

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 130 758

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 80 07 14 /P.225653/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 01 18

Opis patentowy opublikowano: 1985 11 30

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego
P. + K. 100-100 11 100-100

Int. Cl.³ C02F 9/00
C02F 1/28

Twórcy wynalazku: Barbara Sosnowska, Stefan Kupiec, Tadeusz Białas,
Stanisław Padlewski, Wiesław Sosnowski

Uprawniony z patentu: Zakłady Azotowe im. F. Dzierżyńskiego,
Tarnów /Polska/

SPOSÓB OCZYSZCZANIA WÓD ZAWIERAJĄCYCH UBOCZNE PRODUKTY PIROLIZY WĘGLOWODORÓW

Wynalazek dotyczy sposobu oczyszczania wód zawierających uboczne produkty przemysłowej pirolizy węglowodorów, zwłaszcza wód zastosowanych do mycia gazów pirolitycznych, na drodze flocacji.

W procesie pirolizy węglowodorów, otrzymuje się zamierzone produkty jak: acetylen, etylen, wodór, tlenek węgla oraz produkty uboczne jak: dwutlenek węgla, nieprzereagowany metan i tlen, węglowodory aromatyczne, w tym skondensowane wielopierścieniowe połączenia grupy pirenu o właściwościach rakotwórczych, związki nienasycone typu alkenów i alkinów, produkty ich polimeryzacji i kondensacji oraz sadza. Przed przystąpieniem do wydzielania z gazu pirolitycznego acetyleny, będącego głównym produktem procesu, należy usunąć uboczne produkty pirolizy, to jest sadzę, alkiny i alkeny, produkty ich polimeryzacji, związki aromatyczne, substancje smoliste.

Jedną z stosowanych metod wstępnej obróbki gazu pirolitycznego jest stopniowe mycie gorącego gazu wodą. Następuje tu równoczesne schładzanie gazu oraz wymycie sadzy i części węglowodorów. Substancje te przechodzą do wody, która staje się przez to kłopotliwym opadem.

Oczyszczanie wód zawierających uboczne produkty pirolizy węglowodorów stanowi nierezwiązany dotychczas skutecznie problem technologiczny. Nie zdają tu egzaminu takie metody jak sedymentacja ze względu na długi czas opadania sadzy /rzędu kilku mm/min./, jak też filtracja czy wirowanie ze względu na znaczne objętości wód zawierających zawiesinę o niskim stężeniu.

Znane są sposoby wydzielania sadzy z wody metodą ekstrakcji sadzy olejem z ewentualnym dodatkiem zdyspergowanego gazu, który ułatwia wypływanie na powierzchnię fazy sadzowo-olejowej. Metody te nazywane są flocacją sadzy.

Według opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 3 276 995, celem oczyszczenia wód zawierających sadzę powstałą jako uboczny produkt procesów syntezy acetyleny, etyleny, butadienu metodą niepełnego spalania surowców węglowodorowych, wprowadza się do oczyszczanej wody zdyspergowany olej w ilości 1,8 - 7 części wagowych oleju na 1 część wagową sadzy. Następuje wówczas łączenie się cząstek sadzy z kroplami oleju, a utworzone agregaty wypływają na powierzchnię wody.

Według opisu patentowego rumuńskiego nr 54 085 gorące wody opadowe z produkcji acetyleny, zawierające sadzę, koks, związki spolimeryzowane oczyszczano metodą flotacji w temperaturze 90° w obecności mieszaniny złożonej z oleju smarowniczego /punkt zapłonu $250-270^{\circ}$ / w ilości 33-37% oraz mieszaniny smaru i rafinowanego oleju mineralnego o gęstości 0,917-0,935 w ilości 64-67%. W innych źródłach proponowano do zawiesiny sadzy w wodzie dodawać olej mineralny a także olej sosnowy, naftę, zaś według opisu patentowego ZSRR nr 451 639 celem ułatwienia ekstrakcji sadzy z wody, kondensat olejowy stabilizowano aminami np. jednoetanolaminą.

