

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 242750 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **432683**

(22) Data zgłoszenia: **2020.01.24**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.07.26 BUP 17/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.04.17 WUP 16/2023**

(51) MKP:

C02F 9/02 (2006.01)

C02F 9/04 (2006.01)

C02F 9/08 (2006.01)

C02F 1/42 (2006.01)

C02F 1/44 (2006.01)

C02F 103/18 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**PGE GÓRNICTWO I ENERGETYKA
KONWENCJONALNA SPÓŁKA AKCYJNA,
Bełchatów, PL
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL
ZAKŁADY POMIAROWO-BADAWCZE
ENERGETYKI "ENERGOPOMIAR" SPÓŁKA
Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ,
Gliwice, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**KRZYSZTOF MAREK POŁOK, Zawada, PL
AGATA JAKÓBIK-KOLON, Kleszczów, PL
MARIAN TUREK, Gliwice, PL
PIOTR DYDO, Ornontowice, PL
ŁUKASZ KOT, Katowice, PL**

(74) Pełnomocnik:

Elżbieta Pietruszyńska, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

Sposób otrzymywania kwasu borowego ze ścieków z instalacji mokrego odsiarczania spalin (IMOS)

PL 242750 B1

Opis wynalazku

Dziedzina wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kwasu borowego ze ścieków pochodzących z instalacji mokrego odsiarczania spalin (IMOS) stosowanych w sektorze produkcji i transformacji energii, w szczególności w instalacjach spalania węgla kamiennego i brunatnego, np. elektrowniach i elektrociepłowniach, jak również w przemyśle ciężkim, w tym metalurgicznym, np. miedziowym.

Stan techniki

Bor stanowi pierwiastek należący do półmetali, który ze względu na swoje właściwości jest substancją trudną do usunięcia w oczyszczalniach ścieków IMOS. Szacuje się, że w klasycznych oczyszczalniach ścieków IMOS zatrzymywanych zostaje tylko 20 do 35% boru, głównie na skutek procesów technologicznych dedykowanych strącaniu metali ciężkich. Z tego względu usunięcie boru w wyższym zakresie ze ścieków z instalacji mokrego odsiarczania spalin wymaga zastosowania technologii specyficznej dla tego pierwiastka.

W dziedzinie znane są różne sposoby usuwania boru ze ścieków. Omawiane są w szczególności metody polegające na tym, że bor ze ścieków surowych strącany jest wodorotlenkiem wapnia podawanym w formie roztworu. W publikacji naukowej H. C. Tsai, S. L. Lo: Boron recovery from high boron containing wastewater using modified submicron $\text{Ca}(\text{OH})_2$ particle, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* (2015) 12:161–172 DOI 10.1007/s13762-013-0413-y opisano metodę, w której do strącania boru stosuje się wodorotlenek wapnia w postaci cząstek submikronowych dodawanych bezpośrednio do ścieków. Strącanie prowadzone jest do form trudnorozpuszczalnych związków boru, które następnie w procesie sedymentacji lub filtracji oddzielane są od strumienia ścieków. Skuteczność usuwania boru za pomocą tej metody kształtuje się na poziomie około 60%, co z punktu widzenia procesu oczyszczania ścieków jest wartością niewystarczającą.

Znanym sposobem jest również usuwanie boru metodami membranowymi, w tym z zastosowaniem odwróconej osmozy (RO). W opisie patentowym AU2003248687B2 ujawniono metodę wytwarzania membran o właściwościach korzystnych do separacji boru za pomocą odwróconej osmozy. Proces odwróconej osmozy ma niski współczynnik retencji dla boru, co wynika z faktu, że w roztworach wodnych bor występuje głównie w formie kwasu borowego, który w RO w znacznym stopniu przenoszony jest przez membranę. Aby uniknąć tego efektu RO prowadzi się w silnie alkalicznym środowisku ($\text{pH} > 10$) przez co kwas borowy jest w znacznej części zdysocjowany i zatrzymywany na membranie jako boran. Szacuje się, że wzrost alkaliczności roztworu pozwala na zwiększenie skuteczności zatrzymywania boru do 98–99%. Z publikacji naukowej D. Hasson, H. Shemer, I. Brook, I. Zaslavski, R. Semiat, C. Bartels, M. Wilf, Scaling propensity of seawater in RO boron removal processes, *J. Membr. Sci.* 384 (2011) 198–204 wiadomo, że zwiększenie alkaliczności sprzyja wytrącaniu się wodorotlenków wapnia i magnezu, które odkładają się na powierzchni membrany (tzw. scaling), co w znacznym stopniu utrudnia efektywne prowadzenie procesu. Z tego powodu proces RO dla usuwania boru musi być prowadzony kilkustopniowo, jednakże to nie zapewnia skuteczności procesu usuwania boru, a wręcz uniemożliwia uzyskanie kwasu borowego jako produktu końcowego.

Do najbardziej skutecznych metod usuwania boru z wody należą metody z wykorzystaniem żywic chelatujących. W publikacji naukowej M. Badruk, N. Kabay, M. Demircioglu, H. Mordogan, U. Ipekoglu, Removal of boron from wastewater of geothermal power plant by selective ion-exchange resins. I. Batch sorption-elution studies, *Sep. Sci. Technol.* 34 (13) (1999) 2553–2569 wykazano, że żywice posiadające ligandy o trzech lub więcej grupach hydroksylowych zlokalizowane w pozycji „cis” wykazują wysoką selektywność w stosunku do atomów boru. Na rynku dostępne są następujące żywice przeznaczone do zatrzymywania boru: Amberlite 1RS 743 (Rohm & Haas Corporation), BSRI (Dow Chem), Purolite S-108 (Purolite), Diaion CRB 03 i Diaion CRB 05 (Mitsubishi Corporation). Z informacji przedstawionych w publikacji naukowej L. Melnyk, V. Goncharuk, I. Butnyk, E. Tsapiuk, Boron removal from natural and wastewaters using combined sorption membrane process, *Desalination* 185 (2005) 147–157 wynika, że selektywne usuwanie boru na wyżej wymienionych żywicach zachodzi z wydajnością 93–98%. Jednakże, żywice tych nie stosowano do wychwytywania boru przy wysoce zmineralizowanych roztworach. Wyżej wymienione żywice nie były dotychczas stosowane do selektywnego usuwania boru ze ścieków z instalacji mokrego odsiarczania spalin.

