



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) 263818

(13) B1

(51) Int. Cl. 4
C 02 F. 1/04

(21) PV 4174-87.K.
(22) Přihlášeno 08.06.87

(40) Zveřejněno 16.09.88

(45) Vydáno 15.07.89

(75)
Autor vynálezu

SCHOLLE STANISLAV ing. CSc., PARDUBICE, ZADÁK ZDENĚK ing. CSc.,
KOLÍN, DOLEŽALOVÁ LUDMILA ing., PARDUBICE, HROMÁDKA
MILOSLAV ing., LÁZNE BOHDANEČ, SCHOLLE STANISLAV ing. ml.,
PARDUBICE

(54) Způsob zpracování kyselých odpadních vod z výroby silikonových
přípravků

(57) Způsob zpracování kyselých odpadních vod z výroby silikonových přípravků, zaměřený na výrobu technicky čisté kyseliny chlorovodíkové a alkoholu, popřípadě technicky čisté kyseliny chlorovodíkové a alkylchloridu spočívající v tom, že se z kyselých odpadních vod s obsahem 15 až 30 % hmot. HCl a 15 až 30 % hmot. alkoholu oddestiluje alkohol, spontánně vzniklý alkylchlorid a voda, vzniklá směs se rozdělí frakční kondenzací nebo destilací na alkohol a vodu a z patního podílu destilace se vydestiluje technicky čistá kyselina chlorovodíková s obsahem 15 až 21 % hmot. HCl, popřípadě se z kyselých odpadních vod odděluje alkohol, část chlorovodíku a vody a spontánně vzniklý podíl alkylchloridu, tato směs par se uvede do styku s roztokem chloridu zinečnatého nebo železitého s koncentrací 50 až 80 % hmot. účinné složky při teplotě 110 až 150 °C, která je blízká teplotám varu těchto koncentrovaných roztoků, následující frakční kondenzací se oddělí voda od par alkoholu a alkylchloridu a postupně se kondenzují alkohol a alkylchlorid.

Vynález se týká způsobu zpracování kyselých odpadních vod z výroby silikonových přípravků, obsahujících kyselinu chlorovodíkovou, alkohol a popřípadě alkylchlorid a stopy silikonů na technicky čistou kyselinu chlorovodíkovou a alkohol nebo alkylchlorid.

Při výrobě silikonových přípravků vznikají odpadní vody, obsahující 15 až 30 % hmot. HCl a 15 až 30 % hmot. alkoholu (methanolu nebo ethanolu), stopy silikonů neurčitého či neznámého složení a organických rozpouštědel. Jak známo, přítomný alkohol (obecně R.OH) se chlorovodíkem snadno esterifikuje na odpovídající alkylchlorid dle rovnovážné reakce



Alkoholická kyselina chlorovodíková je velmi korozivní. Přítomná, byť jen stopová množství silikonů výrazně ovlivňují povrchové napětí a tím i smáčivost vznikajících roztoků, a to i po mnohanásobném zředění kyseliny. Roztoky nelze vypouštět do veřejných toků. Biologické odbourávání silikonů je, jak známo, problematické.

Starší postupy likvidace kyselin tohoto typu navazovaly na výrobu alkylchloridů dle zmíněné rovnice tak, že se z odpadní kyseliny vytěsňuje chlorovodík působením koncentrované kyseliny sírové. Vzniklá přiměřeně zředěná kyselina sírová se využívá k výrobě superfosfátu, při čemž se toxicita doprovázející kyseliny alkylsírové nesledovala.

V současné době se ze známých agrochemických i ekologických důvodů upouští od používání superfosfátu jako hnojiva, čímž naznačený postup likvidace odpadní kyseliny ztrácí význam.

Nyní bylo zjištěno, že kyselé odpadní vody z výroby silikonových přípravků, obsahující kyselinu chlorovodíkovou, alkohol a popřípadě alkylchlorid a stopy silikonů a organických rozpouštědel, lze účinně zpracovat způsobem podle vynálezu na kyselinu chlorovodíkovou a alkohol nebo na kyselinu chlorovodíkovou a alkylchlorid.

