



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

224 752

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Přihlášeno

10 11 81

(21) (PV 8241-81)

(51) Int. CL. C 01 B 17/90

(40) Zveřejněno

27 05 83

(45) Vydáno

01 09 84

(75)

Autor vynálezu

BOBOK DANIEL ing. CSc.,

KOSSACZKÝ ELEMÍR doc.ing.CSc., BRATISLAVA

(54)

Kombinovaný způsob extrakce při čištění odpadových roztoků
kyseliny sírové; od organických nečistot

224 752

Vynález sa týka kombinovaného spôsobu extrakcie pri čistení odpadových roztokov kyseliny sírovej od organických nečistôt.

Roztoky kyseliny sírovej, získané pri rôznych technologických operáciách obsahujúce organické zlúčeniny, sa obvykle po príslušnej reakcii zbavujú organických látok s cieľom získať kyselinu sírovú pre opätovné reakcie. Tak podľa US patentu č. 3227 775 sa po alkylácii izoparafínov kontinuálne získava kyselina sírová s vysokou návratnosťou po extrakcii v nej prítomných polymérov propánom prípadne izobutánom. Ekaprelaktán sa extrahoval podľa DOS 2332 973 z kyseliny sírovej o-izopropylfenolom alebo o-sek-butylfenolom päťnásobnou extrakciou.

Podľa Jap. patentu č. 7380495 sa k odpadovej kyseline sírovej pridáva zásaditá anorganická zlúčenina, ktorá vytvorením rozpustného sulfátu umožní odstrániť organické látky vo forme kalu. Tak sa podľa tohoto riešenia k odpadovej H_2SO_4 s prítomným hexánom pridával hydroxid sodný a voda a po získaní horešpomenutého vodného roztoku a prebublávaní kalu vzduchom sa získka vodný roztok, ktorý po neutralizácii a zakoncentrovaní poskytol síran sodný. Popísané je ďalej v USA patente č. 3217055, že terciárne olefiny boli extrahované n-heptánom, n-oktánom a izo-oktánom a to v pomere 3 : 1.

Okrem uvedených spôsobov je popísané v poľskom patente č. 103 200, v práci Gukasjana Ž.G. a kol. z Trudy Arm. Naučno. Issled. Inst. N₁, str. 179-88 ako aj USA patente č. 3244769 čistenie roztokov kyseliny sírovej iónovou výmenou s použitím amonieničov alebo Fiberglasu 800.

Podstata kombinovaného spôsobu extrakcie pri čistení odpadových roztokov kyseliny sírovej od organických nečistôt obsahujúcich organické látky spočíva podľa vynálezu v tom, že organické látky sa z odpadových roztokov kyseliny sírovej najprv oddeľujú extrakciou benzénom, alebo toluénom, alebo chloridom uhličitým, alebo xylénami, alebo uhľovodíkovou frakciou s teplotou varu 80 až 300 °C, alebo z nej vydelenými destilačnými rezmi, alebo zmesami uvedených rozpúšťadiel, s výhodou proti-prúdne, v objemovom pomere extrakčného činidla k odpadovým roztokom kyseliny sírovej 4 : 1 až 1 : 10, pri teplotách 0 ° až 100 °C, pričom extrakčné činidlo sa pred opätovným použitím regeneruje destiláciou, alebo reextrakciou organických nečistôt vodným roztokom NaOH, alebo KOH s koncentráciou 0,2 až 20 % hmot. pri objemovom pomere organickej fázy k vodnému roztoku hydroxidu 10 : 1 až 1 : 4, pri teplotách 0 až 60 °C, a potom adsorpciou vo vrstve aktívneho uhlia, pričom desorpcia organických látok z vrstvy aktívneho uhlia sa uskutočňuje vodným roztokom KOH, alebo NaOH s koncentráciou 0,2 až 20 % hmot., pri teplotách 10 až 80 °C.

Postupovať sa môže aj tak, že na reextrakciu organických látok z organického rozpúšťadla sa použije vodný roztok hydroxidu použitý pri desorpcii.

Výhodou spôsobu podľa vynálezu je, že na odstránenie podstatnej časti nečistôt sa využívajú spôsoby extrakcie, pričom na dosiahnutie podstatnej požadovanej koncentrácie organických nečistôt sa využívajú výhody adsorpcie. Pri kombinovanom spôsobe sa v porovnaní s extrakciou dosahuje vyššieho stupňa vyčistenia odpadových roztokov kyseliny sírovej a v porovnaní s použitím adsorpcie sa dosiahne nižšia špecifická spotreba adsorbenta a tým aj nižšie nároky na desorpciu organických nečistôt z aktívneho uhlia.

Spôsob extrakcie môže byť použitý u roztokov, ktoré obsahujú anorganické soli, kyselinu dusičnú a kyslíčníky dusíka.

Postup podľa vynálezu je uvedený v príkladoch prevedenia.

