

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

269 343

(21) PV 5981-88.Z
(22) Přihlášeno 06 09 88

(40) Zveřejněno 12 09 89
(45) Vydáno 16 01 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 02 F 1/52,
C 02 F 1/58

(75)

Autor vynálezu

FLORIÁN ČESTMÍR ing., CHRUDIM

(54)

Způsob úpravy odpadních vod při výrobě
anthrachinonových barviv

(57) Odpadní vody po Ullmannově kondenzaci brom-alfa-aminoanthrachinon-beta-sulfonových kyselin, obsahující bromidové ionty a aminoanthrachinon-sulfokyseliny, okyslí na pH 5, přidá se oxidační činidlo a vzniklá sraženina se mechanicky oddělí. Odpadní vody lze tak zbavit aminoanthrachinonsulfonových kyselin z 99 až 100 % a současně je odbarvit.

Vynález se týká způsobu snížení obsahu organických látek v odpadních vodách po Ullmannově kondenzaci kyselin brom-alfa-aminoanthrachinon-beta-sulfonových.

Při tomto pochodu vznikají sulfonované diaminodianthrachinonylové sloučeniny, které jsou významnými produkty při přípravě anthrachinonových barviv.

Způsobů odstraňování barviv a vedlejších produktů nebo snižování jejich obsahu v odpadních vodách, popřípadě jejich odbarvování, existuje celá řada a je popsána v četných literárních pramenech a patentech. Jedním z nejčastějších způsobů je adsorpce z roztoku na aktivním uhlí, kaolín, montmorilonit, antracitu a podobně. Dalším hojně používaným způsobem je elektrolytická úprava. Z jiných způsobů lze uvést extrakci, úpravu gama paprsky, oxidaci kyslíkem, peroxidem vodíku, flokulaci chloridem železitým nebo jiným činidlem, chlorid hlinitý, iontoměničovou úpravu, úpravu bentonitem a polyzerním koagulantem, redukcí železem a siřičitanem, popřípadě úpravu speciálními činidly, jako jsou polyalkylenpolyaminy, guanylhydrazoniové soli a podobně. Vhodná úprava odpadních vod obsahujících alfa-aminoanthrachinon-beta-sulfokyseliny není v literatuře popsána.

Pokud se týká v literatuře popsaných způsobů, adsorpční způsob používající aktivní uhlí je poměrně drahý, navíc vlivem značné rozpustnosti anthrachinonsulfokyselin k dokonalé adsorpci. Aktivní uhlí s adsorbovanými barvivy je třeba likvidovat nebo regenerovat a zneškodňovat uvolněná barviva.

Snadno dostupná adsorpční činidla jako kaolín, montmorilonit nebo antracit nezaručují efektivní adsorpci, při jejich láci se neuvažuje s regenerací a tedy při ukládání těchto adsorbentů nasycených barvivou mohou vznikat ekologické problémy s vymýváním a průnikem do půdy. Regenerativní způsoby adsorpce produkují koncentráty barviv, které je nutno opět likvidovat. K dobrému zachycení dochází na iontoměničových adsorbentech, anexech, přičemž v případě aminoanthrachinonsulfokyselin dochází k prakticky nevratné adsorpci, a tím znehodnocení poměrně drahého preparátu, který potom nelze regenerovat. Tím se značně prodražuje proces úpravy odpadních vod. Elektrolytický způsob úpravy odpadních vod vyžaduje dostatečně dimenzovaný zdroj proudu a speciální elektrolyzátor. Investiční náklady na tento způsob jsou tedy dosti vysoké. Extrakce amino-an-trachinon sulfonových kyselin vyžaduje extraktor, cirkulaci poměrně drahého extrakčního činidla a dělení vodné a organické fáze.

Přitom dochází k znečištění odpadních vod extračním činidlem. Čištění oxidací kyslíkem nebo jiným oxidačním činidlem jako je ozon nebo peroxid vodíku je zde málo účinné, protože látky obsažené v odpadních vodách, aminoanthrachinon sulfonové kyseliny, jsou vůči oxidaci poměrně odolné nebo pokud se oxidují, jejich oxidační produkty jsou rozpustné. Různá speciální srážecí činidla používaná k odstranění barviv roztoku chemickou reakcí jsou drahá a špatně dostupná. Běžně užívaná flokulační činidla, například chlorid železitý, chlorid hlinitý nebo síran hlinitý jsou nutná ve značném množství, aby bylo dosaženo žádoucího efektu odpadních vod s koncentracemi barviv několik g/l. Flokulační činidla jsou vhodná jen pro menší koncentrace barviv. Zvýšením jejich množství k úpravě vod dojde ke zvýšení obsahu soli.

Nevýhody výše zmíněných postupů odstraňuje způsob úpravy odpadních vod při výrobě anthrachinonových barviv podle tohoto vynálezu. Filtráty a odpadní vody po Ullmannově kondenzaci brom-alfa-amino-anthrachinon-beta-sulfonových kyselin obsahují vedle určitého množství nezreagovaných výchozích látek, produktů a různých vedlejších zplodin reakce bromidové ionty. Nový postup využívá okolnost, že v silně kyselém prostředí dochází v daném systému u přítomných aminoanthrachinonsulfokyselin k náhradě sulfoskupin, způsobujících rozpustnost bromem, za vzniku nerozpustných látek a k jejich vyloučení z roztoku.

