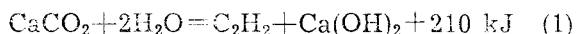


Edward Gomółka
Bogusława Gomółka

BADANIA NAD OCZYSZCZANIEM ŚCIEKÓW Z MOKREGO ZGAZOWANIA KARBIDU

Mokre zgazowanie karbidu stosuje się zazwyczaj w małych wytwornicach acetyleny. Polega ono na reakcji chemicznej węgla wapniowego (CaC_2) z wodą w temperaturze około 338 K (65°C) wg równania:



W wyniku tej reakcji otrzymuje się acetylen i wodorotlenek wapniowy. Z 1 kg karbidu uzyskuje się około 300 dm³ acetyleny i 1,2 kg wodorotlenku wapniowego, który z wodą (znajdującą się w wytwornicy acetyleny) tworzy nasycony roztwór Ca(OH)_2 oraz tzw. wapno pokarbidowe. Zatem ścieki wypływające z wytwornicy acetyleny stanowią mieszaninę składającą się z substancji nie rozpuszczonych i wody wapiennej, w której ponadto znajdują się substancje pochodzące z zanieczyszczenia samego karbidu, takie jak: siarczki, azotki, fosforiki, arsenki, krzemki oraz produkty ich rozkładu w wodzie, tj. siarkowodór (H_2S), amoniak (NH_3), fosforowodór (PH_3), arsenowodór (AsH_3), krzemowodór (SiH_4) oraz acetylen, który rozpuszcza się w wodzie w dość znacznych ilościach (w temp. 283 K (10°C) — 1560 g $\text{C}_2\text{H}_2/\text{m}^3$; w temp. 323 K (55°C) — 669 g $\text{C}_2\text{H}_2/\text{m}^3$).

Zanieczyszczenia pochodzące z karbidu oraz produkty ich rozkładu nadają ściekom specyficzny zapach karbidowy i właściwości silnie toksyczne. Dlatego ścieki z mokrego zgazowania karbidu muszą być oczyszczane przed zrzućtem do kanalizacji. Oczyszczanie tego rodzaju ścieków zwykle polega na usunięciu zawiesin, czyli wapna pokarbidowego oraz neutralizacji mocnym kwasem lub dwutlenkiem węgla, znajdującym się np. w gazach spalinowych [1].

Niniejsze badania miały na celu opracowanie koncepcji procesu oczyszczania ścieków (z możliwością ponownego ich zastosowania do mokrego zgazowania karbidu) w wytwórni acetyleny, która jest wyposażona w dwie nowoczesne zautomatyzowane wytwornice acetyleny typu HES 75 produkcji NRD. Ścieki poprodukcyjne z tych wytwornic w ilości od 0,9 do 1,6 m³/h kierowane są do osadników, z których wapno pokarbidowe usuwane jest okresowo, a ścieki pozbawione zawiesin neutralizuje się kwasem solnym (lub siarkowym) i zrzucą do kanalizacji sanitarnej. Jednak ja-

kość w ten sposób oczyszczonych ścieków nie odpowiada wymaganiom stawianych dla ścieków odprowadzanych do kanalizacji [2].

Charakterystyka ścieków

Skład ścieków surowych pobieranych na wypływie z wytwornicy acetyleny przedstawiono w tabeli 1. Stwierdzono bardzo nieznaczne wahania składu ścieków w czasie.

Ścieki wypływające z wytwornicy acetyleny zawierają przede wszystkim bardzo dużo substancji nie rozpuszczonych ($64920 \pm 30235 \text{ g/m}^3$), a znacznie mniej substancji rozpuszczonych ($3584 \pm 3980 \text{ g/m}^3$). Spośród substancji rozpuszczonych najwięcej jest wodorotlenku wapniowego, na co wskazuje wysoka wartość pH, zasadowość F (a ściślej $2F > M$) i twardość ogólna, która równa jest twardości węglanowej. W ściekach tych obecne są także sole sodowe i potasowe kwasu węglowego, co z kolei potwierdza zasadowość alkaliczna. Poza tym ścieki zawierają siarczki w dość znacznej ilości ($234 \pm 368 \text{ g H}_2\text{S/m}^3$) i stosunkowo niskie stężenie siarczanów i chlorków ($110 \pm 156 \text{ gSO}_4^{2-}/\text{m}^3$; $117 \pm 130 \text{ gCl}/\text{m}^3$). Podwyższona wartość utlenialności ($220 \pm 520 \text{ gO}_2/\text{m}^3$) jest wywołana związkami chemicznymi redukującymi nadmanganian potasowy.