Stwierdzono, że skuteczniej i korzystniej można oczyszczać wody zawierające sadzę i inne uboczne produkty pirolizy węglowodorów sposobem według wynalazku. Rozwiązanie według wynalazku oparto na stwierdzeniach wynikających z obserwacji i badań zjawisk zachodzących w trakcie mycia gazu wodą. Gaz pokrakingowy przechodzący przez kolejne stopnie mycia i chłodzenia wodą posiada coraz niższą temperaturę i ciśnienie, zmieniają się więc warunki absorpcji i różny jest skład zanieczyszczeń zawartych w wodach z kolejnych stopni mycia. W dwustopniowym procesie mycia gazu pod zwiększonym ciśnieniem z pierwszego stopnia mycia uzyskuje się wodę o zwiększonej zawartości sadzy zaś z drugiego stopnia mycia wodę zmniejszonej zawartości sadzy a zwiększonej zawartości węglowodorów, w tym związków aromatycznych, substancji spolimeryzowanych i smolistych.

Sposób według wynalazku polega na tym, że do wody z pierwszego stopnia mycia gazu znajdującej się pod ciśnieniem procesu mycia lub uprzednio rozprężonej, zawierającej produkty pirolizy z ilościową przewadą sadzy, wprowadza się pod ciśnieniem procesu mycia i rozpręża w niej wodę z drugiego i ewentualnych następnych stopni mycia gazu zawierającą węglowodory. Do komory mieszania urządzenia flotacyjnego wprowadzane są wody ze wszystkich stopni mycia gazu pod ciśnieniem procesu mycia lub częściowo rozprężone w wyniku czego woda o zwiększonej zawartości sadzy kontaktuje się z wodą o zwiększonej zawartości węglowodorów zawierającą również gaz będący czynnikiem flotacyjnym.

Sadza zawarta w wodzie o zwiększonej zawartości sadzy jest adsorbentem dla węglowodorów znajdujących się w wodzie o zwiększonej zawartości węglowodorów, zaś gaz procesowy rozpuszczony pod ciśnieniem procesu w wodzie jest czynnikiem flotującym sadzę i węglowodory zawarte w oczyszczonych wodach.

Proces oczyszczania sposobem według wynalazku zachodzi w dowolnej temperaturze, najczęściej wody oczyszczane mają temperaturę $80-100^{\circ}\text{C}$. Skuteczność procesu oczyszczania wzrasta jeżeli jako dodatek flotacyjny stosowany jest kationowy elektrolit polimerowy. Oczyszczona sposobem według wynalazku woda, odbierana z flotownika, zwracana jest ponownie do obiegu. Wydzielona na powierzchni wody pulpa sadzy zgarniana jest w sposób ciągły zgarniaczem mechanicznym i kierowana do filtracji znanymi metodami np. na prasach filtracyjnych. Sposób oczyszczania wód według wynalazku jest bardziej ekonomiczny i bardziej skuteczny od dotychczas stosowanych sposobów.

Efekt oczyszczania wody jest większy dzięki wykorzystaniu zdolności adsorpcyjnej sadzy, która pochłania rozpuszczone w wodzie węglowodory, ponadto zostaje zmniejszony ładunek organiczny w wodzie oczyszczonej przez wyeliminowanie takich dodatków jak oleje mineralne, frakcje ropy naftowej, oleje smarownicze itp., które wpływają na podniesienie wielkości ChZT /Chemicznego Zapotrzebowania Tlenu/ oczyszczanej wody szczególnie w przypadku wód gorących. Poza tym wyeliminowanie etapu ciśnieniowego nasycań ścieków gazem daje uproszczenie aparatury.

Wynalazek pozwala na skuteczne usunięcie z wody sadzy oraz węglowodorów zarówno rozpuszczonych jak też tworzących w wodzie fazę rozproszoną, takich jak związki aromatyczne w tym wysoko skondensowane połączenia o charakterze rakotwórczym, alkeny, alkiny, produkty polimeryzacji i kondensacji związków nienasyconych, pozwala na zawrócenie wody do obiegu dzięki czemu wydatnie zmniejsza się jej zużycie, pozwala wreszcie na zmniejszenie zrzutów do ścieków sadzy i związków organicznych, ma więc poważne znaczenie w zakresie ochrony środowiska naturalnego.

