

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

⑫ OPIS PATENTOWY ⑰ PL ⑪ 186231

⑬ B1

⑳ Numer zgłoszenia: 317766

⑤① IntCl⁷

㉑ Data zgłoszenia: 31.12.1996

C02F 1/04

C02F 1/28

C02F 1/58

⑤④

Sposób oczyszczania ścieków zawierających fenol i aceton

CZYTELNO
OGÓLNA

④③ Zgłoszenie ogłoszono:
06.07.1998 BUP 14/98

④⑤ O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.12.2003 WUP 12/03

⑦③ Uprawniony z patentu:
Instytut Chemii Przemysłowej
im. Prof. Ignacego Mościckiego,
Warszawa, PL

⑦② Twórcy wynalazku:
Włodzimierz Ratajczak, Warszawa, PL
Marek Plesnar, Warszawa, PL
Michał Żebrowski, Płock, PL
Stanisław Szablewski, Płock, PL
Miroslaw Karabin, Płock, PL
Tadeusz Porębski, Warszawa, PL
Robert Pijus, Płock, PL
Sławomir Tomzik, Warszawa, PL

⑦④ Pełnomocnik:
Królikowska Anna, Instytut Chemii
Przemysłowej im. Prof. Ignacego Mościckiego

⑦⑦

1. Sposób oczyszczania ścieków zawierających fenol i aceton przez usuwanie z nich acetonu przez destylację i fenolu przez sorpcję na sorbentach polimerowych oraz regenerację sorbentu przez przemywanie acetonem, **znamienny tym**, że do regeneracji sorbentu stosuje się aceton wydestylowany ze ścieków przy użyciu kolumny destylacyjnej, z której wyprowadza się, na wysokości 3-5 półki powyżej półki zasilania, produkt boczny zawierający substancje tworzące z wodą azeotropy wrzące powyżej temperatury wrzenia acetonu, zaś w trakcie regeneracji złoża sorbentu część wycieku, powstającego w czasie wymywania acetonu z sorbentu przy użyciu oczyszczonego ścieku, stanowiącą końcowe 1,5-3 objętości licząc na objętość złoża sorbentu, wprowadza się do kolumny destylacyjnej usuwającej aceton z wyjściowego ścieku.

PL 186231 B1

Sposób oczyszczania ścieków zawierających fenol i aceton

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania ścieków zawierających fenol i aceton przez usuwanie z nich acetonu przez destylację i fenolu przez sorpcję na sorbentach polimerowych oraz regenerację sorbentu przez przemywanie acetonem, **znamienny tym**, że do regeneracji sorbentu stosuje się aceton wydestylowany ze ścieków przy użyciu kolumny destylacyjnej, z której wyprowadza się, na wysokości 3-5 półki powyżej półki zasilania, produkt boczny zawierający substancje tworzące z wodą azeotropy wrzące powyżej temperatury wrzenia acetonu, zaś w trakcie regeneracji złoża sorbentu część wycieku, powstającego w czasie wymywania acetonu z sorbentu przy użyciu oczyszczonego ścieku, stanowiącą końcowe 1,5-3 objętości licząc na objętość złoża sorbentu, wprowadza się do kolumny destylacyjnej usuwającej aceton z wyjściowego ścieku.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że produkt boczny odbiera się w ilości 5-15% w stosunku do ilości odzyskanego acetonu.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania ścieków, zawierających fenol i aceton przez usuwanie acetonu i fenolu, w wyniku prowadzenia kolejno operacji ich destylacji na kolumnie rektyfikacyjnej oraz operacji sorpcji na złożu sorbentu polimerowego.

Zafenolowane ścieki poprodukcyjne, zwłaszcza ścieki z instalacji fenolu i acetonu powstające podczas wydzielania fenolu i acetonu z tzw. mieszaniny rozkładczej, uzyskiwanej w wyniku katalitycznego rozkładu wodoronadtlenku kumenu, zawierają szereg zanieczyszczeń, w tym przede wszystkim fenol (1,5-3,0% wag.), aceton (2,5-5,0% wag.) oraz sole sodowe w formie siarczanu, mrówczanu i octanu (razem 2,0-4,0% wag.). W mniejszych ilościach (poniżej 0,1% wag.) występują w nich również substancje organiczne typowe dla procesu produkcji fenolu i acetonu, między innymi: kumen, α -metylostyren, tlenek mezytylu czy acetofenon.

