



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 08.05.73 (P. 162417)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.05.74

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1976

MKP
CO2c 5/00

Int. Cl.²
CO2C 5/00

CZYTELNIĄ

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Józef Ciemniowski, Józef Masłosz, Maria Bielska, Ryszard Heinrich, Aleksandra Jankowska, Konrad Sawicki

Uprawniony z patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób przerobu ścieków i odpadów zawierających głównie sole kwasów alkilosiarkowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób przerobu ścieków i odpadów zawierających głównie sole kwasów alkilosiarkowych, powstające przy alkilowaniu alifatycznych i aromatycznych hydroksywiązków za pomocą siarczanów dwualkilowych. Sposób ten zapewnia pełną ochronę środowiska przed działaniem szkodliwych zanieczyszczeń.

W wyniku alkilowania alifatycznych i aromatycznych związków jak pochodne hydroksymocznika, pirokatechina itp siarczanami dwualkilowymi jak np. siarczanem dwumetylowym, siarczanem dwuizopropylowym itp, oprócz pożądaných produktów reakcji, takich jak: N-3, 4-dwuchlorofenilo-N'-metoksy-N'-metylomocznik [linuron], N-4-chlorofenilo-N'-metoksy-N'-metylomocznik [monolinuron], o-izopropoksyfenol itp otrzymuje się ciekłe lub półciekłe odpady zawierające siarczany monoalkilowe. Siarczany to są związkami trwałymi i stanowią poważny problem dla gospodarki ściekowej i ochrony środowiska.

Znana metoda usuwania siarczanów ze ścieków za pomocą wapna palonego lub gaszonego prowadzona w temperaturze otoczenia nie daje pozytywnych rezultatów, bowiem wytrącają się wtedy jedynie siarczany mineralne, natomiast siarczany monoalkilowe pozostają w stanie niezmienionym.

Hydroliza ścieków prowadzona w środowisku alkalicznym lub kwaśnym w temperaturze 20-140°C pod chłodnicą zwrotną pozwala jedynie na powolny i częściowy rozkład siarczanów monoalkilowych. Natomiast hydroliza przy jednoczesnym odbiorze powstającego alkoholu prowadzi co prawda do szybszego rozkładu siarczanów monoalkilowych, lecz nie pozwala na usunięcie z masy reakcyjnej

2

innych szkodliwych zanieczyszczeń organicznych. Stosowana do unieszkodliwiania zasolonych i zanieczyszczonych składnikami organicznymi ścieków metoda spalania polegająca na wprowadzaniu ich do rozgrzanego do wysokiej temperatury pieca prowadzi w przypadku obecności siarczanów monoalkilowych do emisji dużych ilości dwutlenku siarki do atmosfery.

Sposób według wynalazku polega na tym, że ścieki i odpady zawierające sole kwasów monoalkilosiarkowych poddaje się reakcji z tlenkiem lub wodorotlenkiem wapniowym użytym w co najmniej stechiometrycznej ilości lub korzystanie w 10% nadmiarze w stosunku do zawartych w ścieku siarczanów i ogrzewa otrzymaną mieszaninę w temperaturze od 400 do 1000°C. Powstający w wyniku rozkładu siarczanów monoalkilowych dwutlenek siarki wiązany jest przez tlenek lub wodorotlenek wapniowy. W tych warunkach następuje spalanie zanieczyszczeń organicznych i wytworzenie suchej mieszaniny soli mineralnych. Mieszaniny soli wapniowych i sodowych hałduje się, a mieszaniny soli wapniowych i potasowych wykorzystuje ewentualnie jako nawóz sztuczny.

Ścieki i odpady zawierające sole kwasów monoalkilosiarkowych poddaje się hydrolizie w przypadku, gdy istotny jest odzysk powstającego w jej wyniku alkoholu. Odmiana sposobu według wynalazku polega na tym, że ścieki i odpady zawierające sole kwasów monoalkilosiarkowych poddaje się hydrolizie w środowisku silnie alkalicznym o pH powyżej 10 lub silnie kwaśnym o pH poniżej 2, w temperaturze od 60 do 140°C z jednoczesnym oddestylowaniem alkoholu, a następnie pozostałość kubową miesza

się z tlenkiem lub wodorotlenkiem wapniowym i poddaje ogrzewaniu w temperaturze od 400 do 1000°C.

Przykład I. Do 1000 g ścieku (z syntezy linuronu i monolinuronu, zawierającego 25,1% metylosiarczanu sodowego) dodaje się 80g wapna hydratyzowanego i po wzmieszaniu wprowadza się do pieca rozgrzanego do temperatury 600°C. Otrzymany odpad w ilości ok. 300 g kieruje się na hałdowisko.

Przykład II. Mieszaninę składającą się z 446 g odcieku (z syntezy linuronu i monolinuronu, o zawartości 25,1% metylosiarczanu sodowego) i 158 g 36,7% wodorotlenku sodowego ogrzewa się w temperaturze wrzenia z jednoczesnym ciągłym oddestylowywaniem powstającego w wyniku hydrolizy alkoholu metylowego. Po upływie 5 godzin stopień hydrolizy metylosiarczanu sodowego wynosi 97%. Pozostałość kubową zadaje się 40 g wapna hydratyzowanego i kieruje do pieca rozgrzanego do temperatury 800°C. Wyprażoną mieszaninę soli w ilości ok. 160 g kieruje się na hałdę.

Przykład III. Ściek zawierający ok. 40% soli potasowej kwasu izopropylosiarkowego powstaje w procesie alkilowania pirokatechiny siarczanem dwuizopropylowym i wykorzystywany jest następnie jako środowisko reakcji w procesie wytwarzania siarczanu dwuizopropylowego. 1000 g w/w ścieku zawierającego ok. 5% kwasu siarkowego (pH 1) poddaje się ogrzewaniu w temperaturze wrzenia w ciągu 5 godzin oddestylowując jednocześnie alkohol izopropylowy, powstający w wyniku rozkładu izopropylosiarczanu potasowego, w postaci 87,5%-wego azeotropu izopropanol-woda. Po zakończeniu procesu stopień roz-

kładu izopropylosiarczanu potasowego wynosi średnio 99%. Pozostałość kubowa w ilości 80% wag. ścieku pierwotnego stanowi ciekły w temp. 60°C roztwór wodny soli nieorganicznych (siarczany potasowe, głównie kwaśny siarczan potasowy) z domieszką związków organicznych w postaci smół. Mieszaninę poreakcyjną zadaje się następnie 150 g wapna hydratyzowanego i wprowadza do pieca obrotowego rozgrzanego do temp. 500°C otrzymując wyprażoną mieszaninę siarczanów potasowego i wapniowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przerobu ścieków i odpadów zawierających głównie sole kwasów alkilosiarkowych powstających w procesie alkilowania alifatycznych i aromatycznych hydroksyzwiązków siarczanami dwualkilowymi, **znamienny tym**, że te ścieki i odpady poddaje się reakcji z tlenkiem lub wodorotlenkiem wapniowym użytym w co najmniej stechiometrycznej ilości lub korzystne w 10% nadmiarze w stosunku do zawartych w ściekach lub odpadach siarczanów i ogrzewa otrzymaną mieszaninę w temperaturze od 400 do 1000°C.
2. Sposób przerobu ścieków i odpadów, **znamienny tym**, że ścieki i odpady przed dodaniem do nich tlenku lub wodorotlenku wapniowego i ogrzewaniu w temperaturze 400-1000°C poddaje się hydrolizie w środowisku alkalicznym lub kwaśnym w temperaturze 60-140° z jednoczesnym oddestylowaniem alkoholu.