

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

65189

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 06.I.1969 (P 131 080)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.VIII.1972

Kl. 85c,1

MKP C02c 1/40

UKD

Współtwórcy wynalazku: Stefan Kupiec, Natalia Danilczyk, Małgorzata Fajczak

Właściciel patentu: Zakłady Azotowe im. F. Dzierżyńskiego, Tarnów (Polska)

Sposób niszczenia jonów cyjankowych zawartych w ściekach przemysłowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób niszczenia jonów cyjankowych zawartych w ściekach przemysłowych.

W procesie wytwarzania takich produktów jak akrylonitryl i metakrylan metylu powstają ścieki zawierające znaczne ilości jonów cyjankowych i związków chemicznych łatwo ulegających hydrolizie do jonów cyjankowych. Ścieki takie ze względu na ich wysoką toksyczność nie mogą być zrzucane bezpośrednio do rzek.

W przemyśle stosuje się różne sposoby prowadzące do obniżenia zawartości jonów cyjankowych poniżej dopuszczalnego poziomu. Jeden z powszechnie stosowanych sposobów polega na rozkładzie w środowisku alkalicznym połączeń będących potencjalnym źródłem jonów cyjankowych do jonów cyjankowych i kompleksacji jonów cyjankowych przy pomocy siarczanu żelazawego.

W efekcie otrzymuje się w miejsce połączeń o bardzo wysokim stopniu toksyczności trudno rozpuszczalny żelazocyjanek żelazawy odznaczający się stosunkowo niską toksycznością. Sposób ten jakkolwiek jest bardzo prosty, to jednak w czasie wieloletniego stosowania prowadzi do nagromadzenia się dużych ilości osadu żelazocyjanku żelazawego, który nie znajduje zastosowania i blokuje osadniki.

Znane są też sposoby niszczenia ścieków cyjankowych polegające na traktowaniu ich silnymi utleniaczami, takimi jak chlor, podchloryn sodowy lub wapniowy, nadtlenek wodoru, nadmanganian po-

2

tasu i inne. Cyjanki ulegają wtedy utlenieniu do cyjanianów lub do azotu i dwutlenku węgla. Metody te są jednak bardzo kosztowne, ze względu na duże zużycie czynnika utleniającego. Szczególnie kosztowne są one w przypadku ścieków zawierających związki organiczne, gdyż te ostatnie powodują dodatkowe zużycie utleniacza.

Znana jest również metoda, według której ścieki cyjankowe napowietrza się i jednocześnie zakwasa. Usunięcie cyjanków tą metodą wymaga stosowania hermetycznej aparatury, użycia dużych ilości kwasu i bardzo długiego czasu napowietrzania.

Sposób według wynalazku polega na oczyszczeniu ścieków cyjankowych na drodze hydrolizy do mrówczanu amonu w środowisku alkalicznym w temperaturze 110—250° C.

W warunkach prowadzenia procesu według wynalazku, zawarte w ściekach jony cyjankowe ulegają przekształceniu w jony HCOO^- i NH_4^+ , a nitryl kwasu mlekowego będący potencjalnym źródłem jonów cyjankowych ulega przekształceniu do aldehydu octowego, jonów HCOO^- i NH_4^+ . Według wynalazku ścieki alkaliczuje się do pH powyżej 10, a następnie podgrzewa w przepływowych wymiennikach ciepła względnie bezpośrednio żywą parą, przy ciśnieniu tak dobranym, aby ściek znajdował się w fazie ciekłej. Podgrzany ściek utrzymywany jest w temperaturze 110—250° C, w autoklawie pracującym okresowo względnie w reaktorze przepływowym przez określony czas, zależny od temperatury pro-

cesu i pH, aż zawartość jonów cyjankowych spadnie do wymaganego poziomu.

Wpływ parametrów na czas niezbędny do zniszczenia jonów CN^- kształtuje się następująco: przy pH 11,8 i stężeniu początkowym jonów cyjankowych 1900 mg/litr czas hydrolizy do osiągnięcia zawartości CN^- poniżej 1 mg/litr wynosi w temperaturze 150°C około 60 minut, w temperaturze 170°C — około 15 minut, w temperaturze 190°C — poniżej — 15 minut. Przy temperaturze 190°C i stężeniu wyjściowym jonów cyjankowych 1400 mg/litr czas hydrolizy do osiągnięcia zawartości CN^- poniżej 0,5 mg/litr wynosi: przy pH 10 — około 60 minut, przy pH 11 — około 15 minut oraz przy pH 12 — poniżej 15 minut. Do alkalizacji ścieków można stosować

NaOH, Na_2CO_3 , KOH, $Ca(OH)_2$ lub ich mieszaniny. Przykład. Do autoklawu ciśnieniowego wprowadzono 2 litry ścieku będącego odpadem przy produkcji akrylonitrylu. Ścieki zalkalizowano ługiem

sodowym do pH 12. Zawartość autoklawu podgrzano do temperatury 190°C i utrzymywano w tej temperaturze przez 30 minut. Po tym czasie zawartość jonów cyjankowych spadła z 1500 mg/litr do poniżej 0,1 mg/litr.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób niszczenia jonów cyjankowych zawartych w ściekach przemysłowych, zwłaszcza w ściekach z procesów wytwarzania akrylonitrylu i akrylanu metylu, **znamienny tym**, że ścieki zawierające jony cyjankowe i nityl kwasu mlekowego alkalizuje się do pH powyżej 10, korzystnie 11—12, przez dodatek wodorotlenku sodowego, węglanu sodowego, wodorotlenku wapniowego lub wodorotlenku potasowego oraz podgrzewa i utrzymuje się w temperaturze 110—250°C w fazie ciekłej, aż zawartość jonów cyjankowych spadnie do wymaganego poziomu.