

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

66655

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 85c,1

Zgłoszono: 06.XI.1969 (P 136 735)

Pierwszeństwo: _____

MKP C02c 1/40

Opublikowano: 10.II.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Tadeusz Bruchal, Kazimierz Mamoń, Władysław Mazurkiewicz

Właściciel patentu: Biuro Projektów Przemysłu Koksochemicznego „Koksoprojekt”, Zabrze (Polska)

Sposób usuwania fenoli i amoniaku z wód pogazowych, czadnicowych i wylewniczych oraz urządzenie do stosowania tego sposobu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania fenoli i amoniaku z wód pogazowych, czadnicowych i wylewniczych, uzyskiwanych w procesach zgazowania lub odgazowania węgla kamiennego oraz urządzenie do stosowania tego sposobu.

Wody pogazowe, wytwarzane w procesie zgazowania węgla kamiennego w czadnicach oraz w procesie wylewania węgla kamiennego zawierają znaczne ilości zanieczyszczeń oraz substancji toksycznych i w stanie surowym nie mogą być odprowadzane do wód powierzchniowych i do ziemi.

Ze względu na toksyczność i udziały ilościowe do najbardziej szkodliwych substancji, zawartych w wodach pogazowych, należą fenol i jego homologi oraz amoniak i jego związki, w szczególności lotne połączenia amonowe.

Dotychczas stosuje się szereg metod unieszkodliwiania wód pogazowych, czadnicowych i wylewniczych lub unieszkodliwienia zawartych w nich toksycznych ładunków fenoli. Niektóre metody zaliczane do destruktywnych, polegają na niszczeniu ładunków fenoli zawartych w wodach pogazowych przez spalanie katalityczne lub pod ciśnieniem, przez odparowanie i wprowadzenie w przepadku wód czadnicowych pary wodnej i fenoli z powietrzem podmuchowym do czadnic.

Metody te nie znajdują szerszego zastosowania ze względu na wysokie koszty eksploatacyjne oraz występujące trudności ruchowe, w szczególności w operacji nawilżania wodami pogazowymi czadnicowymi

2

wymi powietrza podmuchowego, wskutek zachodzących procesów polimeryzacji fenoli oraz zatykania wód krążących w wielokrotnym obiegu.

Również procesy adsorpcji fenoli na rozmaitych sorbentach i wymiennicach jonowych nie znalazły szerszego praktycznego zastosowania.

Wśród metod regeneratywnych, łączących usuwanie ładunków fenoli z ich odzyskiem, najszerze zastosowanie znalazły metody ekstrakcyjne, stosujące rozmaite rozpuszczalniki, na ogół organiczne, jak benzole, oleje smołowe, eter, estry lub ich mieszaniny, na przykład szeroko stosowany do odfenolowania wód pogazowych wylewniczych fenosolwan oraz octan butylowy lub izobutyloxy. Również i do odfenolowania wód pogazowych czadnicowych wprowadza się ostatnio octan butylowy, lecz na ogół w urządzeniach i aparaturze o konstrukcji stosowanej dotychczas do odfenolowania wód pogazowych wylewniczych. Dotyczy to w szczególności powszechnie stosowanych w tego rodzaju instalacjach podstawowych aparatów to jest ekstraktorów typu „pompa (mieszalnik) — odstożnik”, grupowanych w wielostopniowych zespołach połączonych szeregowo.

Stosowanie tego typu aparatów naraża jednak szereg niedogodności spowodowanych koniecznością wielokrotnego (na przykład siedmiokrotnego przy ośmiostopniowym ekstraktorze) przerywania procesu na mieszanie i odstawanie, ponadto znacznymi pojemnościami aparatury oraz stosunkowo dużymi

powierzchniami menisków lotnego rozpuszczalnika, co prowadzi do wysokich jego strat. Wewnątrz ekstraktorów tego typu znajduje się wiele przewodów i przegród, które podrażają koszty inwestycyjne z uwagi na wykonanie ze stali kwasoodpornych, ze względu na znaczną agresywność wód fenolowych.

Przy wszelkich naprawach zachodzi konieczność opróżniania aparatury z dużych ilości mediów, powodująca potrzebę utrzymywania znacznych rezerw magazynowych w zbiornikach operacyjnych. Konieczność wyposażenia zespołów wyżej wymienionych ekstraktorów komorowych w liczne agregaty pompowe stanowi dalszą niedogodność, rzutując zwiększająco zarówno na koszty inwestycyjne jak i eksploatacyjne.