Znane są sposoby usuwania z wyżej opisanych ścieków fenolu przy użyciu sorbentów polimerowych, a także sposoby destylacyjnego odzysku z nich acetonu. Według polskiego opisu patentowego N° 137357 do usuwania fenolu ze ścieków używa się filtra utworzonego ze złoża sorbentu polimerowego będącego makroporowatym kopolimerem polistyrenu usieciowanego dwuwinylobenzenem. Złoże sorbentu po załadowaniu fenolem poddawane jest regeneracji, polegającej na przemyciu go czystym acetonem produkowanym w tejże wytwórni. Wyciek ze złoża sorbentu uzyskiwany w trakcie regeneracji, t.j. regenerat zawierający głównie aceton, fenol, wodę i mieszaninę soli sodowych, poddaje się dalszemu przerobowi zwracając go do głównego ciągu produkcyjnego w celu odzyskania acetonu i fenolu. Wydzielenie z mieszaniny rozkładczej czystego acetonu przy użyciu destylacji wymaga zastosowania ciągu trzech kolumn rektyfikacyjnych i zużycia określonej ilości energii cieplnej. W celu zmniejszenia energochłonności operacji odzysku acetonu z regeneratu w polskim opisie patentowym N° 152006 zaproponowano używanie do regeneracji złoża frakcji acetonowo-wodnej będącej destylatem pierwszej kolumny z ciągu destylacji fenolu i acetonu. Okazało się jednak, że skład frakcji acetonowo-wodnej jest mało stabilny, oraz że zawiera ona duże ilości węglowodorów (kumenu i α -metylostyrenu), które pogarszają wyniki regeneracji sorbentu. Odzysk czynnika regenerującego (acetonu) w głównym ciągu destylacyjnym oznacza również ściśle powiązanie pracy instalacji ofenolowania ścieków z pracą całej wytwórni, co jest istotną niedogodnością, gdyż wtedy instalacja nie może oczyszczać ścieków w okresie postoju (na przykład remontu) wytwórni.

Znaczący wpływ na wyniki pracy układu odfenolowania ścieku ma umiejscowienie w węzle technologicznym kolumny destylacyjnej wydzielającej aceton ze ścieku. Usuwanie acetonu ze ścieku przed jego odfenolowaniem na złożu sorbentu gwarantuje optymalne warunki pracy złoża sorbentu, jednak w ścieku już oczyszczonym zazwyczaj pojawia się wtórnie aceton wprowadzany do układu w czasie regeneracji sorbentu. Próby zapobiegania temu zjawisku, poprzez zwiększenie ilości wody płuczącej zawracanej do odzysku acetonu, prowadzą do niekontrolowanego wzrostu masy ścieków zafenolowanych, gdyż faza wodna regeneratu w trakcie przerobu w głównym ciągu technologicznym nasycy się fenolem i wraca jako ściek. Usuwanie acetonu ze ścieku po jego odfenolowaniu rozwiązuje problem acetonu w ścieku oczyszczonym, jednak taki ściek zawiera znacznie więcej fenolu, gdyż jego sorpcja jest hamowana przez eluujące działanie acetonu występującego w ścieku surowym.

Nieoczekiwanie okazało się, że niedogodności tych można uniknąć o ile będzie się postępować w sposób według niniejszego wynalazku. W szczególności nieoczekiwanie okazało się, że postępując według wynalazku, można równocześnie:

- osiągnąć pełne usunięcie fenolu i acetonu ze ścieku wyprowadzanego z wytwórni fenolu i acetonu,
- zmniejszyć zużycie energii cieplnej niezbędnej do odzysku czynnika regenerującego,
- uniezależnić pracę węzła sorpcyjnego odfenolowania ścieku od pracy głównego ciągu produkcyjnego.

Według wynalazku sposób oczyszczania ścieków zawierających fenol i aceton na drodze usuwania acetonu przez destylację i fenolu przez sorpcję na sorbentach polimerowych z następną regeneracją sorbentu przez przemywanie go acetonem polega na tym, że jako czynnika regenerującego (regenerantu) używa się nie czystego acetonu, lecz acetonu wydzielonego destylacyjnie z przerabianego ścieku poprodukcyjnego, przy czym w celu uzyskania acetonu o czystości wymaganej dla regenerantu, z kolumny destylacyjnej acetonu wyprowadza się produkt boczny zawierający substancje organiczne tworzące z wodą azeotropy wrzące powyżej temperatury wrzenia acetonu, zaś w trakcie regeneracji sorbentu część wycieku powstającego w czasie odmywania złoża od acetonu przy użyciu oczyszczonego ścieku (stanowiącą końcowe 1,5-3 objętości licząc na objętość złoża sorbentu) zawraca się i wprowadza się do oddzielnej kolumny destylacyjnej usuwającej z nich aceton.

Korzystnie jest odbierać strumień produktu bocznego, stanowiący 5-15% strumienia acetonu wydestylowanego ze ścieków surowych, z 3-5 półki powyżej półki zasilania kolumny ściekiem surowym.