Przeprowadzono również szereg badań nad metodami hybrydowymi, w których pierwszym etapem jest sorpcja boru z wykorzystaniem odpowiedniego adsorbentu, a kolejnym etapem separacja

membranowa cząsteczek adsorbentu związanych z borem. Do metod hybrydowych zaliczane są metody: PEUF – polimer enhanced ultra filtration oraz AMF – Adsorption Membrane Filtration. Metoda PEUF polega na wytworzeniu kompleksu między borem a rozpuszczalnym w wodzie polimerem, a następnie na separacji kompleksu z strumienia ścieków za pomocą ultrafiltracji. Publikacja naukowa B.F. Smith, T.W. Robison, B.J. Carlson, A. Labouriau, G.R.K. Khalsa, N.C. Schroeder, G.D. Jarvinen, CR. Lubeck, S.L. Folkert, D.I. Aguino, Boric acid recovery using polymer filtration: studies with alkyl monool, diol, and triol containing polyethylenimines, J. Appl. Polym. Sci. 97 (2005), 1590–1604 wskazuje, że metodę PEUF cechuje niskie stężenie polimerów w roztworze oraz dość wysoki strumień permeatu. W metodzie AMF proces usuwania boru prowadzony jest z wykorzystaniem mikrofiltracji oraz mikrosfericznych sorbentów, np. mikrosfer polimerowych lub żywic jonowymiennych. W publikacji N. Kabay, I. Yilmaz, M. Bryjak, M. Yuksel, Removal of boron from aqueous solutions by hybrid ion exchange-membrane process, Desalination 198 (2006) 158–165 wskazuje się na cechy metody AMF, takie jak niższe ciśnienie, przy którym prowadzona jest separacja oraz brak efektu scalingu występującego w przypadku metody RO. Jednakże, ze względu na wysokie ładunki zawiesiny w ściekach IMOS metoda ta jest nieprzydatna do ich oczyszczania.

Znane są również z literatury, np. publikacja J. Wolska, M. Bryjak, Methods for boron removal from aqueous solutions – A review, Desalination 310 (2013) 18–24, metody pozwalające na efektywne usuwanie boru, takie jak elektrokoagulacja, destylacja membranowa czy ekstrakcja z wykorzystaniem cieczy jonowych. Metody te jednak wykorzystywane są głównie w skali laboratoryjnej do oczyszczania wody a nie ścieków procesowych.

Dotychczas nie opracowano technologii oczyszczania ścieków z instalacji mokrego odsiarczania spalin umożliwiającej skuteczne usuwanie boru ze ścieków, która zapewniałaby uzyskanie ścieków o zawartości boru poniżej stężenia klasyfikowanego jako niebezpieczne, tj. poniżej 1 mg/l oraz uzyskanie produktu w postaci kwasu borowego o bardzo wysokiej czystości, np. powyżej 99,9%, w szczególności w postaci krystalicznej.

Problem do rozwiązania za pomocą wynalazku

Celem opracowanego wynalazku jest dostarczenie sposobu otrzymywania kwasu borowego ze ścieków z instalacji mokrego odsiarczania spalin, który poprzez sekwencję odpowiednio dobranych i opracowanych etapów prowadzenia procesu pozwala na uzyskanie kwasu borowego o wysokiej czystości stanowiącego produkt handlowy nadający się do dalszego wykorzystania, jak również umożliwia usunięcie boru ze ścieków do poziomu poniżej 1 mg/l eliminując również problem powstawania odpadów niebezpiecznych z instalacji mokrego odsiarczania spalin.

Przedmiot wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kwasu borowego ze ścieków z instalacji mokrego odsiarczania spalin (IMOS), który obejmuje następujące etapy:

- ścieki z instalacji mokrego odsiarczania spalin podaje się strącaniu metali ciężkich z uzyskaniem ścieków wolnych od metali ciężkich;
- ścieki wolne od metali ciężkich poddaje się utlenianiu z wytrąceniem dwutlenku manganu;
- ścieki z wytrąconym dwutlenkiem manganu poddaje się filtracji na złożu z oddzieleniem wytrąconego dwutlenku manganu;
- ścieki po filtracji kieruje się na system kolumn ze złożem sorpcyjnym, na którym prowadzi się sorpcję boru ze ścieków;
- złożo sorpcyjne z zaadsorbowanym borem poddaje się desorpcji boru z uzyskaniem eluatu bogatego w bor;
- eluat bogaty w bor z etapu desorpcji poddaje się elektrodializie z uzyskaniem strumienia koncentratu oraz strumienia diluatu zawierającego kwas borowy.

W korzystnym wykonaniu sposobu ponadto uzyskany diluat zawierający kwas borowy poddaje się zatężaniu z uzyskaniem kwasu borowego o wysokiej czystości.

Korzystnie etap strącania metali ciężkich prowadzi się w dwóch etapach, przy czym w pierwszym etapie przeprowadza się proces alkalicznego strącania metali ciężkich, a w drugim etapie przeprowadza się proces chemicznego strącania resztkowych metali ciężkich.

Korzystnie w procesie alkalicznego strącania metali ciężkich strąca się metale ciężkie, takie jak cynk, chrom, miedź, nikiel, ołów, rtęć i kadm z wyjątkiem skompleksowanych form jonów kadmu, rtęci i ołowiu.

Korzystniej proces alkalicznego strącania metali ciężkich prowadzi się przy pH w zakresie 8,3 – 8,5.

