

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

266 164

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 02 F 1/00 f

(21) PV 1330-87.J
(22) Přihlášeno 27 02 87

(40) Zveřejněno 11 04 89
(45) Vydáno 13 07 90

(75)
Autor vynálezu

PECH JAROMÍR ing., KOLÍN,

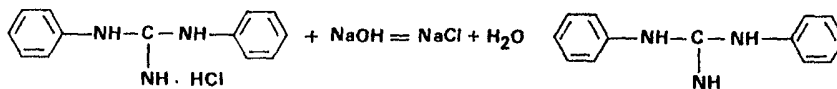
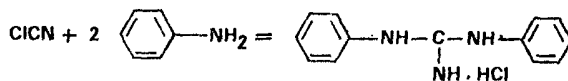
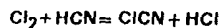
(54)

Způsob regenerace a recirkulace odpadních vod z výroby difenylguanidinu připraveného reakcí anilinu s chlorkyanem

(57) Řešení se týká způsobu regenerace a recirkulace odpadních vod z výroby difenylguanidinu připraveného z anilínu a chlorkyanu. Spočívá v tom, že alkalické vody ze separace difenylguanidinu se zahustí, oddělí se z nich vyloučený difenylguanidin a poté se vody rozpráší do prostoru vyhřívaného palivem na teplotu 500 až 800 °C a ze spalin se promýváním roztokem vzniklým neutralizací kyselých vod z výroby chlorkyanu vypere chlorid sodný a uhličitan sodný, spaliny se ochladí na teplotu 45 až 100 °C a kondenzáty z ochlazených spalin a zahuštění alkalických vod ze separace difenylguanidinu se vrátí zpět do výrobního procesu k rozpouštění difenylguanidinhydrochloridu.

Řešení se týká způsobu regenerace a recirkulace odpadních vod z výroby difenylguanidinu připraveného z anilínu a chlorkyanu.

Výroba gumárenského urychlovače difenylguanidinu (dále jen DPG) v technické praxi se provádí tím způsobem, že chlorací zředěného kyanovodíku se připraví chlorkyan, který bezprostředně v plynné fázi se uvádí do oběhového anilínu. Připraví se DPGchlorhydrát, který se rozpustí ve vodě asi na 10% roztok a z něho se zředěním hydroxidem sodným uvolní ve vodě málo rozpustná base. Chemickými rovnicemi se tento postup znázorní následovně:



Z výrobního postupu odpadá značné množství odpadních vod velice znečištěných. Z výroby chlorkyanu na 1 tunu DPG cca 4,2 m², které obsahují jako hlavní podíl kyselinu chlorovodíkovou, dále pak menší množství kyanovodíku, chlorkyanu, chloridu vápenatého, chloridu a mravenčanu amonného. Z procesu separace DPG base pak na 1 tunu DPG cca 13,3 m³ alkylických vod, které obsahují jako hlavní podíl chlorid sodný a jsou nasyceny DPG. Dále obsahují kyanové sloučeniny z nichž hlavní podíl tvoří anilínkyanid, kyanatan sodný a kyanid sodný. Obsahují rovněž nezreagovaný anilín a nedefinované organické sloučeniny, které spolu s rozpouštěným DPG zapříčiňují, že vody na svoji oxidaci mají mimořádně velkou spotřebu kyslíku. Jejich chemická spotřeba kyslíku (CHSK) dosahuje hodnoty až 9 000 mg na 1 litr a biologická spotřeba kyslíku (BSK) až hodnoty 8 000 mg/l. Obsahují též malé množství volného NaOH, takže jejich pH je větší než 12,0.

Postup čištění těchto vod je velice složitý a nákladný a dle dnes používaných postupů se nedosahuje takového stupně vyčištění, které je podle norem požadováno pro jejich vypouštění do veřejného toku. Zejména se to týká obsahu chloridu sodného, CHSK, BSK, pachu a chuti. Dnešní způsoby jejich likvidace jsou založeny na principu částečné chemické úpravy a naředění poměrně velkým množstvím čisté vody.

