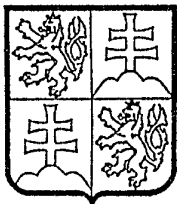


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS 275 648

(21) Číslo přihlášky : 4110-89.Y

(22) Přihlášeno : 05 07 89

(30) Prioritní data :

(13) Druh dokumentu : B 6

(51) Int. Cl.⁵ :
C 02 F 1/00

(40) Zveřejněno : 11 04 91

(47) Uděleno : 20 12 91

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 18 03 92

(73) Majitel patentu : VÝSKUMNÝ ÚSTAV CHEMICKÉJ TECHNOLOGIE š.p.,
BRATISLAVA,
VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ, PRAHA

(72) Původce vynálezu : PAŠEK JOSEF prof.ing.DrSc., PRAHA, JAROŠ ALOIS ing.,
CSc., BRATISLAVA, PETRISKO MIROSLAV ing.CSc., KLATOVY,
MARHEVKA JÁN ing., DOLEŽEL PAVEL ing., BRATISLAVA,
ŠKRADA DUŠAN ing., HALOMI MILAN ing., GABARIK MILAN
RNDr., MOSNÝ IVAN ing., WARADZIN WALTER doc.ing.,
ŠALA

(54) Název vynálezu : Způsob kontinuálního odsolování odpadní
vody z výroby 4-aminodifenylaminu

(57) Anotace :

• Odpadní voda obsahující hydroxid sodný a
chlorid sodný a organické látky se podrobí
působení oxidu uhličitého ve dvou stupních,
přičemž první působení probíhá za adiabatických
podmínek při teplotě 40 až 80 °C
a druhé působení při teplotě 10 až 45 °C.

Vynález se týká kontinuálního odsolování odpadní vody z výroby 4-aminodifenylaminu hydrogenací roztoku sodné soli 4-nitrosodifenylaminu, která obsahuje hydroxid a chlorid sodný. Na odpadní vodu se dvoustupňově působí oxidem uhličitým, přičemž se obsažený hydroxid sodný převede na málo rozpustný hydrogenuhličitan, z něhož se sušením případně kalcinací připraví bezvodý uhličitan sodný. Tímto způsobem se sodík, který se jinak maří vypouštěním do veřejných toků, převede na užitečný produkt. 4-Aminodifenylamin je surovinou pro výrobu antiozonantů do mechanicky namáhané pryže.

4-Aminodifenylamin se obvykle připravuje katalytickou hydrogenací vodně-methanolickeho roztoku sodné soli 4-nitrosodifenylaminu. Po hydrogenaci se amin oddělí jako organická fáze, vodně-methanolická fáze se extrahuje toluenem a dále se rektifikací zbaví methanolu. Zbývá tmavě zbarvená odpadní voda obsahuje 5 až 7 % hmot. hydroxidu sodného NaOH a 9 až 12 % hmot. chloridu sodného NaCl (přechází z výroby 4-nitrosodifenylaminu) vedle methanolu (0,1 až 0,3 % hmot.), anilinu (0,1 až 0,2 % hmot.) a dalších netěkavých organických látek. Odpadní voda se obvykle neutralizuje kyselinou chlorovodíkovou a po oddělení vyloučeného kalu se neutrální voda biologicky čistí. Ve vyčištěné vodě se do veřejných toků vypouští asi 1,1 t NaCl na 1 tunu vyrobeného 4-aminodifenylaminu.

Snížení solnosti odpadní vody řeší vynález podle autorského osvědčení č. 208 064 působením oxidu uhličitého na alkalickou vodu při teplotě 0 až 40 °C, přičemž se hydroxid sodný převádí na málo rozpustný hydrogenuhličitan sodný. Ke zvýšení výtěžku hydrogenuhličitanu se doporučuje vodu ještě před působením oxidu uhličitého zahustit odpařením. Pro udržení teploty v předepsaném rozmezí 0 až 40 °C se musí reakční směs intenzivně chladit.

Výhodnějším řešením je způsob kontinuálního odsolení odpadní vody z výroby 4-aminodifenylaminu obsahující hydroxid sodný, chlorid sodný a organické látky působením oxidu uhličitého, vyznačený tím, že se oxidem uhličitým působí na odpadní vodu ve dvou stupních, přičemž první stupeň je adiabatický a provádí se při teplotě 40 až 80 °C a ve druhém stupni se chlazením udržuje teplota na 10 až 45 °C.