Korzystniej ustala się wartość pH w zbiorniku korekcji pH przy natężeniu przepływu ścieków do zbiornika wynoszącym około 8 m³/h.

Korzystnie w procesie chemicznego strącania resztkowych metali ciężkich strąca się skompleksowane formy jonów kadmu, rtęci i ołowiu.

Korzystniej proces chemicznego strącania resztkowych metali ciężkich prowadzi się z zastosowaniem preparatu 1,3,5-triazyno-2,4,6(1H,3H,5H)-tritionu, zwłaszcza podawanego w ilości 1,2 kg/h, z wytworzeniem trudno rozpuszczalnych soli siarczkowych.

W korzystnym wykonaniu sposobu ponadto po etapie strącania metali ciężkich ścieki poddaje się sedymentacji.

Korzystniej do ścieków wprowadza się flokulant, zwłaszcza ZETAG.

Korzystniej sedymentację prowadzi się w dwóch etapach, z czego pierwszy w osadniku Dorra, a drugi w co najmniej jednym osadniku lamelowym.

Korzystnie wysedymentowaną zawiesinę poddaje się odwadnianiu przy użyciu prasy filtracyjnej, a ścieki wolne od metali ciężkich i bogate w bor kieruje się do układu utleniania.

Korzystnie etap utleniania prowadzi się poprzez dozowanie nadmanganianu potasu, zwłaszcza nadmanganian potasu dozuje się w postaci roztworu wodnego o stężeniu 1%.

Korzystnie etap filtracji ścieków z wytrąconym dwutlenkiem manganu prowadzi się na dwufazowym żwirowo-antracytowym złożu filtracyjnym.

Korzystnie w etapie sorpcji boru stosuje się układ co najmniej dwóch kolumn, zwłaszcza połączonych szeregowo.

Korzystnie w systemie kolumn jako złoża sorpcyjne stosuje się żywicę jonowymienną, zwłaszcza Purolite S108.

Korzystnie ścieki po filtracji przepuszcza się przez kolumnę z prędkością przepływu 15 BV/h.

Korzystnie etap sorpcji boru ze ścieków prowadzi się do momentu przebiccia kolumny przez bor, w szczególności gdy zawartość boru w ściekach wypływających ze złoża ma wartość nie przekraczającą 1 mg/dm³.

Korzystniej po około 4 h przepracowania kolejne kolumny z układu kolumn wyłącza się z obiegu i przeprowadza ich regenerację.

Korzystniej regenerację prowadzi się w dwóch etapach, z których pierwszy obejmuje desorpcję boru z kolumny, a drugi regenerację właściwą.

Korzystnie etap desorpcji boru z kolumny prowadzi się przy użyciu kwasu solnego, korzystnie o stężeniu w zakresie 1 – 3%, zwłaszcza 1,75%, w szczególności przy prędkości przepływu 3 BV/h i zwłaszcza przy łącznej użytej ilości kwasu wynoszącej co najmniej 4 BV.

Korzystnie regenerację właściwą prowadzi się przy użyciu roztworu wodorotlenku sodu, zwłaszcza o stężeniu co najmniej 1,5%, w szczególności 2,5%, zwłaszcza przy prędkości przepływu 2 – 7 BV/h, w szczególności 5 BV/h i zwłaszcza przy łącznej użytej ilości zasady wynoszącej co najmniej 3 BV.

Korzystnie etap desorpcji boru kontroluje się za pomocą ciągłego pomiaru odczynu pH oraz przewodności elektrycznej właściwej PEW.

Korzystnie elektrodializę eluatu bogatego w bor z etapu desorpcji prowadzi się przy użyciu elektrodializera wyposażonego w membrany Ralex AM-PP i CM-PP.

Korzystnie elektrodializę eluatu bogatego w bor z etapu desorpcji prowadzi się przy różnicy potencjałów 100 V i natężeniu prądu 30 A.

Korzystnie elektrodializę prowadzi się do osiągnięcia przez diluat przewodnictwa właściwego poniżej 0,07 mS/cm.

Korzystnie uzyskany w etapie elektrodializy strumień koncentratu w całości zawraca się do ponownego przeprowadzenia etapu desorpcji boru ze złoża.

Korzystnie do zatężania diluatu zawierającego kwas borowy stosuje się wyparkę próżniową lub liofilizator.

Korzystnie zatężanie diluatu w wyparce próżniowej prowadzi się w temperaturze nie przekraczającej 80°C i1 przy podciśnieniu 0,03 MPa.

Korzystnie diluat zatęży się do 10% pierwotnej objętości.

Korzystniej zatężony roztwór diluatu poddaje się krystalizacji, zwłaszcza w krystalizatorze z miesadłem, w którym roztwór ochładza się do temperatury w zakresie 20 – 25°C z uzyskaniem krystalicznego kwasu borowego.

Korzystniej uzyskaną zawartość krystalizatora kieruje się do worków filtracyjnych o wielkości oczek 50 μm , w których rozdziela się kryształ od ługu pokryształizacyjnego.

Korzystniej uzyskany ług pokryształizacyjny odprowadza się do zbiornika zasilającego wyparki próżniowej.

Korzystniej wykrystalizowany kwas borowy z worków filtracyjnych poddaje się procesowi suszenia, korzystnie w temperaturze nie przekraczającej 60°C, zwłaszcza 55°C.

Korzystnie wilgotność wykrystalizowanego kwasu borowego po procesie suszenia wynosi poniżej 0,2%, korzystnie 0,05%.

Korzystnie uzyskuje się krystaliczny kwas borowy o czystości powyżej 99,9%, korzystnie powyżej 99,96%.