Również odzysk amoniaku z wód pogazowych czadnicowych i wylewniczych nie został dotąd racjonalnie rozwiązany. Niektóre sposoby dotyczące odfenolowania wód pogazowych, na ogół pochodzących z wylewania węgla, zakładają odamoniakowanie wód przed ich odfenolowaniem. Procesy ewaporacji amoniaku w strumieniu znacznych ilości pary wodnej bezpośrednio prowadzą jednak nieuchronnie do odparowania dużych ilości fenoli jednowodorotlenowych, skażających produkt tej operacji to jest stężoną wodę amoniakalną, lub przedostających się do wód odpadowych oraz do atmosfery w przypadku produkowania siarczanu amonowego.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie wymienionych wyżej wad i niedogodności i opracowanie sposobu, za pomocą którego można usuwać fenole i amoniak z wód pogazowych, uzyskując przy tym fenole surowe, stanowiące cenny surowiec wtórny dla gospodarki oraz stężoną wodę amoniakalną, będącą produktem przydatnym do nawożenia gleby.

Cel ten osiągnięto przez zastosowanie przedmiotowego wynalazku, który polega na tym, że wody pogazowe z oczyszczalni gazu wylewnego stacji czadnic i wylewni poddaje się ekstrakcji octanem butylowym, a następnie wody odfenolowane poddaje się operacji odpędzania amoniaku i lotnych z parą wodną związków amonowych, przy czym do procesu ekstrakcji fenoli z wód pogazowych zastosowano ekstraktory kolumnowe niemechaniczne, z wypełnieniem, w miejsce droższych inwestycyjnie i bardziej niedogodnych w eksploatacji poziomych ekstraktorów komorowych typu „pompa — odstojnik”, o bardziej skomplikowanej konstrukcji. Operacje oczyszczania mechanicznego wód przed ekstrakcją prowadzone są według wynalazku w atmosferze gazu obojętnego, celem zapobieżenia procesom starzenia się wód pod wpływem tlenu atmosferycznego.

Proces saturacji wód oczyszczonych mechanicznie, poprzedzający proces ekstrakcji, prowadzony jest z użyciem produkowanych w urządzeniu oraz doprowadzanych z zewnątrz gazów z zawartością dwutlenku węgla.

Przed procesem destylacyjnej regeneracji rozpuszczalnika w zespole kolumn atmosferycznej i próżniowej wprowadzono wstępną destylację dla odwodnienia ekstraktu fenoli w octanie butylowym przez odbiór azeotropu wody i octanu butylowego.

Sposób i urządzenie według wynalazku wyróżniają się w porównaniu ze znanymi innymi stosowanymi rozwiązaniami przede wszystkim połączeniem odzysku fenoli z wód pogazowych z odzyskiem amoniaku, a ponadto odmiennymi rozwiązaniami w zakresie technologii procesów i operacji, jak i układu oraz konstrukcji aparatów.

Do zalet wynalazku zaliczyć przede wszystkim należy zastosowanie poza odzyskiem fenoli również odzysk amoniaku, w wyniku czego odfenolowane i odamoniakowane wody pogazowe mogą być w przypadku wód czadnicowych w pełni wtórnie wykorzystane w zamkniętym lub otwartym obiegu nawilżania powietrza podmuchowego do czadnic, bowiem zostają wyeliminowane nie tylko zjawiska polimeryzacji wskutek usunięcia fenoli, lecz również pienienia wód wskutek usuwania amoniaku i jego alkalicznych połączeń. Kierowanie do nawilżania powietrza podmuchowego, gorących (90—98°C) odfenolowanych i odamoniakowanych wód pogazowych czadnicowych przynosi ponadto dodatkowe efekty ekonomiczne z tytułu utylizacji ciepła, nie wymagają one bowiem podgrzewania przed skierowaniem do urządzeń nawilżających.

Urządzenie do stosowania sposobu według wynalazku wyjaśnione jest w przykładowym wykonaniu na załączonym rysunku schematu technologicznego.

