

129

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

88352

Patent dodatkowy
do patentu _____

MKPC02c 5/08

Zgłoszono: 18.05.74 (P. 171213)

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl.² C02C 5/02
C02C 5/08

Zgłoszenie ogłoszono: 02.05.75

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1978

Twórcy wynalazku: Ryszard Heropolitański, Mieczysław Malinowski, Aleksandra Obarska,
Wanda Bogdaniak-Sulińska, Zdzisław Sieniawski,
Aleksander Cebulski

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej,
Warszawa (Polska)

Sposób usuwania fenoli i metali ciężkich z odpadowych, stężonych roztworów wodnych soli sodowych lub potasowych

Wynalazek dotyczy sposobu usuwania fenoli i metali ciężkich z odpadowych, stężonych roztworów wodnych soli sodowych lub potasowych.

W licznych technologiach przemysłu chemicznego powstają jako produkty odpadowe stężone roztwory soli zanieczyszczone metalami ciężkimi jak na przykład: niklem, miedzią, manganem, czy chromem oraz często fenolami takimi jak: fenol, krezole, ksylenole, które są szczególnie uciążliwe do usunięcia. Przykładowo w procesie uzyskiwania fenolu za pomocą chlorobenzenu powstaje jako produkt uboczny wodny, około 20% roztwór chlorku sodu zawierający pewne ilości metali ciężkich oraz fenol w ilości około 500 mg w litrze. Dotychczas produkty te stanowiły bezużyteczny i kłopotliwy odpad, który odprowadza się do ścieków.

Istniejące metody usuwania fenolu z roztworów soli polegają przede wszystkim na ekstrakcji fenolu rozpuszczalnikami nie mieszającymi się z wodą, na przykład eterem dwufenylowym, chlorobenzenem, kumenem. Metody ekstrakcyjne nie prowadzą jednak do całkowitego usunięcia fenolu. Przeważnie pozostaje go około 30–90 mg w litrze. Poza tym przy metodach ekstrakcyjnych do warstwy wodnej przechodzi część rozpuszczalnika, którego usunięcie wymaga dodatkowych operacji. Inna metoda polega na zastosowaniu węgla aktywnego bądź żywic sorpcyjnych. Obie te metody odnoszą się jednak przede wszystkim do roztworów słabo zasolonych przy czym stosowanie węgla aktywnego jest kosztowne, ponieważ metody jego regeneracji są nieoptyczne.

W literaturze (Anal. Chem. 44,1, 139(1972 r.) wzmiankuje się o stosowaniu żywic adsorpcyjnych do usuwania różnych związków organicznych z roztworów wodnych. Stosując np. Amberlist XAD - 2 do usuwania fenolu bez zakwaszenia roztworu uzyskuje się 45% wydajności, stosując Amberlist XAD - 7 uzyskuje się 86%. Z polskiego opisu patentowego nr 87144 znany jest sposób wydzielania fenoli z produktów naftowych z roztworów wodnych, zwłaszcza ze ścieków, przy użyciu żywic adsorpcyjnych. W sposobie tym z poddawanych

oczyszczaniu roztworów usuwa się najpierw aceton, po czym roztwór doprowadza do pH 6 – 9,5 i przepuszcza przez kolumnę z żywicą adsorpcyjną. Taki sposób postępowania daje pozytywne wyniki tylko w przypadku niezbyt dużych stężeń soli nieorganicznych w tych roztworach.

Przy stężeniach soli dochodzących do 20% i więcej przy zastosowaniu znanej metody następuje bardzo szybkie przebiecie sorbentu, a tym samym metoda staje się nieopłacalna. Poza tym sposób ten przewiduje regenerację zablokowanego sorbentu acetonem bądź innym rozpuszczalnikiem niewodnym, co wymaga rozdestylowania eluentu w celu odzyskania rozpuszczalnika. Znane jest również stosowanie wymienników jonowych do selektywnego usuwania metali, zwykle stosuje się żywice kationowymiennne w formie sodowej w środowisku alkalicznym.

Jednakże zastosowanie znanych metod usuwania metali ciężkich w odniesieniu do stężonych roztworów soli sodu czy potasu daje rezultaty nieznaczne.

Okazało się, że sposobem według wynalazku można usunąć jednocześnie metale ciężkie i fenole ze stężonych roztworów soli z bardziej efektywnym skutkiem przez odpowiednie dobranie pH środowiska i wymienników jonowych.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku, odpadowy wodny roztwór soli, zawierający metale ciężkie oraz fenole doprowadza się do pH powyżej 7,5 i przepuszcza przez kolumnę wypełnioną kationitem w formie sodowej bądź potasowej. Po usunięciu metali ciężkich, które w takich warunkach prawie ilościowo zostają zamienione atomem sodu, lub potasu, roztwór oczyszczany, zawierający w dalszym ciągu fenole, przez dodanie kwasu doprowadza się do odczynu kwaśnego poniżej pH 6, na przykład do pH 4. Zakwaszony roztwór przepuszcza się z kolei przez kolumny wypełnione silnie porowatą żywicą sorpcyjną. Zablokowany natomiast sorbent regeneruje się przemywając go niskoprocentowym (0,2–1,5%) roztworem wodnym wodorotlenku sodu lub potasu, a otrzymany eluat kieruje się na przykład do produkcji fenolu, dla przygotowania roztworu wodorotlenku sodu. Żywicę kationowymienną regeneruje się w znany sposób. Do zmiany pH oczyszczanego roztworu najkorzystniej jest stosować kwasy i zasady zawierające te same aniony i kationy, które zawiera oczyszczony roztwór soli.