Rozdělením procesu nauhličení odpadní vody na adiabatický stupeň a stupeň s odvodem tepla má několik výhod. Původní odpadní voda má teplotu kolem 50 °C a působením oxidu uhličitého se v adiabatickém stupni reakčním teplem zvýší teplota na 70 až 80 °C. Jestliže se podle vynálezu částečně nauhličená odpadní voda zahušťuje odpařováním za vakua, potom se reakční teplo účelně využije k odpaření části vody. O toto množství tepla se odvádí méně ze druhého stupně působení oxidu uhličitého, kde se chladí s malým teplotním spádem a tedy obtížně. Další výhodou je možnost použít v prvním stupni oxid uhličitý odpadající ze druhého stupně, kde se s ohledem na dosažení úplné konverze uhličitanu na hydrogenuhličitan musí pracovat s jistým přebytkem oxidu uhličitého. V prvním adiabatickém stupni se k částečnému nauhličení vody může použít i plyn odpadající ze sušení hydrogenuhličitanu, čímž se ušetří část potřebného oxidu uhličitého.

V prvním adiabatickém stupni působení oxidu uhličitého na odpadní vodu se může absorbovat jen 20 až 50 % stechiometrického množství oxidu uhličitého, počítáno na převedení hydroxidu sodného NaOH na hydrogenuhličitan sodný NaHCO_3 . Pokud by již v prvním stupni vznikl hydrogenuhličitan sodný, pak by při následujícím odpařování vznikající oxid uhličitý rušil funkci vývěvy. Alkalická reakce je ve stadiu odpařování nutná i s ohledem na udržení organických látek v roztoku. Protože v některých variantách uplatnění vynálezu, například při aplikaci plynů z kalcinace hydrogenuhličitanu nelze zabránit vytvoření malého množství hydrogenuhličitanu sodného, je účelné část odpadní vody vést mimo první absorpční stupeň a míchat ji za absorbérem s nauhličenou vodou. Tímto řešením je možno pružně řídit alkalitu roztoku před odparkou.

Vzhledem k tomu, že se v prvním adiabatickém stupni nevylučuje tuhý hydrogenuhličitan sodný, je účelné tento stupeň realizovat v protiproudé věži s náplní.

Stupeň odpaření vody ve vakuové odparce závisí na původní koncentraci hydroxidu sodného a chloridu sodného. V odparce se nemá vylučovat ani chlorid sodný ani uhličitán sodný, čemuž odpovídá odpaření na 50 až 70 % původní hmotnosti odpadní vody. Roztok získaný v prvním stupni působení oxidu uhličitého na odpadní vodu je účelné odpařovat za vakua při 50 až 70 °C, aby se jednak využilo reakční teplo, jednak to umožňuje využít k odpařování zdroje odpadního tepla na nízké teplotní úrovni. Vhodná je vícestupňová odparka, např. dvoučlenná.

Z odparky vystupuje zahuštěný roztok chloridu sodného, uhličitanu sodného a hydroxidu sodného s teplotou 50 až 60 °C, který kontinuálně přechází do druhého stupně působení oxidu uhličitého. K realizaci druhého stupně je účelné použít kaskádu dvou reaktorů opatřených míchadlem, přičemž v prvním reaktoru se směs chladí chladicí vodou na 20 až 45 °C a ve druhém reaktoru se chladí vhodným chladivem na 10 až 30 °C, s výhodou na 15 až 20 °C. Nízká koncová teplota je vhodná nejen s ohledem na rozpustnost hydrogenuhlíčitanu, ale též na jeho termickou stabilitu. Podle intenzity míchání je potřebná doba zdržení ve druhém stupni působení oxidu uhličitého (platí pro oba reaktory dohromady) jedna až pět hodin.