Szczegółowy opis wynalazku

Twórcy niniejszego wynalazku opracowali nowy sposób otrzymywania kwasu borowego ze ścieków z instalacji mokrego odsiarczania spalin, który zapewnia uzyskanie kwasu borowego o bardzo wysokiej czystości (powyżej 99,9%), w szczególności w postaci krystalicznej, redukując zawartość boru w ściekach do ilości wymaganej w odpowiednich normach prawnych, tj. poniżej 1 mg/dm^3 , a jednocześnie zapewniając uzyskanie produktu handlowego nadającego się do stosowania w szeregu innych zastosowań komercyjnych.

Poniżej przedstawiono korzystny proces technologiczny opracowanego sposobu według wynalazku obejmujący następujące etapy:

1) Oczyszczenie ścieków na drodze alkalicznego strącania

Ścieki z instalacji mokrego odsiarczania spalin (z przelewu hydrocyklonów ścieków) poddawane są procesowi alkalicznego strącania metali ciężkich. Do przeprowadzenia tego procesu ścieki poddaje się alkalizacji celem uzyskania pH w zakresie 8,3 – 8,5. Natężenie przepływu ścieków do zbiornika korekcji pH jest uzależnione od obciążenia bloków energetycznych oraz zawartości chloru w paliwie. Przykładowo, dla bloku o mocy 380 MW opalanego węglem kamiennym natężenie przepływu ścieków średnio wynosi około 8 m^3/h . W tym procesie strącone zostają metale ciężkie, takie jak cynk, chrom, miedź, nikiel, ołów, rtęć i kadm, za wyjątkiem skompleksowanych form jonów metali ciężkich, takich jak kadm, rtęć i ołów.

2) Oczyszczenie ścieków za pomocą chemicznego strącania i sedimentacja

Po procesie alkalicznego strącania prowadzony jest proces strącania resztkowych metali ciężkich, takich jak skompleksowane formy jonów kadmu, rtęci i ołowiu, z wytworzeniem trudno rozpuszczalnych soli: Proces ten można przeprowadzić przy użyciu dowolnego, standardowo stosowanego, dostępnego na rynku preparatu do strącania metali ciężkich zawierającego jon siarczkowy, np. 1,3,5-triazyno-2,4,6(1H,3H,5H)-tritionu (nazwa handlowa IXONOS Na3T) z wytworzeniem trudno rozpuszczalnych soli siarczkowych. W kolejnym etapie w celu wytworzenia aglomeratów zawierających sole metali ciężkich i usprawnienia procesu sedimentacji zawiesiny do ścieków można dodatkowo wprowadzić flokulant. Przydatne flokulanty obejmują polianiony i polikationity, np. z grupy produktów ZETAG.

Sedimentacja może być prowadzona w osadniku Dorra (pierwszy etap oddzielania zawiesin), a następnie w jednym lub więcej osadnikach lamelowych (drugi etap oddzielania zawiesin). Oddzielone zawiesiny odwadniane są za pomocą prasy filtracyjnej. Oczyszczone ścieki (bogate w bor) kierowane są do układu utleniania.

Ścieki po procesie alkalicznego strącania, zasilające instalację usuwania boru charakteryzuje bardzo wysoka przewodność (około 90 mS/cm) oraz pH (około 8,5). Za wysoką przewodność ścieków w głównej mierze odpowiada obecność w ściekach chlorków (30 – 50 g/dm^3) i siarczanów (0,8 – 2,3 g/dm^3) oraz jonów wapnia (około 23 g/dm^3), magnezu (około 2 g/dm^3) i sodu (około 3 g/dm^3). Całkowita zawartość stałych związków rozpuszczonych (TDS) wynosi około 96 g/dm^3 . Zawartość azotu azotanowego wynosi około 110 mg/dm^3 , a azotu amonowego około 250 mg/dm^3 . Stężenie boru w ściekach po procesie alkalicznego strącania jest zmienne, zdeterminowane zawartością boru w paliwie. Stężenie bora w ściekach surowych z IMOS waha się w zakresie 20,0 do 130 mg/dm^3 .

3) Utlenianie

Proces utleniania ma na celu eliminację ze ścieków głównie manganu (poza tym resztkowego żelaza i węgla organicznego (OWO)), który jest sortowany i desorbowany wraz z borem i utrudnia w dalszym etapie prowadzenie procesu elektrodializy mieszaniny kwasu borowego i kwasu solnego. Proces utleniania prowadzi się poprzez dozowanie określonej ilości nadmanganianu potasu w postaci roztworu wodnego o określonym stężeniu. Mangan ze ścieków utlenia się do dwutlenku manganu,

a ścieki kierowane są do układu filtracji. Po procesie utleniania uzyskuje się stężenie końcowe manganu na poziomie poniżej $0,5 \text{ mg/dm}^3$.

4) Filtracja

Proces filtracji ciśnieniowej ma za zadanie oddzielenie ze ścieków powstałego w poprzednim etapie dwutlenku manganu, a także resztkowej zawiesiny, która pozostała w ściekach po procesie sedymentacji. Proces prowadzi się na złożu dwufazowym, takim jak żwirowo-antarcytowe. Ścieki następnie kierowane są na układ kolumn zawierających sorbent wychwytyjący bor.

5) Selektywne wychwytywanie boru na sorbencie

Po przefiltrowaniu ścieki o zawartości boru w zakresie $20 - 100 \text{ mg/dm}^3$ kierowane są na układ kolumn, który obejmuje co najmniej dwie kolumny, korzystnie co najmniej trzy kolumny, połączone szeregowo. Ze względu na brak możliwości szybkiego określenia momentu przebiccia kolumny korzystny jest szeregowy układ połączenia kolumn. W przypadku takiego rodzaju połączenia kolumn, w momencie przebiccia pierwszej kolumny w ciągu, bor ze ścieków sorbowany jest na drugiej kolumnie, dzięki czemu w tym czasie pierwszą kolumnę można wyłączyć z obiegu i poddać procesowi desorpcji. Układ rurociągowy i armatury pozwala na wyłączanie z obiegu jednej z kolumn w celu regeneracji bez przerywania procesu oczyszczania ścieków z boru.

