

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y 98689

Patent dodatkowy
do patentu _____

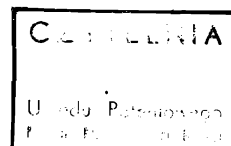
Zgłoszono: 10.05.76 (P. 189456)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 12.04.77

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1979

Int. Cl². C02C 5/02



Twórcy wynalazku: Helena Ławniczak, Jan Stasiak

Uprawniony z patentu : Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Barwników,
Żgierz (Polska)

Sposób oczyszczania ścieków

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania ścieków przemysłowych, zawierających związki cyjanoorganiczne, pochodzących z procesów N-cyanoetylowania amin aromatycznych oraz z procesów syntezy barwników, wytwarzanych z wskazanych wyżej półproduktów.

W określonych wyżej ściekach występuje zawsze stosowany w procesach syntezy w nadmiarze silnie toksyczny akrylonitryl oraz znaczne ilości rozpuszczalnych w środowisku reakcji produktów cyjanoetylowania, a także jony cyjankowe, zawarte w akrylonitrylu, służącym do cyjanoetylowania amin aromatycznych, które przedostają się do ścieków, powodując zwiększenie ich toksyczności.

Znany jest sposób oczyszczania ścieków, zawierających jony cyjankowe i nitryl kwasu mlekowego, zwłaszcza ścieków z procesów syntezy akrylonitrylu i akrylanu metylu, drogą hydrolizy jonów cyjankowych do mrówczanu amonowego, a nitrylu kwasu mlekowego — do aldehydu octowego i mrówczanu amonowego. Sposobem tym alkalizuje się ścieki do pH, powyżej 10, korzystnie do pH 11–12 działaniem wodorotlenku sodowego, potasowego, wapniowego lub węglanu sodowego i prowadzi hydrolizę w temperaturze 110–250°C w fazie ciekłej pod ciśnieniem, uzyskując obniżenie zawartości jonów cyjankowych w ściekach do wymaganego poziomu, np. z zawartości 1500 mg/l do poniżej 0,1 mg/l.

Akrylonitryl ulega tym sposobem hydrolizie do kwasu akrylowego, stanowiącego w dalszym ciągu związek o charakterze silnie toksycznym, aczkolwiek mniej toksyczny, niż akrylonitryl. W związku z tym stosowanie omówionego wyżej sposobu w odniesieniu do ścieków, zawierających równocześnie akrylonitryl, produkty cyjanoetylowania amin aromatycznych oraz jony cyjankowe, pozwala jedynie na częściowe obniżenie toksyczności tych ścieków.

Sposobem według wynalazku alkalizuje się kwaśną masę ściekową, zawierającą określone wyżej toksyczne składniki, przed reakcją hydrolizy, za pomocą tlenku lub wodorotlenku wapniowego albo wodorotlenku sodowego bądź potasowego względnie za pomocą alkalicznych ścieków produkcyjnych, do pH 7–8 i poddaje w temperaturze nie przekraczającej 50°C działaniu siarczynu sodowego. Obecny w ścieku akrylonitryl ulega

w tych warunkach, drogą znanej reakcji przyłączenia siarczynu sodowego, przekształceniu w kwas cyjanoetylosulfonowy. Uzyskaną masę alkaliczkuje się następnie działaniem określonych wyżej czynników alkaliczujących do pH 11,5–12 i prowadzi hydrolizę w temperaturze 60–135°C, ewentualnie pod ciśnieniem w ciągu 2 godzin, a następnie chłodzi całość do temperatury 40°C i wyodrębnia wydzielony osad.

Podczas prowadzonej w opisanych wyżej warunkach reakcji hydrolizy kwas cyjanoetylosulfonowy zostaje zhydrolizowany do znacznie mniej toksycznego w porównaniu z akrylonitrylem i kwasem akrylowym, kwasu sulfopropionowego, grupa cyjanowa produktów cyjanoetylowania amin aromatycznych – do grupy karboksylowej, a jony cyjankowe – do mrówczanu amonowego.

W przypadku zawartości jonów cyjankowych w ścieku poniżej 1 mg/l proces hydrolizy można prowadzić w temperaturze 60–100°C, wystarczającej do zhydrolizowania związków cyjanoorganicznych do ich pochodnych karboksylowych, a kwasu cyjanoetylosulfonowego – do kwasu sulfopropionowego.