Reakční směs, tj. suspenze hydrogenuhlíčitanu sodného a organických kalů ve vodném roztoku chloridu sodného, je dobře filtrovatelná. Vzhledem k požadavku dobrého vymytí chloridu se k filtraci hodí takové aparáty jako například kalolis nebo odstředivka. Filtrační koláč je možno promývat v několika stupních s postupným použitím filtrátů k promývání. Tím se sníží ztráty hydrogenuhlíčitanu. Ztráty hydrogenuhlíčitanu sodného se sníží, jestliže se k promývání použije voda o teplotě 10 až 20 °C. Výtěžek hydrogenuhlíčitanu - počítáno na obsažený hydroxid sodný - se podle stupně zakoncentrování odpadní vody a podle způsobu promývání pohybuje v rozmezí 70 až 90 %.

Filtrát po oddělení hydrogenuhlíčitanu je zbaven části organických látek a má světlejší barvu než původní odpadní voda. Jak filtrát, tak destilát z odparky obsahují organické látky a vedou se na biologické čištění.

Odpadní voda obsahuje malé množství palladia, které pochází z hydrogenačního katalyzátoru. Při dobrém promytí koláče hydrogenuhlíčitanu sodného přechází prakticky veškeré palladium do filtrátu, z něhož je ho možno vysrážet vhodnými komplexotvornými látkami. Protože se při zpracování odpadní vody podle vynálezu voda zahušťuje, zvyšuje se zároveň koncentrace palladia a tím i výtěžnost izolace drahého kovu z odpadní vody.

Filtrační koláč hydrogenuhlíčitanu obsahuje podle typu filtračního zařízení 20 až 40 % hmot. vody a dále organické látky v přepočtu na uhlík 1 až 2 % hmot. Podle úrovně promytí obsahuje vlhký koláč 0,1 až 2 % chloridu sodného. Pro získání čistého uhličitanu sodného je nutné organické látky spálit při teplotě 600 až 700 °C. Pokud spotřebitelům přítomnost organických látek nevádí, stačí filtrační koláč usušit při 140 až 220 °C, přičemž se hydrogenuhlíčitan rozloží na uhličitán.

Zařízení k provedení způsobu podle vynálezu je znázorněno na výkresu.

Zařízení se skládá z absorberu 1, opatřeného přítokem odpadní vody a vstupem oxidu uhličitého. Absorber 1 je propojen s dvoučlennou vakuovou odparkou 2, 3. spodní výstup odparky je připojen k reaktoru 4 druhého stupně absorpce. Reaktor 4 je opatřen účinným míchadlem a přívodem oxidu uhličitého. Reaktor 4 je propojen s reaktorem 5, k jehož výstupu je připojena odstředivka nebo kalolis 6. Na kalolis 6 navazuje sušárna 7.

Odpadní voda s teplotou 50 °C vstupuje (vstup A) do prvního stupně absorpce oxidu uhličitého, který je tvořen kolonou absorberu 1 vyplněnou kovovými kroužky. Odpadní voda se nastříkává do vrchu absorberu 1, do spodní části absorberu 1 přichází přebytečný oxid uhličitý ze druhého stupně absorpce. Oxid uhličitý, který se nespoteřeboval ve druhém absorpčním stupni se v prvním stupni úplně využije. Absorber 1 je opatřen obtokem, který umožňuje přepouštět část původní odpadní vody do již nauhličené odpadní vody, čímž se zajišťuje alkalická reakce v odparce.

Reakčním teplem rozpuštění oxidu uhličitýho se při průchodu prvním absorberem 1 zvýší teplota odpadní vody na 80 °C a s touto teplotou je částečně nauhličená voda přisávána do dvoučlenné vakuové odparky 2, 3, kde se zahustí na asi 60 % původní hmotnosti, přičemž v prvním členu odparky je teplota 70 °C, ve druhém pak 55 °C. Destilát z odparky (proudy B, C) obsahující těkavé organické látky především methanol a anilin se vede na biologické čištění. Podtlak v odparce je zajišťován odtahem plynů do vývěvy (proud D).

Zahuštěný roztok se nastříkuje do prvního reaktoru 4 druhého stupně absorpce, kam se zavádí i oxid uhličitý (vstup E). Reaktor 4 je opatřen účinným míchadlem, ke kterému se přivádí oxid uhličitý. Reaktor je chlazen v plášti vodou na 30 až 45 °C. Reakční směs přepadá spolu s přebytečným oxidem uhličitým z prvního reaktoru 4 do druhého reaktoru 5, kde se dokončí konverze uhličitánu na hydrogenuhličitan při pH = 6,5 až 7. Druhý reaktor je chlazen na 10 až 30 °C. Doba zdržení v obou reaktorech druhého stupně je 2 až 3 hodiny.

