



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

208064

(II)

(B1)

(22) Přihlášeno 14 11 79

(21) (PV 7801-79)

(40) Zveřejněno 31 10 80

(45) Vydáno 01 12 82

(51) Int. Cl.³
C 02 F 1/00

(75)

Autor vynálezu

PAŠEK JOSEF doc. ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob čištění odpadních vod zejména obsahujících hydroxid sodný, chlorid sodný a metanol z výroby 4-aminodifenylaminu

Vynález se týká způsobu čištění odpadních vod, zejména obsahujících hydroxid sodný, chlorid sodný a metanol z výroby 4-aminodifenylaminu.

4-Aminodifenylamin se nejčastěji vyrábí redukcí 4-nitrozodifenylaminu. Ten se připravuje přesmykem N-nitrozodifenylaminu působením chlorovodíku v prostředí směsi metanolu s nepolárním organickým rozpouštědlem jako je chloroform, trichloretylen, perchloretylen, benzen, toluen aj. Po skončení přesmyku se z reakční směsi převede 4-nitrozodifenylamin do vodného roztoku přebytečného hydroxidu sodného, přičemž nezreagovaná výchozí látka a některé vedlejší produkty zůstávají rozpuštěny v nepolárním rozpouštědle. Získá se tak vodněmetanolickeý roztok sodné soli 4-nitrozodifenylaminu obsahující i chlorid sodný vzniklý reakcí chlorovodíku s hydroxidem sodným. Tento roztok je vhodný ke zpracování na 4-aminodifenylamin. Nitrozolátka se redukuje buď katalytickou hydrogenací nebo sulfidy, nejčastěji disulfidem sodným, eventuálně za přítomnosti málo polárního rozpouštědla. Po skončené redukci se oddělí vrstva roztaveného 4-aminodifenylaminu nebo jeho roztok v nepolárním rozpouštědle od vodné vrstvy. Vzhledem k tomu, že výchozí roztok k redukci obsahuje 15 až 22% nitrozolátky a že se může přidávat ještě roztok redukčního činidla, odpadá na 1 t 4-aminodifenylaminu 6 až 10 tun

vodné fáze obsahující chlorid sodný, hydroxid sodný, metanol, malé množství nezreagovaného 4-nitrozodifenylaminu a jiných organických látek. Při redukci sulfidy, obsahují vody navíc sirnatán a přebytečný sulfid. Tyto vody jsou velmi obtížným odpadem. Z odpadní vody se obvykle pouze oddestiluje metanol a vody se neutralizují kyselinou sírovou a dále se po zředění biologicky čistí od organických látek. Vyčištěné odpadní vody se vypouštějí do vodních toků, kam přináší až 1,5 až 2,5 tuny anorganických solí na 1 t vyrobeného 4-aminodifenylaminu. Ztrácí se tak hydroxid sodný obsažený ve vodách, a to 1,3 až 1,7 molu na 1 mol vyrobeného aminu a navíc se spotřebuje kyselina sírová na jeho neutralizaci.

Tyto nedostatky, t. j. vysoká solnost odpadních vod, ztráta hydroxidu sodného a kyseliny sírové jsou do značné míry odstraněny způsobem čištění odpadních vod obsahujících hydroxid sodný, chlorid sodný a metanol z výroby 4-aminodifenylaminu redukcí roztoků sodné soli 4-nitrozodifenylaminu podle vynálezu. Podstatou vynálezu je to, že se na původní nebo zahuštěné odpadní vody působí plynem obsahujícím 10 až 100 % oxidu uhličitého až do pH 6,5 až 8,5 při teplotě 10 až 40 °C, načež se vyloučený hydrogenuhličitán spolu s vyloučenými nečistotami odfiltruje. Zahuštění odpadních vod se provádí odpařením pod mez krystalizace solí.

Metanol obsažený v odpadní vodě je možné odstranit z odpadní vody před nebo po působení plynu obsahujícího oxid uhličitý. Odfiltrovaný hydrogenuhličitan lze převést žháním za přítomnosti kyslíku na uhličitan sodný a získané plyny je možné odvádět k dalšímu použití.

Vody obsahující 5 až 10% hmot. hydroxidu sodného a i když je hydrogenuhličitan sodný ve vodě relativně málo rozpustný, nestačilo by to k účinnému odsolení. Vynález využívá snížení rozpustnosti hydrogenuhličitanu přítomností chloridu sodného event. siranatanu sodného. Pokud se pracuje s koncentrovaným oxidem uhličitým, který se úplně absorbuje, je možné zpracovat odpadní vody ještě před oddestilováním metanolu, který dále snižuje rozpustnost hydrogenuhličitanu sodného v odpadních vodách. Pokud ovšem oxid uhličitý obsahuje větší množství inertu, který by se při karbonizaci sytil metanolem a tím by se znečistovalo ovzduší, je lépe v takovém případě působit oxidem uhličitým až na odpadní vody po oddestilování metanolu. Výtěžek hydrogenuhličitanu sodného na hydroxid sodný se zvýší, jestliže se odpadní vody zahustí na obsah hydroxidu sodného 10 až 13%, obecně pod hranici, za níž začnou krystalovat soli, především chlorid sodný. Z vod běžného složení o obsahu 6 až 7% hydroxidu sodného a cca 10% chloridu sodného se za přítomnosti metanolu získá hydrogenuhličitan ve výtěžku 80 až 85%, po oddestilování metanolu 70%, a po zahuštění na 50% původní hmotnosti až s 90%ním výtěžkem.