W przypadku zawartości jonów cyjankowych w ścieku powyżej 1 mg/l proces hydrolizy prowadzi się w temperaturze 130–135°C. Analiza ścieków po hydrolizie wykazuje całkowity brak akrylonitrylu, N-cyjanoetylowych pochodnych amin aromatycznych oraz wolnych jonów cyjankowych. W porównaniu ze znanym sposobem oczyszczania ścieków drogą alkalicznej hydrolizy sposobem według wynalazku uzyskuje się, w odniesieniu do akrylonitrylu, trzykrotne obniżenie toksyczności ścieków. Toksyczność ostra N-cyjanoetylowanych amin aromatycznych ulega podczas hydrolizy tych związków do odpowiednich pochodnych N-karboksyetylowych, około dziesięciokrotnemu obniżeniu.

Przy użyciu do alkalizacji ścieków związków wapnia wytworzone drogą hydrolizy N-karboksyetylowe pochodne amin aromatycznych oraz kwas sulfopropionowy tworzą trudno rozpuszczalne sole wapniowe, które po hydrolizie wydzielają się ze ścieków, łącznie z siarczanem i siarczynem wapniowym. Powoduje to, poza całkowitym rozłożeniem silnie toksycznych związków cyjanoorganicznych, stanowiących potencjalne źródło cyjanowodoru, również znaczne obniżenie chemicznego i biochemicznego zapotrzebowania tlenu oraz zmniejszenie stopnia zasolenia ścieków.

W przypadku zastosowania jako czynników alkaliczujących wodorotlenków sodowego lub potasowego albo alkalicznych ścieków przemysłowych, o dużym stężeniu jonów sodu lub potasu, nie uzyskuje się, z powodu dużej rozpuszczalności soli sodowych i potasowych N-karboksyetylowych pochodnych amin aromatycznych, obniżenia chemicznego lub biochemicznego zapotrzebowania tlenu, lecz jedynie całkowity rozkład toksycznych substancji.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady, w których części oznaczają części wagowe, a stopnie temperatury podano w stopniach Celsjusza.

T a b e l a

Wskaźnik lub rodzaj zanieczyszczeń	Przykład I		Przykład II		Przykład III		Przykład IV	
	ścieki surowe	ścieki po oczyszczeniu	ścieki surowe	ścieki po oczyszczeniu	ścieki surowe	ścieki po oczyszczeniu	ścieki surowe	ścieki po oczyszczeniu
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ph	3,4	11,5	22,9	11,5	0,1	11,4	<0	11,7
Zawartość wolnych jonów cyjankowych w mg/l	1,44	brak	2,3	brak	1,92	brak	0,92	brak
Zawartość akrylonitrylu w mg/l	136	brak	77,5	brak	28,7	brak	72	brak
Zawartość związków cyjano- organicznych o ogólnym wzorze Ar-N/R/CH ₂ CH ₂ CN, w którym Ar oznacza grupę fenyłową lub pochodne azo- benzenu, a R oznacza grupę etylową, hydroksyetylową lub acetylo-oksyetylową, w mg/l	95000	brak	1753	brak	1482	brak	2637	brak
Utlenialność nadmanganianowa w mg O ₂ /l	113323	3500	933	750	2300	2250	1266	580
Utlenialność dwuchromianowa (chemiczne zapotrzebowanie tlenu) w mg O ₂ /l	205644	80067	32650	28868	69930	58350	49071	21948

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu	139000	25000	25800	22300	53136	32200	46900	20050
Zawartość jonów SO_4 w mg/l	175	168	527	418	70170	2468	75352	1259
Toksyczność ostra na rozwielitce dużej <i>Daphnia magna</i> R_{50}	1 + 274	1 + 39	1 + 77	1 + 22	1 + 55	1 + 14	1 + 127	1 + 16

W podanej wyżej tabeli przedstawiono dla każdego z przykładów wskaźniki lub zanieczyszczenia, ustalone drogą analizy w odniesieniu do ścieków surowych, przeznaczonych do oczyszczania sposobem według wynalazku oraz w odniesieniu do ścieków oczyszczonych. Jako zawartość związków cyjanoorganicznych podano w przykładzie I zawartość N-etanolo-N-cyjanoetyloaniliny, w przykładzie II – zawartość barwnika monoazowego, w którym składnikiem biernym jest N-etanolo-N-cyjanoetyloanilina, w przykładzie III – zawartość barwnika monoazowego, w którym składnikiem biernym jest N-acetylooksyetylo-N-cyjanoetyloanilina, a w przykładzie IV – zawartość barwnika monoazowego, w którym składnikiem biernym jest N-etylo-N-cyjanoetyloanilina.

