

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

85 835

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 19.07.73 (P. 164173)

Pierwszeństwo: 20.07.72 dla zastrz. 1—4
Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 01.07.74

Opis patentowy opublikowano: 31.08.1978

MKP C02c 1/40
C07c 37/34

Int. Cl.². C02C 1/40
C07C 37/34



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Phenolchemie GmbH,
Gladbeck, (Republika Federalna Niemiec)

Sposób odfenolowania ścieków

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania fenolu ze ścieków.

Ostatnio znane są liczne metody usuwania fenolu ze ścieków. Najczęstsze z nich dotyczą odfenolowania ścieków powstających w koksownicach. Zazwyczaj ścieki zawierające fenol poddaje się ekstrakcji, przy czym fenol zawarty w ściekach przechodzi do rozpuszczalnika ekstrahującego. Fenol zebrany w ekstrakcji można odzyskiwać w najrozmaitszy sposób.

Opracowano sposoby, w których oddziela się rozpuszczalnik (ekstrahent) od fenoli poprzez oddestylowanie, o ile rozpuszczalnik ma niższą temperaturę wrzenia niż fenol. Z drugiej strony znane są również sposoby w których fenol oddziela się od rozpuszczalnika przez destylację i to w tych wypadkach, gdy rozpuszczalnik — ekstrahent ma wyższy punkt wrzenia niż fenol.

Do odzyskania zebranego w rozpuszczalniku fenolu stosuje się często metody, w których fenol wymywa się alkaliami, zwłaszcza ługiem sodowym.

Przy otrzymywaniu fenolu metodą kumenową otrzymuje się ścieki, których skład różni się znacznie od ścieków otrzymywanych przy przeróbce smoły. Można powiedzieć że skład tych ścieków jest zupełnie inny i ogólnie biorąc tylko fenol jest wspólnym składnikiem zawartych tam zanieczyszczeń.

W związku z tym, przy przeróbce ścieków, jeżeli powstawały one przy otrzymywaniu fenolu metodą kumenową, należało opracować nowe metody.

Także tu obrano drogę ekstrakcji ścieków rozpuszczalnikami proponując użycie np. benzenu, toluenu, ksylolu, kumenu, acetofenonu, tlenku mezytylu, octanu butylu, fosforanu, trójkrezyłu i innych substancji. Ponadto stosowano także jako rozpuszczalniki szczególnie aktywne mieszaniny np. tlenek mezytylu z benzenem, toluenem, ksylenem albo kumenem. Podobnie jako szczególnie aktywną używa się mieszaninę acetofenonu z innymi związkami aromatycznymi. Obok zastosowania do ekstrakcji czystych organicznych rozpuszczalników lub ich mieszanin zaproponowano obniżyć pH ścieków, ponieważ w kwaśnym środowisku można przeprowadzić prawie zupełne odfenolowanie, przy czym wartość pH leży w granicach 2—4.

Ponadto używa się równocześnie do wyodrębnienia fenolu z rozpuszczalnika ekstrakcyjnego, roztwór fenolanu sodowego, który powinien mieć możliwie stałą zawartość wolnego wodorotlenku sodu.

W oparciu o przytoczone przykłady usuwania fenolu ze ścieków jak też odzyskiwania fenolu z ekstraktów można dojść do wniosku że większość metod nie daje zadowalających wyników a stosowanie ich w skali technicznej napotyka na trudności ewentualnie czyni je prawie nieprzydatnymi. I tak techniczna realizacja sposobu opisanego w niemieckim patencie nr 1 075 119 okazała się wyjątkowo kosztowna i to dlatego że ścieki poddawane odfenolowaniu trzeba było silnie zakwaszać. Ogólnie biorąc, aby ekstrakcja fenolu kumenem przebiegała bez zakłóceń, należało wartość pH utrzymać ok. 1, najczęściej nawet poniżej tej wartości.

Przy wyższych wartościach pH powstawały podczas ekstrakcji warstwy, w których woda i kumen, zanieczyszczone składnikami ścieków, tworzyły rodzaj emulsji, której przy wartości pH większych od 1 nie można zniszczyć i nie tylko utrudnia ona przebieg procesu ale przez nią proces odfenolowania ścieków staje się praktycznie niemożliwym.

