



(51) МПК  
*C02F 1/52* (2006.01)  
*C09C 1/48* (2006.01)  
*C09C 1/58* (2006.01)  
*C02F 103/18* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009115794/05, 12.09.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 12.09.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
 28.09.2006 EP 06121415.1

(43) Дата публикации заявки: 10.11.2010 Бюл. № 31

(45) Опубликовано: 27.04.2013 Бюл. № 12

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 4728437 A, 01.03.1988. SU 1020380 A, 30.05.1983. ВОЮЦКИЙ С.С. Курс коллоидной химии. - М.: Химия, 1975, с.419. ЖУЖИКОВ В.А. Фильтрование. - М.: Химия. 1968, с.258-260. Терминологический справочник по технологии неорганических веществ./Под ред. М.Е.Позина. - СПб.: Химия, 1996, с.249-250. RU 2253632 C1, 10.06.2005. US 5628911 A, 13.03.1997. EP 0441209 A1 14.08.1991.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 28.04.2009

(86) Заявка РСТ:  
 EP 2007/059555 (12.09.2007)

(87) Публикация заявки РСТ:  
 WO 2008/037588 (03.04.2008)

Адрес для переписки:

105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные Квашнин, Сапельников и партнеры"

(72) Автор(ы):

**БЕМ Ахим (DE),**  
**ШМИТЦ-БЭДЕР Петра (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

**БАСФ SE (DE)**

RU 2 480 418 C2

RU 2 480 418 C2

(54) СПОСОБ ОТДЕЛЕНИЯ САЖИ ОТ ПОТОКА СТОЧНЫХ ВОД

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано для очистки сточных вод, образующихся при синтезе ацетилена. Для осуществления способа очистки в сточной воде, содержащей сажу в тонкодисперсном состоянии, первичные частицы сажи, агломерированные с

образованием частиц размером до 1 мм, подвергаются концентрированию твердых веществ посредством седиментации. Полученный при седиментации сажевый шлам дополнительно обезвоживают фильтрацией под давлением. В предпочтительном варианте способа первичные частицы сажи

агломерируют в частицы размером 0,001 до 0,05 мм. Непосредственно перед седиментацией в сточную воду добавляют водный раствор, содержащий органический флокулянт, предпочтительно - анионный флокулянт. Для улучшения смачивания плавающих на поверхности частиц сажи перед седиментацией добавляют поверхностно-активные вещества. Кроме того, в сажевый шлам непосредственно перед фильтрацией под

давлением добавляют водный раствор, содержащий органический флокулянт, предпочтительно анионный флокулянт. Изобретение обеспечивает эффективное и техническое простое извлечение сажи из потока сточных вод, образующихся при синтезе ацетилена, с последующей экономически выгодной утилизацией в качестве технического углерода. 9 з.п. ф-лы, 2 пр.

RU 2 4 8 0 4 1 8 C 2

RU 2 4 8 0 4 1 8 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C02F 1/52* (2006.01)  
*C09C 1/48* (2006.01)  
*C09C 1/58* (2006.01)  
*C02F 103/18* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2009115794/05, 12.09.2007**

(24) Effective date for property rights:  
**12.09.2007**

Priority:

(30) Convention priority:  
**28.09.2006 EP 06121415.1**

(43) Application published: **10.11.2010 Bull. 31**

(45) Date of publication: **27.04.2013 Bull. 12**

(85) Commencement of national phase: **28.04.2009**

(86) PCT application:  
**EP 2007/059555 (12.09.2007)**

(87) PCT publication:  
**WO 2008/037588 (03.04.2008)**

Mail address:

**105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye  
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery"**

(72) Inventor(s):

**BEM Akhim (DE),  
ShMITT's-BEhDER Petra (DE)**

(73) Proprietor(s):

**BASF SE (DE)**

**(54) METHOD OF SEPARATING SOOT FROM EFFLUENTS FLOW**

(57) Abstract:

FIELD: process engineering.

SUBSTANCE: invention may be used for cleaning effluents formed in production of acetylene. For this, soot particles agglomerated to 1 mm-size are subjected to concentration of solid substances by sedimentation. Soot slime obtained in sedimentation is dehydrated at pressure. In compliance with preferable version, primary particles of soot are agglomerated to 0.001-0.05 mm-size. Immediately

before sedimentation, water solution containing organic flocculant, preferably, anionic flocculant, is added to effluents. To improve wetting of floating soot particles surfactants are added before sedimentation. Besides, before filtration, water solution containing organic flocculant, preferably, anionic flocculant, is added to effluents.

EFFECT: efficient and simple process.