Istnieje możliwość prowadzenia procesu w układzie równoległego połączenia kolumn, jednakże w przypadku przebiccia kolumny do czasu przełączenia strumienia ścieków na drugą kolumnę bor z układu nie będzie sorbowany.

Kolumny wypełnione są komercyjnie dostępnym sorbentem w postaci żywicy jonowymiennej, np. Purolite S108, gdzie następuje sorpcja boru ze ścieków. Optymalny przepływ ścieków przez kolumnę wynosi 15 BV/h (BV oznacza objętość sorbentu w kolumnie). Proces sorpcji prowadzony jest do momentu przebiccia kolumny przez bor, tj. momentu gdy zdolności sorpcyjne kolumny zostaną wykorzystane, a stężenie boru w ściekach wypływających ze złoża sorbentu osiągnie wartość 1 mg/dm^3 . Czas, po którym następuje przebiccie kolumny, przy podanych powyżej założeniach, wynosi około 4 godzin. W cyklu pracy złoża, sorpcji ulega 99% boru obecnego w ściekach dopływających do kolumny.

6) Desorpcja boru ze złoża jonowymiennego oraz z regeneracji złoża

Proces desorpcji, po wypełnieniu pojemności sorpcyjnej zawartego w niej sorbentu, prowadzony jest przy użyciu kwasu solnego o stężeniu z przedziału $1 - 3\%$, korzystnie $1,75\%$. Uzyskany eluat, zawierający 99% boru zawartego w ściekach z instalacji mokrego odsiarczania spalin, jest mieszaniną kwasu borowego oraz solnego. Desorpcję z zastosowaniem kwasu solnego prowadzi się z prędkością przepływu wynoszącą 3 BV/h . Ilość kwasu niezbędnego do desorpcji wynosi nie mniej niż 4 BV. W celu określenia momentu zakończenia desorpcji proces kontrolowany jest za pomocą ciągłego pomiaru (on-line) odczynu pH oraz przewodności elektrycznej właściwej (PEW).

Po zakończeniu procesu desorpcji kolumna poddawana jest procesowi regeneracji za pomocą roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu nie mniejszym niż $1,5\%$. Proces regeneracji prowadzony jest z przepływem: $2 - 7 \text{ BV/h}$, a ilość niezbędnego, wodorotlenku sodu wynosi 3 BV.

7) Proces rozdziału kwasu solnego oraz kwasu borowego na drodze elektrodializy

Proces dializy prowadzony jest z wykorzystaniem komercyjnych elektrodializerów, przekładek i heterogenicznych membran kationo- i anionowymiennych przystosowanych do pracy w środowisku kwaśnym. Procesowi elektrodializy poddawany jest eluat (mieszanina kwasu borowego i solnego) pochodzący z procesu desorpcji kolumny. Rozdzielenie kwasu borowego i solnego w procesie elektrodializy jest możliwe ze względu na fakt, że kwas borowy jest w tych warunkach praktycznie niezdisocjowany ($pK_a \approx 9,25$, pozostaje w diluacie jako cząsteczka obojętna elektrycznie, niezdisocjowana), natomiast składniki jonowe (m.in. jony z dysocjacji kwasu solnego) transportowane są przez membrany jonowymienne do koncentratu. W efekcie, kwas borowy ulega odkwaszeniu oraz oczyszczeniu od składników jonowych. Koncentrat (roztwór HCl) zawracany jest w całości do ponownego przeprowadzenia procesu desorpcji boru z sorbentów, natomiast diluat zawierający praktycznie jedynie kwas borowy poddawany jest procesowi zateżenia i krystalizacji.

8) Zateżenie kwasu borowego na drodze krystalizacji z użyciem wyparki

Proces zateżenia i krystalizacji kwasu borowego z diluatu pochodzącego z procesu elektrodializy może być prowadzony w wyparkach próżniowych, w temperaturze nie przekraczającej 80°C i podciśnieniu $0,03 \text{ MPa}$. Roztwór po zateżeniu do około 10% swojej pierwotnej objętości kierowany jest do krystalizatora z mieszałdem, gdzie w wyniku ochłodzenia do temperatury $20 - 25^\circ\text{C}$ następuje wykryształizowanie kwasu borowego. Proces rozdziału kryształu i ługu pokryształizacyjnego następuje w wor-

kach filtracyjnych, do których kierowana jest zawartość krystalizatorów. Ługi pokryształizacyjne odprowadzane są z powrotem do zbiornika zasilającego wyparki próżniowej. Wykrystalizowany kwas borowy z worków filtracyjnych poddawany jest procesowi suszenia z wykorzystaniem suszarek, w którym z wilgotności początkowej nie przekraczającej 40% uzyskuje się produkt o wilgotności wynoszącej poniżej 0,2%. Suszenie realizowane jest w temperaturze nie przekraczającej 60°C. W procesie uzyskiwany jest krystaliczny kwas borowy o dużej czystości wynoszącej powyżej 99,9%, który stanowi produkt handlowy do dalszego wykorzystania.