Warstwy tej emulsji, dalej nazwane „warstwami mulmy” narastały i prowadziły do tego, że z jednej strony ścieki opuszczające osadniki zawierały kumen a z drugiej strony wypływający kumen był zanieczyszczony ściekami. Ścieki zawierające kumen miały jeszcze znaczne ilości fenolu a kumen zanieczyszczony ściekami powodował znaczne zakłócenia w podłączonych dalej płuczkach kumenu z ługiem sodowym.

Trudności te można było pokonać tylko przez bardzo silne zakwaszenie. Efektem tej konieczności było wyjątkowo duże zużycie kwasu siarkowego, który używano do zakwaszania. Zanim te silnie kwaśne ścieki po odfenolowaniu można było odprowadzić do kolektora ścieków, należało je zneutralizować i to przy odpowiednio dużym zużyciu ługu sodowego. Efektem tego postępowania były wysokie zawartości soli w ściekach. Także z powodu silnego zakwaszenia ścieków poddawanych odfenolowaniu, całe urządzenie do odfenolowania powinno być sporządzone z wysokowartościowej stali szlachetnej.

Na skutek opisanych faktów i wynikających stąd kosztów uzyskany dochód z odzyskanego ługu fenolanu lub ewentualnie z otrzymanego żerń fenolu nie pokrywał w żadnym wypadku poniesionych kosztów.

Liczne próby przeprowadzone celem usunięcia trudności związanych z rozdziałem wykazały, że podczas ekstrakcji ścieków powstających przy wytwarzaniu fenolu metodą kumenową, do rozpuszczalnika ekstrakcyjnego przechodzą nie tylko fenol, ale także liczne inne zanieczyszczenia. Właśnie na skutek obecności tych zanieczyszczeń substancje tworzące „mulmę” oddziałują wyjątkowo niekorzystnie. W dalej podłączonych płuczkach z ługiem, do ługu przechodzą oprócz fenolu, także substancje tworzące „mulmę” i z fenolanami, po ich rozłożeniu, dostają się do ścieków poddawanych odfenolowywaniu.

Przez ten obieg niezbędny w zakładzie narasta ilość substancji tworzących „mulmę” i wywołuje opisane zakłócenia.

Obecnie stwierdzono nieoczekiwanie, że wymienionych trudności przy odfenolowywaniu ścieków powstających w kumenowej metodzie otrzymywania fenolu, przy użyciu kumenu jako rozpuszczalnika ekstrakcyjnego, można uniknąć w ten sposób, że użyty do ekstrakcji fenolu ze ścieków, kumen, przemylany następnie celem oddzielenia fenolu roztworem ługu sodowego, poddaje się przed tym przemylaniem działaniu 1–20% (wagowo) korzystnie 5–10% (wagowo) wodnego roztworu węglanu sodu, który ewentualnie może zawierać siarczan sodu w ilości 1–15% wagowych.

Przez to posunięcie wymywa się z kumenu i usuwa z obiegu substancje pochodzące ze ścieków i tworzące „mulmę”, przy czym składników mulmy nie udało się jeszcze dotąd zidentyfikować.

Wykazano w szeregu próbach, że roztwory węglanu sodu działają aktywnie w szerokim zakresie stężeń 1–20% wagowych, przy czym najkorzystniejsze działanie płuczące odnośnie wymywania substancji tworzących „mulmę” wykazał zakres stężeń 5–10% wagowych. Jeżeli używa się małych stężeń wodnego roztworu węglanu sodowego, to proces rozdziału można polepszyć przez dodatek siarczanu sodowego.

Poczyniono podobne obserwacje odnośnie dodawania do wymienionych wodnych roztworów węglanu sodu niewielkich ilości substancji niejonotwórczych, powierzchniowo czynnych jak np. eter arylopoliglikolowy. Dodatki te stosuje się korzystnie w ilości 0,001% wagowych. Ale także ilości poniżej dolnej granicy dają już wyraźny efekt.

Natomiast wyklucza się możliwość stosowania większych ilości głównie ze względów gospodarczych.