Príklad 1

Do deliaceho lievika sa navážilo 500 g odpadového roztoku kyseliny sírovej, ktorý obsahoval : 31,0 % hmot. H_2SO_4 , 0,54 % hmot. HNO_3 , 0,15 % hmot. kysličníkov dusíka titrovateľných ako HNO_2 , 8 % hmot. $NaHSO_4$, 1030 mg/l 3-metyl-4-nitrofenolu, 990 mg/l metylfenolu a jeho nitrozo a sulfoderivátov. Potom sa do deliaceho lievika pridalo 200 g benzénu a jeho obsah sa trepal pri 23 °C 3 h. Po oddelení fáz bol obsah 3-metyl-4-nitrofenolu v odpadovom roztoku kyseliny sírovej 450 mg/l.

Príklad 2

224 752

Do deliaceho lievika s 500 g odpadového roztoku kyseliny sírovej, rovnakého zloženia ako v príklade 1, sa pridalo 200 g toluénu. Obsah lievika sa trepal 3 hodiny pri 23 °C. V oddelenom odpadovom roztoku kyseliny sírovej klesol obsah 3-metyl-4-nitrofenolu na 460 mg/l.

Príklad 3

Do deliaceho lievika s 500 g odpadového roztoku kyseliny sírovej, rovnakého zloženia ako v príklade 1, sa pridalo 250 g petroleja na svietenie a obsah lievika sa trepal 3 hodiny pri 23 °C. Po oddelení fáz bol obsah 3-metyl-4-nitrofenolu v odpadovom roztoku kyseliny sírovej 520 mg/l.

Príklad 4

150 g extraktu z extrakcie organických nečistôt z odpadového roztoku kyseliny sírovej toluénom, postupom podľa príkladu 2, sa trepalo 10 minút pri 24 °C s 20 g 10 % vodného roztoku NaOH. Po oddelení fáz sa v toluéne nezistil obsah 3-metyl-4-nitrofenolu.

Príklad 5

Rafinát z extrakcie organických nečistôt z odpadového roztoku kyseliny sírovej toluénom získaný postupom podľa príkladu 2, sa dávkoval do skleneného adsorbéra priemeru 40 mm, s výškou 50 cm vrstvy aktívneho uhlia GA - 1 mimovrstvovou rýchlosťou 0,02 cm/s pri 24 °C. V roztoku vystupujúcom z adsorbéra sa zistili nasledovné koncentrácie 3-metyl-4-nitrofenolu.

Čas h	1	2	2,5	3	4	5
Konc. 3-metyl-4-nitrofenolu mg/l	0	0	2	10	65	120

Príklad 6

224 752

Po ukončení adsorpcie, podľa príkladu 5, sa odpadový roztok kyseliny sírovej z adsorbéra vypustil a vrstva aktívneho uhlia sa prepláchla s 800 cm^3 vody. Do adsorbéra sa v protismere toku pri adsorpcii privádzal 5 % hmot. vodný roztok NaOH mimovrstvovou rýchlosťou $0,005 \text{ cm/s}$ 6 hodín. Potom sa roztok hydroxidu z adsorbéra vypustil a vrstva aktívneho uhlia sa prepláchla s 800 cm^3 vody. V takto pripravenej vrstve aktívneho uhlia sa realizovala adsorpcia rovnakým postupom a s rovnakým rafinátom ako v príklade 5. V roztoku vystupujúcom z adsorbéra sa zistili nasledovné koncentrácie 3-metyl-4-nitrofenolu.

Čas h	1	2	3	4	5
Konc. 3-metyl-4-nitro-fenolu mg/l	2	1	5	40	98

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

224 752

1. Kombinovaný spôsob extrakcie pri čistení odpadových roztokov kyseliny sírovej od organických nečistôt, obsahujúcich anorganické soli a odpadových roztokov kyseliny sírovej, ktoré okrem anorganických solí obsahujú kyselinu dusičnú a kyslíčníky dusíka vyznačujúci sa tým, že organické látky sa z odpadových roztokov kyseliny sírovej najprv oddeľujú extrakciou benzénom, alebo toluénom, alebo chloridom uhličitým, alebo xylénami, alebo 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 extrakčné činidlo sa pred opätovným použitím regeneruje destiláciou, alebo reextrakciou organických nečistôt vodným roztokom NaOH, alebo KOH s koncentráciou 0,2 až 20 % hmot., pri objemovom pomere organickej fázy k vodnému roztoku hydroxidu 10:1 až 1:4, pri teplotách 0 až 60 °C, a potom adsorpciou vo vrstve aktívneho uhlia, pričom desorpcia organických látok z vrstvy aktívneho uhlia sa uskutočňuje vodným roztokom KOH, alebo NaOH s koncentráciou 0,2 až 20 % hmot., pri teplotách 10 až 80 °C.

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že na reextrakciu organických látok z organického rozpúšťadla sa použije vodný roztok hydroxidu použitý pri desorpcii.