



**URZĄD  
PATENTOWY  
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy  
do patentu nr

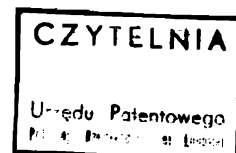
Int. Cl.<sup>3</sup> C01C 1/24  
D01F 13/04

Zgłoszono: 30.08.79 (P. 218057)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 01.07.80

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1982



**Twórcy wynalazku:** Kazimierz Baran, Stefan Kupiec, Grażyna Konieczna,  
Maria Kilichowska, Stanisław Rygiel, Zdzisław Przybycień,  
Marian Gucwa, Antoni Janusz Gucwa

**Uprawniony z patentu tymczasowego:** Zakłady Azotowe im. Feliksa Dzierżyńskiego,  
Tarnów (Polska)

### **Sposób rozdzielania siarczanu amonowego od mieszaniny związków organicznych zawartych w smółkach siarczanowych**

Przedmiotem wynalazku jest sposób rozdzielania siarczanu amonowego od mieszaniny związków organicznych występujących w roztworze smółek siarczanowych, powstających przy przeróbce odpadowych roztworów siarczanu amonowego pochodzących z produkcji kaprolaktamu i/lub akrylanów.

W procesach wytwarzania kaprolaktamu i/lub akrylanów, odpadowe roztwory siarczanu amonowego zawierają zanieczyszczenia w postaci mieszaniny związków organicznych takich jak kwas ε-aminokapronowy, oligomery kaprolaktamu oraz produkty ubocznych reakcji syntezy kaprolaktamu i/lub akrylanów. Związki organiczne stanowiące zanieczyszczenia odpadowych roztworów siarczanu amonowego ulegają podczas przeróbki tych roztworów zatężaniu, kondensacji i zesmoleniu dając w efekcie tzw. smółki siarczanowe. Smółki te są przyczyną szeregu trudności technologicznych jak, na przykład: zarastania elementów grzewczych układów wyparnych oraz pogorszenia wymiany ciepła i wskaźników energetycznych. Zmniejszenie ujemnego wpływu smółek siarczanowych uzyskuje się przez okresowe odprowadzanie z układu przeróbki przy czym kieruje się je do biologicznego niszczenia lub spalania. Sposób ten powoduje jednak zwiększenie eutrofizacji i zasolenie wód rzecznych lub zanieczyszczenie atmosfery. W przypadku odprowadzania smółek siarczanowych do biologicznego niszczenia niekorzystnym zjawiskiem jest obniżenie stopnia redukcji zanieczyszczeń organicznych, związane z obecnością siarczynów. Jony siarczanowe wykazują ujemny wpływ na procesy oczyszczania ścieków osadem czynnym.

Znane są sposoby rozdzielania siarczanu amonowego od mieszaniny związków organicznych na przykład przez ekstrakcję rozpuszczalnikami organicznymi, mieszającymi się z wodą, np. acetonem, kaprolaktamem a także sposoby z zastosowaniem sorbentów lub jonitisorbentów. Wspólną niedogodnością wspomnianych rozwiązań jest rozbudowany układ aparaturowy a także stosunkowo wysokie koszty eksploatacyjne. Ponadto w przypadku obecności w smółkach siarczanowych soli azotanu amonowego ekstrakcja rozpuszczalnikowa siarczanu amonowego nie jest dość efektywna z powodu lepszej rozpuszczalności azotanu amonu.

Znane jest zjawisko wytrącania się siarczanu amonowego z roztworu trójskładnikowego złożonego z siarczanu amonowego, azotanu amonowego i wody, pod wpływem wzrastającego stężenia azotanu amonowego. Zjawisko to nie znalazło jednak dotychczas zastosowania do radykalnego rozwiązania problemu wydzielenia siarczanu amonowego ze smółek siarczanowych.

Celem wynalazku jest rozdzielenie siarczanu amonowego od mieszaniny związków organicznych zawartych w smółkach siarczanowych z wykorzystaniem wysalającego działania azotanu amonowego. Stwier-

dzono nieoczekiwanie, że obecność mieszaniny związków organicznych, takich jak kwas  $\epsilon$ -aminokapro-  
ny, oligomery kaprolaktamu i/lub akrylanów, występujące w roztworze smółek siarczanowych,  
oddziałują synergistycznie na proces wysalania siarczanu amonowego azotanem amonu.