Korzystnie jest aceton wydestylowany ze ścieków podawać do strumienia orosienia kolumny służącej do odzysku acetonu z regeneratu, gdyż pozwala to osiągać dalsze oczyszczenie acetonu oraz obniża zapotrzebowanie na energię.

Stosowanie, według wynalazku, zawrotu części wycieku z regeneracji złoża sorbentu zwiększa, co prawda, samą objętość ścieku, który trzeba poddać odfenolowaniu, lecz nie powoduje wzrostu ładunku fenolu, który trzeba zatrzymać na złożu sorbentu, gdyż jak wynika z badań zawrócona frakcja regeneratu zawiera (obok 5-15% acetonu) nie więcej niż 0,1% fenolu. W efekcie postępowanie według wynalazku nie powoduje konieczności zwiększenia objętości złoża sorbentu, ponieważ w przypadku oczyszczania ścieków zafenolowanych (zawierających powyżej 1,5% fenolu) czynnikiem decydującym o objętości złoża jest wielkość ładunku fenolu, który złożo ma zatrzymać, a nie sumaryczna objętość ścieku poddawanego oczyszczaniu.

Ilość acetonu wydestylowana ze ścieku surowego z nadmiarem pokrywa ewentualne straty procesowe występujące w czasie regeneracji, w związku z czym nie ma potrzeby całkowitego wydzielania acetonu z tej części regeneratu, która jest kierowana na oddzielną kolumnę destylacyjną, dzięki czemu można ograniczyć ilość ciepła zużywanego w tym aparacie.

P r z y k ł a d

Schemat instalacji pracującej sposobem według wynalazku przedstawiono na rysunku. Ścieki z wytwórni fenolu i acetonu (strumień I) w ilości 1000 kg/godz., zawierające (w % wagowych) fenol (2,0%), aceton (4,0%), sole sodowe (3,1% w przeliczeniu na siarczan sodu) oraz kumen i α -metylostyren (po 0,03%), podaje się destylacji na 12-to półkowej kolumnie

destylacyjnej (ap. 2) w celu wydzielenia z nich acetonu. Ścieki te najpierw przepływają przez przeciwwąrowy wymiennik ciepła 1, w którym ogrzewają się ciepłem odbieranym od pogonu kolumny 2. Podgrzane ścieki zostają wprowadzone na 5 półkę kolumny 2. Jednocześnie w to samo miejsce podaje się ze zbiornika 11 300 kg/godz strumienia X, który uzyskiwany jest w trakcie regeneracji złoża sorbentu i zawiera między innymi 10,1% acetonu, 0,2% fenolu i 3,2% soli sodowych. Destylacja prowadzona jest pod ciśnieniem atmosferycznym, przy stosunku $O : D = 6$. Ciepło niezbędne do prowadzenia destylacji dostarcza niskociśnieniowa para wodna za pośrednictwem zagrzewacza 3. Opary odbierane ze szczytu kolumny 2 skraplane są w kondensatorze 4 i magazynowane w zbiorniku orosienia 5. Skropliny ze zbiornika 5 dzielone są na 2 części: większość z nich kierowana jest na szczyt kolumny 2 jako orosienie, a pozostała część to destylat składający się głównie z acetonu (94,5%) i zawierający wodę (5,4%) oraz fenol, kumen i α -metylostyren (każdy poniżej 0,05%). Destylat w ilości 70 kg/godz. (strumień II) kierowany jest na szczyt kolumny destylacyjnej 15 jako część jej orosienia. Z 8 półki kolumny 2, to jest 3 półki powyżej półki zasilającej, odbierany jest w ilości 7,0 kg/godz ciekły produkt boczny (strumień III), który odprowadzany jest do przerobu w wytwórni fenolu i acetonu. Strumień ten zawiera aceton (47,2%), wodę (44,2%), kumen (4,2%), α -metylostyren (4,0%) oraz fenol (0,3%). Z kuba kolumny 2 odbierane są ścieki odacetonowane, zawierające poniżej 0,1% acetonu, które po schłodzeniu w wymienniku ciepła 1 do temperatury około 35°C magazynowane są w zbiorniku 6.

Ze zbiornika 6 ścieki odacetonowane przez 12 godzin podawane są w ilości 2000 kg/godz. (strumień IV) na górę absorbera 7 zawierającego 3 m³ sorbentu polimerowego Amberlite XAD-4.

Wyciek z dołu absorbera 7 dzielony jest według czasu trwania sorpcji na 3 porcje i najpierw przez 2,5 godziny odprowadzany jest do zbiornika 12, potem przez 2,5 godziny do zbiornika 13, a następnie przez 7 godzin ścieki oczyszczone (strumień XII) wyprowadzane są poza instalację. Ścieki oczyszczone początkowo zawierają 0,2% acetonu i 0,05% fenolu, zaś pod koniec cyklu sorpcji już 0,1% acetonu i 0,1% fenolu.

