



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

12 OPIS PATENTOWY 19 PL 11 168451

13 B1

21 Numer zgłoszenia: 295378

22 Data zgłoszenia: 21.07.1992

51 IntCl⁶:
C02F 1/52
C02F 1/76

CZYTELNIK
POLSKI

54 Sposób uzdatniania odpadowego roztworu chlorku sodu zanieczyszczonego substancjami organicznymi do przemysłowych procesów elektrolizy

43 Zgłoszenie ogłoszono:
24.01.1994 BUP 02/94

45 O udzieleniu patentu ogłoszono:
29.02.1996 WUP 02/96

73 Uprawniony z patentu:
Politechnika Śląska, Gliwice, PL

72 Twórcy wynalazku:
Rafał Dylewski, Gliwice, PL
Adam Korczyński, Gliwice, PL
Janina Dylewska, Gliwice, PL

74 Pełnomocnik:
Ziółkowska Urszula, Politechnika Śląska

57 1. Sposób uzdatniania odpadowego roztworu chlorku sodu zanieczyszczonego substancjami organicznymi do przemysłowych procesów elektrolizy, polegający na utlenianiu tych substancji utleniaczami zawierającymi chlor, np. gazowym chlorem, podchlorynem sodu, chlorynem sodu, albo na poddawaniu tego roztworu elektrolizie w elektrolizerze bezdiafragmowym, **znamienny tym**, że utleniany roztwór alkalizuje się, korzystnie do pH powyżej 11, a następnie oddziela się wytrącony osad związków organicznych.

Sposób uzdatniania odpadowego roztworu chlorku sodu zanieczyszczonego substancjami organicznymi do przemysłowych procesów elektrolizy

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób uzdatniania odpadowego roztworu chlorku sodu zanieczyszczonego substancjami organicznymi do przemysłowych procesów elektrolizy, polegający na utlenianiu tych substancji utleniaczami zawierającymi chlor, np. gazowym chlorem, podchlorynem sodu, chlorynem sodu, albo na poddawaniu tego roztworu elektrolizie w elektrolizerze bezdiafragmowym, **znamienny tym**, że utleniany roztwór alkalizuje się, korzystnie do pH powyżej 11, a następnie oddziela się wytrącony osad związków organicznych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jeśli uzdatniany roztwór zawiera ponadto związki wapnia i/lub magnezu, to proces ich usuwania wykonuje się po procesie utleniania substancji organicznych.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest sposób uzdatniania odpadowego roztworu chlorku sodu zanieczyszczonego do przemysłowych procesów elektrolizy, pozwalający na usunięcie tych zanieczyszczeń organicznych, które powodują zaburzenia procesu elektrolizy, oraz tych które mogą stanowić zanieczyszczenie produktów stałych i gazowych w przemysłowych procesach elektrochemicznych.

Roztwór chlorku sodu, zwany solanką, jest surowcem do produkcji chloru i wodorotlenku sodu oraz chloranu sodu, należących do najważniejszych półproduktów przemysłu chemicznego. Jest on także stosowany w charakterze elektrolitu podstawowego w procesach elektrosyntezy. Roztwór taki z reguły otrzymuje się przez rozpuszczenie w wodzie soli technicznej (kopalnej) i oczyszczenie roztworu znanymi sposobami od zanieczyszczeń nieorganicznych zawartych w soli.

W wielu procesach syntezy organicznej, np. w produkcji epichlorohydryny, żywic epoksydowych, środków ochrony roślin i in. powstają odpadowe roztwory chlorku sodu, zawierające zanieczyszczenia organiczne typowe dla danego procesu. Zanieczyszczenia te nie oddzielają się od roztworu w przypadku stosowania znanych metod, przy pomocy których usuwa się zanieczyszczenia nieorganiczne. Z kolei solanki zawierające substancje organiczne z reguły nie mogą być bezpośrednio stosowane w przemysłowych procesach elektrolizy, ponieważ substancje te powodują zaburzenia procesu elektrolizy i zanieczyszczanie jej produktów. Najczęstszymi zaburzeniami są: pienienie się roztworu w elektrolizerze, tworzenie się substancji nierozpuszczalnych lub smolistych, powodujących emulgowanie rtęci w rtęciowej metodzie produkcji chloru, blokowanie membran w metodach membranowych, zatykanie diafragm w metodach diafragmowych oraz zaburzenia przepływu. Produkty gazowe utleniania związków organicznych zanieczyszczają gazowe produkty elektrolizy, np. chlor w produkcji chloru i wódór w produkcji chloranu sodu. Produkty stałe utleniania związków nieorganicznych zanieczyszczają stałe produkty elektrolizy i np. w przypadku chloranu sodu nadają mu właściwości wybuchowe.