Substancje powierzchniowo czynne można dodawać albo do ścieków poddawanych odfenolowywaniu albo do kumenu przeznaczonego do ekstrakcji lub do obu faz. Jako substancje niejonotwórcze, powierzchniowo czynne stosuje się zwłaszcza eter arylopoliglikolowy na przykład eter alkilofenyłowy glikolu polietylenowego ewentualnie polipropylenowego, zwłaszcza eter normylofenyłowy tych glikoli. W handlu produkty te znane są pod nazwą „Tergitol nonionies”.

Szczególnie aktywny okazał się eter arylopoliglikolowy dostarczony przez Firmę Bayer pod nazwą Emulgator W/M.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w poniższych przykładach.

Przykład I. (porównawczy). Do 1-o litrowego cylindrycznego rozdzielacza z doszlifowanym korkiem wlewa się każdorazowo 500 ml ścieków i 500 ml kumenu. Obie fazy silnie się miesza w ciągu 1 minuty. Gdy nastąpi rozdział faz, mierzy się objętość warstwy mulmy zawartej między fazą wodną a fazą kumenu.

Ścieki zawierające fenol poddane analizie wykazują: wartość pH – 6,1, fenol – 1,2% wagowy, aceton – 2,9% wagowy, pozostałość po odparowaniu – 10,8% wagowy.

Pozostałość po odparowaniu składała się głównie z siarczanu sodu i zawierała niewielkie ilości octanu sodu, mrówczanu sodu i nieznanymi soli ewentualnie związków podobnych do soli oraz produktów kondensacji i polimeryzacji P_H ścieków zawierających fenol regulowano dodając różne ilości kwasu siarkowego.

Kumen stosowany do ekstrakcji posiadał następujący skład: Aceton 0.1% wagowych, keton metyloizobutyloowy – 0,15% wagowych, etylobenzen – 0,25% wagowych, n-propylobenzen – ślady, alfametylostyren – 0,05% wagowych, butylobenzen – 3,25% wagowych, kumen – 96,1% wagowych.

Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 1.

Jak wynika z danych w tabeli 1, wraz ze spadkiem wartości pH maleje objętość warstwy mulmy między warstwą wody i kumenu.

Godnym uwagi jest fakt, że jeszcze przy wartości pH = 3 i nawet w stosunkowo silnie kwaśnych ściekach o pH = 2, objętości warstwy mulmy są tak znaczne, że odfenolowywanie nie może przebiegać bez zakłóceń.

Dopiero dodatek do ścieków dalszych znacznych ilości kwasu celem uzyskania pH około 1 uniemożliwia tworzenie się warstwy mulmy i tym samym pozwala przeprowadzić proces odfenolowywania bez zakłóceń.

Przykład II (porównawczy). Aby dobitnie wykazać, że substancje tworzące mulmę pochodzą ze ścieków przemysłowych i przy niskich wartościach pH w znacznej części przechodzą do kumenu, wykonano próby porównawcze, w których badane ścieki przemywano kumem – ekstrahentem tak jak to opisano w przykładzie I.

Ścieki testowe sporządzono odpowiednio do danych charakterystycznych dla ścieków: wartość pH – 6,1; zawartość fenolu – 1,2% wagowych, acetonu – 2,9% wagowych, pozostałość po odparowaniu – 10,8% wagowych. Pozostałość po odparowaniu zawierał głównie siarczan sodu i niewielkie ilości octanu sodu i mrówczanu sodu. Ilość nieznanymi substancji nie można było dodać. Zgodnie z przykładem 1a wartość pH ścieków próbnych nastawiono na 5. Odfenolowanie przeprowadzone tak samo jak w przykładzie I wykazało, że po wytrząsaniu obu faz nastąpił natychmiastowy rozdział bez śladów tworzenia się mulmy. Z tego można z całą pewnością wnioskować, że tak w próbnych ściekach jak i w kumenu nie było substancji tworzących mulmę a pochodzą one tylko ze ścieków fabrycznych i przy odpowiednio niskich pH przechodzą głównie do fazy organicznej tzn. do kumenu.

Przykład III. Do prób stosowano te same ścieki testowe jak w przykładzie II. Jako fazę organiczną zastosowano kumen, który zgodnie z przykładem I, tabelą 1, pkt 1e otrzymano przy przeróbce silnie kwaśnych ścieków przemysłowych.

