



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

210 089

(11)

B1

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 05 11 79

(21) PV 7487-79

(51) Int. Cl.³ C 01 B 17/90
B 01 D 11/00
B 01 D 9/00

(40) Zverejnené 30 04 81

(45) Vydané 30 04 1982

(75)

Autor vynálezu FILÁK MIREK ing., BRATISLAVA
HÄSSLER JOZEF ing., IVANKA PRI DUNAJI

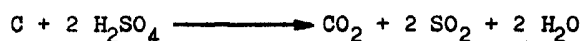
(54)

Spôsob regenerácie odpadovej zriedenej kyseliny sírovej znečistenej organickými a anorganickými zlúčeninami

Regenerácia odpadovej kyseliny sírovej vyznačená extrakciou zmesným extrakčným činidlom a indukovanou kryštalizáciou. Zmesné extrakčné činidlo sa skladá z esterov nižších mastných kyselín od C_3 do C_6 , benzénu a jeho homológov, nitrobenzénu a alkanických uhľovodíkov od C_6 do C_{10} . Odstránenie rozpustných anorganických solí sa robí vychladením roztoku na teplotu o $5-10^{\circ}C$ vyššiu ako je bod jej tuhnutia s následným prídavkom kryštálov odstraňovanej anorganickkej zlúčeniny na vyvolanie indukovanej kryštalizácie.

Vynález sa týka spôsobu regenerácie zriedenej odpadovej kyseliny sírovej znečistenej organickými a anorganickými zlúčeninami extrakciou a indukčnou kryštalizáciou.

Sú známe viaceré postupy regenerácie znečistenej odpadovej kyseliny sírovej. Ide zväčša o postupy majúce značný nárok na energiu, pričom čistota takto regenerovanej kyseliny nie je vždy vyhovujúca. Jedným z takýchto postupov je napr. oddestilovanie prchavých organických látok prefukovaním vodnou parou. Dochádza pritom k zriedovaniu v dôsledku kondenzácie vodnej pary. Pri termickom skoncentrovaní kyseliny sírovej dochádza napr. k sulfonácii prítomných fenolických zlúčenín. Vzniklé sulfonačné produkty sú odolné proti účinkom viacerých oxidačných činidiel. Po dosiahnutí 60-70 %-nej koncentrácie kyseliny sírovej, táto reaguje s prítomnými organickými látkami za vzniku elementárneho uhlíka, ktorý z časti reaguje s prítomnou kyselinou sírovou podľa rovnice:



Vzniklý kysličník siričitý sa vo väčšine prípadov nedá z exhalátov odstrániť, čím dochádza ku znečisťovaniu ovzdušia. Vzniklý elementárny uhlík odoláva oxidačným účinkom aj pri teplote 320 °C tak, že sa nedá odstrániť oxidáciou ani po 24 hod. vare. Takto regenerovaná kyselina sírová je žltej až hnedočervenej farby. Oxidácia organických zlúčenín sa dá urobiť tiež pomocou kyseliny dusičnej, chloristanom draselným alebo chlorečnanom draselným, pričom dochádza k značne silnému peneniu kyseliny sírovej, čo značne sťažuje dávkovanie oxidačných činidiel. V prípade ak ide o znečistenie len fenolickými látkami, je

možné ich odstrániť využitím polykondenzačnej reakcie s aldehydmi, ktorej výsledné produkty nie sú v zriedenej kyseline rozpustné. Ak odpadová kyselina sírová obsahuje znečistenie anorganického pôvodu vo forme napr. síranov, tieto pri zahusťovaní a podchladení vykryštalizujú a sú zväčša znečistené polyaddičnými organickými zlúčeninami. Tieto je možné z kryštálov odstrániť len zdĺhavým prekryštalovaním.

Regenerácia zriedenej kyseliny sírovej znečistenej napr. fenolickými zlúčeninami sa robí extrakciou esterami nižších mastných kyselín, étermi nižších mastných kyselín, napr. etylacetátom, butylacetátom, izopropyléterom a izobutyléterom. Nevýhoda tohto postupu je v tom, že tieto rozpúšťadlá s kyselinou sírovou vytvárajú emulziu, ktorú nie je možné oddeliť gravitačne, ba ani pomocou deemulgačných činidiel. Estery a étery nižších mastných kyselín nerozpúšťajú vyššie fenolické zlúčeniny ako aj niektoré nitrozlúčeniny. Tieto potom trvale znečisťujú regenerovanú kyselinu sírovú. Anorganické zlúčeniny, prítomné v odpadovej kyseline sírovej sa obvykle odstraňujú jej ochladením s následným prídavkom

ketonických zlúčenín, alebo esterov nižších mastných kyselín, čím dochádza k ich vykryštalizovaniu. Vykryštalizované sírany sa oddelia filtráciou. Frakčnou destiláciou sa z kyseliny sírovej odstráni organické polárne rozpúšťadlá, čo celý postup regenerácie značne ekonomicky znevýhodňuje.