Sposób według wynalazku wydzielania siarczanu amonowego ze smółek siarczanowych polega na  
doprowadzeniu roztworu smółek siarczanowych do zawartości jonów  $\text{NO}_3^-$  powyżej  $35 \text{ g/dm}^3$  nie wyżej  
jednak niż  $230 \text{ g/dm}^3$  w przeliczeniu na azot i do zawartości substancji organicznych odpowiadającej  
chemicznemu zapotrzebowaniu tlenu  $50\text{--}300 \text{ g/dm}^3$  oraz utrzymywaniu tego stężenia przy jednoczesnym  
zawracaniu do zatężanego roztworu smółek siarczanowych, ługów pokrystalicznych otrzymanych po  
wydzieleniu ze smółek siarczanu amonowego.

Zaletą wynalazku jest skuteczne usuwanie jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  z roztworu smółek siarczanowych, co pozwala na  
oczyszczanie ścieków z zastosowaniem osadu czynnego z wydajnością  $80\text{--}90\%$ , podczas gdy ścieki bez  
obróbki sposobem według wynalazku dają się oczyszczać metodą osadu czynnego tylko w granicach  $65\text{--}70\%$ .

Przedmiot wynalazku pokazany jest w przykładach.

Przykład I. Roztwór smółek siarczanowych wyprowadzony z układu wyparnej instalacji siarczanu  
amonowego zatężano do zawartości substancji organicznych odpowiadającej chemicznemu zapotrzebowa-  
niu tlenu  $230 \text{ g/dm}^3$  oraz do zawartości azotanu amonowego  $160 \text{ g/dm}^3$  w przeliczeniu na azot. Po wydzieleniu  
siarczanu amonowego otrzymano  $357,1 \text{ g}$  ługów pokrystalicznych, które zmieszano z  $1280 \text{ g}$  roztworu  
smółek siarczanowych pochodzących także z tego samego źródła jak wyżej i mających skład:  $27\%$  wag.  
siarczanu amonu,  $20\%$  wag. azotanu amonu i  $53\%$  wag. wody wraz ze związkami organicznymi. Otrzymany  
roztwór po zmieszaniu zatężano do temperatury  $90^\circ\text{C}$  przy ciągłym mieszaniu. Po oddestylowaniu  $546,1 \text{ g}$   
wody uzyskano mieszaninę, w której zawartość azotu pochodzącego z azotanu amonowego wynosiła  
 $160 \text{ g/dm}^3$ . Z mieszaniny tej wydzielono w temperaturze  $90^\circ\text{C}$   $376,8 \text{ g}$  kryształu o składzie  $87,8\%$  wag.  
siarczanu amonu,  $3\%$  wag. wody,  $4\%$  wag. związków organicznych i  $8,8\%$  wag. azotanu amonu. Ługi  
pokrystaliczne po oddzieleniu w/w kryształu niszczone metodą osadu czynnego z wydajnością  $90\%$ . Nato-  
miast roztwór smółek siarczanowych, wyprowadzonych z układu wyparnej instalacji siarczanu amono-  
wego, z pominięciem opisanej wyżej obróbki, niszczone metodą osadu czynnego z wydajnością zaledwie  
 $65\%$ .

Przykład II. Dla celów porównawczych  $1280 \text{ g}$  roztworu siarczanu amonowego i azotanu amono-  
wego, zawierającego  $27\%$  wag.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  i  $20\%$  wag.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  oraz  $53\%$  wag. wody zatężano do zawartości  
azotu azotanowego jak w przykładzie I. Po oddestylowaniu  $546,1 \text{ g}$  wody, przy zawartości  $160 \text{ g}$  azotu  
azotanowego w temperaturze  $90^\circ\text{C}$  nie nastąpiło wydzielenie kryształu.

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób rozdzielania siarczanu amonowego od mieszaniny związków organicznych zawartych w smół-  
kach siarczanowych, powstających przy przeróbce odpadowych roztworów siarczanu amonowego pocho-  
dzących z produkcji kaprolaktamu i/lub akrylanów, **znamienny** tym, że roztwory smółek siarczanowych  
doprowadza się przez zatężanie do zawartości jonów  $\text{NO}_3^-$  korzystnie w granicach  $35\text{--}230 \text{ g/dm}^3$  w przelicze-  
niu na azot i do zawartości substancji organicznych odpowiadającej chemicznemu zapotrzebowaniu tlenu,  
korzystnie w granicach  $50\text{--}300 \text{ g/dm}^3$  oraz utrzymywaniu tego stężenia przy jednoczesnym zawracaniu do  
zatężanego roztworu, ługów pokrystalicznych otrzymanych po wydzieleniu siarczanu amonowego.