Nyní byl nalezen postup, při kterém odpadní vody z výroby DPG a to jak kyselé z výroby chlorkyanu tak alkalické ze separace DPG se regenerují a vracejí zpět do výrobního procesu DPG.

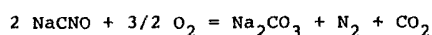
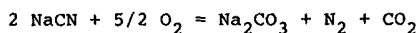
Předmětem tohoto vynálezu je způsob regenerace a recirkulace odpadních vod z výroby difenylguanidinu připraveného reakcí anilínu s chlorkyanem tím, že alkalické vody ze separace difenylguanidinu se zahustí, oddělí se z nich vyloučený difenylguanidín a poté se vody rozpráší do prostoru vyhřívávaného palivem na teplotu 500 až 800 °C a ze spalin se promývá- ním roztokem vzniklým neutralizací kyselých vod z výroby chlorkyanu vypere chlorid sodný a uhličitán sodný, spaliny se ochladí na teplotu 45 až 100 °C a kondenzáty z ochlazených spalin a kondenzát, který vznikl při zahušťování alkalických vod před separací DPG se vrátí zpět do výrobního procesu k rozpouštění difenylguanidinhydrochloridu.

Postupem regenerace a recirkulace odpadních vod dle tohoto vynálezu lze získat na 1 tunu DPG až dalších 20 kg DPG, 12 m³ regenerované vody teplé cca 95 °C, která pokryje celou spotřebu horké technologické vody k rozpouštění DPGhydrochloridu a k separaci DPG

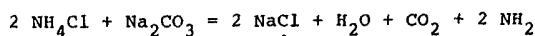
base a až 630 kg chloridu sodného a sníží se znečištění odpadních vod o cca 80 kg BSK.

Zahuštění alkalických vod oddělených ze separace DPG se provede v poměru cca 10:1, takže původní koncentrace chloridu sodného 2,0 až 4,5 % stoupne k bodu nasycení. Není však žádoucí, aby byla překročena mez rozpustnosti. Nejvyšší koncentrace NaCl v roztoku je výhodná proto, že klesá rozpustnost DPG a téměř veškeré se z roztoku vyloučí. Odloučený DPG se z roztoku oddělí některou známou separační metodou, kupř. filtrací. Zahušťování alkalických vod ze separace DPG lze provést libovolnou metodou, např. pomocí odparek vytápěných parou a zapojení jako jedno - i vícečlen, nebo volným odpařováním vody z otevřených nádrží, nebo uzavřených systémů, vyhříváných sluneční energií nebo odpadním teplem, spaliny a podobně. Vzhledem k velkému množství těchto vod je výhodné zahuštění provést ve dvou stupních. V prvním stupni se voda, ohřátá odpadním teplem ze spalin a odparek případně i sluneční energií, zahušťuje odpařováním vody v otevřených nádržích, nebo ve věži s nuceným prosáváním vzduchu. Ve druhém stupni se pak zahuštění dokončí ve vícečlenné odpařovací stanici. Tento způsob zahušťování je výhodný nejen z důvodu nižší spotřeby energie, ale je jím možné ze systému odvádět ve formě vodní páry přebytek vody.

V zahuštěných alkalických vodách je obsah NaCl 200 až 355 g v 1 000 g vody. Obsah organických látek je nízký, pohybuje se od 2,0 do 6,0 %, vody samostatně nehoří. Pro jejich spalování je nezbytné použít pomocné palivo a vody rozprašovat do vytápěného prostoru. Teplota uvnitř vytápěného prostoru nesmí být nižší než 500 °C a vyšší než 800 °C. Výhodné je pracovat s teplotou 720 až 780 °C. Velikost vytápěného prostoru se volí tak, aby doba zdržení pevných látek byla větší než 0,5 sekundy. Při spalování je důležité udržovat přebytek vzduchu v palivu. Musí být alespoň 10 % a vzhledem k ekonomii provozu neměl by překročit 80 %. Přebytek vzduchu je nejen nutný k dokonalému spálení paliva a organických látek obsažených ve vodě, ale především k dokonalé oxidaci kyanidu a kyanatanu sodného na sodu, dusík a CO₂, dle následujících rovnic:



Horké spaliny, ve kterých je dispergován chlorid a uhličitán sodný, jsou z vytápěného prostoru odváděny do zařízení, ve kterém se vypírají zneutralizovanými odpadními vodami z výroby chlorkyanu. Tyto prací vody obsahují 6 až 12 % NaCl, menší množství kyanidu a kyanatanu sodného a amonné sole chlorid a mravenčan. V přímém styku se spaliny se ohřejí na teplotu 100 až 110 °C. Dispergovaný chlorid a uhličitán sodný se ze spalin vyperou a podstatná část vody se z pracího roztoku odpaří a dojde tak k jeho zahuštění, takže na výstupu z vypíracího zařízení obsahuje 20 až 30 % NaCl, spaliny se ochladí na cca 110 °C. Vypráním uhličitánu sodného ze spalin do pracího roztoku se zvýší pH a v horkém roztoku počnou přecházet amonné sole na sodné a volný amoniak je spaliny a vodní parou desorbován z roztoku:



Spaliny ochlazené na cca 110 °C se odvádí do výměníku tepla, kde se využije jejich teplo k ohřívání alkalické odpadní vody ze separace DPG. Kondenzáty z výměníku a kondenzáty ze zahušťování alkalické vody se spojí a vrátí zpět do výroby DPG jako technologická voda k rozpouštění DPGhydrochloridu.

Předložený vynález a jeho zapojení do výrobního procesu DPG je blíže objasněn v následujícím příkladu a na připojeném blokovém schématu na obr. 1. V popisu uvedené díly a procenta jsou hmotnostní.