10 cl, 2 ex

Настоящее изобретение касается улучшенного способа отделения сажи от потока сточных вод, получаемого при синтезе ацетилена, причем сажа в значительной степени представлена в тонкодисперсном состоянии.

5 Промышленное производство ацетилена в числе прочего осуществляют способом, разработанным фирмой BASF и основанным на частичном окислении углеводородов (предпочтительно природного газа) кислородом. Примеры его описания приведены в патенте США US 5824834 и в "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2000, электронный вариант, глава 4.2.1".

10 Оба компонента, углеводород и кислород, сначала нагревают - при использовании природного газа до температуры примерно 500-650°C, затем их смешивают и лишь затем в пламени в топочном пространстве проводят реакцию, которую стабилизируют так называемым блоком горения. Предварительный нагрев и смешивание необходимы для повышения выхода ацетилена.

15 Реакцию в пламени при температурах выше 1500°C через несколько миллисекунд прекращают, нагнетая воду, т.е. очень быстрое охлаждение до температуры около 90°C прерывает радикальную цепную реакцию в пламени. Благодаря этому предотвращают разложение промежуточного продукта ацетилена, который в термодинамическом отношении нестабилен. Продукт реакции - это так называемый крекинг-газ, который представляет собой смесь ацетилена, сырьевого синтезного газа (в основном H<sub>2</sub> и CO), водяного пара и побочных продуктов. Один из побочных продуктов - это сажа. Перед сжатием газ обычно охлаждают до температуры примерно 30-50°C, чтобы подвергнуть конденсации большую часть водяного пара и 25 снизить таким образом подлежащее сжатию количество газа.

Сажа, образовавшаяся в качестве побочного продукта, мешает на следующих этапах процесса, и для повышения эффективности способа ее стараются отделить от крекинг-газа.

30 Отделение проводят преимущественно путем отмывки содержащего сажу газа водой, причем в зависимости от способа работы сточные воды (часто называемые "сажевой водой") содержат примерно от 0,1 до 3% мас. сажи. Особая проблема при этом состоит в том, что сажа большей частью находится в тонкодисперсном состоянии, размер частиц сажи обычно находится в пределах от нескольких 35 нанометров до миллиметров. Первичные частицы, которые образуются в высокотемпературной зоне синтеза ацетилена, имеют диаметр от 20 до 300 нм. В зависимости от условий процесса при синтезе ацетилена эти частицы могут агломерировать, образуя частицы размером до 1 мм, как правило - размером от 0,001 40 до 0,05 мм. Частицы сажи могут находиться в сажевой воде в виде суспензии или же плавать на поверхности воды без смачивания. К другим компонентам подлежащей очистке сточной воды могут относиться углеводороды и неорганические соли, например, соли натрия. Как правило, чтобы нейтрализовать органические кислоты, возникающие в процессе, и предотвратить таким образом коррозию, добавляют едкий 45 натр. Поэтому значение pH обычно находится в пределах от 7 до 10,5.

Ввиду малого размера частиц и распределения сажи прямое отделение ее частиц от сточных вод из производства ацетилена с помощью фильтровальных устройств оказывается сложно и неудовлетворительно с точки зрения эффективности. В 50 немецкой заявке DE-A 3528598 изложен способ очистки потока содержащей сажу сточной воды, образующейся в результате высокотемпературного процесса. При этом в сточную воду вводят добавку, например карбонат кальция или гидроксид кальция, причем в значительных количествах (от 2 до 10 кг/м<sup>3</sup>), затем добавляют

коагулирующий агент (флокулянт) и непосредственно после этого подвергают воду, прошедшую такую предварительную обработку, фильтрации, причем после фильтрации под воздействием силы тяжести проводят фильтрацию под давлением (п.1). В отношении очистки потока содержащих сажу сточных вод из ацетиленового производства этот способ, однако, обладает недостатками. Так, для двухступенчатой фильтрации необходимы сложные устройства, как, например, ленточный фильтр, которые, помимо высоких расходов на приобретение, требуют значительных затрат на обслуживание и энергоснабжение. Кроме того, концепция фильтрации в два этапа, непосредственно соединенные друг с другом, обуславливает тот недостаток, что в случае колебаний в количестве подлежащей очистке воды или при задержках на одном из этапов способа гибкое реагирование здесь невозможно; было бы желательно предусмотреть возможность буферизации (промежуточного хранения) и разобщения этих этапов процесса. Ситуацию также осложняет то, что с полученным при фильтровании под воздействием силы тяжести фильтровальным осадком сложно работать ввиду высокого содержания твердых веществ, причем эффективность способа дополнительно ограничивает тот факт, что введение дополнительных твердых веществ, как, например, карбоната кальция, дополнительно снижает концентрацию сажи в этом фильтровальном осадке. Еще один недостаток состоит в том, что объем подлежащего утилизации фильтровального осадка дополнительно возрастает из-за дополнительных твердых веществ, как, например, карбоната кальция. Это ведет к возрастанию затрат на оборудование для хранения добавок (бак хранения) и их дозирования (регулировка объемов дозирования).

