

Józef MARKOWSKI, Natalia ZELICHOWICZ

Zastosowanie nadsiarczanu amonowego do unieszkodliwiania rodanek zawartych w ściekach koksowniczych

STRESZCZENIE

W pracy niniejszej podjęto próby unieszkodliwiania rodanek w ściekach koksowniczych za pomocą nadsiarczanu amonowego.

W wyniku przeprowadzonych badań ustalono, że optymalnymi warunkami unieszkodliwiania rodanek są: temperatura przeprowadzenia reakcji 333,15K (60°C) w czasie 1200s. Stosując nadmiar nadsiarczanu amonowego uzyskano stopień unieszkodliwiania rodanek 97,6%.

1. Wstęp

W procesie odsiarczania gazu koksowniczego metodą „Thylox” zachodzą reakcje uboczne w wyniku których tworzą się znaczne ilości soli sumarycznych (tiosiarczan i rodanek sodowy). Sole te utrudniają prowadzenie procesu odsiarczania gazu koksowniczego i z tego względu muszą być usuwane z obiegu. Z uwagi na wysoką toksyczność rodanku sodowego nie można tych soli odprowadzać z innymi ściekami do rzek. Znalazły one zastosowanie do gaszenia koksu (1).

W wyniku przeprowadzonych badań (2) stwierdzono że używanie do gaszenia koksu ścieku zawierającego tiosiarczan i rodanek sodowy nie jest wskazane z tego względu, że zawarta w tych związkach siarka nie ulega zniszczeniu ale częściowo przechodzi do koksu pogarszając jego jakość lub też do atmosfery w postaci SO_2 skażając środowisko naturalne. W związku z powyższym wielu autorów (3, 4, 5,) prowadziło liczne próby nad unieszkodliwieniem lub wykorzystaniem rodanek zawartych w ściekach koksowniczych. Między innymi J. Grudzień i współautorzy (6) opracowali metodę unieszkodliwiania rodanku na drodze biochemicznej. Proces ten okazał się bardzo kosztowny. Wymieniony autor (6) prowadził również badania nad unieszkodliwieniem soli sumarycznych poprzez kontrolowane spalanie. W wyniku zachodzących procesów powstają jednak znaczne ilości agresywnych gazów takich jak np. SO_2 .

Wśród wielu prac odnośnie tego problemu (7, 8, 9) na szczególną uwagę zasługuje praca Czudnowa i współpracowników (10). Autor ten zastosował ozon do unieszkodliwienia rodanek zawartych w ściekach koksowniczych. W wyniku przeprowadzonych badań okazało się, że w procesie utleniania rodanek za pomocą ozonu powstają jony cyjankowe jako produkty pośrednie, których toksyczność jest znacznie większa niż jonów CNO^- i SO_3^{2-} . W związku z czym autorzy badali wpływ pH, temperatury i czasu na stopień rozkładu rodanek przy pomocy ozonu.

Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że najlepsze wyniki unieszkodliwienia rodanek w ściekach koksowniczych można otrzymać przeprowadzając ozonowanie w środowisku kwaśnym, przy temperaturze 278,15 K—298,15 K (5—25°C). W warunkach tych proces przebiega szybko i ze 100% wykorzystaniem ozonu.

Niezgoda (11) podaje metodę unieszkodliwienia soli sumarycznych zawierających tiosiarczany i rodanek sodowy za pomocą kwasu azotowego. Wykonane badania wykazały, że pod wpływem kwasu azotowego ulegają rozkładowi tiosiarczany i rodanki w 100%. Wadą tego procesu jest skażenie atmosfery wydzielającymi się tlenkami azotu oraz stwierdzono ślady HCN w oczyszczanych ściekach. Jak wynika z literatury odnośnie tego problemu dotychczas nie zostały podjęte próby unieszkodliwienia rodanek zawartych w ściekach koksowniczych za pomocą nadsiarczaniu amonowego. W pracy niniejszej wykonano wstępne próby zastosowania tej substancji do unieszkodliwienia rodanku zawartego w ściekach koksowniczych.

2. Część doświadczalna

Próby unieszkodliwienia rodanku sodowego zawartego w ściekach koksowniczych za pomocą nadsiarczaniu amonowego

Odczynniki i roztwory:

1. nadsiarczany amonowy cz. d. a.
2. roztwory wzorcowe rodanku sodowego
3. zestaw odczynników wg normy (12) dotyczących oznaczania rodanek w ściekach koksowniczych.

Sposób wykonania badań

Badania obejmowały utlenianie rodanku zawartego w roztworze wzorcowym, przy czym stosunek molowy rodanku do nadsiarczaniu amonowego wynosił: 1:1, 1:1,2, 1:1,8, 1:2. Próby wykonano dla każdej serii w temperaturach: 293,15 K, 313,15 K, 333,15 K i 353,15 K (20, 40, 60, 80°C).

Dodawano obliczoną ilość nadsiarczanu amonowego a następnie ogrzewano do żądanej temperatury.