Uvedené nedostatky pri regenerácii odpadovej kyseliny sírovej sa podľa vynálezu odstraňujú použitím zmesného extrakčného činidla, ktoré pozostáva zo zmesi esterov nižších mastných kyselín od C_3 - C_6 , benzénu alebo jeho homológov, nitrobenzénu a alkanických uhľovodíkov od C_6 - C_{10} .

Prítomnosť benzénu a jeho homológov v extrakčnom činidle umožňuje oddelenie vyšších fenolických zlúčenín, nitrobenzén umožňuje lepšiu extrakciu nitrozlúčenín a alkánické uhľovodíky $C_6 - C_{10}$ umožňujú rýchle a kvantitatívne oddelenie vrstvy extrakčného činidla od zriedenej kyseliny sírovej bežným gravitačným spôsobom bez tvorby emulzií.

Oddelenie anorganických zlúčenín z odpadovej kyseliny sírovej podľa vynálezu sa robí indukovanou kryštalizáciou rozpustených anorganických solí tak, že zriedenú kyselinu sírovú ochladíme 5 až 10 °C nad bod tuhnutia. Do takto vychladenej odpadovej kyseliny pridáme 0,1 - 0,5 váhových percent kryštálov anorganických solí prítomných v odpadovej kyseline sírovej.

Predmetom vynálezu sú aj tie prípady, keď sa na regeneráciu použije len jeden z uvedených spôsobov regenerácie odpadovej kyseliny sírovej.

Príklad 1

K 1 kg 20 %-nej odpadovej kyseliny sírovej znečistenej

10 g zmesi p-krezol, p-nitrofenol a

30 g $NaHSO_4$ pridáme

0,2 kg extrakčného činidla tohto zloženia:

5 obj. dielov butylacetátu,

80 obj. dielov benzénu,

5 obj. dielov nitrobenzénu a

10 obj. dielov heptánu.

Zmes odpadovej kyseliny sírovej a extrahovadla extrahujeme v kolóne s protiprúdym tokom. Po oddelení vrstiev kyselinu ochladíme na -10 °C až -15 °C a pridáme 0,1 - 1,0 g $NaHSO_4$. Za stáleho premiešavania necháme alkalický síran na očkovacích kryštáloch vykryštalizovať. Kryštály oddelíme centrifugáciou alebo dekantovaním.

Príklad 2

K 1 kg 30 %-nej odpadovej kyseliny sírovej obsahujúcej 5g dinitroortokrezolu a 40 g Na_2SO_4 pridáme 0,15 kg extrakčného činidla o tomto zložení:

10 obj. dielov etylacetátu,

75 obj. dielov toluénu,

10 obj. dielov nitrobenzénu a

5 obj. dielov oktánu.

Zmes zavedieme do extraktora a po oddelení vrstiev stiahneme vrstvu organických rozpúšťadiel. Vyextrahovanú kyselinu sírovú podchladíme ako v príklade 1. a pridáme 0,1 - 1,5g očkovacích kryštálov Na_2SO_4 , na ktorých počas stáleho miešania necháme vykryštalizovať zvyšok alkalického síranu.

Popísaný postup extrakcie znižuje obsah organických látok v odpadovej kyseline o 98 % a anorganické látky v dôsledku podchladenia a prídavku zárodočných kryštálov vypadávajú z kyseliny úplne.

Popísaným postupom regenerácie podľa vynálezu sa dosiahne oddelenie extrakčného čidla od odpadovej kyseliny v takej miere, že zbytkové znečistenie v ďalšom technologickom procese neprekáža a je možné ju okamžite vrátiť do výrobného procesu. Oddelenie anorganických solí indukovanou kryštalizáciou je ekonomicky výhodnejšie, nakoľko nevyžaduje oddelenie polárnych rozpúšťadiel frakčnou destiláciou. V prípade, že je potrebné zriedenú kyselinu po regenerácii zahustiť, je to možné realizovať termickým zahustením, zahustením prídavkom koncentrovanej kyseliny sírovej, alebo dosýtením kyslíčnikom sírovým, pričom nedochádza k úbytku kyseliny sírovej oxidoredukčnými alebo sulfonačnými reakciami.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob regenerácie odpadovej zriedenej kyseliny sírovej znečistenej organickými a anorganickými zlúčeninami vyznačujúci sa tým, že organické zlúčeniny sa extrahujú rozpúšťadlom zloženým z 5 až 10 obj. dielov esterov nižších mastných kyselín s počtom uhlíkov od C_1 až C_4 , 65 až 80 obj. dielov benzénu a jeho derivátov, 5 až 20 obj. dielov nitrobenzénu, 5 až 10 obj. dielov alkánických uhľovodíkov C_6 až C_{10} s následnou indukovanou kryštalizáciou podchladeného roztoku odpadnej kyseliny sírovej.
2. Spôsob regenerácie podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že indukovaná kryštalizácia sa robí prídavkom 0,1 - 3 hmotn. % kryštalických anorganických zlúčenín, vzťahovaným na množstvo anorganických zlúčenín rozpustených v kyseline.
3. Spôsob regenerácie podľa bodu 1 a 2 vyznačujúci sa tým, že indukovaná kryštalizácia sa robí v kyseline vychladenej na teplotu 5 - 10 °C nad bod jej tuhnutia.