Таким образом, возникла задача найти лучший способ очистки потока содержащих сажу сточных вод, получаемого при синтезе ацетилена, причем сажа находится в воде в тонкодисперсном состоянии, который позволяет избежать указанных недостатков и дает возможность отделять сажу более эффективным и технически простым способом при большей безопасности производства, а также гибко реагировать на колебания в условиях производства. При этом необходимо получать твердый остаток, который можно утилизировать как путем сжигания, так и путем депонирования.

Соответственно, был найден способ очистки потока содержащей сажу сточной воды, получаемого при синтезе ацетилена, причем сажа в сточной воде находится в тонкодисперсном состоянии, который отличается тем, что для отделения сажи сточные воды подвергают концентрации твердых веществ посредством седиментации, а затем полученный при седиментации шлам с сажой обезвоживают фильтрацией под давлением.

Повышение концентрации сажевой воды согласно изобретению осуществляют под воздействием силы тяжести в обычных коммерческих седиментационных баках, например сгустителях или пластинчатых баках для осветления. Сгущением получают сажевые шламы с содержанием твердых веществ в пределах от 1 до 4% мас., предпочтительно от 2 до 3% мас. Получаемый седиментацией сажевый шлам удобно перемещать насосом объемного действия, предпочтительно - эксцентриковым шнековым насосом. Преимущество такого исполнения согласно изобретению состоит в том, что устройство седиментации и фильтрацию под давлением можно установить в пространственном отдалении друг от друга. Кроме того, седиментационный бак, при исполнении его в соответствующем размере, может одновременно служить буферным хранилищем сажевого шлама. Потребность в площади осветления седиментационного бака зависит от концентрации сажи, содержащейся в сточных водах, и от объемного потока. Нагрузка, приходящаяся на поверхность осветления, обычно находится в

пределах от 0,5 до 5 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>\* ч, предпочтительно - от 0,5 до 3 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>\* ч. Следует соблюдать гидравлическое время пребывания в пределах от 1 до 2 ч. Седиментационный бак, как правило, состоит из цилиндрической части и нижней конической части, которая  
5 облегчает вывод шлама. Угол конуса обычно находится в пределах от 70° до 100°, предпочтительно 90°.

Соотношение диаметра и высоты находится в пределах от 1:1 до 1:3, предпочтительно от 1:1 до 1:1,5.

Это позволяет гибко реагировать на колебания в поступлении твердых веществ,  
10 применять фильтрацию под давлением с прерывистым режимом работы и проводить работы по техническому обслуживанию на последующих этапах процесса при одновременном поступлении сажевой воды, благодаря чему эффективность способа согласно изобретению существенно возрастает.

Полученный при седиментации сажевый шлам затем подвергают фильтрации под  
15 давлением в устройстве для обезвоживания. Транспортировку сажевого шлама с этапа седиментации на этап фильтрации под давлением предпочтительно проводить с помощью насоса объемного действия. При проведении фильтрации под давлением в качестве устройства обезвоживания рекомендуется применять аппаратуру,  
20 работающую в прерывистом режиме, как то: камерные фильтр-прессы, мембранные фильтр-прессы или непрерывно работающие фильтры с ситовыми лентами.

В целях лучшего удаления воды в сажевый шлам можно также добавлять флоккулянт. Предпочтительные количества флоккулянта находятся в пределах 0,5-5 г/кг  
25 твердого вещества. Добавление флоккулянта предпочтительно осуществлять в форме раствора, это можно делать, например, перед насосом подачи и перед устройством удаления воды или же, предпочтительно - после насоса подачи и непосредственно перед устройством удаления воды. Для получения хлопьевидной суспензии, удобной для удаления из нее воды, рекомендуется смесительное устройство, например, такое,  
30 как описано в немецкой заявке EP 0710625 B1.

В качестве органических флоккулянтов можно применять обычные торговые марки. Они представляют собой водорастворимые соединения на основе акриламида или акриловой кислоты. Особо удобны при реализации способа согласно изобретению  
35 оказались анионные флоккулянты. Необходимые количества флоккулянтов находятся в пределах 1-10 г действующего вещества /кг сажи. Флоккулянты предпочтительно применяют в виде водных растворов концентрацией от 0,05 до 0,2%. Раствор флоккулянта можно до седиментации согласно изобретению добавлять непосредственно в трубопровод сажевой воды. Очень эффективное смешивание  
40 обеспечивают либо статической мешалкой, либо же отдельным баком с мешалкой.