Sposób według wynalazku pozwala na usunięcie metali ciężkich do zawartości 10^{-4} – 10^{-6} oraz fenoli do zawartości nawet poniżej 0,1 mg w litrze przy większej efektywności sorpcji na jednostkę objętości sorbentu. Tak oczyszczony roztwór soli jest pełnowartościowym surowcem.

P r z y k ł a d I. W przykładzie użyto wodny roztwór chlorku sodu o następującym składzie:

chlorek sodu	21,5%
fenol	535 mg/l
miedź	$10^{-2}\%$
chrom	$10^{-2}\%$
nikiel	$10^{-3}\%$
żelazo	$10^{-1}\%$

Ciecz o powyższym składzie posiadającą pH 8,2 przepuszczono przez kolumnę wypełnioną kationitem – Wofatyt CA - 20 w formie sodowej. Roztwór przepuszczano z szybkością 4 objętości na jedną objętość jonitu na godzinę. Następnie wyciek z kolumny zakwaszono kwasem solnym do pH 4,2 i przepuszczano przez dwie kolumny pracujące szeregowo, wypełnione wysokoporowatą żywicą sorpcyjną Amberlit XAD – 4. Roztwór przepuszczano z taką samą szybkością jak przy usuwaniu metali ciężkich. Uzyskano ciecz o zawartości fenolu 0,8 mg/l oraz metali:

miedź	$10^{-7}\%$
chrom	$10^{-6}\%$
nikiel	$10^{-5}\%$
żelazo	$10^{-4}\%$

P r z y k ł a d II. W przykładzie użyto wodny roztwór siarczanu sodu o składzie:

siarczan sodu	25,3%
fenol	215 mg/l
krezole	324 mg/l
mangan	2 mg/l
miedź	4 mg/l
żelazo	8 mg/l

Oczyszczanie przeprowadzono identycznie jak w przykładzie I z tą różnicą, że na początku, przed skierowaniem cieczy na kolumny z kationitem w formie sodowej, zakalizowano ją do pH 8,5 przez dodanie wodorotlenku sodu. Uzyskano wyniki podobne jak w przykładzie I.

Przykład III. W przykładzie użyto roztwór chlorku o składzie jak w przykładzie I. Sposób oczyszczania przeprowadzano podobnie jak w przykładzie I z tą różnicą, że w kolejnych próbach zmieniano pH środowiska w fazie usuwania metali. W tabeli I przedstawiono wpływ pH na stopień usuwania metali. Zawartości metali podane w tabeli odnoszą się do wycieku po przepuszczeniu przez kolumnę 150 objętości solanki.

Tabela I

Stopień usuwania metali ciężkich
w zależności od pH środowiska

pH środowiska	Zawartość metali w wycieku w %			
	miedź	chrom	nikiel	żelazo
12,5	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}
11,3	10^{-4}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-4}
10,2	10^{-5}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-5}
9,1	10^{-5}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-5}
8,2	10^{-5}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}
7,2	10^{-5}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-4}
6,1	10^{-3}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-3}
4,3	10^{-2}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-2}

Po usunięciu metali wyciek z kolumny wypełnionej kationitem zakwaszono i przepuszczano przez kolumny wypełnione żywicą sorpcyjną podobnie jak w przykładzie I z tą różnicą, że w kolejnych próbach, zmieniano pH środowiska w fazie usuwania fenolu.

W tabeli II przedstawiono wpływ pH na stopień usuwania fenolu, w rubryce 2 podano ilości fenolu znajdujące się w wycieku po przepuszczeniu 150 objętości solanki licząc na objętość złoża w kolumnie.

Tabela II.

Stopień usuwania fenolu
w zależności od pH środowiska.

PH środowiska	Zawartość fenolu w wycieku mg/l
9,5	142,04
8,7	103,25
7,2	42,18
5,8	9,21
4,3	2,12
3,5	1,81
3,0	1,16

Zastzeżenie patentowe

Sposób usuwania fenoli i metali ciężkich z odpadowych, stężonych roztworów wodnych soli sodowych lub potasowych, przez zastosowanie wysokoporowatych żywic sorpcyjnych i kationowych wymienniczy, jonowych, z n a m i e n n y t y m, że stężone wodne roztwory soli sodowych lub potasowych, zawierające fenole i metale ciężkie doprowadza się do odczynu alkalicznego przy pH powyżej 7,5 i przeflowa przez złożo żywicy kationowymiennej w formie sodowej, bądź potasowej, a następnie po zmianie odczynu na kwaśny przy pH nie większym od 6 przepuszcza przez złożo wysokoporowatej żywicy sorpcyjnej.