Z tych względów solanki zanieczyszczone substancjami organicznymi z reguły dołącza się do ścieków przemysłowych, co stanowi poważne obciążenie dla środowiska naturalnego, gdyż zawarty w nich chlorek sodu nie oddziela się w oczyszczalniach pracujących według znanych zasad i ostatecznie dostaje się do wód otwartych.

Próbowano usuwać substancje organiczne z solanek stosując w tym celu znane sposoby używane do oczyszczania ścieków i opisane w wielu pracach (np.: W.D.Gwozdiew, B.S. Ksenofontow-Oczistka proizwodstwiennych stocznych wod i utylizacija osadkow, Izdatielstwo

"Chimija" Moskwa 1988: T. Kaczmarek, R. Dylewski-Elektrochemiczne metody unieszkodliwiania wód ściekowych, Chemik 1975, 28, nr 1, 3). I tak próbowano stosować ekstrakcję związków organicznych, ale zwykle wiąże się ona z dodatkowym zanieczyszczeniem solanki przez czynnik ekstrahujący i bywa stosowana tylko w celu odzyskiwania substancji szczególnie cennych. Oprócz tego w przypadku obecności wielu substancji organicznych wymagane jest stosowanie wielu różnych ekstrahentów. Próbowano także stosowania znanych sposobów utleniania substancji organicznych specjalnie dodawanymi utleniaczami, np. podchlorynem sodu, ozonem, chlorem, nadmanganianem potasu. Spośród nich szczególne zainteresowanie budził chlor i jego związki, np. wymieniony podchloryn sodu, ale dodatki te charakteryzują się niewysokim potencjałem redox i nadają się do utleniania tylko szczególnie reaktywnych związków organicznych. Z kolei silne utleniacze, np. ozon lub nadmanganian potasu, nie mogą być stosowane wobec solanek, ponieważ utleniają chlorek sodu do chloru, zużywają się więc nieproduktywnie, a wydzielający się chlor stanowi zagrożenie dla obsługi.

Zamiast stosowania chloru, próbowano poddawać solankę elektrolizie w specjalnym elektrolizerze, w którym na anodzie wydzielal się chlor nasycając solankę. I w tym przypadku na ogół nie udawało się usunąć wszystkich zanieczyszczeń organicznych.

Sposób według wynalazku polegający na utlenianiu tych substancji utleniaczami zawierającymi chlor, np. gazowym chlorem, podchlorynem sodu, chlorynem sodu, względnie na poddawaniu roztworu elektrolizie w elektrolizerze bezdiaphragmowym charakteryzuje się tym, że utleniony roztwór alkalinizuje się korzystnie do pH powyżej 11, a następnie oddziela się wytrącony osad związków organicznych. W przypadku gdy uzdatniany roztwór zawiera ponadto w związku wapnia i/lub magnezu, to proces ich usuwania znaną metodą wykonuje się po procesie utleniania substancji organicznych.

Sposób będący przedmiotem wynalazku pozwala na usunięcie z tych substancji organicznych, które ulegają utlenianiu i innym przemianom w warunkach panujących w elektrolizerze do wytwarzania chloru lub chloranu sodu i wskutek tego umożliwia uniknięcie zaburzeń procesu elektrolizy oraz uniknięcie lub znaczne ograniczenie zanieczyszczenia produktów elektrolizy substancjami organicznymi. Sposób ten polega na kolejnym stosowaniu następujących czynności:

Solankę traktuje się gazowym chlorem albo utleniaczem będącym tlenowym związkiem chloru np. podchlorynem sodu, kwasem podchlorawym, chlorynem sodu, dwutlenkiem chloru.