Spolu s hydrogenuhličitanem sodným se způsobem podle vynálezu vyloučí z odpadních vod i část organických látek, především nezreagovaný 4-nitrozodifenylamin. I většina ostatních organických nečistot obsažených ve vodách má kyselý charakter a působením oxidu uhličitého se vyloučí. Přítomností krystalického hydrogenuhličitanu sodného se zlepši filtrovatelnost těchto jinak mazlavých organických sraženin. Pokud byl 4-nitrozodifenylamin redukován disulfidem sodným, vyloučí se při působení oxidu uhličitého i něco elementární síry.

Odfiltrovaný hydrogenuhličitan je možno převést žháním na uhličitan sodný. Pokud se sraženina hydrogenuhličitanu promyje malým množstvím studené vody a zbaví tak chloridu, získá se při žhání velmi čistý uhličitan, protože organické látky se spálí. Takto lze ovšem zpracovat především hydrogenuhličitan vyloučený z odpadních vod z katalytické redukce 4-nitrozodifenylaminu, který neobsahuje síru. Plyny z rozkladu hydrogenuhličitanu je možno s výhodou použít k vyloučení hydrogenuhličitanu z odpadních vod.

V případě, že k redukci 4-nitrozodifenylaminu byl použit disulfid sodný, obsahuje hydrogenuhličitan sodný, získaný postupem podle vynálezu něco síry; takový hydrogenuhličitan lze například využít při výrobě sulfátové celulosy, kde nevadí nejen síra, ale ani organické látky. I některým dalším spotřebitelům uhličitanu sodného nevadí přítom-

nost menšího množství siřičitanu, na který se síra převede při žhání za přítomnosti kyslíku.

Působení plynu obsahujícího oxid uhličitý na odpadní vody z výroby 4-aminodifenylaminu je možno uskutečnit vsádkovým způsobem, výhodnější je však kontinuální postup, při němž se na odpadní vody působí plynem obsahujícím oxid uhličitý nejlépe protiproudě ve věžovém absorberu nebo v absorberech opatřených míchadlem.

Příklad 1

500 g odpadní vody z výroby 4-aminodifenylaminu katalytickou hydrogenací 4-nitrozodifenylaminu obsahující 6% hydroxidu sodného, 10% chloridu sodného a 15% metanolu bylo při 20 °C probubláváno oxidem uhličitým do pH 7,5. Vyloučená sraženina byla na filtru promyta 50 ml vody o teplotě 10 °C a vyžhána při 800 °C na čistě bílý uhličitan sodný, obsahující 1,0% chloridu sodného. Výtěžek uhličitanu sodného 85% počítáno na obsažený hydroxid sodný. Obsah organických látek ve vodě se snížil na jednu polovinu, počítáno na uhlík.

Příklad 2

500 g odpadní vody z výroby 4-aminodifenylaminu redukcí 4-nitrozodifenylaminu disulfidem sodným bylo po oddestilování metanolu probubláváno při teplotě 20 °C plynem obsahujícím 20% kyslíčnicku uhličitého až do pH 7,5. Vyloučená sraženina byla promyta 50 ml vody s teplotou 10 °C. Suchý hydrogenuhličitan obsahoval 3% síry, 0,3% chloridu sodného a 1% organických látek počítáno na uhlík a byl získán ve výtěžku 75%.

Příklad 3

Odpadní vody z příkladu 1 byly po oddestilování zahuštěny až na 12% hydroxidu sodného a pak zpracovány postupem podle příkladu 1. Hydrogenuhličitan sodný byl získán ve výtěžku 87%, s obsahem 0,5% chloridu sodného. Obsah organických látek v odpadní vodě se snížil na 30% původní hodnoty počítáno na uhlík.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob čištění odpadních vod zejména obsahujících hydroxid sodný, chlorid sodný a metanol z výroby 4-aminodifenylaminu, redukcí roztoků sodné soli 4-nitrozodifenylaminu vyznačený tím, že se na odpadní vody, popřípadě po odstranění metanolu působí plynem obsahujícím 10 až 100 % oxidu uhličitého až do pH 6,5 až 8,5 při teplotách od 0 do 40 °C, načež se vyloučený hydrogenuhličitan sodný spolu s vyloučenými nečistotami odfiltruje a popřípadě se odstraní metanol.

2. Způsob čištění podle bodu 1 vyznačený tím, že se odpadní vody, před působením oxidu uhličitého, zahustí odpařením pod mez krystalizace solí.