В качестве насосов подачи свою эффективность доказали эксцентриковые шнековые насосы (мембранно-поршневые, мембранные пневматические насосы). Такие насосы, как, например, центробежные, в которых в жидкости возникают  
45 значительные боковые нагрузки, непригодны к применению. Степень осаждения в камерных фильтр-прессах составляет по меньшей мере 95% подлежащей отделению сажи. С помощью прессов с ситовыми лентами можно добиться 90%. Фильтрат, нагруженный частицами сажи, можно вернуть для дальнейшего осветления на этап седиментации.

Получаемые фильтровальные остатки твердые и кусковые, содержание твердых  
50 веществ в них составляет от 20 до 30% мас., предпочтительно 23-25% мас. Консистенция фильтровальных остатков удовлетворяет требованиям свалок. Решением, более выгодным в экономическом смысле, часто является утилизация

получаемых фильтровальных остатков в установке сжигания, поскольку они обладают энергетическим потенциалом (топливо).

Еще одна задача изобретения состоит в том, чтобы в процессе предварительной обработки полностью диспергировать всплывающую сажу в сточной воде.

Кроме того, необходима возможность в основном удалить из сажевой воды растворенные углеводороды.

Фракции сажи, которые ввиду своих химических или физических свойств всплывают на водную поверхность, предпочтительно перед седиментацией переводить в суспензию, применяя надлежащее поверхностно-активное вещество, чтобы обеспечить по возможности полное удаление твердых веществ сажи в седиментационном баке. Речь при этом идет о водорастворимых макромолекулярных соединениях, которые синтезируют преимущественно путем алкоксилирования линейных жирных спиртов, и которые, будучи поверхностно-активными веществами, повышают смачиваемость частиц сажи. При реализации способа согласно изобретению наиболее удобными оказались неионные продукты, обладающие хорошими показателями смачиваемости гидрофобных веществ. Чтобы поверхностно-активное вещество не оказывало неблагоприятного влияния на последующие этапы способа, оно должно обладать по возможности малой склонностью к вспениванию. Рекомендованные количества ПАВ находятся в пределах 1-10 г/кг сажи. ПАВ можно до седиментации добавлять непосредственно в трубопровод сажевой воды. Очень эффективное смешивание обеспечивают либо насосом, либо статической мешалкой, либо же отдельным баком с мешалкой. Если формирующаяся из-за добавления ПАВ пена мешает реализации способа согласно изобретению (седиментации или работе насоса), пенообразование можно эффективно снизить с помощью известных специалисту пеногасителей.

Содержание пригодных к адсорбции органических углеводородов, находящихся в потоке сточных вод, перед седиментацией можно при необходимости дополнительно снизить добавлением активированного угля (АУ). Растворенные органические соединения адсорбируются на активированном угле. Активированный уголь удаляют из сточной воды вместе с сажой на этапе фильтрации под давлением. Выгодной оказалась доза активированного угля, составляющая 15 г АУ/г DOC (Dissolved Organic Carbon, растворенного органического углерода). В конкретном случае точную потребность в активированном угле специалист может установить, построив изотерму адсорбции. Активированный уголь предпочтительно добавлять к сажевой воде в баке с мешалкой в виде водной суспензии с концентрацией примерно от 10 до 20% мас.

Чтобы улучшить пригодность сажевого шлама к фильтрации (повысить нагрузку площади фильтров при фильтрации под давлением, достичь необходимого минимального содержания сухого вещества в фильтровальном остатке), в сажевую воду можно добавить вспомогательный агент фильтрации. Для этой цели, в частности, можно использовать неорганические вещества, например золу из установки сжигания. Необходимые для кондиционирования количества находятся в пределах 0,1-1 кг вспомогательного вещества /кг сажи. Добавление этого вспомогательного агента фильтрации можно осуществлять перед седиментацией или перед фильтрацией под давлением.

Способ согласно изобретению представляет собой эффективный и простой с точки зрения техники процесс вариант очистки потока сточных вод, получаемого при производстве ацетилена и содержащего сажу. При незначительных затратах на технику он позволяет отделять сажу, причем имеется возможность гибко реагировать на колебания в производственном процессе, что дополнительно повышает

эффективность способа согласно изобретению.

#### Примеры

В нижеследующем примере использовали загрязненные сажей сточные воды из ацетиленового процесса с концентрацией дисперсно распределенного твердого

5 вещества 1-2 г/л.

