



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

Int. Cl.³ C02F 1/72
C01B 17/06

Zgłoszono: 17.07.81 (P. 232252)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 24.05.82

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1984

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: Andrzej Żychiewicz

Uprawniony z patentu tymczasowego: Akademia Ekonomiczna im. Oskara Langego,
Wrocław (Polska)

Sposób unieszkodliwiania ścieków zawierających siarczki

Przedmiotem wynalazku jest sposób katalitycznego utleniania jonów siarczkowych do siarki elementarnej, w środowisku roztworu np. w ściekach przemysłowych.

Znane są sposoby bezpośredniego utleniania jonów siarczkowych powietrzem, stanowiące integralną część procedury technologicznej oczyszczania ścieków w przemyśle gazowo-koksowniczym, włókien wiskozowych, celulozowo-papierniczym, garbarskim i kopalnictwie siarki. W operacjach tych barbotuje się ścieki powietrzem zużywając około 50 m³ powietrza dla 1 m³ ścieków w czasie kilkunastu godzin, z równoczesnym otrzymaniem w ściekach obciążających siarczynów i soli kwasów wielotlenowych.

Zastosowanie znalazły również metody technologiczne wykorzystujące dodatek wodorotlenku żelaza do ścieków w roli katalizatorów z równoczesnym napowietrzaniem (np. w przemyśle włókien wiskozowych, celulozowo-papierniczym), jak również dodatek chloru lub podchlorynów w roli utleniacza także w przemyśle gazowo-koksowniczym. W przemyśle garbarskim zastosowano w roli katalizatora odpad siarczanu manganowego, jak również wykorzystano katalityczne właściwości siarczanu żelazowego użytego jako flokulant w obróbce ścieków.

Szeroko stosowane są metody unieszkodliwiania ścieków siarczkowych przez przedmuch powietrzem i wyparcie siarkowodoru z roztworu ścieków. W kopalnictwie siarki słabo kwaśne ścieki lub zakwaszone do pH około 5, albo alkaliczne przedmuchiwane gazami spalinowymi z wysokim udziałem CO₂, można uwolnić z 95–98% H₂S, przy zawartości 07–70 g/m³ przeliczeniowego H₂S w ściekach. Zużycie powietrza wynosi 10–15 m³ dla 1 m³ ścieków w czasie operacji trwającej około 30 minut. Wydzielony siarkowodor na ogół absorbuje się w roztworach ługów, na tlenkach żelaza lub utlenia do siarki w alkalicznej zawieszynie wodorotlenków żelaza. Przy wysokiej zawartości siarczków, 180–500 g/m³ ścieków, w pierwszym stopniu instalacji oczyszczającej metodą przedmuchu z zakwaszaniem ścieków można otrzymać powietrze odlotowe o zawartości siarkowodoru umożliwiającą bezpośrednie spalanie do dwutlenku siarki kierowanego do produkcji kwasu siarkowego.

Stosowane procesy technologiczne unieszkodliwiania ścieków siarczkowych cechują się długotrwałością, wymuszającą znaczne objętości aparatury technologicznej. Zużywane co najmniej kilkunastokrotne pomiary powietrza, straty zawieszinowych katalizatorów lub użycie chemicznych utleniaczy pogarszają wskaźniki ekonomiczne procesów.

Sposób według wynalazku polega na kontaktowaniu roztworów siarczków ze złożem żelazowego redoksy jonitu i przedmuchiwaniu powietrzem celem utlenienia jonów siarczkowych do siarki. Katalizatory procesu utleniania siarczków typu żelazowych redoksyjonitów otrzymuje się między innymi przez działanie roztworami soli żelaza na syntetyczne kationity z karboksylowymi fosforowymi, aminokarboksylowymi grupami funkcyjnymi o zdolności kompleksowania żelaza trójwartościowego z następnym przemyciem alkalicznymi roztworami zasad węglanów.

Stabilny katalizator o wyraźnym uziarnieniu umożliwia prowadzenie procesu w półkowym reaktorze z nieruchomym złożem redoks jonitu zraszany ściekami w przeciwpłynie ze strumieniem powietrza lub w reaktorze fluidyzacji trójfazowej z zawiesiną katalizatora w przepływających ściekach z równoczesnym przedmuchem powietrza.

Stosunek objętości katalizatora do objętości roztworu siarczków w reaktorze utleniania jest nie większy od 60. Ilość powietrza, tlenu lub mieszanek tlenowych wprowadzonych do reaktora utleniania jest nie mniejsza od dwukrotnego nadmiaru w stosunku do objętości roztworu siarczków.

Sposób unieszkodliwiania ścieków siarczkowych według wynalazku, w rezultacie zastosowania wysokoaktywnego katalizatora, przyspieszającego selektywne reakcje utleniania jonów siarczkowych do siarki, umożliwia znaczne zwiększenie wydajności instalacji napowietrzania ścieków z utlenianiem siarczków. Projektowane instalacje z procesem według wynalazku mogą posiadać znacznie mniejsze objętości aparatury zajmującej mniejszą powierzchnię użytkową.

Wyraźne uziarnienie katalizatora i proste, skuteczne sposoby rozdziału od drobnokrystalicznej zawiesiny siarki w ściekach, powodują wyeliminowanie jego ubytków, przy równoczesnej wysokiej trwałości, przekraczającej co najmniej okres dwuletni.