Zamiast tego można poddać solankę krótkotrwałej elektrolizie w dostosowanym do tego celu elektrolizerze, w czasie której wytwarza się chlor, podchloryn sodu lub kwas podchlorawy. Substancje te, będące umiarkowanie silnymi utleniaczami powodują rozkład chemiczny części substancji organicznych oraz przemiany innych substancji organicznych, częściowo w kierunku wytworzenia związków nierozpuszczalnych.

Następnie wykonuje się korekcję odczynu (kwasowości) solanki w celu wytworzenia warunków, w których rozpuszczalność związków organicznych podległych przemianom jest najmniejsza. Najczęściej korekcja ta polega na zalkalizowaniu solanki do pH powyżej 10. Zalkalizowanie można też przeprowadzić przed dodaniem utleniacza lub jednocześnie z jego dodawaniem, jednak korzystniejsze dla procesu utleniania jest zalkalizowanie solanki po dodaniu utleniacza.

Solankę zawierającą zawiesinę lub osad substancji organicznych poddaje się filtracji, sedymentacji lub wirowaniu. Dla ułatwienia dokładnego oddzielenia osadu związków organicznych jest korzystne, by wymienione powyżej operacje dodawania utleniacza i korekcji pH wykonywać przed znaną operacją oczyszczania solanki od związków wapnia i magnezu, która jest prowadzona w korzystnym środowisku alkalicznym i polega na wytrącaniu osadów węglanu wapnia i wodorotlenku magnezu oraz na ich oddzieleniu metodą filtracji lub sedymentacji. Podczas łącznej filtracji osadów oddzielenie zawiesiny związków organicznych jest całkowite. Dodatkowo dzięki rozwiniętej aktywnej powierzchni tworzących się cząstek osadów węglanu wapnia i wodorotlenku magnezu, możliwe jest usuwanie także części pozostałych związków organicznych wskutek wykorzystania zjawiska sorpcji.

Opisane postępowanie pozwala usunąć z solanki te substancje organiczne, które w procesie elektrolizy mogą ulegać całkowitemu utlenieniu prowadzącemu do zanieczyszczenia produktów

gazowych dwutlenkiem węgla, oraz te, które w warunkach elektrolizy podlegają niepełnemu utlenieniu z wytworzeniem związków nierozpuszczalnych powodujących zaburzenia procesu elektrolizy i zanieczyszczanie produktów stałych. Po takim uzdatnieniu solanka nadaje się do przemysłowych procesów elektrolizy. Może ona zawierać jeszcze niewielkie ilości związków organicznych, które nie oddzieliły się w procesie uzdatniania, są to jednak związki odporne w warunkach elektrolizy, nie ulegające przemianom i wobec tego nie powodujące zaburzeń procesu elektrolizy.

P r z y k ł a d. Solanka odpadowa z produkcji epichlorohydryny, po zateżeniu do wymaganego przez proces produkcji chloru metodą diafragmową stężenia 25,2% NaCl, zawiera 0,91% substancji organicznych głównie trichloropropanu, dichloropropanoli i wyższych składników niepolarnych, oraz domieszki organiczne w ilości ok. 200 mg jonów wapnia i 80 mg jonów magnezu w decymetrze sześciennym. Solanka taka bezpośrednio nie może być stosowana do elektrolitycznej produkcji chloru, ponieważ wytwarzany chlor jest zanieczyszczony dwutlenkiem węgla w ilości ok. 10,5%, a wydzielające się substancje nierozpuszczalne zatykają pory diafragmy zmieniając jej przepuszczalność o połowę w ciągu około 30 godzin.

Wymienioną solankę oczyszczono w następujący sposób, dodano do niej techniczny alkaliczny roztwór podchlorynu sodu w ilości 15 g NaClO na 1 dm³ solanki, stwierdzając wytrącanie się osadu. Solanka po tym zabiegu miała pH=9,5. Do solanki tej wprowadzono wodorotlenek sodu celem wytrącenia związków magnezu oraz węglan sodu celem wytrącenia węglanu wapnia; spowodowało to wzrost pH do ok. 11,0. Wytrącone osady oddzielono przez filtrację. Klarowany przesącz, zawierający mniej niż 0,10% związków organicznych, zakwaszono do pH=4 i skierowano do elektrolizy diafragmowej. Proces elektrolizy przebiegał bez zakłóceń, przepuszczalność diafragmy utrzymywała się na stałym poziomie, a wytwarzany chlor zawierał mniej niż 0,5% dwutlenku węgla.