

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

225597
(11) (B1)



(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 01 11 82
(21) PV 7730-82

(51) Int. Cl.³
C 01 G 28/00

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(40) Zveřejněno 24 06 83

(45) Vydáno 30 09 85

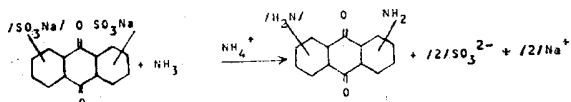
(75)
Autor vynálezu

KROUPA JAN RNDr., KRULIŠ JAN ing.,
ČERNÝ OTAKAR ing. CSc., ČERMÁK JIŘÍ ing. CSc., PARDUBICE,
PROCHÁZKA JAROSLAV doc. ing. CSc., PRAHA, VRANÁ VĚRA,
PARDUBICE, ZEMANOVÁ DANA, BOREK, HEYBERGER ALEŠ ing.,
HORÁČEK JAN prom. chem., PRAHA, BÍZEK VLASTIMIL ing., MAKOTŘASY

(54) Způsob regenerace arzenových sloučenin

Vynález se týká regenerace arzenových sloučenin z odpadních vod vznikajících při výrobě mono- a diaminoantrachinonů amonolýzou solí antrachinon mono- a disulfokyselín.

Jednou z metod průmyslové výroby mono- či diaminoantrachinonů je amonolýza příslušných antrachinon mono- či disulfonátů vodným roztokem amoniaku za zvýšené teploty a tlaku, probíhající podle rovnice



Při reakci vznikající siřičitanový anion je vůči výchozí surovině i vznikajícím produktům značně reaktivní, jeho působením vznikají v reakční směsi nežádoucí vedlejší látky, což vede ke snížení čistoty i výtěžku vyráběných produktů. Siřičitanový anion je nutno proto z reakčního produktu odstraňovat, nejčastěji jeho oxidací na anion síranový. Jako oxidačních činidel lze k tomuto účelu užít řady anorganických činidel, např. dusičnanů, dvojchromanů, oxidu manganického nebo některých organických látek, např. nitrobenzenu, či 3-nitrobenzensulfonátu sod-

ného. Daleko nejlepších výsledků je však dosahováno, použije-li se k eliminaci nepříznivých účinků siřičitanového iontu sloučenin pětimocného arzénu, např. hydrogenarzeničnanu sodného, které se při reakci se siřičitanovým iontem redukuje na sloučeniny arzénu trojmocného. Po proběhnutí reakce je vzniklý málo rozpustný mono- či diaminoantrachinon vyizolován z reakční směsi filtrací, přičemž sloučeniny trojmocného arzénu přecházejí do filtrátů. Vzhledem k vysoké toxicitě arzenových sloučenin není možno tyto filtráty vypouštět do odpadních vod, ale je nutné je nejprve zbavit toxických látek, což se nejčastěji děje vysrážením arzenových sloučenin ve formě málo rozpustných sloučenin, např. arzeničnanu vápenatého, vzniklá suspenze je pak nejčastěji přímo vyvážena na skládku. Tento postup je však značně nevýhodný, a to jednak z důvodů ekologických, neboť vznikají značná množství toxických arzenových odpadů, jednak z důvodů ekonomických, neboť takto dochází k nevratným ztrátám drahých arzenových sloučenin.

Z těchto důvodů byla zkoumána možnost regenerace arzenových sloučenin z odpadů vznikajících při výrobě mono-, resp. diaminoantrachinonů. Jednou z možností je rozklad

vzniklého arzeničnanu vápenatého kyselinou sírovou. Tento zdánlivě jednoduchý způsob má řadu nevýhod — k rozkladu arzeničnanu vápenatého je nutno užívat nadbytku kyseliny sírové, tzn. při reakci, po odfiltrování málo rozpustného síranu vápenatého, vzniká směs kyseliny sírové a arzeničné, ze které je velmi obtížné kyselinu arzeničnou kvantitativně izolovat. Další nevýhodou tohoto postupu je vznik síranu vápenatého znečištěného arzenovými sloučeninami, dále pak skutečnost, že takto získaná kyselina arzeničná je znečištěna organickými látkami vysráženými spolu s arzeničnanem vápenatým při asanaci odpadních filtrátů z výroby mono- resp. diaminoantrachinonů.