Reakční směs to je suspenze hydrogenuhličitánu sodného a organických kalů v roztoku chloridu sodného se filtruje na odstředivce nebo kalolisu 6 a promyje se studenou vodou (vstup F). Filtrát (proud G) obsahující chlorid sodný a netěkavé organické látky se vede na biologické čištění. Z tohoto filtrátu je možné izolovat palladium (pochází z hydrogenačního katalyzátoru) známými postupy.

Promytý filtrační koláč se suší pomocí páry v sušárně 7 při 140 až 220 °C, přičemž se získá uhličitan sodný, obsahující 2 až 5 % organických látek a 0,5 až 2 % chloridu sodného. Takový produkt (proud H) kvalitou postačuje pro některé aplikace. Jestliže má uhličitan sodný vyhovovat ČSN 653 110, musí se vyžítat při teplotě 600 až 700 °C. Odplyn ze sušárny 7 bohatý na oxid uhličitý je možné vrátit do absorpce.

Příklad 1

Odpadní voda obsahující 6,1 % NaOH a 10 % NaCl s obsahem organických látek vyjádřeným CHSK 28 000 mg O₂/l byla s teplotou 50 °C vedena do absorberu 1 rychlostí 15 l/h. Dospodu absorberu 1 byl zaváděn přebytečný CO₂ ze druhého absorpčního stupně. Stupeň zreagování NaOH v prvním stupni byl 25 %, počítáno na tvorbu NaHCO₃. Nauhličená odpadní voda nebyla v tomto případě zahušťována a po ochlazení byla nastříkována s teplotou 30 °C do druhého absorpčního stupně, který byl tvořen dvěma reaktory v sérii. Reaktory byly opatřeny vrtulovými míchadly s počtem otáček 10 s⁻¹. Objem každého reaktoru byl 30 l, celková zádrž kapaliny v obou reaktorech byla 30 l a doba zdržení tedy 2 hodiny. Do prvního reaktoru byl zaváděn čistý CO₂, který spolu s kapalinou přecházel do druhého reaktoru. V prvním reaktoru byla chlazením udržována teplota na 40 až 45 °C, ve druhém na 20 až 25 °C.

Suspenze vytékající ze druhého stupně absorpce byla vždy po nahromadění zpracována na odstředivce. Filtrační koláč byl promyt vodou v množství dva litry na jeden kilogram suchého koláče. Odstředěný koláč hydrogenuhličitánu obsahoval 20 % hmot. vody. Vysušením koláče byl získán hnědý uhličitan sodný s obsahem 0,51 % hmot. NaCl a 2,8 % hmot. C. Žíháním vzorku surového uhličitánu sodného na 650 °C po dobu jedné hodiny byl získán bílý produkt s obsahem 0,08 % hmot. nerozpustných látek. Výtěžek sušeného uhličitánu byl 78 %, počítané na hydroxid sodný obsažený v odpadní vodě.