Oczyszczanie ścieków

Usuwanie substancji nie rozpuszczonych

Badania nad opadaniem substancji nie rozpuszczonych w badanych ściekach przeprowadzono w leju Imhoffa. Już po 5 minutach przetrzymania zachodziło rozwarstwienie osadu i cieczy, po czym następowało dość szybkie zagęszczanie osadu, na co wskazują zmiany jego objętości (po 5 min — $980 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$; po 2 h — $550 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$, a po 24 h — $480 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$). W związku z tym dla usunięcia osadu pokarbidowego wystarcza dwugodzinne przetrzymanie ścieków w osadniku.

Osad pokarbidowy niemal w całości rozpuszczał się w gorącym kwasie solnym (w $98,70\%$) i dość łatwo w wodzie, z którą tworzył nasycony roztwór wodorotlenku wapniowego, na co wskazują wyniki analizy chemicznej wyciągów wodnych (pH=12,2; zas. F=1384 g NaOH/m³; zas. M=1532 gNaOH/m³; tw. og.=132 °tw). Duża skłonność osadu do rozpuszczania się w kwasie i w wodzie wskazuje na

konieczność jego usuwania przed procesem neutralizacji ścieków lub przed ich łączeniem z innymi wodami zużytymi, gdyż w czasie neutralizacji nastąpiłby znaczny wzrost zużycia kwasu i stopnia zasolenia ścieków, a w przypadku stosowania kwasu siarkowego, również tworzenie się osadu gipsu ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Podczas mieszania się z wodami o niższym stopniu zasolenia, nastąpi rozpuszczanie się osadu pokarbidowego, co będzie dodatkowym źródłem zasolenia i zanieczyszczenia tych wód.

Neutralizacja ścieków kwasem

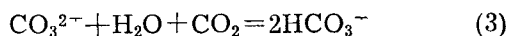
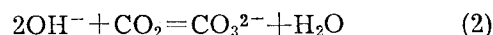
Ścieki z mokrego zgazowania karbidu, pozbawione substancji nie rozpuszczonych, neutralizowano kwasem siarkowym albo kwasem solnym. Z porównania wyników (tab. 1) można zauważyć, że skład tych samych ścieków zneutralizowanych kwasem siarkowym wyraźnie różni się od składu ścieków zneutralizowanych kwasem solnym. Różnica ta uwidacznia się zwłaszcza w stężeniach siarczanów, chlorków, twardości ogólnej oraz w ogólnej zawartości substancji rozpuszczonych i nie rozpuszczonych. W wyniku neutralizacji kwasem siarkowym uzyskuje się pewną obniżkę twardości ogólnej oraz wydzielenie się osadu gipsu. Dlatego ścieki zneutralizowane kwasem siarkowym zawierają mniej substancji rozpuszczonych, w porównaniu z ich zawartością w ściekach przed neutralizacją. Natomiast neutralizacja kwasem solnym powoduje wzrost stopnia zasolenia ścieków, ponieważ masa 1 mola CaCl_2 jest większa od masy 1 mola $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a poza tym chlorek wapniowy jest łatwo rozpuszczalny w wodzie. Stąd twar-

dość ogólna ścieków zneutralizowanych kwasem solnym równa jest twardości ogólnej ścieków surowych.