Nový způsob úpravy odpadních vod po Ullmannově kondenzaci brom-alfa-aminoanthrachinon-beta-sulfonových kyselin podle tohoto vynálezu spočívá v tom, že se odpadní vody, obsahující vedle jiných látek bromidové ionty a aminoanthrachinonsulfonové kyseliny, oky-

selí anorganickou kyselinou na $\text{pH} \leq 1$. Potom se přidá oxidační činidlo, například chloran sodný, bromičnan draselný nebo peroxid vodíku v množství 0,03 až 0,3 ekvivalentu na 10 g organických látek v roztoku a vzniklá sraženina se oddělí.

K okyselení lze použít koncentrovanou kyselinu sírovou nebo chlorovodíkovou. Výhodné je použití odpadní kyseliny sírové s desulfonačních procesů. Jako oxidovadlo se používá například chlornan sodný, KBrO_3 , absorpční roztoky z absorpce par odcházejících z bromačních procesů, peroxid vodíku a další.

Postupem podle vynálezu z odpadní vody odstranit aminoanthrachinonsulfonové kyseliny z 99 až 100 % a odpadní vody tak odbarvit. Sraženina se odstraňuje běžnými způsoby, jako je usazování, filtrace a podobně.

Postupem podle vynálezu lze z odpadní vody odstranit aminoanthrachinonsulfonové kyseliny z 99 % až 100 % a odpadní vody tak odbarvit. Sraženinu lze po oddělení získat v tuhé formě bez nutnosti dalších operací.

Způsob podle vynálezu nevyžaduje pro průběh chemické reakce zahřívání, spotřeba oxidačního činidla je menší než na případný rozklad organických látek v odpadních vodách, při kterém se organické látky navíc z odpadní vody neodstraní, pouze dojde k jejímu většímu nebo menšímu odbarvení. Postup vyžaduje pouze jednoduché aparaturní vybavení. Postup je osvětlen v následujících příkladech provedení.

Příklad 1

1 litr odpadních filtrátů po Ullmanově kondenzaci 1-amino-4-bromantrachinon-2-sulfonové kyseliny byl okyselen 8 ml koncentrovanou kyselinou sírovou, přidáno 8 ml roztoku NaClO o koncentraci 148 g/l, mícháno 1h a filtrováno. Bylo získáno 1,84 g sraženiny. Absorbance roztoku klesla při vlnové délce 592 nm 5,6x, při 472 nm 2,1 x.

Příklad 2

1 litr filtrátů po kondenzaci 1-amino-4-bromantrachinon-2-sulfonové kyseliny byl okyselen 150 ml odpadní 17 % kyseliny sírové, přidáno 6 ml roztoku NaClO o koncentraci 148 g/l, 5h mícháno a filtrováno. Bylo získáno 2,52 g sraženiny. Absorbance odpadního filtrátu klesla při 592 nm 9,7x, při 472 nm 2,4x.

Příklad 3

3,5 l filtrátů po Ullmanově kondenzaci 1-amino-4-bromantrachinon-2-sulfonové kyseliny bylo okyseleno 26 ml koncentrované kyseliny sírové a přidáno 2,5 g KBrO_3 , mícháno a filtrováno. Bylo získáno 5,47 g sušiny. Absorbance klesla při 592 nm 594x při 472 nm 754x, byl získán jen mírně nažloutlý roztok.

Příklad 4

1 litr odpadních filtrátů o teplotě 30 °C po Ullmannově kondenzaci 1-amino-4-bromantrachinon-2-sulfonové kyseliny byl okyselen 50 ml HCl zředěné 1:1, bylo přikapáno 20 ml peroxidu vodíku o koncentraci 30 %, mícháno 6h a filtrováno. Bylo získáno 2,12 g sraženiny. Absorbance roztoku klesla při vlnové délce 477 nm 792x, při 592 nm 1601x, při 610 nm 200x. Byl získán slabě nažloutlý roztok.

Příklad 5

1 litr odpadních filtrátů po Ullmanově kondenzaci 1-amino-4-bromantrachinon-2-sulfonové kyseliny byl okyselen 40 ml HCl zředěné 1:1 a bylo přidáno 6 ml roztoku NaClO o koncentraci 148 g/l. Bylo mícháno 1h a filtrováno. Bylo získáno 2,22 g sraženiny. Absorbance roztoku klesla při vlnové délce 592 nm 119x, při 610 nm 192x. Byl získán slabě červený roztok.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob úpravy odpadních vod při výrobě anthrachinonových barviv po Ullmanově konden-

zaci brom-alfa-aminoanthrachinon-beta-sulfonových kyselin, vyznačující se tím, že se odpadní vody, obsahující bromidové ionty a aminoanthrachinonsulfokyseliny, okyselí anorganickou kyselinou, jako je kyselina sírová nebo kyselina solná na $\text{pH} \leq 1$, potom se přidá oxidační činidlo, například chlornan sodný, bromičnan draselný nebo peroxid vodíku v množství 0,03 až 0,3 ekvivalentu na 10 g organických látek v roztoku a vzniklá sraženina se mechanicky oddělí.