Způsob zpracování kyselých odpadních vod z výroby silikonových přípravků na technicky čistou kyselinu chlorovodíkovou a alkohol, popřípadě na technicky čistou kyselinu chlorovodíkovou a alkylchlorid spočívá podle vynálezu v tom, že se z kyselých odpadních vod s obsahem 15 až 30 % hmot. HCl a 15 až 30 % hmot. alkoholu oddestiluje alkohol, spontánně vzniklý alkylchlorid a voda, vzniklá směs se rozdělí frakční kondenzací nebo destilací na alkohol a vodu a z patního podílu destilace se vydestiluje technicky čistá kyselina chlorovodíková s obsahem 15 až 21 % hmot. HCl, popřípadě se z kyselých odpadních vod oddestiluje alkohol, část chlorovodíku a vody a spontánně vzniklý podíl alkylchloridu, tato směs par se uvede do styku s roztokem chloridu zi-

nečnatého nebo železitého, 50 až 80 % hmot., při teplotě blízké teplotě varu tohoto roztoku 110 až 150 °C, následující frakční kondenzací se oddělí voda od par alkoholu a alkylchloridu a postupně se kondenzují alkohol a alkylchlorid.

V případě, kdy je výroba zaměřena na technicky čistou kyselinu chlorovodíkovou a alkohol, se oddestilovává v prvním destilačním stupni prakticky veškerý alkohol. Destilace je vedena tak, aby z paty kolony vytékal roztok o přibližně azeotropickém poměru chlorovodíku a vody; proto se dle okamžitých koncentračních poměrů vstupního roztoku zpracovávaná odpadní kapalina ředí další vodou, a to s výhodou pomocným skrápěním kolony parním kondenzátem, nebo naopak destiluje směs par alkoholu a vody. Páry z hlavy destilační kolony, popřípadě kapalina z odpovídajícího deflegmátoru, vstupují do kondenzační kolony skrápěné alkoholem a současně s výhodou i slabým roztokem hydroxidu sodného tak, aby nežádoucí alkylchlorid hydrolyzoval.

V případě, kdy je výroba vedena na technicky čistou kyselinu chlorovodíkovou a alkylchlorid, se oddestilovává v prvním destilačním stupni vedle spontánně vzniklého alkylchloridu prakticky veškerý alkohol a takové množství kyseliny chlorovodíkové, kolik vyžaduje následná esterifikace alkoholu. Směs par z hlavy kolony popřípadě kondenzát z deflegmace se uvádí ve styk s katalyzátorem, jak bylo uvedeno. Po této operaci se přehřáté páry frakčně kondenzují, přičemž se v patě kondenzační kolony oddělí voda jako velmi slabá (cca 1 % hmot.) kyselina chlorovodíková a v deflegmátoru se zachytí alkohol pro skrápění této i vstupní destilační kolony. Alkylchlorid, který prošel deflegmátorem kondenzace jako plyn, se pak běžným způsobem pere, komprimuje a ochlazením zkapalní.

Oba naznačené technologické postupy zpracování odpadních vod, jejichž složení není definováno a náhodně se mění, jsou z hlediska řízení výroby velmi náročné. Je třeba trvale korigovat nástřiky zpracovávaného odpadního roztoku, zředěvací vody, refluxních kapalin i otopy vařáků kolon, a to s výhodou dle hodnot teplot, sledovaných na vhodných místech výrobní aparatury.

Teploty při výrobním postupu, vedoucím k přípravě kyseliny chlorovodíkové a alkoholu činí ve hlavě kolony 65 až 100 °C, při postupu přípravy kyseliny chlorovodíkové a alkylchloridu cca 105 °C a jsou závislé na obsahu minerálních solí v odpadních vodách.

Požadovanou koncentraci vyráběné kyseliny chlorovodíkové ověřuje teplota ve hlavě kyselinové kolony, nejméně 107 °C. Volba a řízení technologického režimu je proto s výhodou dána vloženým programem ústředního členu regulátoru, který řídí aparaturu metodou, označovanou jako samoregulující

se systém, přičemž na vhodná místa zařízení jsou zapojena čidla pro měření teplot, průtoků a regulaci.

Výhodou způsobu zpracování kyselých odpadních vod podle vynálezu je nejen odstranění ekologických problémů, ale i technicky jednoduché využití přítomných složek k získání technicky čisté kyseliny chlorovodíkové a alkylchloridu nebo výchozího alkoholu.

Pro bližší objasnění podstaty vynálezu je na přiloženém výkresu znázorněno schéma zpracování kyselých odpadních vod z výroby silikonových přípravků podle vynálezu. Na zásobník 1 kyselých odpadních vod je napojen výměník tepla 2 pro předehřívání této kapaliny. Výměník tepla 2 je propojen se vstupní destilační kolonou 3, která je otopěna vařákem 4 a v horní části opatřena odtažením destilačních par do kontaktního reaktoru 5, propojeného s vařákem 6. Kontaktní reaktor 5 je v horní části opatřen trubicí pro odvod par do kondenzační kolony 7 s pomocným vařákem 8. Alkoholické páry kondenzují ve chladiči 9, propojeném se zásobníkem alkoholu 10 a současně se vstupní destilační kolonou 3. Pata vstupní destilační kolony 3 je propojena s kyselinovou kolonou 11, opatřenou vařákem 12, kde se z roztoku oddělují páry kyseliny chlorovodíkové, kondenzující ve výměníku tepla 2, napojeném na chladič 13 s alkalickou koncovou pračkou odplynů 15. Chladič 13 je současně napojen na zásobník 14 vyráběné kyseliny.