Jakość ścieków zneutralizowanych kwasem siarkowym albo solnym nie odpowiada wymaganiom stawianym dla ścieków odprowadzanych do sieci kanalizacyjnej. Ścieki tak oczyszczone muszą być przed ich zrzutem do kanalizacji rozcienczone ze względu na ogólną zawartość substancji rozpuszczonych i wysokie stężenie chlorków lub siarczanów. Znaczny stopień obniżki ogólnej zawartości substancji rozpuszczonych w ściekach z mokrego zgazowania karbidu można uzyskać w wyniku neutralizacji tych ścieków dwutlenkiem węgla czyli w procesie rekarbonizacji.

Rekarbonizacja ścieków

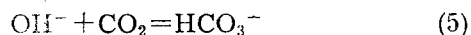
Zastosowanie dwutlenku węgla do neutralizacji ścieków alkalicznych polega w większości przypadków na wykorzystaniu gazów spalinyowych, kominowych z kotłowni lub siłowni, które zawierają od 10 do 15% CO_2 [3]. Gazy te mogą być wtłaczane do ścieków znajdujących się w reaktorach lub też doprowadzane w przeciwnym kierunku od dołu do skrubierów, w których z góry rozdeszczane są ścieki. W wyniku neutralizacji ścieków alkalicznych dwutlenkiem węgla otrzymuje się sole kwasu węglowego, czyli węglany (CO_3^{2-}) i wodorowęglany (HCO_3^-). Proces rekarbonizacji można ująć według następujących równań chemicznych:



sumarycznie:



po uproszczeniu:



W ściekach, których odczyn zasadowy wywołany jest wodorotlenkiem sodowym (lub potasowym) powstają podczas rekarbonizacji sole sodowe (lub potasowe) łatwo rozpuszczalne w wodzie i wtenczas nie występuje wydzielanie się osadu, ale ścieki zneutralizowane wykazują wzrost ogólnej zawartości substancji rozpuszczonych (gdyż masa 1 mola NaHCO_3 jest większa od masy 1 mola NaOH , dotyczy to również analogicznych związków potasu). Natomiast w ściekach, których odczyn zasadowy wywołany jest wodorotlenkiem wapniowym, powstaje podczas rekarbonizacji trudno rozpuszczalny osad węglanu wapniowego:



Tabela 1
SKŁAD FIZYCZNO-CHEMICZNY ŚCIEKÓW

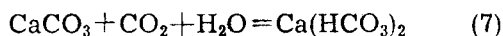
Oznaczenie	Jednostka	Ścieki surowe	Po neutr. 3,3 kg H_2SO_4 /m ³	Po neutr. 2,5 kg HCl /m ³	Po rekarbonizacji i stabilizacji
Temperatura	K	332,6	—	—	—
Mętność	g/m ³	900*)	900	10	—
Barwa	gPt/m ³	mleczna*)	10***)	10	20
Zapach	—	z5S	z5S	z5S	z15
pH	—	12,2	7,6	6,9	7,6
Zasadowość F	gNaOH/m ³	2600	—	—	—
Zas. ogólna M	gNaOH/m ³	2900	526	192	196
Zas. alk.	gNaHCO ₃ /m ³	966	—	—	—
Twardość og.	o _{tw}	175	98,4	172	13,7
Tward. węgl.	o _{tw}	175	17,9	13,4	—
Utlenialność	gO ₂ /m ³	450	137	150**)	21
Chlorki	gCl ⁻ /m ³	124	120	2570	130
Siarczany	g SO ₄ ²⁻ /m ³	156	2088	151	160
Siarczki	gH ₂ S/m ³	352	110	118	0
Subst. rozp.					
ogólne	g/m ³	3594	2864	4214	1486
mineralne	g/m ³	3042	2768	4100	1200
Zawiesiny					
ogólne	g/m ³	68216	2400	0	—
mineralne	g/m ³	65376	2158	—	—
łatwo opad.	dm ³ /m ²	550	—	—	—