Surowe wody pogazowe kierowane są do urządzeń do oczyszczania mechanicznego od zawieszin, smół i olejów, a mianowicie do odstojników wstępnych 1 okresowego działania, odstojnika olejów 2 i zbiorników magazynowych 3 i 4, spełniających również funkcję odstojników ciągłego działania oraz do filtrów żwirowych 5, pracujących pod ciśnieniem hydrostatycznym. Urządzenia oczyszczalni mechanicznej wód pogazowych pracują w atmosferze gazu obojętnego (na przykład azotu), a to celem zapobieżenia procesom starzenia się wód, jakie zachodziłoby pod wpływem tlenu powietrza i wpływały pogarszająco na efekty ekstrakcji fenoli.

Wody pogazowe, oczyszczone mechanicznie, są chłodzone do pożądanej optymalnej temperatury ekstrakcji w chłodnicy 6, a następnie kierowane do zespołu kolumn saturacyjnych i ekstrakcyjnych 7, 8. Do zespołu kolumn saturacyjnych 7 (jednej lub więcej) doprowadzane są wytwarzane w dalszych urządzeniach 11 i 12 gazy wzbogacone w dwutlenek węgla lub też doprowadzone z zewnątrz i zawierające głównie dwutlenek węgla, który wchodzi w reakcję chemiczną z zawartym w wodzie pogazowej wolnym amoniakiem i wiąże go na węglany amonowe.

Proces saturacji wód pogazowych przed ekstrakcją ma zadanie obniżenia pH z odczynu silnie alkalicznego w pobliże obojętnego, a nawet słabo kwaśnego, a to celem wzmożenia efektów ekstrakcji oraz celem zapobieżenia nadmiernym stratom rozpuszczalnika, ulegającego zmydłaniu w ośrodkach alkalicznych.

Proces ekstrakcji fenoli z wód pogazowych z użyciem octanu butylowego jako rozpuszczalnika prowadzony jest w jednej lub zespole kolumn ekstrakcyjnych 8, pracujących w układzie szeregowym, jako podstawowym, z zachowaniem reguły przeciwpływowego przepływu wody i rozpuszczalnika. Kolumny ekstrakcyjne mogą również pracować w ukła-

dzie równoległym, przy szeregowym przepływie wody pogazowej przez ekstraktory oraz równoległym przepływie rozpuszczalnika w kilku strugach, oddzielnie dla każdego ekstraktora. Celem dodatkowego wzmożenia efektów ekstrakcji część oddzielnego w górnych odstojnikowych przestrzeniach kolumn ekstrakcyjnych rozpuszczalnika, wynosząca 1/4 do 1/3 ilości doprowadzonego octanu butylowego, doprowadzana jest do pomp podających wodę pogazową do ekstraktorów. Regulacja warstw podziałowych wody pogazowej i octanu butylowego w kolumnach ekstrakcyjnych 8, następuje za pomocą podwójnego układu regulatorów poziomu 10 i 9, zabudowanych na rurociągach odprowadzających strugi wody pogazowej i rozpuszczalnika z kolumn.

Odzysk zawartego w wodach pogazowych po ekstrakcji octanu butylowego następuje w zespole kolumny odpędowej 12 i płuczki oparów 11 w procesie destylacji z parą wodną. W warunkach temperatur pracy zespołu tych dwu aparatów oraz w wyniku różnych cząstkowych prężności par i różnych rozpuszczalności w wodzie poszczególnych składników — w płuczce oparów 11 ma miejsce przede wszystkim wykroplenie i wymycie kondensującego się rozpuszczalnika, dalej amoniaku oraz w znacznie mniejszych ilościach dwutlenku węgla i siarkowodoru. Gazy opuszczające płuczkę oparów 11, wzbogacone w dwutlenek węgla odprowadzane są do kolumny saturacyjnej 7, a mieszanina doprowadzonej do płuczki części wód pogazowych i wykroplonego rozpuszczalnika — do rozdzielacza znajdującego się w dolnej części aparatu 11.

Wody pogazowe odfenolowane i pozbawione octanu butylowego są odprowadzane w stanie gorącym z kolumny 12 do odpędzacza amoniaku 13, w którym ma miejsce proces destylacji z parą wodną. Pary wodno-amoniakalne poddane są dwustopniowej operacji kondensacji oraz chłodzenia w deflegmatorze 14 i chłodnicy 15, przy czym uzyskiwana stężona woda amoniakalna stanowi produkt handlowy.

Wody pogazowe, odfenolowane i odamoniakowane są w stanie gorącym odprowadzane z odpędzacza amoniaku 13 bezpośrednio do nawilzaczy powietrza podmuchowego do czadnic.