Obniżenie nadmiaru powietrza do $2 \div 3$ krotności w stosunku do stechiometrycznego zapotrzebowania związane jest z praktycznym brakiem przebiegu całego ciągu reakcji chemicznych przy udziale siarki na dodatnich stopniach utlenienia.

Drobnokrystaliczna siarka otrzymana w ściekach może być oddzielana i gromadzona w celach użytkowych w osadnikach lagunowych. Przy dalszym oczyszczaniu biologicznym ścieków siarka elementarna nie stanowi składnika toksycznego, utrudniającego rozwój osadu czynnego.

Sposób według wynalazku przedstawiono przykładowo na rysunkach, na których fig. 1. pokazuje schemat technologiczny unieszkodliwiania ścieków siarczkowych z reaktorem o nieruchomym w zasadzie złożu katalizatora, natomiast fig. 2 układ z reaktorem trójfazowym w stanie fluidyzacji.

Reaktor 1 stanowi kolumna z półkami, na których znajdują się warstwy złoża katalizatora.

Roztwór siarczków podawany jest do reaktora od góry, spływając swobodnie przez warstwy katalizatora z półki na półkę. Przeciwpładowo w stosunku do ścieków przepływa powietrze wprowadzane w dolnej części kolumny reaktora. Powstała zawiesina siarki w ściekach przepływa do odstajniaka 2 o rozmiarach zapewniających $8 \div 48$ godz. średni czas przebywania ścieków. W tych warunkach w odstojniku gromadzi się $80 \div 95\%$ siarki.

W przypadku zastosowania reaktora oksydacyjnego o układzie fluidyzacji trójfazowej 1, przedstawionego na fig. 2, roztwór siarczków wraz z zawiesiną katalizatora mieszane są barbotującym powietrzem włączanym w dolnej części reaktora. Roztwór wraz z mikrokryształiczną zawiesiną siarki przepływa przez filtr 3, oddzielający katalizator o ziarnie $0,3 \div 1,2$ mm. Następnie wpływa do odstajniaka 2.

Przykład. Reaktor w kształcie rury o średnicy $d_1 = 75$ mm, z dnem ze szklanej płyty porowatej G2, posiadał doprowadzenie powietrza pod dno porowate wewnętrzą centralną rurą szklaną o średnicy $d_2 = 20$ mm. Do reaktora wprowadzono $0,4 \text{ dm}^3$ katalizatora w postaci żelazowego redoks jonitu otrzymanego na bazie Saturionu N-J-C.

Z użyciem pompy perystaltycznej utrzymywano w reaktorze stały poziom cieczy $h_c = 0,195$ m o stosunku objętościowym do katalizatora 2:1. Podawano roztwór siarczku sodu od góry reaktora, równocześnie wypompowując z dolnej części zawiesinę siarki z tą samą szybkością. Mierzono pH i pS z rejestracją, w strumieniach roztworu przed i bezpośrednio po procesie oksydacji, w zależności od szybkości przepływu roztworu (czas kontaktu) i stężenia początkowego siarczku sodowego. (Wyniki zestawiono w tablicy).

T a b l i c a

Zależność stężenia siarczków po oksydacji do natężenia przepływu roztworu i stężenia początkowego siarczku sodu.

L.p	Natężenie przepływu roztworu	Średni czas kontaktu	Stężenie początkowe Na ₂ S	pH początkowe roztworu	Stężenie końcowe Na ₂ S	pH końcowe roztworu	Natężenie przepływu powietrza
	m ³ sek ⁻¹	min.	g m ⁻³	—	g m ⁻³	—	m ³ sek ⁻¹ m ⁻²
1.	$9,24 \cdot 10^{-7}$	14,4	161	11,27	$2,21 \cdot 10^{-14}$	9,98	0,676
2.	$5,54 \cdot 10^{-8}$	240	1611	11,23	$2,05 \cdot 10^{-14}$	9,56	0,676
3.	$1,02 \cdot 10^{-7}$	130,6	1611	11,23	$2,47 \cdot 10^{-14}$	8,95	0,676
4.	$2,04 \cdot 10^{-7}$	65,3	1611	11,18	$5,89 \cdot 10^{-13}$	9,88	0,676
5.	$4,23 \cdot 10^{-7}$	31,4	1611	11,21	$1,71 \cdot 10^{-6}$	9,98	0,676
6.	$1,38 \cdot 10^{-8}$	960	6444	11,24	$5,04 \cdot 10^{-15}$	8,86	0,676
7.	$2,77 \cdot 10^{-8}$	480	6444	11,26	$1,10 \cdot 10^{-14}$	9,12	0,676
8.	$5,54 \cdot 10^{-8}$	240	6444	11,22	$5,71 \cdot 10^{-13}$	9,58	0,676
9.	$1,02 \cdot 10^{-7}$	130,6	6444	11,23	$2,66 \cdot 10^{-3}$	10,52	0,676

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób unieszkodliwiania ścieków zawierających siarczki, z zastosowaniem żelazowego redoksy-jonitu, **znamienny tym**, że roztwory siarczków kontaktuje się ze złożem żelazowego redoksy-jonitu i przedmuchuje się powietrzem, otrzymując siarkę, przy czym stosunek objętości katalizatora do objętości roztworu siarczków nie jest większy od 60 natomiast ilość powietrza, tlenu lub mieszanek tlenowych, które wprowadza się do reaktora jest nie mniejsza od dwukrotnej objętości w stosunku do objętości roztworu siarczków.