*) w próbach nie sączonych

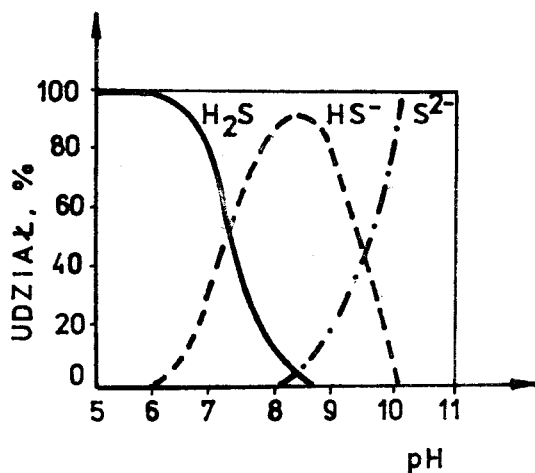
**) w środowisku zasadowym

***) w próbach sączonych

W tym przypadku należy unikać nadmiaru CO_2 , gdyż wytrącony osad CaCO_3 może się z powrotem rozpuścić, tworząc w ściekach wodorowęglan wapniowy:

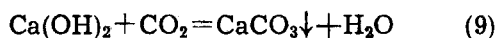
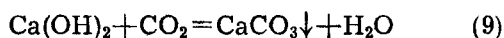


Najmniejsza rozpuszczalność CaCO_3 osiągana jest w zakresie pH od 9,3 do 9,4 i wynosi około 14 g CaCO_3/m^3 [4]. Właściwość ta przemawia za dwustopniową rekarbonizacją z pośrednim oddzieleniem wytrąconego osadu. Oddzielenie wytrąconego osadu CaCO_3 w I stopniu saturacji daje oszczędności w postaci zmniejszenia zapotrzebowania na CO_2 prawie o 50%. Dodatek CO_2 w II stopniu jest niewielki. Zaletą dwustopniowej saturacji jest m. in. prawie całkowite usunięcie soli wapniowych ze ścieków [3]. Oprócz wodorotlenku wapniowego ścieki z mokrego zgazowania karbidu zawierają również siarczki, które podczas rekarbonizacji ścieków ulegają hydrolizie. Proces ten zachodzi dopiero przy $\text{pH} > 10$ (rys. 1).

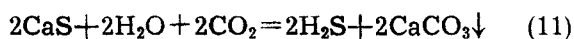


Rys. 1. Występowanie różnych form związków siarczkowych w zależności od pH

Chemiczny rozkład siarczku wapniowego do wodorotlenku i kwasu siarkowodorowego (H_2S) w ściekach rekarbonizowanych można ująć następująco:



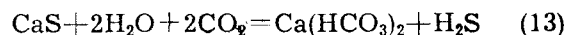
łącznie:



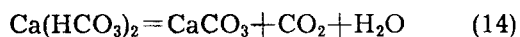
po uproszczeniu:



Z reakcji tych wynika, że zarówno neutralizacja wodorotlenku wapniowego (9), jak i usuwanie produktu H_2S ze środowiska reakcji przyspiesza rozkład siarczku wapniowego. Przy nadmiarze CO_2 rozkład CaS prowadzi do tworzenia się wodorotlenku wapniowego:

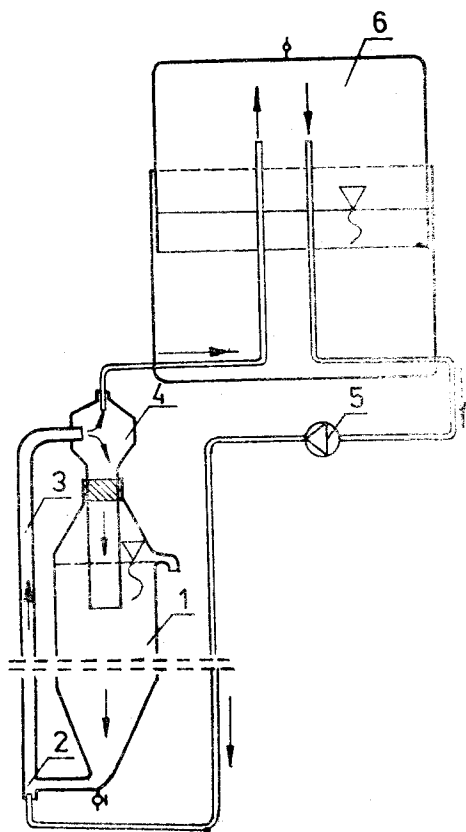


Skład zneutralizowanych ścieków jest wówczas niestabilny i mogą powstawać inkrustacje w przewodach na skutek wytrącania się osadu węglanu wapniowego, wywołane „ucieczką” dwutlenku węgla do powietrza atmosferycznego:



Dlatego ścieki po głębokiej rekarbonizacji (do wodorowęglanów) należy poddać z kolei procesowi stabilizacji (dekarbonizacji), stosując np. dość intensywne ich przedmuchiwanie powietrzem atmosferycznym w układzie otwartym. W czasie tej operacji zachodzi proces desorpcji wolnego dwutlenku węgla, co pociąga za sobą naruszenie równowagi węglanowo-wapniowej i w konsekwencji rozkład wodorowęglanu wapniowego według równania (14). Dzięki procesowi rekarbonizacji i następnie stabilizacji, możliwe jest zarówno ilościowe wytrącanie osadu CaCO_3 , jak i całkowite usunięcie siarczków w postaci siarkowodoru. Ze względu na możliwość tworzenia się również innych toksycznych produktów gazowych (PH_3 , AsH_3 , NH_3 , SiH_4) proces rekarbonizacji ścieków z mokrego zgazowania karbidu należy prowadzić w reaktorach zamkniętych, które stwarzają techniczne możliwości dla ujmowania i oczyszczania gazów odlotowych przed ich odprowadzaniem do powietrza atmosferycznego.

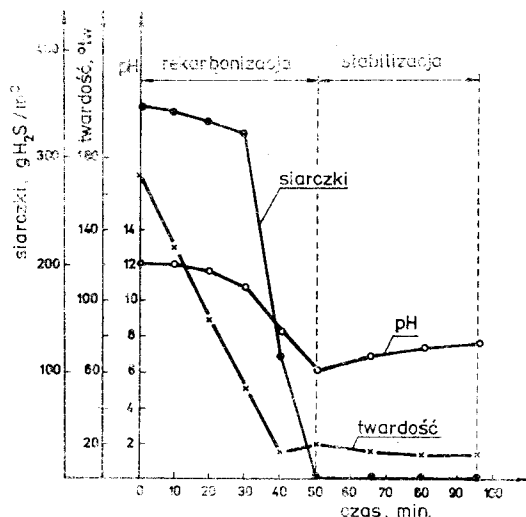
Próby technologiczne neutralizacji ścieków dwutlenkiem węgla prowadzono w skali laboratoryjnej w urządzeniu (rys. 2), w którym sklarowane ścieki z mokrego zgazowania karbidu (w ilości 2 dm³) saturowano powietrzem atmosferycznym wzbogaconym w dwutlenek węgla (zawartość CO_2 w powietrzu wynosiła ok. 8%). Powietrze to znajdowało się w zbiorniku gazowym 6, skąd za pomocą sprężarki 5 tłoczono je do strumienicy 2, gdzie niezwłocznie mieszało się ze ściekami napływającymi do strumienicy. Natężenie dopływu powietrza do strumienicy było stałe i wynosiło 0,06 m³/h, również natężenie wypływu ścieków z rury tłocznej było niezmiennie (0,042 m³/h). Zatem czas przepływu ścieków znajdujących się w reaktorze przez strumienicę wynosił niespełna 3 s, a wielokrotność ich przepływu w obiegu kołowym wynosiła 21/h. Intensywność saturacji ścieków w reaktorze równała się 30 m³/m³h. Badania wykazały, że dla ścieków o zasadowości $F = 2600 \text{ gNaOH/m}^3$ (tj. 65 val/m³) całkowity zanik tej zasadowości nastąpił po 40 minutach. Po tym czasie uzyskano także wysoki stopień obniżki zasadowości ogólnej (M) i twar-