Sposób według wynalazku dzięki opracowanej sekwencji poszczególnych etapów prowadzenia procesu zapewnia korzyści zarówno w zakresie efektu ekonomicznego jak i w wymiarze ochrony środowiska. Początkowy etap oczyszczania ścieków na drodze alkalicznego strącania mający na celu eliminację metali ciężkich pozwala na spełnienie norm emisyjnych w zakresie metali ciężkich do wód, natomiast pod względem wydajności prowadzenia procesu pozwala na wyeliminowanie metali mogących w kolejnym etapie konkurować z borem na złożu sorpcyjnym. Etap utleniania mający na celu eliminację manganu zapobiega odkładaniu się związków manganu na elektrodach elektrolizera eliminując konieczność okresowego jego oczyszczania. W etapie filtracji eliminacja tlenu manganu zapobiega zarastaniu złoża sorpcyjnego zawiesiną. Kolejne etapy selektywnego wychwytywania boru na sorbencie oraz desorpcji boru ze złoża jonowymennego mają na celu załężanie boru w roztworze pozwalając na uzyskanie w rezultacie roztworu bogatego w bor. Proces rozdziału kwasu solnego oraz kwasu borowego na drodze elektrodializy, pozwala na uzyskanie załężonego roztworu kwasu borowego zamiast strącania z wytworzeniem placka filtracyjnego. Brak konieczności utylizacji placka filtracyjnego zawierającego bor w formie strąconej dodatkowo poprawia efekt ekonomiczny opracowanego sposobu poprzez eliminację kosztów utylizacji lub składowania odpadów, klasyfikowanych jako niebezpieczne pod względem zawartości boru. Uzyskanie załężonego roztworu kwasu borowego umożliwi w kolejnym etapie na drodze załężania i krystalizacji uzyskanie produktu w postaci kwasu borowego o wysokiej czystości powyżej 99,9%, który nadaje się do dalszego zastosowania i może stanowić produkt handlowy.

Sposób według wynalazku zapewnia zatem otrzymanie produktu o znaczeniu ekonomicznym (związek o czystości powyżej 99,9% mający wartość handlową) oraz efektywne usuwanie boru ze ścieków z instalacji mokrego odsiarczania spalin redukując zawartość boru w ściekach do ilości wymaganej w odpowiednich normach prawnych, tj. poniżej 1 mg/dm³.

Niniejszy wynalazek zostanie poniżej zilustrowany za pomocą przykładu wykonania i rysunku, które nie mają jednak w jakikolwiek sposób ograniczać zakresu ochrony wynalazku jak zdefiniowano w zastrzeżeniach patentowych.

Krótki opis figur

Figura 1 przedstawia przykładowy schemat procesu technologicznego otrzymywania kwasu borowego ze ścieków z IMOS sposobem według wynalazku.

Przykład

Poniżej przedstawiono korzystny przykład realizacji opracowanego sposobu z procesem elektrodializy.

Proces usuwania boru ze ścieków IMOS w elektrowni opalanej węglem kamiennym o średnich parametrach: S 0,8%, Cl 0,25%, B 18 mg/kg.

Ścieki z hydrocyklonów ścieków znajdujących się w ciągu technologicznym za hydrocyklonami gipsu skierowano do zbiornika korekcji pH, w którym pH utrzymywano w zakresie 8,3 – 8,5. Natężenie przepływu ścieków do zbiornika korekcji pH wynosiło 8 m³/h. Ścieki o pH w zakresie 8,3 – 8,5 skierowano następnie do zbiornika, w którym prowadzono proces strącania resztkowych metali ciężkich za pomocą preparatu IXONOS Na3T podawanym w ilości 1,2 kg/h. Następnie ścieki skierowano do osadnika Dorra, gdzie sedymentacji uległo około 99% całkowitej ilości zawiesiny, a następnie do osadnika lamelowego, po którym zawartość zawiesiny w ściekach była nie większa niż 30 mg/dm³. Ścieki na tym etapie zawierały 55 mg boru/dm³ ścieków.

Wysedymentowaną zawiesinę skierowano na prasy filtracyjne, natomiast ścieki wolne od metali ciężkich, a zawierające bor, skierowano się do zbiornika, w którym poddano je procesowi utleniania. Proces utleniania prowadzono poprzez dozowanie nadmanganianu potasu w postaci roztworu wodnego o stężeniu 1% z wytrąceniem dwutlenku manganu, który następnie oddzielano za pomocą dwufazowego, żwirowo-antracytowego złoża filtracyjnego znajdującego się w osobnym zbiorniku o pojemności 4 m³. Po procesie utleniania stężenie manganu w ściekach wynosiło 0,4 mg/dm³. Ścieki następnie przepompowano na układ kolumn ze złożem sorpcyjnym. Układ składał się z trzech kolumn o średnicy około

1500 mm i wysokości 2500 mm (wysokość złoża) połączonych szeregowo. Proces prowadzono na złożu Purolite S108 przy przepływie 15 BV/h. Kolumny w kolejności po przepracowaniu 4,5 h wyłączano z obiegu w celu przeprowadzenia regeneracji. Regeneracja przebiegała w dwóch etapach. Pierwszym etapem jest desorpcja boru z kolumny, którą prowadzono za pomocą kwasu solnego o stężeniu 1,75% oraz przy prędkości przepływu 3 BV/h, przy łącznej użytej ilości kwasu wynoszącej 4 BV. Właściwą regenerację prowadzono za pomocą roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 2,5%, z prędkością przepływu zasady wynoszącą 5 BV/h i przy jej całkowitej ilości wynoszącej 3 dm³. Uzyskany w procesie desorpcji eluat skierowano do elektrodializera przemysłowego EDR-X/50-0.8 firmy MemBrain s.r.o. wyposażonego w – wybrane w badaniach laboratoryjnych – membrany Ralex AM-PP i CM-PP o efektywnej długości 59 cm, odporne na kwas solny o stężeniu 0,5 mol/l i temperaturę pracy ciąglej minimum 38°C. Proces prowadzono przy różnicy potencjałów 100 V i natężeniu prądu 30 A. Pojemność układu wynosiła 0,25 m³. Skład eluatu przedstawiono w Tabeli 1. Zawartość składników w próbkach oznaczano metodą chromatografii jonowej z użyciem chromatografu ICS-5000 (Thermo Dionex). Wybrane jony oznaczano metodami standardowymi dla stosowanych kolumn analitycznych: AS-19 – aniony, CS-16 – kationy. Oznaczenia zawartości boru wykonywano metodą spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-AES) z wykorzystaniem spektrofotometru Varian 710-ES (Varian).