#### Пример 1

20 м<sup>3</sup> сажевой воды в объемном потоке 1 м<sup>3</sup>/ч подают на экспериментальный загуститель диаметром 1,3 м. Для хлопьеобразования твердого вещества сажи в

10 подающий трубопровод добавляют анионный флокулянт и перемешивают статической мешалкой. Доза флокулянта составляет 0,7 кг/т твердого вещества. В загустителе осуществляют осаждение и доведение концентрации твердого вещества в сажевой воде до 25 г/л (2,5% мас.). Затем получаемый сажевый шлам (осадок)

15 обезвоживают в камерном фильтр-прессе с 10 камерами размером 400×400×30 мм. Прессовые салфетки фильтр-пресса выполнены из полипропилена с проницаемостью для воздуха в 20 л/дм<sup>2</sup>/мин. В качестве насоса подачи используют эксцентриковый

20 шнековый насос с регулировкой скорости вращения. Для улучшения показателей удаления воды после насоса подачи в трубопровод добавляют флокулянт и смешивают с помощью мешалки с саморегуляцией (европейская заявка EP 0710625 B1). Доза флокулянта в данном случае составляет 1,8 кг/т твердого вещества.

Стартовый объемный поток на камерный фильтр-пресс составляет 250 л/ч. Через 1 час достигают давления фильтрации в 16 бар, которое поддерживают на постоянном

25 уровне еще около 1 часа посредством соответствующих настроек насоса подачи. По прошествии общего времени фильтрации, составляющего около 2 часов, фильтрацию заканчивают, а фильтровальный остаток изымают из камерного фильтр-пресса.

Полученный прочный фильтровальный остаток обладает содержанием твердых

30 веществ в 24% и очень хорошо отделяется от фильтровальных салфеток. Наименьшая теплотворная способность фильтровального остатка составляла 4560 кДж/кг, так что его легко сжигать.

#### Пример 2

В этом примере использовали загрязненные сажей сточные воды из ацетиленового

35 процесса с тонкодисперсным твердым веществом. После кратковременного отстаивания образца сажа полностью всплыла и образовала на поверхности жидкости слой толщиной 1-2 см. Водная фаза была практически прозрачна. В образец сажевой воды объемом 1 л добавили 40 мг коммерческого анионного ПАВ. Перемешивание

40 осуществляли магнитной мешалкой в течение 2 минут. ПАВ продемонстрировало выраженный эффект смачивания и диспергирования, так что после обработки сажа оказалась полностью в суспензии. Образовавшаяся пена была неустойчива.

Начальная высота пены, составлявшая около 15 мм, через 30 секунд снизилась до

45 величины менее 1 мм. Примерно через 2 минуты пена почти полностью распалась, стала возможна очистка с помощью способа согласно изобретению.

#### Формула изобретения

1. Способ очистки потока содержащих сажу сточных вод, причем сажа находится в

50 а. сточную воду, получаемую при синтезе ацетилена и в которой первичные частицы сажи агломерируют, образуя частицы размером до 1 мм, подвергают концентрированию твердых веществ посредством седиментации, а затем

б. полученный при седиментации сажевый шлам дополнительно обезвоживают

фильтрацией под давлением.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что первичные частицы сажи агломерируют в частицы размером 0,001 до 0,05 мм.

5 3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в сточную воду непосредственно перед седиментацией добавляют водный раствор, содержащий органический флокулянт, предпочтительно - анионный флокулянт.

10 4. Способ по п.1, отличающийся тем, что в сточную воду для улучшения смачивания плавающих на поверхности частиц сажи перед седиментацией добавляют поверхностно-активные вещества.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что в сточную воду для адсорбции растворенных в ней органических веществ перед седиментацией добавляют активированный уголь.

15 6. Способ по п.4, отличающийся тем, что в сточную воду добавляют пеногаситель.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что в сажевый шлам непосредственно перед фильтрацией под давлением добавляют водный раствор, содержащий органический флокулянт, предпочтительно - анионный флокулянт.

20 8. Способ по п.1, отличающийся тем, что в поток содержащей сажу сточной воды добавляют суспендированное твердое вещество в качестве вспомогательного агента фильтрации.

9. Способ по одному из пп.1-8, отличающийся тем, что полученный при седиментации сажевый шлам направляют в устройство для фильтрации под давлением с помощью насоса объемного действия.

25 10. Способ по п.9, отличающийся тем, что полученный при седиментации сажевый шлам направляют в устройство для фильтрации под давлением с помощью эксцентрикового шнекового насоса.

30

35

40

45

50