Po 12 godzinach przepuszczania ścieku przez absorber 7 złożo sorbentu musi zostać poddane regeneracji. W czasie trwania regeneracji ścieki odacetonowane z kolumny 2 gromadzone są w zbiorniku 6.

Regeneracja sorbentu składa się z 3 etapów i rozpoczyna opróżnieniem absorbera 7 z cieczy, która w ciągu 1 godziny jest ewakuowana do zbiornika 6 (strumień V). Następnie absorber 7 przez 2 godziny przemywany jest od dołu acetonem. Przez pierwszą godzinę dozuje się 2250 kg zawrotowego regeneratu ze zbiornika 8 (strumień VI), potem w ciągu kolejnej godziny 4000 kg destylatu acetonowego ze zbiornika 9 (strumień VII). W tym czasie cały wyciek acetonowy z absorbera 7 gromadzony jest w zbiorniku 10.

Ostatni etap regeneracji to dwukrotne przemycie sorbentu ściekami, co ma doprowadzić do jak najdokładniejszego usunięcia acetonu ze złoża sorbentu. W tym celu najpierw w ciągu 1 godziny podaje się na absorber 7 ze zbiornika 12 około 5 m³ ścieku (strumień VIII), zgromadzonego tam w pierwszych 2,5 godzinach trwania sorpcji. Ściek ten zawiera 3,5% acetonu i 0,04% fenolu. W ciągu następnej godziny przez złożo sorbentu przepuszcza się 5 m³ ścieku ze zbiornika 13 (strumień IX), w którym magazynowana jest druga porcja wycieku z absorbera 7 (odbierana pomiędzy 2,5 a 5 godziną okresu trwania sorpcji). Strumień IX zawiera już znacznie mniej acetonu (1,1%) niż strumień VIII, ale tyle samo fenolu (0,04%).

Wycieki z operacji wymywania acetonu ze złoża sorbentu kierowane są kolejno: przez pierwsze 0,5 godziny do zbiornika 8 (strumień VI), przez następne 2 godziny do zbiornika 10, a potem przez kolejne 2,5 godziny do zbiornika 11.

Po takiej, trwającej około 5 godzin, regeneracji złożo sorbentu jest gotowe do następnego cyklu sorpcji fenolu ze ścieku.

Wyciek zgromadzony w zbiorniku 11 kierowany jest (strumień X) do kolumny destylacyjnej 2, gdzie poddawany jest przerobowi łącznie ze strumieniem ścieków zafenolowanych (strumień I).

Wyciek zgromadzony w zbiorniku 10 (6650 kg w trakcie jednej regeneracji) podawany jest jako strumień XI na kolumnę destylacyjną 15, na której odzyskuje się z niego aceton.

Przed wprowadzeniem na kolumnę 15 strumień XI przepływa przez wymiennik ciepła 14, w którym zagrzewa się odbierając ciepło od strumienia pogonu tej kolumny.

Destylację na kolumnie 15 prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym, przy stosunku $O : D = 0,4$. Kolumna 15 wypełniona jest pierścieniami Białeckiego $\phi = 12,5$ mm, całkowita wysokość wypełnienia wynosi 5 metrów.

Ciepło niezbędne do prowadzenia destylacji dostarcza niskociśnieniowa para wodna za pośrednictwem zagrzewacza 16.

Opary odbierane ze szczytu kolumny 15 skraplane są w kondensatorze 17 i spływają do zbiornika orosienia 18. Zasadnicza część kropli ze zbiornika 18 jako destylat acetonowy magazynowana jest (około 235 kg/godz.) w zbiorniku 9, a tylko niewielka ich ilość trafia na szczyt kolumny 15 jako część orosienia. Pozostałą część orosienia kolumny 15 stanowi strumień II otrzymywany jako destylat kolumny 2.

Destylat acetonowy (strumień VII) zawierający ponad 97% acetonu (oraz około 2,8% wody i po 0,01% kumenu, α -metylostyrenu i fenolu) wykorzystywany jest następnie do wymywania fenolu ze złoża sorbentu podczas kolejnej jego regeneracji.

Wywar odbierany z dołu kolumny 15 (strumień XII, około 225 kg/godz), zawierający przede wszystkim wodę (72,7%), fenol (8,9%) i aceton (16,0%) oraz do 2,3% soli sodowych, schładzany jest w wymienniku ciepła 14 i wyprowadzany z instalacji do przerobu w głównym ciągu produkcyjnym wytwórni fenolu i acetonu.