Po zmieszaniu ścieków testowych z wymienionym kumem tworzyła się natychmiast gruba warstwa mulmy o objętości około 20–30 ml. Przykład ten udowadnia, że składniki tworzące mulmę pochodzące ze ścieków przemysłowych po silnym zakwaszeniu w głównej części przechodzą do kumenu i potem po zmieszaniu ze ściekiem testowym, pozbawionym składników mulmy, dają się w pełni we znaki.

Przykład IV (porównawczy). Uzyskany zgodnie z tabelą 1, przykładem 1e kumen, zawierający fenol, zadawano ługiem sodowym w celu usunięcia fenolu. Ten ług sodowy zawierający fenolany używano do neutralizacji produktu rozpadu powstałego w metodzie kumenu przy rozkładzie nadtlenu wodoru kumenu za pomocą kwasu siarkowego. Otrzymywana tu faza wodna posiada skład mniej więcej taki jak w przykładzie 1 i jako ściek potraktowano ją kumem o składzie takim jak w przykładzie I. Praktycznie uzyskano te same wyniki jak w przykładzie I, w tabeli 1, to znaczy przy wartościach pH 5,4 i 3 tworzyły się znaczne ilości mulmy które zmniejszały się przy pH = 2 a pH = 1 występowały już tylko jako ślady. Przykład ten wykazuje że substancje tworzące mulmę przechodzą podczas ekstrakcji do kumenu, następnie podczas ekstrakcji fenolu za pomocą ługu przechodzą do ługu i głównie do warstwy wodnej, to znaczy w warunkach fabrycznych przechodzą do ścieków i w ten sposób, na skutek istniejącego obiegu kołowego, wywierają ujemny wpływ na proces odfenolowania.

Przykład V (według wynalazku). Próbę przeprowadzano tak jak w przykładzie IV, z tą zmianą, że kumen przed ekstrakcją fenolu za pomocą ługu sodowego przemywa się 10% (wagowo) wodnym roztworem węglanu sodu. Po odfenolowaniu kumenu za pomocą ługu sodowego i użyciu alkalicznego ługu fenolanu do zneutralizowania produktu rozpadu, zgodnie z przykładem IV, uzyskano fazę wodną zawierającą fenol, która odpowiadała wodnej fazie według przykładu IV.

Różnica wyszła na jaw w momencie gdy traktowano kumem wodną fazę tego przykładu celem

ekstrakcji fenolu. Nawet przy wysokich wartościach pH wodnej fazy, to znaczy przy $\text{pH} = 4,5$ nie tworzyła się mulma. Jedynie tylko na granicach faz zaobserwowano oznaki tworzenia się mulmy.

Próba ta wykazała, że substancje tworzące mulmę można wymyć z kumenu za pomocą wodnego roztworu węglanu sodu. Dzięki temu uniemożliwiono dalsze przejście mulmy do ługu fenolanów a tym samym w obieg. W ten sposób eliminuje się zakłócenia wywołane przez składniki mulmy.

Przykład VI (według wynalazku). Próby prowadzone podobnie jak w przykładzie V, przy czym stężenie roztworu węglanu sodu wahało się w granicach od 0,3–18% wagowych. Uzyskano wartości zestawiono w tabeli 2.

Z prób zestawionych w tabeli 2 wynika, że składniki tworzące mulmę, przechodzące do kumenu podczas ekstrakcji ścieków kumenu, usuwa się z niego przez przemywanie kumenu roztworem węglanu sodu i w ten sposób usuwa się z obiegu.

Z tabeli wynika poza tym, że szczególnie korzystne jest przemywanie roztworem węglanu sodowego o stężeniu powyżej 5% (wagowo). W warunkach fabrycznych stosuje się zwłaszcza roztwory węglanu sodu, o stężeniu węglanu sodu 5 do 10% wagowo.

Przykład VII (według wynalazku). Jak wynika z tabeli 2, przykłady 6d i 6e, rozdzielenie obu faz podczas przemywania kumenu rozcieńczonym roztworem węglanu sodu nie jest jeszcze całkowicie zadowalające ponieważ zaobserwowano jeszcze pewne tworzenie się mulmy. Rozdzielenie faz poprawia się i zmniejsza tworzenie mulmy przez dodanie do roztworów węglanu sodu – siarczanu sodu. Wyniki ujęto w tabeli 3.