P ř í k l a d 1

Zařízení 1 se připraví kontinuálním způsobem chlorací zředěného kyanovodíku chlorkyan. Do zařízení se uvádí 3 560,8 dílů vody (proud 11), 140,5 dílů kyanovodíku (proud 12) a 370,5 dílů chloru (proud 13). Do reaktoru 2 se předloží 965 dílů anilínu (proud 31) a z 1 se přivádí 315,8 dílů chlorkyanu (proud 14). V reaktoru reakcí chlorkyanu s anilínem při 105 až 130 °C vznikne 1 280,8 DPChydrochloridu a ten se v nádrži 3 rozpustí v 10 876,2 dílech regenerované vody (proud 15) horké cca 90 °C. Roztok DPChydrochloridu v množství 12 224 dílů se dopraví do separačního zařízení 4. Zde se nejprve zředěným roztokem NaOH vysráží DPG base. Roztok NaOH se připraví z 207 dílů NaOH (proud 32) a 876,2 dílů vody (proud 33) a 986,8 dílů regenerované vody ze zásobníku 7. Ze separačního zařízení odchází 1 020 dílů DPG, (proud 34). Dále ze separačního zařízení 4 odchází 13 294 dílů alkalické odpadní vody (proud 16) do zahušťovací jednotky 5 která pracuje ve dvou stupních. V prvním alkalická voda ohřívána odpadním teplem ve výměníku 6 se zahušťuje prosáváním vzduchu, v druhém pak v tlakovém odpařovacím trojčlenu. V prvním stupni se do vzduchu odpaří 4 370 dílů vody a odchází ze systému proudem 17 koncentrace rozpouštěných látek stoupne z 2,52 na 3,72 %. Ve druhém stupni se předhuštěná alkalická voda zahustí na tlakovém trojčlenu a koncentrace rozpuštěných látek se zvýší na 22,4 %. Proudem 18 odchází 67 dílů suspenze, s obsahem 20 dílů DPG, do nádrže 3, ve které se převede kyselinou solnou na DPChydrochlorid. Proudem 19 odchází kondenzát z brýdových par 1 a 2 tlakového členu odpařovací stanice v množství 5 106 dílů do nádrže 7. Ze třetího členu proudem 20 odchází brýdová pára v množství 2 326 dílů do výměníku tepla 6. Zahuštěná alkalická voda ze separace DPG v množství 1 425 dílů (proud 21) je rozprašována do prostoru spalovací pece 8, vyhříváno na 750 °C. Pec je vytápěna 155 díly metanu (proud 29) a množství spalovacího vzduchu je 3 435 dílů (proud 30). Zahuštěná voda rozprašovaná do spalovací pece obsahuje 15 dílů kyanidu a kyanatanu sodného a na výstupu z pece pak méně než 0,5 dílů přepočítáno na vystupující množství. Organické látky vyjádřené v hodnotě chemické spotřeby kyslíku jsou na vstupu 38 000 a výstupu 1 500. Doba zdržení rozpuštěných látek zahuštěné alkalické vodě ve spalovací peci je 2 sekund. Proudem 22 ze spalovací pece vstupuje do prací věže 9 5 225 dílů spalin, vodní páry rozkladných produktů z rozpuštěných látek a 350 dílů NaCl. Do prací věže se nastříkuje 4 197 dílů zneutralizovaných vod z výroby chlorkyanu proudem 23. Jejich neutralizace byla provedena 220 díly NaOH rozpuštěného v 220 dílech vody (proud 37). V prací věži 9 se ze spalin vyperou dispergované látky (NaCl, Na₂CO₃) zbytky neoxidovaného NaCN a NaCNO. Teplem spalin se odpaří 1 711 dílů vody a spaliny se ochladí na 110 °C. Vypráním NaCl ze spalin a odpaření vody se obsah NaCl zvýší z původní koncentrace 7,72 % na 24,0 %. Proudem 24 odchází z hlavy vypírací věže 9 6 581 dílů spalin s vodní parou, které jsou odváděny do výměníku tepla 6 k ohřívání alkalické vody ze separace DPG.

Proudem 25 ze spodku prací věže 9 odchází 2 841 dílů roztoku NaCl o koncentraci 24 % do krystalizační jednotky 10. Zde se zahustí na krystal, který se oddělí od matečných louhů. Získá se 633 dílů chloridu sodného k dalšímu použití (proud 36). Krystal obsahuje 0,04 % kyanových sloučenin (vyjádřených jako NaCN) a CaCl₂. Z krystalizační jednotky o dvou členech dále odchází 210 dílů matečných louhů proudem 26 do spalovací jednotky k oxidačnímu rozkladu kyanidu a kyanatanu na sodu. Proudem 27 odchází kondenzát z brýdových par prvního členu v množství 1 051 dílů do zásobníku 7 a proudem 28 brýdová pára z druhého členu v množství 947 dílů do výměníku tepla 6 k ohřívání alkalické vody ze separace DPG. Ve výměníku tepla 6 zkondenzuje 5 706 dílů vodní páry a její kondenzát je odváděn do zásobníku 7.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob regenerace a recirkulace odpadních vod z výroby difenylguanidinu připraveného reakcí anilínu s chlorkyanem vyznačený tím, že alkalické vody ze separace difenylguanidinu se zahustí, oddělí se z nich vyloučený difenylguanidin a poté se vody rozpráší do prostoru vyhřívaného palivem na teplotu 500 až 800 °C a ze spalin se promýváním roztokem vzniklým neutralizací kyselých vod z výroby chlorkyanu vypere chlorid sodný a uhličitan sodný, spaliny se ochladí na teplotu 45 až 100 °C a kondenzáty z ochlazených spalin a kondenzát, který vznikl při zahušťování alkalických vod před separací difenylguanidinu se vrátí zpět do výrobního procesu k rozpouštění difenylguanidinhydrochloridu.

1 výkres