Další regenerační postupy jsou založeny na recyklování filtrátů po izolaci mono- resp. diaminoantrachinonů zoxidovaných vhodným oxidačním činidlem, např. peroxidem vodíku. Praktická použitelnost těchto postupů je však omezena, neboť recyklováním zoxidovaných filtrátů bez jejich další úpravy jsou do reakční směsi vnášeny též další látky obsažené ve filtrátech, tzn. sírany, chloridy a organické látky, které již při druhém cyklu vedou ke zhoršení míchatelnosti reakční směsi a ke značnému zhoršení čistoty i výtěžků vyráběných produktů.

Výzkumem bylo nyní zjištěno, že nevýhody výše uvedených postupů jsou odstraněny prováděním regenerace arzenových sloučenin podle vynálezu založeném na použití kapalných měničů aniontů aplikovaných jako extrakčních činidel při extrakčním způsobu izolace arzenových sloučenin z odpadních filtrátů po izolaci mono- či diaminoantrachinonů.

Jak již bylo uvedeno, vyskytují se v odpadních filtrátech sloučeniny arzenu v redukované formě, a proto je nutno je při regeneraci zoxidovat zpět na sloučeniny pětimocného arzenu, např. peroxidem vodíku nebo vzdušným kyslíkem za přítomnosti katalyzátoru. Zoxidované filtráty obsahují kromě sloučenin pětimocného arzenu tzn. arzeničnanových aniontů též anionty síranové vzniklé oxidací odštěpujícího se sířičitanového aniontu, dále pak v případě, že se pro zvýšení koncentrace amonných iontů při amonolýze přidává chlorid amonný, též anionty chloridové. Kromě těchto aniontů obsahují filtráty vždy určité množství organických látek, jejichž přítomnost se projevuje intenzivním hnědočerveným zabarvením těchto filtrátů. Anorganické látky jsou ve filtrátech přítomny ve formě solí, pro jejich další zpracování kapalinovou extrakcí je vhodnější převést tyto soli na volné kyseliny, nejlépe prolitím těchto zoxidovaných filtrátů sloupcem katexu.

Podrobili se takto upravené filtráty kapalinové extrakci za použití kapalných anexů jako extrakčních činidel, dochází k separaci složek obsažených ve filtrátech, přičemž vhodnou volbou poměru vodné fáze (zoxido-

vaných filtrátů) a organické fáze (roztoku kapalného anexu ve vhodném organickém rozpouštědle) lze při dostatečném počtu rovnovážných stupňů dosáhnout toho, aby rafinát obsahoval kyselinu arzeničnou a extrakt ostatní složky obsažené původně v zoxidovaných filtrátech tj. kyselinu sírovou, chlorovodíkovou a organické látky. Rafinát je možno po zahuštění na vhodnou koncentraci použít buď přímo, či po jeho neutralizaci jako nářady do amonolýzy místo čistého hydrogenarzeničnanu sodného, amonného či kyseliny arzeničné, extrakt je vhodné reextrahovat vodným roztokem alkalického hydroxidu nebo jiného alkalického činidla, čímž dochází k přechodu chloridů, síranů i organických látek do vodné fáze a k regeneraci extrakčního činidla, které může být opětovně použito k dalším extrakcím zoxidovaných filtrátů. Účinnost separace složek obsažených ve zoxidovaných filtrátech lze ještě zvýšit propíráním extraktu vodou, čímž dochází k odstranění mechanicky i chemicky vázaných zbytků arzenových sloučenin z extraktu.

Jako extrakčních činidel se používá kapalných anexů, tj. slabě basických činidel na bázi aminů či kvarterních amoniových sloučenin, rozpustných v organických rozpouštědlech a prakticky nerozpustných ve vodě.

Výhodou způsobu podle vynálezu je ekonomicky výhodné získání arzenových sloučenin.

K praktickému provádění výše popsaného postupu je vhodné používat protiproudé extrakce, při které jsou zoxidované filtráty nastříkovány z boku extrakční kolony, ve spodní části kolony je přiváděno extrakční činidlo a odváděn rafinát, v horní části kolony přiváděna promývací voda a odebírán extrakt, který je pak ve druhé koloně protiproudě reextrahován vodným roztokem alkalického činidla.