Rys. 2. Schemat urządzenia do rekarbonizacji i stabilizacji ścieków (1 — reaktor, 2 — strumienica, 3 — rura tłoczna, 4 — nasadka, 5 — sprężarka, 6 — zbiornik gazowy)

dości ogólnej, natomiast obniżka stężenia siarczków wynosiła 66,8%. Wysoki efekt usuwania siarczków uzyskano po 50 minutach, tj. gdy wartość pH ścieków rekarbonizowanych zmalała do 6,18 (rys. 3). W tym czasie obniżka stężenia siarczków wynosiła już 98,9%, a efekt ten byłby zapewne nieco wyższy, gdyby ścieki saturowano w układzie otwartym, bowiem w układzie zamkniętym usuwany ze ścieków siarkowodor gromadzi się w powietrzu znajdującym się w obiegu zamkniętym, powodując stopniowy wzrost ciśnienia cząstkowego H_2S , co uniemożliwia całkowitą desorpcję tego składnika ze ścieków. Przy $pH < 8,24$ wraz z desorpcją siarkowodoru rośnie zasadowość ogólna i twardość węglanowa ścieków rekarbonizowanych (rys. 3).

Po zakończeniu procesu rekarbonizacji ścieków w układzie zamkniętym ścieki sączone przez sążek z bibuły i następnie napowietrzano w układzie otwartym, tj. w tym samym urządzeniu (rys. 2), lecz po odłączeniu zbiornika gazowego. Intensywność napowietrzania ścieków wynosiła $30 \text{ m}^3/\text{m}^3/\text{h}$. Całkowity zanik stężenia siarczków w ściekach uzyskano po 15 min. W czasie napowietrzania ścieków zachodziła również obniżka zasadowości ogólnej (M) i twardości ogólnej oraz nieznaczny wzrost wartości pH (rys. 3).



Rys. 3. Przebieg zmian składu ścieków podczas rekarbonizacji i stabilizacji

W wyniku rekarbonizacji i stabilizacji ścieków z mokrego zgazowania karbidu uzyskuje się częściowe odmineralizowanie tych ścieków. Ogólna zawartość substancji rozpuszczonych w ściekach oczyszczonych zmalała z 3584 do 1486 g/m^3 (tab. 1). Niemal taki sam skład chemiczny ścieków oczyszczonych (podobny przebieg krzywych jak na rys. 3) uzyskuje się w przypadku stabilizacji ścieków wraz z osadem CaCO_3 , który powstaje w procesie rekarbonizacji. Oznacza to, że procesy rekarbonizacji i stabilizacji powietrzem można w praktyce realizować kolejno, bez konieczności pośredniego oddzielenia osadu CaCO_3 wytrąconego w czasie rekarbonizacji.

Podsumowanie wyników badań i koncepcja oczyszczania ścieków

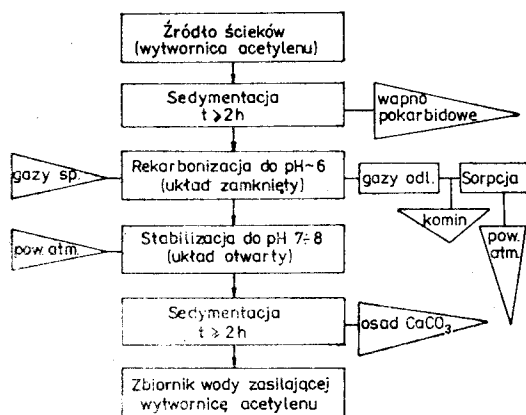
Ścieki z mokrego zgazowania karbidu, po oddzieleniu substancji nie rozpuszczonych, charakteryzują się silnie zasadowym odczynem ($pH > 12,0$), wysoką zasadowością i twardością węglanową oraz znaczną zawartością siarczków. Ścieki te przed zrzućtem do kanalizacji lub przed ponownym ich wykorzystaniem do zasilania wytwornic acetyleny muszą być oczyszczone chemicznie, co ma na celu m. in. zneutralizowanie wolnej zasady wapniowej i obniżenie ogólnej zawartości substancji rozpuszczonych, a także usunięcie lotnych produktów (H_2S , NH_3 , AsH_3 , PH_3 i innych), powstających w czasie neutralizacji ścieków.

