mg/l
kyanidy jako CN⁻ 72 mg/l
pH 9,1
saze 13,2 g/l

Tyto vody byly smíseny v poměru 94 obj. dílů odpadní vody z rafinérie a 6 obj. dílů sazové vody a oxidovány vzduchem; pro srovnání byla oxidována samotná voda z rafinérie. Získané výsledky byly následující:

samotná voda z rafinérie	teplota °C	tlak MPa	doba min.	před provzduš.			po provzduš.		
				CHSK mg/l	H ₂ S mg/l	CN ⁻ mg/l	CHSK mg/l	H ₂ S mg/l	CN ⁻ mg/l
	22	0,1	30	1166	357	-	1080	314	-
směs vody z rafinérie a sazové vody	22	0,1	30	1190	367	4,3	630	103	0,7
	47	0,1	30	1190	367	4,3	470	11	0,3
	66	0,1	30	1190	367	4,3	409	4,7	0,1
	22	0,23	30	1190	367	4,3	560	42	0,3
	22	0,47	30	1190	367	4,3	470	27	0,2

Příklad 2

V provozním měřítku byla čištěna odpadní voda, čerpaná ze sběrné jímky o této charakteristice:

Organické znečištění jako CHSK 1 870 mg/l
sírniky jako H₂O 412 mg/l
pH 8,6

Do proudu této odpadní vody byla přidávána sazová voda ze zplyňování mazutu o této charakteristice:

organické znečištění filtrátu	472 mg/l
sírníky jako H_2S	203 mg/l
kyanidy jako CN^-	64 mg/l
saze	12,9 g/l

Směs obou vod obsahující 142 m³/h ropné odpadní vody a 9,6 m³/h sazové vody byla provzdušňována v potrubí Js 300 o délce 600 m a dále v potrubí Js 250 o délce 700 m o celkovém objemu 77 m³. Na počátku potrubí bylo přidáno 160 Nm³/h vzduchu; na počátku potrubí byl naměřen tlak 0,37 MPa a teplota 20,4 °C. Výsledky čištění byly následující:

	CHSK mg/l	H_2S mg/l	Cn^- mg/l
směsná voda vstup	1781	399	4,1
směsná voda výstup	672	23	0,5
Účinnost čištění %	62	94	88

Příklad 3

Čištěná směsná odpadní voda, uvedená v příkladu 2 byla smíšena s 92 m³/h odpadní vody ze zpracování nízkotepeelných dehtů a dopravována dalším potrubím Js 400, dlouhým 1880 m o celkovém objemu 236 m³. Přidávaná voda ze zpracování dehtů měla tuto charakteristiku:

organické znečištění jako CHSK	1240 mg/l
fenoly jednomocné	107 mg/l
sirovodík	32 mg/l

Do potrubí bylo přidáno 90 m³/h vzduchu; na počátku potrubí byl tlak 0,51 MPa a před vyústěním 0,14 MPa.

Výsledky čištění byly následující:

	CHSK mg/l	H_2S mg/l	fenoly I mg/l
směsná voda vstup	1577	27	40
směsná voda výstup	489	10,4	9,6
účinnost čištění %	69	61	76

Směsná voda z potrubí byla vypuštěna do usazovací jímky, ve které se oddělilo cca 13 m³ sazové vody obsahující 9,5 g/l sazí.

Tato oddělená sazová voda byla podle potřeby odčerpána buď k peletizaci nebo k dalšímu čištění anebo na složiště, do kterého jsou čerpány popelové vody z elektrárny a tlakového zplyňování uhlí a další kalové odpadní vody.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob čištění odpadních vod obsahujících sirovodík, odpadajících při zpracování ropy nebo dehtů v ropné či uhelné rafinerii, vyznačený tím, že se k odpadní vodě, obsahující sirovodík, přidá sazová voda z parciální oxidace ropných nebo dehtových surovin, přičemž

212 855

obsah sazí ve směsné vodě je v rozmezí 0,1 až 7 g/l, výhodně v rozmezí 0,5 až 1,5 g/l a tato směs se oxiduje vzduchem a/nebo kyslíkem, načež se přidané saze z odpadní oxidované vody oddělí jako sazová voda.