

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

87162

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 05.06.71 (P. 148653)

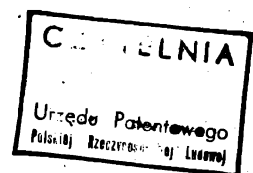
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 10.04.73

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1976

MKP
C02c 5/02

Int. Cl.².
C02C 5/02



Twórcy wynalazku: Hubert Eisermann, Janusz Rorbach, Jan Brózda, Jan Biczysko,
Zygmunt Pocięcha, Jerzy Michna

Uprawniony z patentu: Instytut Metalurgii Żelaza im. Stanisława Staszica,
Gliwice (Polska)

Sposób detoksykacji ścieków cyjankowych

Przedmiotem wynalazku jest nowy sposób detoksykacji ścieków cyjankowych.

W chemii znana jest reakcja cyjanohydrynowa, w której jon cyjankowy reaguje z grupą karbonylową ketonów lub aldehydów tworząc cyjanohydrynę. Reakcja ta jest odwracalna.

W celu przeprowadzenia cyjanohydryny w hydroksykwasy i aminokwasy tłuszczowe prowadzi się następnie hydrolizę cyjanohydryny przez ogrzewanie roztworu w środowisku silnie kwaśnym przy pH około 1 lub silnie alkalicznym przy pH około 13. Reakcja ta jest wykorzystywana w chemii preparatywnej dla wytwarzania soli hydroksykwasów i aminokwasów tłuszczowych.

Znane są próby wykorzystania powyższej reakcji dla detoksykacji ścieków cyjankowych. Nie dały one jednak zadowalających wyników, stwierdzono bowiem, że prędkość reakcji wzrasta wprawdzie ze zwiększeniem stężenia cyjanków i wzrostem temperatury jednakże nawet przy stosunkowo dużych stężeniach i znacznych temperaturach proces przebiega zbyt powoli. Przykładowo przy stężeniu 19 g/l cyjanku sodowego w roztworze i temperaturze 60°C czas reakcji wynosi 108 minut.

W przypadku małych stężeń cyjanków nie uzyskiwano zadowalających efektów detoksykacji co przypisywano odwracalności procesu. Badania podane w literaturze wykazały, że przy stężeniach cyjanków poniżej 1000 mg/l reakcja hydrolizy cyjanohydryny zachodzi powoli i nie całkowicie nawet przy silnie alkalicznym lub silnie kwaśnym odczynie środowiska.

Celem wynalazku jest przystosowanie znanej reakcji powstawania i hydrolizy cyjanohydryny dla detoksykacji ścieków cyjankowych zwłaszcza przy stężeniach poniżej 1000 mg/l jakie najczęściej występują w praktyce. Cel ten został osiągnięty w wyniku stwierdzenia na podstawie badań, że reakcja powstawania cyjanohydryny i jej samorzutnej hydrolizy zachodzi natychmiastowo i całkowicie już na zimno nie tylko w środowisku silnie kwaśnym i silnie alkalicznym, lecz również w zakresie pH 6,5 do 9,5 jeżeli roztwór cyjanku zostanie najpierw doprowadzony do podanej wartości pH a następnie doda się do niego aldehydu, ketonu lub związków odszczepiających w roztworze wodnym aldehydy lub ketony, jakimi są aldehydy amoniaki, kwasy alfa-hydroksy alkanosulfonowe i ich sole oraz sześciometylenoczeroamina. Stwierdzono również, że hydroliza cyjanohydryny zachodzi niedostatecznie w obszarze o pH wyższym to jest 9,5-12 oraz niższym to jest 2-6,5. Ścieki o dowolnej temperaturze

zawierające cyjanki doprowadza się najpierw do pH 6,5-9,5 a następnie dodaje do nich aldehydów, ketonów, lub substancji odszczepiających aldehydy lub ketony w ilości stechiometrycznej. Po wymieszaniu roztworu następuje całkowita detoksykacja ścieków.

Sposób według wynalazku umożliwia detoksykację ścieków cyjankowych w praktycznie dowolnym zakresie stężeń cyjanków, bez konieczności podwyższenia temperatury przy czym proces zachodzi bardzo prędko i całkowicie. Cyjanohydryna ulega zupełnie hydrolizie przez co efekt detoksykacji zostaje w pełni utrwalony, tak oczyszczone ścieki nie zawierają cyjanków.

Przykład I. Do ścieków z oczyszczalni gazu wielkopiecowego które zawierają np. 30 mg/l cyjanków i wykazują pH około 6,0 dodać jednoprocentowego mleka wapiennego w takiej ilości aby pH ścieków wzrosło do 9,0. Następnie dodać 36 mg/l aldehydu mrówkowego wprowadzanego do roztworu w postaci 37% formaliny. Dawka ta odpowiada zużyciu 1,2 mg aldehydu mrówkowego na 1 mg cyjanków co jest równe stechiometrycznemu stosunkowi cyjanków do formaliny 1:1. Po dodaniu formaliny i wymieszaniu roztworu reakcja zachodzi samorzutnie i nieodwracalnie przy czym tworzą się produkty hydrolizy-aminokwasy organiczne a ścieki nie zawierają już cyjanków.

Przykład II. Do ścieków powstających przy hartowaniu stali w solach cyjankowych zawierających np. 1000 mg/l CN^- i wykazujących pH około 11 dodaje się dziesięcioprocentowego roztworu kwasu siarkowego aż do uzyskania pH=9,0, a następnie 900 mg/l sześciometylenoczteroaminy co odpowiada stechiometrycznemu stosunkowi 1:1 wynoszącemu 0,9 mg sześciometylenoczteroaminy na 1 mg cyjanków. Po wymieszaniu nie stwierdza się już cyjanków w roztworze.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób detoksykacji ścieków cyjankowych, oparty o znaną reakcję powstawania i hydrolizy cyjanohydryny przy dodaniu do ścieków zawierających cyjanki aldehydów, z n a m i e n n y t y m, że ścieki zawierające cyjanki doprowadza się w pierw do wartości pH 6,5-9,5 a następnie dodaje aldehydów.

2. Sposób detoksykacji ścieków cyjankowych, oparty o znaną reakcję powstawania i hydrolizy cyjanohydryny przy dodaniu do ścieków zawierających cyjanki ketonów, z n a m i e n n y t y m, że ścieki zawierające cyjanki doprowadza się w pierw do wartości pH 6,5-9,5 a następnie dodaje ketonów.

3. Sposób detoksykacji ścieków cyjankowych, oparty o znaną reakcję powstawania i hydrolizy cyjanohydryny przy dodaniu do ścieków zawierających cyjanki substancji odszczepiających aldehydy, z n a m i e n n y t y m, że ścieki zawierające cyjanki doprowadza się w pierw do wartości pH 6,5-9,5 a następnie dodaje substancji odszczepiających aldehydy.

4. Sposób detoksykacji ścieków cyjankowych, oparty o znaną reakcję powstawania i hydrolizy cyjanohydryny przy dodaniu do ścieków zawierających cyjanki substancji odszczepiających ketony, z n a m i e n n y t y m, że ścieki zawierające cyjanki doprowadza się w pierw do wartości pH 6,5-9,5 a następnie dodaje substancji odszczepiających ketony.