Ekstrakt fenoli w octanie butylowym, odprowadzany z kolumn ekstrakcyjnych 10, 8 poddawany jest w zespole trzech kolumn rektyfikacyjnych 16, 17, 18 procesom destylacyjnego rozdziału na zregenerowany, zawracany do obiegu rozpuszczalnik oraz na fenole surowe, będące produktem handlowym.

W zespole kolumny odwadniającej 16, z przynależnymi aparatami (podgrzewacz surówki 19, wyparka 20, skraplacz — chłodnica 21, rozdzielacz 22) odbywa się destylacja ekstraktu zawodnionego, z odbiorem ze szczytu kolumny 16 azeotropu (octan butylowy — woda). Destylacja prowadzona jest z orosieniem octanem butylowym z uwagi na niekorzystny skład azeotropu o przeważającym udziale rozpuszczalnika.

W zespołach kolumny atmosferycznej 17 z przynależnymi aparatami (podgrzewacz surówki 23, wyparka 24, deflegmator 25, chłodnica 26) oraz kolumny próżniowej 18 z osprzętem (chłodnica 27, wyparka 28, skraplacz — chłodnica 29, chłodnica 30, zes-

pół aparatów strumieniowych z chłodnicami 31, zamknięcia barometryczne 32, 33, odbieralnik próżniowy produktu 34) prowadzi się właściwy proces destylacyjnego rozdziału ekstraktu odwodnionego. Z uwagi na zjawisko azeotropii w kolumnie atmosferycznej 17 oddestylowuje się z ekstraktu tylko część octanu butylowego, lecz o optymalnej dla procesu ekstrakcji czystości zregenerowanego rozpuszczalnika, o minimalnych resztkowych zawartościach fenoli, w kolumnie próżniowej natomiast oddestylowuje się octan butylowy i część fenoli, by zapewnić normową jakość uzyskiwanych jako produkt fenoli, pozbawionych lub zawierających minimalne ilości octanu butylowego. Potrzebna w tym ostatnim procesie próżnia wytwarzana jest przy pomocy podwójnego dwustopniowego zespołu aparatów strumieniowych 31.

Dla zapobieżenia nadmiernym stratom stosowanego w procesie ekstrakcji fenoli z wód pogazowych octanu butylowego, jak również stratom odpędzanego z wód po ekstrakcji fenoli amoniaku, urządzenie wyposażone jest w niezaznaczone na rysunku kolektorowe sieci odpowietrzeń, przy czym przed odprowadzeniem do atmosfery wyloty z sieci kolektorowych kierowane są do skruberów zraszanych wodą, wychwytyjących octan butylowy i amoniak. Ponieważ octan butylowy jako ester ulega zmydłaniu w roztworach alkalicznych zastosowano dwie odrębne sieci kolektorowe, a mianowicie jedną dla odpowietrzeń z zawartością w parach octanu butylowego i drugą z zawartością w parach amoniaku. Odpowietrzenia z zawartością octanu butylowego z aparatów (8), (9), (10), (22), (26), (32) i (33) wprowadzone są do kolumny saturacyjnej (7), a odpowietrzenia z zawartością amoniaku z aparatów (15) i (35) do płuczki oparów (11).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania fenoli i amoniaku z wód pogazowych, czadnicowych i wylewniczych ze zgazowania węgla kamiennego w czadnicach oraz odgazowania węgla kamiennego w wylewniach, **znamienny tym**, że zafenolowane wody pogazowe odprowadzane z oczyszczalni gazu wylewnego stacji czadnic i wylewni poddaje się ekstrakcji octanem butylowym, a następnie wody odfenolowane poddaje się operacji odpędzania amoniaku i lotnych z parą wodną związków amonowych, przy czym proces ekstrakcji fenoli z wód pogazowych octanem butylowym prowadzi się w jednej lub w zespole kolumn ekstrakcyjnych (8), niemechanicznych, z wypełnieniem ceramicznym, pracujących w układzie równoległym lub szeregowym, przy przepływie rozpuszczalnika przez kolumny jedną lub kilkoma oddzielnymi strugami, z zachowaniem zasady przeciwnopływu przepływu wody pogazowej szeregowo przez kolumny, a ponadto że regulację warstwy podziałowej wody pogazowej i octanu butylowego w dolnej odstojnikowej części kolumn ekstrakcyjnych przeprowadza się za pomocą regulatora poziomu (9), zabudowanego na rurociągu odprowadzającym z dolnej odstojnikowej przestrzeni kolumn ekstrakcyjnych wody pogazowe odfenolowane oraz dodatkowego regulatora poziomu (10), zabudowane-