W omawianych przykładach postępuje się w sposób następujący. Drogą analityczną ustala się określone w tabeli wskaźniki bądź zanieczyszczenia surowego ścieku, po czym wprowadza się do hermetyzowanego mieszalnika o objętości 100 l 70 l ścieku i przy ciągłym mieszaniu dodaje się porcjami wapno palone do Ph 7–8. Podczas zobojętniania silnie kwaśnych ścieków zawartość mieszalnika ogrzewa się samoczynnie do temperatury około 40°C oraz następuje wydzielanie jonów siarczanowych w postaci gipsu. Zawartość aparatu miesza się jeszcze w ciągu 15 minut celem dokładnego zhomogenizowania masy reakcyjnej, a następnie dodaje się 10% roztwór siarczyny sodowego. Ilość dodanego siarczyny zależy od zawartości akrylonitrylu w ściekach i wynosi na każdą cząsteczkę akrylonitrylu pięć cząsteczek siarczyny sodowego. Zawartość aparatu miesza się w ciągu 1 godziny w temperaturze nie przekraczającej 50°C. Po godzinnym mieszaniu do aparatu dodaje się porcjami tlenek wapniowy do uzyskania pH 11,5–12. Alkaliczne ścieki z mieszalnika wprowadza się łącznie z zawiesiną gipsu do autoklawu. Autoklaw zamyka się szczelnie i przy ciągłym mieszaniu ogrzewa się do temperatury 130–135°. Czas dogrzewania wynosi 1,5–2 godzin. Zawartość autoklawu utrzymuje się w temperaturze 130–135° w ciągu 2 godzin. Ciśnienie w autoklawie wzrasta w tym czasie do około 4 atm. Po dwugodzinnym ogrzewaniu ścieków w temperaturze 130–135° zawartość autoklawu chłodzi się do temperatury około 40°, pobiera próbę do analizy na zawartość jonów cyjankowych, akrylonitrylu oraz pochodnych N-cyjanoetyloaniliny. Zawiesinę zawartą w autoklawie przeznacza się do oddzielania części stałych na drodze filtracji bądź sedymentacji. Ścieki po hydrolizie i oddzieleniu osadu pozbawione są całkowicie jonów cyjankowych i połączeń cyjanoorganicznych.

Opisanym wyżej sposobem postępuje się w przypadku, gdy zawartość jonów cyjankowych w przeznaczonym do oczyszczania ścieku przekracza 1 mg/l. W przypadku, gdy zawartość jonów cyjankowych w przeznaczonym do oczyszczania ścieku jest mniejsza, niż 1 mg/l, proces hydrolizy prowadzi się w temperaturze 60–100°, pod chłodnicą zwrotną. Dogrzewanie do temperatury 60–100° prowadzi się w ciągu 0,5–1 godziny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania ścieków pochodzących z procesów cyjanoetylowania amin aromatycznych oraz z procesów syntezy barwników wytwarzanych przy użyciu cyjanoetylowanych amin aromatycznych, zawierających akrylonitryl, produkty cyjanoetylowania oraz jony cyjankowe, na drodze hydrolizy przy pH 11,5–12 w podwyższonej temperaturze, z n a m i e n n y t y m, że przed reakcją hydrolizy alkalizuje się masę ściekową za pomocą tlenu lub wodorotlenku wapniowego albo wodorotlenku sodowego bądź potasowego względnie za pomocą alkalicznych ścieków produkcyjnych do pH 7–8 i poddaje w temperaturze nie przekraczającej 50°C działaniu siarczyny sodowego, po czym prowadzi się proces hydrolizy w temperaturze 60–135°C, ewentualnie pod ciśnieniem w ciągu 2 godzin, przy udziale określonych wyżej czynników alkalizujących, a następnie chłodzi całość do temperatury 40°C i wyodrębnia wydzielony osad.

2. Sposób oczyszczania ścieków według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że w przypadku zawartości jonów cyjankowych w ścieku poniżej 1 mg/l proces hydrolizy prowadzi się w temperaturze 60–100°C.

3. Sposób oczyszczania ścieków według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że w przypadku zawartości jonów cyjankowych w ścieku powyżej 1 mg/l proces hydrolizy prowadzi się w temperaturze 130–135°C.