Tabela 1. Skład eluatu uzyskanego po procesie desorpcji kolumny jonowymiennej.
Metoda oznaczania: *ICP-AES, **IC, ***miareczkowanie alkacymetryczne

eluat	*B, mg/l	***HCl, mol/l	**Ca ²⁺ , mg/l	**Mg ²⁺ , mg/l	**Na ⁺ , mg/l	**K ⁺ , mg/l	*Fe, mg/l	**Cl ⁻ , mg/l	**SO ₄ ²⁻ , mg/l
I	3443	0,08	1800	25,8	62,6	< 10	0,65	6270	134

Proces prowadzono do osiągnięcia przez diluat przewodnictwa właściwego poniżej 0,07 mS/cm – czas procesu 155 min.

W tabeli 2 przedstawiono skład i przewodnictwo koncentratu i diluatu po procesie elektrodializy.

Tabela 2. Skład chemiczny koncentratu i diluatu po procesie elektrodializy

	przewodnictwo	HCl	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	B
	mS/cm	mol/l	mg/l					
Koncentrat	87,02	0,18	13800	1410	3830	37,8	967	514
Diluat	0,065		4,6	<1	<1	<1	<1	3683

Uzyskany w procesie elektrodializy koncentrat kwasu solnego o składzie podanym w Tabeli 2 zawracano w całości do ponownego procesu desorpcji boru, natomiast diluat zawierający kwas borowy w roztworze wodnym poddano zatężaniu i krystalizacji.

Zatężanie przeprowadzono w wyparce próżniowej w temperaturze 80°C i podciśnieniu 0,03 MPa. Roztwór po zatężeniu do 10% swojej pierwotnej objętości skierowano do krystalizatora z mieszadłem, w którym roztwór ochłodzi się do temperatury 20°C i uległ krystalizacji. Następnie zawartość krystalizatora skierowano spustem do worków filtracyjnych o wielkości oczek 50 μm, gdzie nastąpił rozdział kryształu od ługu pokryształizacyjnego. Ługi pokryształizacyjne odprowadzono do zbiornika zasilającego wyparki próżniowej. Wykrystalizowany kwas borowy z worków filtracyjnych skierowano do procesu suszenia. Jego początkowa wilgotność wynosiła 40%. Wilgotność po procesie suszenia wynosiła 0,05%. Suszenie realizowano w temperaturze 55°C w suszarce laboratoryjnej.

W tabeli 3 przedstawiono wyniki analiz czystości kwasu borowego.

Tabela 3. Wyniki czystości otrzymanego kwasu borowego.

przewodnictwo diluatu, mS/cm	suma zanieczyszczeń jonowych w diluacie, mg/l	czystość H ₃ BO ₃ , %
0,065	<8,6	>99,96

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania kwasu borowego ze ścieków z instalacji mokrego odsiarczania spalin (IMOS), który obejmuje następujące etapy:
 - ścieki z instalacji mokrego odsiarczania spalin podaje się strącaniu metali ciężkich z uzyskaniem ścieków wolnych od metali ciężkich;
 - ścieki wolne od metali ciężkich poddaje się utlenianiu z wytrąceniem dwutlenku manganu;
 - ścieki z wytrąconym dwutlenkiem manganu poddaje się filtracji na złożu z oddzieleniem wytrąconego dwutlenku manganu;
 - ścieki po filtracji kieruje się na system kolumn ze złożem sorpcyjnym, na którym prowadzi się sorpcję boru ze ścieków;
 - złożo sorpcyjne z zaadsorbowanym borem poddaje się desorpcji boru z uzyskaniem eluatu bogatego w bor;
 - eluat bogaty w bor z etapu desorpcji poddaje się elektrodializie z uzyskaniem strumienia koncentratu oraz strumienia diluatu zawierającego kwas borowy.
2. Sposób według zastrz. 1, w którym ponadto uzyskany diluat zawierający kwas borowy poddaje się zateżnieniu z uzyskaniem kwasu borowego o wysokiej czystości.
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, w którym etap strącania metali ciężkich prowadzi się w dwóch etapach, przy czym w pierwszym etapie przeprowadza się proces alkalicznego strącania metali ciężkich, a w drugim etapie przeprowadza się proces chemicznego strącania resztkowych metali ciężkich.
4. Sposób według zastrz. 3, w którym w procesie alkalicznego strącania metali ciężkich strąca się metale ciężkie, takie jak cynk, chrom, miedź, nikiel, ołów, rtęć i kadm z wyjątkiem skompleksowanych form jonów kadmu, rtęci i ołowiu.
5. Sposób według zastrz. 3 albo 4, w którym proces alkalicznego strącania metali ciężkich prowadzi się przy pH w zakresie 8,3 – 8,5.
6. Sposób według zastrz. 5, w którym ustala się wartość pH w zbiorniku korekcji pH przy natężeniu przepływu ścieków do zbiornika wynoszącym około 8 m³/h.
7. Sposób według któregośkolwiek z zastrz. 3–6, w którym w procesie chemicznego strącania resztkowych metali ciężkich strąca się skompleksowane formy jonów kadmu, rtęci i ołowiu.
8. Sposób według któregośkolwiek z zastrz. 3–7, w którym proces chemicznego strącania resztkowych metali ciężkich prowadzi się z zastosowaniem preparatu 1,3,5-triazyno-2,4,6-(1H,3H,5H)-tritionu, korzystnie podawanego w ilości 1,2 kg/h, z wytworzeniem trudno rozpuszczalnych soli siarczkowych.
9. Sposób według któregośkolwiek z zastrz. 1–8, w którym ponadto po etapie strącania metali ciężkich ścieki poddaje się sedymentacji.
10. Sposób według zastrz. 9, w którym do ścieków wprowadza się flokulant, korzystnie ZETAG.
11. Sposób według zastrz. 9 albo 10, w którym sedymentację prowadzi się w dwóch etapach, z czego pierwszy w osadniku Dorra, a drugi w co najmniej jednym osadniku lamelowym.
12. Sposób według któregośkolwiek z zastrz. 9–11, w którym wysedymentowaną zawiesinę poddaje się odwadnianiu przy użyciu prasy filtracyjnej, a ścieki wolne od metali ciężkich i bogate w bor kieruje się do układu utleniania.
13. Sposób według któregośkolwiek z zastrz. 1–12, w którym etap utleniania prowadzi się poprzez dozowanie nadmanganianu potasu, korzystnie nadmanganian potasu dozuje się w postaci roztworu wodnego o stężeniu 1%.
14. Sposób według któregośkolwiek z zastrz. 1–13, w którym etap filtracji ścieków z wytrąconym dwutlenkiem manganu prowadzi się na dwufazowym żwirowo-antracytowym złożu filtracyjnym.
15. Sposób według któregośkolwiek z zastrz. 1–14, w którym w etapie sorpcji boru stosuje się układ co najmniej dwóch kolumn, korzystnie połączonych szeregowo.
16. Sposób według któregośkolwiek z zastrz. 1–15, w którym w systemie kolumn jako złożo sorpcyjne stosuje się żywicę jonowymienną, korzystnie Purolite S108.
17. Sposób według któregośkolwiek z zastrz. 1–16, w którym ścieki po filtracji przepuszcza się przez kolumnę z prędkością przepływu 15 BV/h.

