



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

218194

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 01 B 17/90

(22) Prihlásené 30 07 81

(21) (PV 5795-81)

(40) Zverejnené 28 05 82

(45) Vydané 15 09 84

(75)

Autor vynálezu

BOBOK DANIEL ing. CSc., KOSSACZKÝ ELEMÍR doc. Ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob očistenia odpadových roztokov kyseliny sírovej

Vynález sa týka spôsobu čistenia odpadových roztokov kyseliny sírovej.

Z nitračných, oxidačných alebo sulfonačných procesov odpadajú roztoky kyseliny sírovej obsahujúce 20 až 80 % hmotnosti kyseliny sírovej, kyselinu dusičnú, kyslíčniky dusíka, anorganické sýrany a organické látky. Takéto roztoky kyseliny sírovej sa dajú využiť, napr. pri výrobe minerálnych hnojív ako sú superfosfát, síran amónny a pod., potrebné je z nich však odstrániť organické nečistoty.

Organické látky sa z odpadových roztokov kyseliny sírovej oddeľujú destiláciou s vodnou parou. Pri tomto postupe sa zároveň odstráni niektoré kyslíčniky dusíka. Pri destilácii s vodnou parou sa obvykle zriedi odpadový roztok kyseliny sírovej, čo si pred opakovaným použitím kyseliny vyžaduje zaradiť ďalší stupeň, v ktorom sa odstraňuje voda. Regenerácia kyseliny sírovej z kyselinovej rafinácie benzénových uhľovodíkov extrakciou organických nečistôt je opísaná v autorskom osvedčení ZSSR č. 174177. Ako extrakčné činidlo sa používa 5 až 10 % -ný roztok kyseliny sírovej nasýtený $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. V patente USA č. 3 180 713 je opísaná extrakcia kvapalných odpadov kyseliny sírovej nasýtených amoniakom. Ako extrakčné činidlo sa používal produkt oxo-procesu, a to C_{10} -alkoholy v zmesi s C_7 až C_9 rozpúšťadlami. Extrakcia organic-

kých nečistôt z odpadovej kyseliny sírovej fenolom sa opisuje v autorskom osvedčení ZSSR č. 316648. Avšak ako sa uvádza v ďalšom riešení podľa autorského osvedčenia č. 41 6312 ZSSR extrakcia fenolom nie je dost účinná, pretože fenol sa tiež rozpúšťa v odpadovej kyseline sírovej. Čiastočne sa tento problém rieši v uvedenom autorskom osvedčení tým, že sa ako extrakčné činidlo použijú alkoholy, resp. roztoky alkoholov v nepolárnych rozpúšťadlách. Použitie rozpúšťadiel, obsahujúcich alkoholy, vedie k peneniu, s čím súvisia ťažkosti pri rozdeľovaní fáz. Ťažkosti sú tiež pri regenerácii extrahovadla reextrakciou roztokmi alkalických hydroxidov, pretože do roztoku hydroxidu prechádzajú čiastočne aj alkoholy z pôvodného extrahovadla.

Z uvedených údajov je vidieť, že sa doteraz nepodarilo úspešne zvládnuť oddeľovanie organických nečistôt z odpadových roztokov kyseliny sírovej napriek tomu, že vyriešenie tohoto problému by poskytlo možnosť využiť odpadové roztoky kyseliny sírovej pri výrobe minerálnych hnojív alebo v iných technologických aplikáciách.

Uvedené nedostatky sú odstránené u spôsobu čistenia odpadových roztokov kyseliny sírovej podľa vynálezu, obsahujúce okrem anorganických solí aj kyselinu dusičnú a kyslíčniky dusíka od rozpustených organických

nečistôt extrakciou, ktorého podstatou je, že organické látky sa extrahujú benzénom, chloridom uhličitým, xylénami, uhľovodíkovou frakciou s teplotou varu 80 až 300 °C, alebo z nej vydelenými destilačnými rezmi, alebo zmesami uvedených rozpúšťadiel, s výhodou protiprúdne, v objemovom pomere extrakčného činidla k odpadovým roztokom kyseliny sírovej 4:1 až 1:10, pri teplotách 0 až 100 °C, pričom extrahovadlo sa pred opätovným použitím regeneruje destiláciou, alebo reextrakciou organických nečistôt vodným roztokom NaOH, alebo KOH s koncentráciou 0,2—20 % hmotnosti, pri objemovom pomere organickej fázy k vodnému roztoku hydroxidu 10:1 až 1:4 pri teplotách 0 až 60 °C.