go na rurociągu octanu butylowego odpływającego z górnej odстойnikowej przestrzeni kolumn ekstrakcyjnych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że część octanu butylowego, wynosząca od 1/4 do 1/3 ilości doprowadzonego rozpuszczalnika, odprowadzana jest z górnej odстойnikowej przestrzeni kolumn ekstrakcyjnych (8) i kierowana do pomp tłoczających wodę pogazową do kolumn ekstrakcyjnych, przy czym w pompach następuje zmieszanie obu faz ciekłych, uczestniczących w procesie ekstrakcji.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że wody pogazowe po odfenolowaniu i następnym odamoniakowaniu odprowadza się w przypadku wód czadnicowych w stanie gorącym, to jest o temperaturze 90 do 98°C, do urządzeń do nawilżania powietrza podmuchowego kierowanego do czadnic.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że odprowadzony z kolumn ekstrakcyjnych ekstrakt fenoli w octanie butylowym jest przed właściwym procesem destylacyjnego rozdziału w kolumnach atmosferycznej (17) i próżniowej (18) poddawany odwodnieniu przez oddestylowanie wody w postaci azeotropu z octanem butylowym, odbieranego jako produkt szczytowy z kolumny odwadniającej (16).

5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że proces ekstrakcji fenoli poprzedza się procesem saturacji wód pogazowych, przy czym stosuje się produkowane w instalacji do odfenolowania opary z zawartością dwutlenku węgla oraz dwutlenek węgla doprowadzony z zewnątrz, korzystnie z butli sprężonego dwutlenku węgla lub w postaci wzbogaconych w dwutlenek węgla spalin i innych gazów, zaś urządzenia do mechanicznego oczyszczania wód pogazowych przed saturacją i ekstrakcją (1), (2), (3) i (4) pracują w atmosferze gazu obojętnego, korzystnie azotu.

6. Urządzenie do stosowania sposobu usuwania fenoli i amoniaku z wód pogazowych, czadnicowych i wylewniczych według zastrz. 1, złożone z zestawów aparatów do mechanicznego oczyszczenia wody pogazowej, do chłodzenia wody pogazowej, do saturacji wody pogazowej przed ekstrakcją, do ekstrakcji fenoli z wody pogazowej octanem butylowym, do odzysku octanu butylowego z wód po ekstrakcji, do odpędzania amoniaku z wód odfenolowanych i produkcji stężonej wody amoniakalnej, do destylacyjnego rozdziału ekstraktu fenoli w octanie butylowym na zregenerowany i zawracany do ekstrakcji rozpuszczalnik i na będące produktem handlowym fenole surowe, oraz wyposażone w odrębne kolektorowe sieci gazu ochronnego i odpowietrzeń, **znamiennie tym**, że składa się z jednej lub zespołu kolumn ekstrakcyjnych (8), niemechanicznych, z wypełnieniem ceramicznym, oraz że każda kolumna ekstrakcyjna (8) wyposażona jest w zespół dwu regulatorów poziomu przelewów (9) i (10) obu uczestniczących w procesie ekstrakcji faz ciekłych, przy czym jeden (9) zabudowany jest na rurociągu odprowadzającym z dolnej przestrzeni odстойnikowej kolumny ekstrakcyjnej (8) wodę pogazową jako fazę cięższą, a drugi (10) na rurociągu odprowadzającym z górnej przestrzeni odстойnikowej kolumny ekstrakcyjnej (8) octan butylowy jako fazę lżejszą.

7. Urządzenie do stosowania sposobu według zastrz. 6, **znamiennie tym**, że ma dwie odrębne sieci kolektorowe odpowietrzeń, wprowadzone do oddzielnych skrubierów zraszanych wodą pogazową, a mianowicie jeden dla zawierających pary octanu butylowego odpowietrzeń z aparatów (8), (9), (10), (22), (26), (32) i (33) do kolumny saturacyjnej (7) oraz drugi dla zawierających w parach amoniak odpowietrzeń z aparatów (15) i (35) do płuczki (7).