18. Sposób według któregokolwiek z zastrz. 1–17, w którym etap sorpcji boru ze ścieków prowadzi się do momentu przebiccia kolumny przez bor, korzystnie gdy zawartość boru w ściekach wypływających ze złoża ma wartość nie przekraczającą 1 mg/dm^3 .
19. Sposób według zastrz. 18, w którym po około 4 h przepracowania kolejne kolumny z układu kolumn wyłączają się z obiegu i przeprowadza ich regenerację.
20. Sposób według zastrz. 19, w którym regenerację prowadzi się w dwóch etapach, z których pierwszy obejmuje desorpcję boru z kolumny, a drugi regenerację właściwą.
21. Sposób według zastrz. 20, w którym etap desorpcji boru z kolumny prowadzi się przy użyciu kwasu solnego, korzystnie o stężeniu w zakresie 1 – 3%, zwłaszcza 1,75%, korzystnie przy prędkości przepływu 3 BV/h i korzystnie przy łącznej użytej ilości kwasu wynoszącej co najmniej 4 BV.
22. Sposób według zastrz. 20, w którym regenerację właściwą prowadzi się przy użyciu roztworu wodorotlenku sodu, korzystnie o stężeniu co najmniej 1,5%, zwłaszcza 2,5%, korzystnie przy prędkości przepływu 2 – 7 BV/h, zwłaszcza 5 BV/h i korzystnie przy łącznej użytej ilości zasady wynoszącej co najmniej 3 BV.
23. Sposób według któregokolwiek z zastrz. 1–22, w którym etap desorpcji boru kontroluje się za pomocą ciągłego pomiaru odczynu pH oraz przewodności elektrycznej właściwej PEW.
24. Sposób według któregokolwiek z zastrz. 1–23, w którym elektrodializę eluatu bogatego w bor z etapu desorpcji prowadzi się przy użyciu elektrodializera wyposażonego w membrany Ralex AM-PP i CM-PP.
25. Sposób według któregokolwiek z zastrz. 1–24, w którym elektrodializę eluatu bogatego w bor z etapu desorpcji prowadzi się przy różnicy potencjałów 100 V i natężeniu prądu 30 A.
26. Sposób według któregokolwiek z zastrz. 1–25, w którym elektrodializę prowadzi się do osiągnięcia przez diluat przewodnictwa właściwego poniżej $0,07 \text{ mS/cm}$.
27. Sposób według któregokolwiek z zastrz. 1–26, w którym uzyskany w etapie elektrodializy strumień koncentratu w całości zwraca się do ponownego przeprowadzenia etapu desorpcji boru ze złoża.
28. Sposób według któregokolwiek z zastrz. 2–27, w którym do zatężania diluatu zawierającego kwas borowy stosuje się wyparkę próżniową, lub liofilizator.
29. Sposób według któregokolwiek z zastrz. 2–28, w którym zatężanie diluatu w wyparce próżniowej prowadzi się w temperaturze nie przekraczającej 80°C i przy podciśnieniu $0,03 \text{ MPa}$.
30. Sposób według któregokolwiek z zastrz. 2–29, w którym diluat zatęże się do 10% pierwotnej objętości.
31. Sposób według któregokolwiek z zastrz. 2–30, w którym zatężony roztwór diluatu poddaje się krystalizacji, korzystnie w krystalizatorze z mieszałem, w którym roztwór ochładza się do temperatury w zakresie $20 - 25^\circ\text{C}$ z uzyskaniem krystalicznego kwasu borowego.
32. Sposób według zastrz. 31, w którym uzyskaną zawartość krystalizatora kieruje się do worków filtracyjnych o wielkości oczek $50 \mu\text{m}$, w których rozdziela się kryształ od ługu pokryształizacyjnego.
33. Sposób według zastrz. 32, w którym uzyskany ług pokryształizacyjny odprowadza się do zbiornika zasilającego wyparke próżniowej.
34. Sposób według zastrz. 32, w którym wykrystalizowany kwas borowy z worków filtracyjnych poddaje się procesowi suszenia, korzystnie w temperaturze nie przekraczającej 60°C , zwłaszcza 55°C .
35. Sposób według zastrz. 34, w którym wilgotność wykrystalizowanego kwasu borowego po procesie suszenia wynosi poniżej 0,2%, korzystnie 0,05%.
36. Sposób, według któregokolwiek z zastrz. 2–35, w którym uzyskuje się krystaliczny kwas borowy o czystości powyżej 99,9%, korzystnie powyżej 99,96%.

Rysunek