Příklad 1

K 50 l filtrátů po izolaci 2-aminoantrachinonu bylo během 2 h přidáno při teplotě 90 °C 3,5 l 30% vodného roztoku peroxidu vodíku. Po ukončení reakce byly zoxidované filtráty obsahující 0,60 mol/l AsO_4^{3-} , 1,90 mol/l Cl^- , 0,10 mol/l SO_4^{2-} a 20 g/l organických látek prolity katexovou kolonou o výšce 4,5 m naplněnou 100 kg katexu převedeného do H—cyklu. Po vymytí kolony 50 l vody bylo získáno 100 l vodného roztoku obsahujícího 0,30 mol/l H_3AsO_4 , 0,95 mol/l HCl, 0,05 mol/l H_2SO_4 a 10 g/l organických látek. Tento vodný roztok byl nastříkovan rychlostí 25 l/h do osmistupňové protiproudé extrakční kolony se 7 patry pod a 1 patrem nad nástřikovým patrem, na dně kolony bylo přiváděno extrakční činidlo rychlostí 32 l/h, v horní části kolony pak promývací voda rychlostí 15 l/h. Jako extrakčního činidla bylo užíváno xylenového roztoku tri-n-oktylamínu o koncentraci 20 % hmotnosti s přísadkou

2 % hmotnosti n-oktanolu. Získávaný rafinát obsahoval 0,18 mol/l kyseliny arzeničné, 0,005 mol/l kyseliny sírové, méně než 0,001 mol/l kyseliny chlorovodíkové a pouze stopy organických látek, extrakt pak obsahoval arzeničnanové anionty v koncentraci nižší než 0,005 mol/l, tzn. uvedeným postupem byla získávána kyselina arzeničná v čistotě vyšší než 98 % a výtěžku vyšším než 96 %.

Příklad 2

Do extrakční kolony popsané v příkladu 1 byla za stejných podmínek nastříkována surovina popsaná též v příkladu 1, jako extrakčního činidla však bylo použito 20% roztoku směsi aminů s počtem uhlíkových atomů 12 — 16 s průměrnou molekulovou hmotností 318 v lakovém benzínu s přídavkem 5 % hmotnosti n-oktanolu. Získávaný rafinát obsahoval 0,18 mol/l kyseliny arzeničné, 0,006 mol/l kyseliny sírové a pouze stopy kyseliny chlorovodíkové a organických látek, extrakt pak obsahoval arzeničnanové anionty v koncentraci 0,007 mol/l, tzn. byla získávána kyselina arzeničná v čistotě vyšší než 96,7 % a výtěžku 95 %.

Příklad 3

50 l filtrátů po izolaci 2,6-diaminoantrachinonu se během 10 hodin zoxiduje při 75 °C

vzdušným kyslíkem za přítomnosti 50 g CuSO_4 . Po ukončení oxidace se filtráty, obsahující rozpuštěné soli o koncentraci 0,9 mol/l Na_2HAsO_4 , 2,2 mol/l chloridu amoného, 0,25 mol/l síranu sodného a 20 g/l organických látek, v koloně naplněné katexem převedou na roztok volných kyselin o koncentraci 0,5 mol/l kyseliny arzeničné, 1,2 mol/l kyseliny chlorovodíkové, 0,14 mol/l kyseliny sírové a 11 g/l organických látek. Tento vodný roztok kyselin se nastříkuje rychlostí 25 l/h do osmistupňové protiproudé extrakční kolony se 7 patry pod a 1 patrem nad nástřikovým patrem, na dno kolony se přivádí extrakční činidlo rychlostí 41 l/h, v horní části kolony pak promývací voda rychlostí 15 l/h. Jako extrakčního činidla se používá xylenový roztok tri-n-oktylaminu o koncentraci 20 % hmotnosti s přídavkem 2 % hmotnosti n-oktanolu. Získaný rafinát obsahuje 0,31 mol/l kyseliny arzeničné, 0,005 mol/l kyseliny sírové a méně než 0,001 mol/l kyseliny chlorovodíkové a pouze stopy organických látek. Extrakt obsahuje arzeničnanové anionty o koncentraci nižší než 0,005 mol/l, tzn. uvedeným postupem lze získat kyselinu arzeničnou v čistotě vyšší než 98 % a výtěžku vyšším než 96 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob regenerace arzénových sloučenin z odpadních vod vznikajících při výrobě mono- a diaminoantrachinonů amonolýzou solí antrachinon mono- a disulfokyselin za přítomnosti sloučenin pětimocného arzenu výhodně hydrogenarzeničnanu sodného oxidačním postupem vyznačený tím, že se odpadní vody oxidují, s výhodou roztokem peroxidu vodíku a vzniklá směs, obsahující anionty arzeničnanové, síranové, popř. anionty chlo-

ridové či organické příměsi, se prolije katexovou iontoměničovou pryskyřicí, a takto upravené filtráty se podrobí kapalinové extrakci za použití kapalných anexů v organickém rozpouštědle, popř. za současného protiproudého promývání vodou a rafinát obsahující kyselinu arzeničnou se po zahuštění a případné neutralizaci vrací zpět do procesu.