Zawartość pozostałych rodaneków badano po upływie czasu 300s, 600s, 900s i 1200s.

Następnie przeprowadzono badania unieszkodliwienia rodaneków zawartych w ściekach koksowniczych w warunkach analogicznych jak przy wzorcach. Oznaczanie rodaneków przed i po unieszkodliwieniu wykonano wg normy (12). Skład chemiczny badanego ścieku pochodzącego z odsiarczania gazu koksowniczego był następujący: NaCNS — 154 kg/m^3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — 198 kg/m^3 , Na_2CO_3 — 15 kg/m^3 , As_2O_3 — 10 kg/m^3 .

3. Wyniki i wnioski

W tabeli 1 zestawiono wyniki badań nad unieszkodliwieniem rodaneków w roztworach wzorcowych. W tabeli 2 zestawiono wyniki odnośnie unieszkodliwienia rodaneków w ściekach koksowniczych.

Stopień unieszkodliwienia rodaneków zawartych w roztworach wzorcowych za pomocą nadsiarczanu amonowego

Tabela 1

Lp	Ilość CNS- (kg/m^3)	Stosunek molo- wy reagen- tów	Temperatura pomiaru (K)	Czas trwania reakcji (s)	Proc. rozkł. (%)
1.	5,8	1:1	293,15	1200	5,0
2.	5,8	1:1	313,15	1200	14,5
3.	5,8	1:1	333,15	1200	25,5
4.	5,8	1:1	353,15	1200	33,0
5.	5,8	1:2	293,15	1200	15,0
6.	5,8	1:2	313,15	1200	39,0
7.	5,8	1:2	333,15	1200	66,5
8.	5,8	1:2	353,15	1200	62,0

Stopień unieszkodliwienia rodaneków zawartych w ściekach koksowniczych Temperatura pomiaru 333,15 K

Tabela 2

Lp.	Zawartość CNS- (kg/m^3)	Stosunek molo- wy reagentów	Czas trwania reakcji (s)	Procent rozkładu (%)
1.	15,4	1:1	1200	42,0
2.	15,4	1:2	1200	66,6
3.	15,4	1:3	1200	91,8
4.	15,4	1:4	1200	97,6

Z przeprowadzonych badań wynika, że optymalnymi warunkami są: temperatura prowadzenia reakcji 333,15 K w czasie 1200s oraz stosunek molowy reagentów nie mniejszy niż 1:2. Stosując nadmiar nadsiarczanu amonowego w podanych wyżej warunkach tj. 1:4 uzyskano unieszkodliwienie rodaneków zawartych w ściekach koksowniczych w 97,6%.

Proponowany sposób unieszkodliwienia rodaneków zawartych w ściekach koksowniczych pochodzących z odsiarczania gazu koksowniczego metodą „Thylox” przy użyciu nadsiarczanu amonowego pozwala uzyskać wysoki stopień rozkładu rodaneków, poza tym w przeciwieństwie do dotychczas stosowanych metod (3—11) w omawianym procesie nie powstają toksyczne substancje co ze względu na ochronę środowiska naturalnego ma duże znaczenie.

LITERATURA

1. J.A. Lewicz: Koks i Chimija, 11, 46 (1960)
2. W.W. Jewlew: Soobsczczenie Giprokksa, Metalurgizdat wyd. XVII, Charkow (1956)
3. A.Je. Telepniewa i współautorzy: Koks i Chimija, 12, 40 (1960)
4. T.D. Awerbuch i współautorzy: Koks i Chimija, 8, 36 (1964)
5. N.N. Poliakov, A.W. Granżan: Chemiczeskaja Promyszlennost, 7, 199 (1959)
6. J. Grudzień i współautorzy: Prace IChPW, Zabrze 4, (1974)
7. S.N. Goljand i współautorzy: Koks i Chimija, 5, 45 (1963)
8. S.N. Łazioryn, B.N. Pac: Chemiczeskie Produkty Koksowania dla Sielskowo Chozjajstwa, Miedalurgija, Moskwa (1966)
9. J.A. Szewczuk i współautorzy: Chemiczeskaja Promyszlennost 5, 69 (1962)
10. A.F. Czudnow i współautorzy: Koks i Chimija, 3, 38 (1976)
11. R.B. Niezgoda: Gas. J. 293, 183 (1958)
12. Norma — ZN — 66/0514—13, Oznaczenie zawartości rodanku w roztworze roboczym.

J. Markowski, N. Zelichowicz

APPLICATION AMONIUM PERSULFATE FOR DESTRUCTION THIOCYANATE IONS IN THE COKE — OVEN SEWAGES

Summary

The present work deals with attempts of thiocyanate ions destruction in the coke — oven sewages, with the use of ammonium persulfate.

The optimal conditions of temperature and time, found in the investigations, are 333,15 K and 1200s, respectively. Using excess of ammonium persulfate in the above conditions, the destruction degree of thiocyanate ions of 97,6% was.