Příklad 1

Uvažované odpadní vody se zpracovávají na technicky čistou kyselinu chlorovodíkovou a methanol.

Ze zásobníku 1 se odebírá $0,2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ odpadního roztoku, který obsahuje 24,6 % hmot. HCl, 18,7 % hmot. CH_3OH a 56,7 % hmot. vody a zbytků nečistot. Do vstupní kolony 3 se nastříkuje $214 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ předehřátého roztoku, z toho 53 kg $\cdot \text{h}^{-1}$ HCl, 40 kg

$\cdot \text{h}^{-1}$ CH_3OH a $121 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ vody včetně zbytků. Methanolem skrápěnou kolonu 3 doplňuje nástřík $100 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ horkého parního kondenzátu, který brání průniku kyselých par do kolony 7. Vstupní kolonu 3 opouští směs par methanolu, vody a spontánně vzniklého chlormethanu. Refluxem kolony 7 je methanol a současně se skrápí slabým (cca 2 % hmot.) roztokem hydroxidu sodného, rozkládajícího chlormethan na methanol a chlorid sodný. Kondenzační kolona 7 produkuje asi $35 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ methanolu. Z paty vstupní destilační kolony 3 se odpouští $265 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ kyseliny chlorovodíkové, z toho 53 kg $\cdot \text{h}^{-1}$ HCl a $212 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ vody a zbytků. V kyselinové koloně 11 se oddestiluje $242 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ kyseliny chlorovodíkové cca 20 % hmot. a odpadá $23 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ nečistého roztoku.

Technologický režim je ovládán řídicím počítačem. Hlavními měřicími body z hlediska regulace nástříku a skrápění kolony 3 jsou teplotní údaje, snímané ve z hlediska methanolu obohacovací části kolony 3 a ve hlavě kolony 7. Vyráběná kyselina se odebírá z kolony 11 pouze při teplotě ve hlavě nad 107°C ; v opačném případě automatika vrací kondenzát do kolony 3.

Příklad 2

Sledované odpadní vody se přepracovávají na čistou kyselinu chlorovodíkovou a chlormethan.

Ze zásobníku 1 se odebírá a do kolony 3 nastříkuje odpadní roztok v množství a složení, uvedeném v příkladu 1. Methanolem skrápěnou kolonu 3 opouštějí páry HCl, CH_3OH a H_2O . Procházejí reaktorem 5, který je skrápěn roztokem 70 % hmot. ZnCl_2 , předehřátého ve vařáku 6 na 130°C . Vytvořený chlormethan, přebytečný methanol a voda vstupují jako páry do kondenzační kolony 7. Z paty kolony odtéká odpadní voda a deflegmátor 9 zachycuje nadbytečný methanol pro skrápění kolon 3, 7. Z paty kolony 3 se odpouští $71 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ zahuštěné kyseliny jako nástřík kolony 11.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob zpracování kyselých odpadních vod z výroby silikonových přípravků, zaměřený na výrobu technicky čisté kyseliny chlorovodíkové a alkoholu, popřípadě technicky čisté kyseliny chlorovodíkové a alkylchloridu vyznačený tím, že se z kyselých odpadních vod s obsahem 15 až 30 % hmot. HCl a 15 až 30 % hmot. alkoholu odestiluje alkohol, spontánně vzniklý alkylchlorid a voda, vzniklá směs se rozdělí frakční kondenzací nebo destilací na alkohol a vodu a z patního podílu destilace se vydestiluje technicky čistá kyselina chlorovodíková s

obsahem 15 až 21 % hmot. HCl, popřípadě se z kyselých odpadních vod oddestiluje alkohol, část chlorovodíku a vody a spontánně vzniklý podíl alkylchloridu, tato směs par se uvede do styku s roztokem chloridu zinečnatého nebo železitého s koncentrací 50 až 80 % hmot. účinné složky při teplotě 110 až 150°C , která je blízká teplotám varu těchto koncentrovaných roztoků, následující frakční kondenzací se oddělí voda od par alkoholu a alkylchloridu a postupně se kondenzují alkohol a alkylchlorid.