Sposób według wynalazku objaśniono bliżej w przykładzie wykonania powołując się na schemat instalacji przedstawiony na rysunku.

P r z y k ł a d . Sposobem według wynalazku oczyszczane były wody zawierające uboczne produkty procesu utleniającej pirolizy gazu ziemnego. Gaz pirolityczny o następującym składzie /w procentach objętościowych/ wodór - 56,1, acetylen - 7,0, etylen - 0,5, tlenek węgla - 27,0, dwutlenek węgla - 3,4, metan - 5,6, alkiny /bez acetyleny/ - 0,3, węglowodory aromatyczne - 0,1 oraz sadza w ilości 12 g/m³ poddawano dwustopniowemu myciu wodą. W pierwszym stopniu ciśnienie wynosiło 0,36 Mpa a temperatura 125°C, zaś w drugim odpowiednio 0,31 Mpa i 70°C. Z pierwszego stopnia mycia uzyskano wodę zawierającą sadzę w ilości 2,3 kg/m³. Z drugiego stopnia mycia uzyskano wodę zawierającą sadzę w ilości 0,4 kg/m³ oraz węglowodory w tym związki aromatyczne, połączenia nienasycone, spolimeryzowane i smolisty, określone sumarycznie jako ChZT w ilości 600 mg O₂/dm³. Wodę z pierwszego stopnia mycia w ilości 80 m³/h rozprężano w rozprężaczu 1 do ciśnienia 0,13 Mpa i wprowadzano do komory mieszania flotownika 2. Wodę z drugiego etapu mycia w ilości 180 m³/h wprowadzano do komory mieszania flotownika 2 tak aby desorpcja gazów następowała w flotowniku, a wydzielający się w postaci mikropęcherzy gaz pełnił rolę czynnika flotującego. W mieszalniku 3 sporządzono 0,1% roztwór flokulanta którym był kationowy elektrolit polimerowy. Roztwór ten wprowadzono w sposób ciągły do komory mieszania flotownika za pomocą dozownika 4 w ilości 0,33 m³/h. Zmieszane w komorze mieszania roztwory przepłynęły do komory flotacji gdzie następowało wydzielenie z wody sadzy i innych ubocznych produktów pirolizy.

Oczyszczoną w wyniku flotacji wodę o temperaturze 79°C zawierającą sadzę w ilości 0,024 g/m³ i ChZT 80 mg O₂/dm³ odbierano z flotownika w ilości 220 m³/h, z tego 40 m³/h kierowano rurociągiem a do procesu gaszenia płomienia, pozostałą część oczyszczonej wody pompą 5 podawano do chłodni kominowej 6 gdzie uległa schłodzeniu do temperatury 29°C. Wodę tę rurociągiem b kierowano ponownie do oczyszczania gazu pirolitycznego. Pulpę sadzy o zawartości sadzy 5,6 kg/t zbierano za pomocą zgarniacza 7 i kierowano rurociągiem c do filtracji znaną metodą na prasach filtracyjnych. Wynalazek może być stosowany do procesów oczyszczania wód zawierających połączenie organiczne będące ubocznymi produktami procesów pirolitycznych, jak też do oczyszczania wód w przemyśle produkcji sadzy.

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

1. Sposób oczyszczania wód zawierających uboczne produkty pirolizy węglowodorów, zwłaszcza wód zastosowanych do mycia gazów pirolitycznych w co najmniej dwóch stopniach ciśnieniowego mycia, na dredze flotacji, z n a m i e n n y t y m, że do wody z pierwszego stopnia mycia gazu znajdującej się pod ciśnieniem procesu mycia lub uprzednio rozprężonej, zawierającej produkty pirolizy z ilościową przewagą sadzy, wprowadza się pod ciśnieniem procesu mycia i rozpręża w niej wodę z drugiego i ewentualnych następnych stopni mycia, zawierającą węglowodory.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się flokulant nie zwiększający ChZT oczyszczanej wody, najkorzystniej kationowy elektrolit polimerowy w postaci wodnego roztworu 0,1 - 5%, korzystnie 1%, w ilości 0,001 - 0,01 kg/kg sadzy.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się wodę, korzystnie o temperaturze 80°C.