Przykład VIII (według wynalazku). Jak widać z przykładów 6d i 6e w tabeli 2 obserwuje się przy użyciu rozcieńczonych roztworów węglanu sodu zły rozdział faz i powstawanie niewielkiej mulmy. Zjawisko to można poprawić przez dodatek siarczanu sodu tak jak w przykładzie VII.

Podobną poprawę zaobserwowano dzięki dodaniu do roztworu węglanu sodu niewielkich ilości substancji niejonotwórczych, powierzchniowo-czynnych z rodzaju niejonotwórczego eteru arylopoliglikolowego jak np: osiągalny w handlu emulgator W/M Farbenfabrik eh Bayer.

Te substancje powierzchniowo-czynne można dodać tak do ścieków jak i do kumenu lub też do obu faz i osiąga się jednokową poprawę odnośnie rozdziału faz jak też tworzenia się mulmy. Wyniki ujęto w tabeli 4.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odfenolowania ścieków powstających przy otrzymywaniu fenolu metodą kumenową przy użyciu do ekstrakcji kumenu jako rozpuszczalnika ekstrakcyjnego, z n a m i e n n y t y m, że kumen używany do ekstrakcji fenolu ze ścieków, przed jego przemywaniem ługiem sodowym celem oddzielenia fenolu, poddaje się działaniu wodnego roztworu węglanu sodu o stężeniu 1–20% wagowo, korzystnie 5–10% wagowo, przy czym do roztworu węglanu sodu dodaje się jeszcze ewentualnie siarczanu sodu w ilości 1–15% wagowo.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że dodaje się do roztworu węglanu sodu dodatkowo niejonotwórczą, powierzchniowo-czynną substancję, korzystnie w ilości 0,001–1% wagowych.

3. Sposób według zastrz. 2, z n a m i e n n y t y m, że substancję niejonotwórczą powierzchniowo-czynną dodaje się do ścieków poddawanych odfenolowaniu lub do kumenu przeznaczonego do ekstrakcji lub także do obu faz.

4. Sposób według zastrz. 2 lub 3, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję niejonotwórczą powierzchniowo-czynną stosuje się arylopoliglikolowy eter.

T a b e l a 1

Przykład nr	Ilość ścieków (ml)	Ilość kumenu (ml)	Dodatek stężonego kwasu siar- kowego (g)	Wartość pH	Objętość warstwy „mulmy” (ml)
1a	500	500	1	5	20 do 30
1b	500	500	3,5	4	20 do 30
1c	500	500	6,5	3	15 do 20
1d	500	500	9,5	2	ca 10
1e	500	500	23,5	1	ślady

T a b e l a 2

Przykład Nr	Stężenie roztworu węglanu sodu w % wagowych	Rozdziele- nie warstw węglanu sodu/kume- nu	Przemyty kumen (ml)	Ścieki (ml)	Tworzenie się mulmy (ml)
6a	18	b.dobre	500	500	brak
6b	10	b.dobre	500	500	brak
6c	5	dobre	500	500	brak
6d	1	wystarczające	500	500	ca 2
6e	0,3	niedosta- teczne	500	500	ca 5

T a b e l a 3

Przykład Nr	Skład roztworu przemysłowego		Rozdzielenie kumen/roz- twór przemys- łowy	Przemyty kumen (ml)	Ścieki (ml)	Tworzenie się mulmy (ml)
	Na ₂ CO ₃ %	Na ₂ SO ₄ %				
7a	5	5	b.dobre	500	500	brak
7b	1	10	dobre	500	500	ślady
7c	0,3	15	dobre	500	500	ca 2

T a b e l a 4

Przykład Nr	Skład roztworu przemysławającego		Rozdzielenie kumen/roz- twór przemys- wający	Przemysły kumen (ml)	Ścieki (ml)	Tworzenie się mulmy (ml)
	Na ₂ CO ₃ %	eter arylo- poliglikolo- wy %				
8a	5	0,02	b.dobre	500	500	brak
8b	1	0,02	zadawala- jące	500	500	ślady
8c	1	0,1	dobrze	500	500	brak
8d	1	0,3	dobrze	500	500	brak
8e	1	0,6	dobrze	500	500	brak