Příklad 2

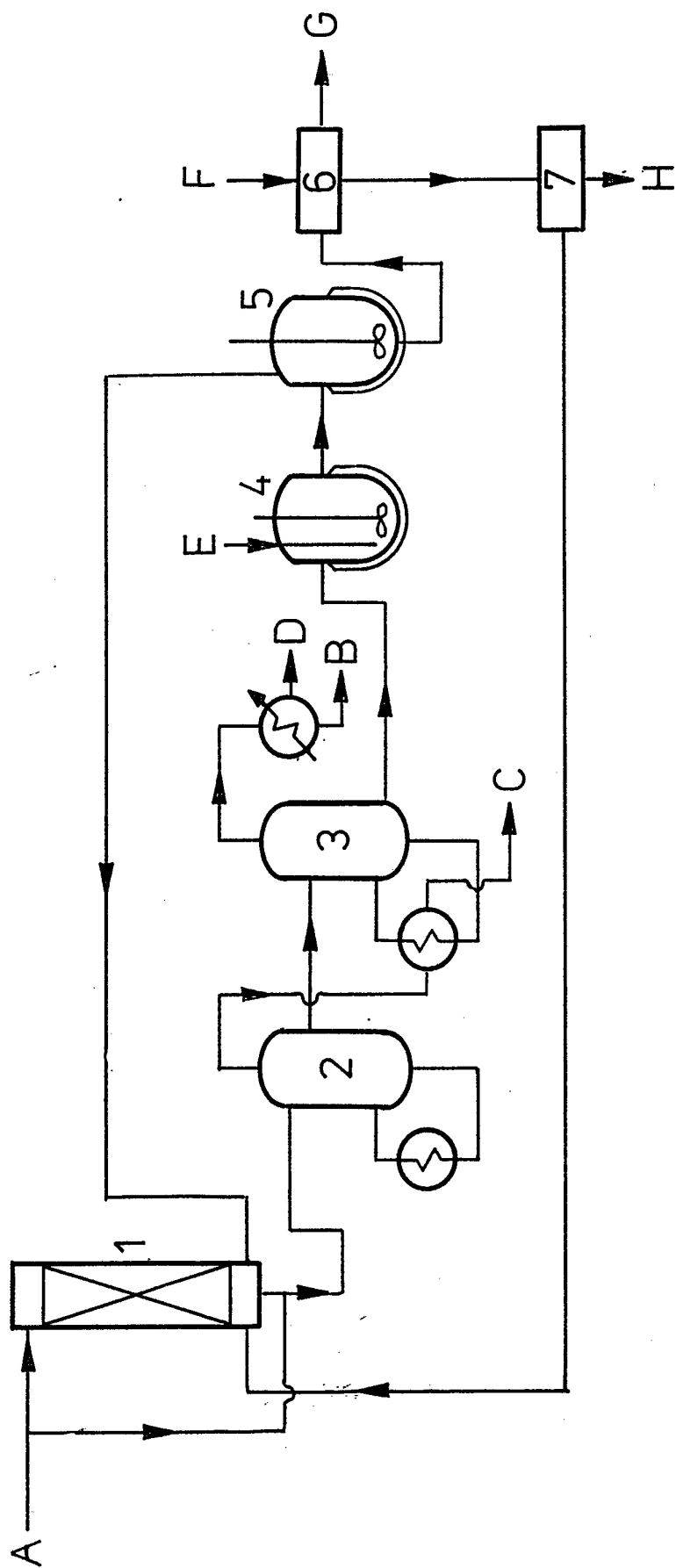
Postup byl stejný jen s tím rozdílem, že nauhličená voda z prvního stupně absorpce CO₂ byla odpařena na 65 % původní hmotnosti. Do reaktorů druhého stupně absorpce se nastříkovalo 10 litrů zahuštěné vody za hodinu a doba zdržení ve druhém stupni byla tedy tři hodiny. Zahuštěná voda reaguje s CO₂ poněkud pomaleji než voda původní.

Při odstřeďování suspenze hydrogenuhličitánu sodného o teplotě 24 °C byl koláč promyt dvěma litry vody na jeden kilogram suchého koláče. Vysušený uhličitan sodný obsahoval 1,5 % hmot. NaCl a 3,2 % hmot. C. Výtěžek sušeného uhličitánu byl 90 %, počítáno na hydroxid sodný obsažený v odpadní vodě.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob kontinuálního odsolování odpadní vody z výroby 4-aminodifenylaminu, obsahující hydroxid sodný, chlorid sodný a organické látky, působením oxidu uhličitého, vyznačující se tím, že se oxidem uhličitým působí na odpadní vodu ve dvou stupních, kdy v prvním stupni se působení provádí 20 až 50 % stechiometrického množství oxidu uhličitého za adiabatických podmínek při teplotě 40 až 80 °C a ve druhém stupni, ve kterém se působí oxidem uhličitým při teplotě 10 až 45 °C, přičemž v prvním stupni se případně použije oxid uhličitý odcházející ze druhého stupně a/nebo odpadající z termického rozkladu vznikajícího hydrogenuhličitanu sodného.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se odpadní voda částečně nauhličená v prvním stupni odpaří na 50 až 70 % původní hmotnosti, načež se vede do druhého stupně.
3. Způsob podle bodu 1 nebo 2, vyznačující se tím, že se druhý stupeň provádí ve dvou fázích za intenzivního míchání, přičemž v první fázi se chlazením udržuje teplota 20 až 45 °C a ve druhé 10 až 30 °C.

1 výkres



Obv. 1