Postup podľa vynálezu umožňuje účinné oddeľovanie organických látok z odpadových roztokov kyseliny sírovej extrakciou a regeneráciou extrahovadla. Postup je energeticky a aparátúrne nenáročný a jeho realizácia umožňuje hospodárne využiť odpadové roztoky kyseliny sírovej, ktoré sa vo väčšine prípadov po neutralizácii kyseliny vypúšťajú do odpadových vôd závodov.

Výhodou extrakcie podľa tohoto vynálezu v porovnaní s vyššie uvedenými extrakčnými postupmi čistenia odpadových roztokov kyseliny sírovej je, že sa znižuje možnosť tvorby peny a s tým súvisiace ťažkosti rozdeľovania fáz na minimum. Používané extrahovadlá sú jednoducho regenerovateľné a zaisťujú minimálnu rozpustnosť v odpadových roztokoch kyseliny sírovej.

Extrakciu pri postupe podľa vynálezu možno uskutočňovať kontinuálne alebo diskontinuálne, pričom z hľadiska technickej a ekonomickej efektívnosti je oddeľovanie organických nečistôt z odpadových roztokov kontinuálnou protiprúdovou extrakciou najvýhodnejšie. Reextrakciou organických látok z extrahovadla možno rovnako ako extrakciou uskutočňovať kontinuálne alebo diskontinuálne. S ohľadom na to, že pri reextrakcii odstraňované organické látky chemicky reagujú s používaným hydroxidom, je reextrakcia z hľadiska aparátúrneho menej náročná ako extrakcia.

Ako extrakčné činidlo pri postupe podľa vynálezu sa používajú benzén alebo toluén, alebo chlorid uhličitý, alebo xylény, alebo uhľovodíková frakcia s teplotou varu 0 až 300 °C, alebo z nej vydelenými destilačnými rezmi, alebo kombinácia uvedených rozpúšťadiel. Výber toho-ktorého rozpúšťadla závisí od chemického zloženia organických nečistôt v odpadových roztokoch a od následného spracovania extraktu. Pri regenerácii extrahovadla destiláciou, pokiaľ tou umožňujú teploty varu extrahovaných organických látok sa používajú extrahovadlá, alebo destilačné rezy s nižšími teplotami varu.

Množstvá aplikovaného extrakčného alebo reextrakčného činidla sa môžu meniť vo veľmi širokom rozmedzí, pričom uvádzané objemové pomery nie sú limitované, ale predstavujú v podstate najčastejšie frekventovaný

pomer z hľadiska dosahovania požadovaného účinku. Menšie relatívne množstvá extrakčného alebo reextrakčného činidla sa použijú pri kontinuálnych procesoch, väčšie pri diskontinuálnych procesoch. Z hľadiska teploty možno do extraktora privádzať odpadový roztok kyseliny sírovej priamo z príslušnej výroby bez ohľadu na jeho teplotu, čo je tak tiež významné z hľadiska spotreby energie.

Príklad 1

Do extrakčnej nádoby sa navážilo 200 g odpadového roztoku kyseliny sírovej, ktorý obsahoval: 30,5 % hmotnosti H_2SO_4 , 0,54 % hmotnosti HNO_3 , 0,15 % hmotnosti kyslíčkov dusíka titrovateľných ako HNO_2 , 8 % hmotnosti $NaHSO_4$, 1025 mg/l 3-metyl-4-nitrofenolu, 985 mg/l metylfenolu a jeho nitrozo a sulfoderivátov. Potom sa do nádoby pridalo 80 g benzénu a obsah nádoby pretrepával pri 24 °C 3 hodiny. Po oddelení fáz bol obsah 3-metyl-4-nitrofenolu v odpadovom roztoku kyseliny sírovej 455 mg/l.