Neutralizacja kwasem siarkowym albo solnym pozwala dowolnie obniżyć wartość pH i zasadowość ogólną oraz twardość węglanową, ale jakość zneutralizowanych ścieków w dalszym ciągu nie odpowiada wymaganiom stawianym ściekom odprowadzanym do sieci kanalizacyjnej.

Najbardziej korzystny skład ścieków oczyszczonych z mokrego zgazowania karbidu uzyskuje się w wyniku rekarbonizacji i stabilizacji.

W czasie tych procesów następuje neutralizacja wolnych zasad, desorpcja lotnych składników oraz częściowe odmineralizowanie ścieków.

Na podstawie przeprowadzonych badań i uzyskanych wyników opracowano koncepcję procesu oczyszczania ścieków z mokrego zgazowania karbidu (rys. 4).



Rys. 4. Koncepcja oczyszczania ścieków z mokrego zgazowania karbidu

Według tej koncepcji ścieki pozbawione zawiesin, czyli wapna pokarbidowego, poddaje się rekarbonizacji (saturacji) gazami spalinowymi w układzie zamkniętym do $\text{pH} \sim 6$, a następnie stabilizacji, przedmuchując je powietrzem atmosferycznym w układzie otwartym do $\text{pH} = 7,5-8,0$. W czasie rekarbonizacji strąca się CaCO_3 i wydzielają się toksyczne substancje gazowe (H_2S i inne), które przedostają się do gazów odlotowych. Gazy te mogą być wpro-

wadzone z powrotem do komina, gdzie ulegają rozcieńczeniu gazami spalinowymi, lub wymagają oczyszczania przed ich odprowadzeniem do powietrza atmosferycznego. Rekarbonizacja ścieków do $\text{pH} \sim 6$ zapewnia usunięcie siarczków, ale w zamian w ściekach rekarbonizowanych rozpuszcza się pewna ilość osadu CaCO_3 (7), powodując wzrost zasadowości M i twardości węglanowej (rys. 3). Zachodzi więc konieczność stabilizacji tych ścieków. Proces ten można zrealizować m. in. przez intensywne przedmuchiwanie ścieków powietrzem atmosferycznym w układzie otwartym. Powstający osad CaCO_3 , zarówno w procesie stabilizacji (14), jak i w procesie rekarbonizacji ścieków alkalicznych (6), po oddzieleniu w osadniku można łączyć z wapnem pokarbidowym usuwanym z osadników wstępnych (rys. 4). Wapno pokarbidowe znajduje zastosowanie m. in. do zapraw w budownictwie, do neutralizacji ścieków kwaśnych, do dekarbonizacji wód chłodniczych, a także jako nawóz i środek neutralizujący odczyn gleby [1]. Natomiast ścieki oczyszczone wg powyższej koncepcji mogą być z powrotem wykorzystane do procesu mokrego zgazowania karbidu w wytowniach acetyleny.

LITERATURA

1. F. MEINCK i inni: Ścieki przemysłowe. Arkady, Warszawa, 1975.
2. Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 29.11.1975, Dz. U. nr 41, poz. 214.
3. Praca zbiorowa: Oczyszczanie ścieków. Arkady, Warszawa 1983.
4. A. M. DZIUBEK, A. L. KOWAL: Treatment of alkaline wastewater from lignite-fired power plants. Wat. Sci. Tech. 1983, Vol. 15, pp. 155-162.

ON THE TREATMENT OF THE EFFLUENT FROM WET GASIFICATION OF CARBIDE

The wastewater under study is produced by acetylene generators and creates considerable environmental nuisance. Laboratory tests were run for the following processes: neutralization with sulphuric or hydrochloric acid, recarbonation with carbon dioxide and stabilization with atmospheric air. In this paper

an efficient treatment concept is proposed. The concept involves separation of non-dissolved substances, recarbonation to $\text{pH} \sim 6$ in a closed system with flue gases, and stabilization to $\text{pH} = 7.5-8.0$ in an open system with atmospheric air. The effluent treated via the above route can be reused for wet gasification of carbide in acetylene generators. Sludge may be treated by conventional methods.