Príklad 2

Do extrakčnej nádoby s 200 g odpadového roztoku kyseliny sírovej, rovnakého zloženia ako v príklade 1, sa pridalo 80,2 g toluénu. Po 3 hodinovom trepaní pri 24 °C klesol obsah 3-metyl-4-nitrofenolu v oddelenom odpadovom roztoku kyseliny sírovej na 470 mg/l.

Príklad 3

Do extrakčnej nádoby s 200 g odpadového roztoku kyseliny sírovej, rovnakého zloženia ako v príklade 1, sa pridalo 80,9 g chloridu uhličitého. Po 3 hodinovom trepaní pri 24 °C klesol obsah 3-metyl-4-nitrofenolu v odpadovom roztoku kyseliny sírovej na 545 mg/l.

Príklad 4

Do extrakčnej nádoby s 200 g odpadového roztoku kyseliny sírovej, rovnakého zloženia ako v príklade 1, sa pridalo 100 g petroleja na svietenie a obsah nádoby sa trepal 3 hodiny pri 24 °C. Po oddelení fáz bol obsah 3-metyl-4-nitrofenolu v odpadovom roztoku kyseliny sírovej 515 mg/l.

Príklad 5

200 g rafinátu z extrakcie toluénom, ktorý sa získal postupom podľa príkladu 2 a obsahoval 470 mg/l 3-metyl-4-nitrofenolu, sa pri 24 °C trepať 3 hodiny s 80,1 g toluénu. Po oddelení fáz rafinát obsahoval 395 mg/l 3-metyl-4-nitrofenolu.

Príklad 6

Z 67,6 g extraktu, z extrakcie organických nečistôt z odpadového roztoku kyseliny sí-

rovej benzénom podľa príkladu 1, sa jednoducho destiláciou oddestilovalo 66,9 g čistého benzénu. Maximálna teplota v baňke bola 108 °C. Zvyšok po destilácii 0,2 g bol tmavohnedej farby, čiastočne tekutý. Straty pri destilácii boli 0,5 g.

Príklad 7

70,1 g extraktu získaného z extrakcie organických nečistôt z odpadového roztoku kyseliny sírovej toluénom postupom podľa príkladu 2 sa trepalo 15 minút pri 23 °C s 15 g

5 % hmotnosti roztoku NaOH. Po oddelení fáz sa v toluéne nezistil obsah 3-metyl-4-nitrofenolu.

Príklad 8

80,5 g extraktu z extrakcie organických nečistôt z odpadového roztoku kyseliny sírovej petrolejom na svietenie podľa príkladu 4, sa pri 23 °C 15 minút trepalo s 15,1 g 5 % hmotnosti roztoku NaOH. Po oddelení fáz sa v petroleji nezistil obsah 3-metyl-4-nitrofenolu.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob čistenia odpadových roztokov kyseliny sírovej, obsahujúcich anorganické soli a odpadových roztokov kyseliny sírovej, ktoré okrem anorganických solí obsahujú kyselinu dusičnú a kyslíčníky dusíka, od rozpustených organických nečistôt extrakciou vyznačujúci sa tým, že organické látky sa z odpadových roztokov kyseliny sírovej extrahujú benzénom alebo toluénom alebo chloridom uhľičitým alebo xylénami, alebo uhľovodíkovou frakciou s teplotou varu 80 až 300 °C, alebo z nej vydelenými desti-

lačnými rezmi alebo zmesami uvedených rozpúšťadiel, s výhodou protiprúdne, v objemovom pomere extrakčného činidla k odpadovým roztokom kyseliny sírovej 4:1 až 1:10 pri teplotách 0 až 100 °C, pričom extrahovalo sa pred opätovným použitím regeneruje destiláciou alebo reextrakciou organických nečistôt vodným roztokom NaOH alebo KOH s koncentráciou 0,2 až 20 % hmotnosti pri objemovom pomere organickej fázy k vodnému roztoku hydroxidu 10:1 až 1:4 pri teplotách 0 až 60 °C.