



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005138739/15, 12.12.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
12.12.2005

(45) Опубликовано: 20.09.2007 Бюл. № 26

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: С.С.ВИНОГРАДОВ. Экологически
безопасное гальваническое производство,
вып.3, М., 1998, с.216. RU 2116974 C1,
10.08.1998. SU 1731733 A, 07.05.1992. SU
1325060 A, 23.07.1987. US 6071409 A,
06.06.2000. US 6824687 B2, 30.11.2004. DE
4234763 A1, 21.04.1994.

Адрес для переписки:

427968, Удмуртская Республика, г. Сарапул,
ул. Калинина, 3, ОАО "Элеконд", Главному
инженеру А.В. Степанову

(72) Автор(ы):

Легошина Вера Рашидовна (RU),
Степанов Александр Викторович (RU),
Лебедев Виктор Петрович (RU),
Бушланова Светлана Ивановна (RU),
Прокопьева Татьяна Владимировна (RU),
Ермолович Людмила Владимировна (RU),
Зернова Надежда Павловна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Открытое акционерное общество "Элеконд" (RU)

(54) СПОСОБ ЛОКАЛЬНОЙ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ ОТ
ФЕНОЛОВ

(57) Реферат:

Изобретение касается экстракционной очистки стоков и отработанных растворов с содержанием фенолов выше 60 мг/дм³. В предложенном способе полученные жидкие фазы экстракта фенола и рафината сточной воды отделяют друг от друга каким-либо механическим способом, после чего производят извлечение фенола разделением жидких фаз по составу. Активирование собранных стоков в начале цикла очистки ведут раствором универсального промывочного технического средства, представляющего собой водный раствор-комплекс неионогенных, ионогенных ПАВ с

добавками, содержащий в качестве основных компонентов кремнийорганические композиции неионогенных ПАВ, гидроксида натрия и ионогенных ПАВ - алкилбензолсульфонаты и соли высших жирных кислот. Затем проводят одновременное активирование первичного экстракта и извлечение фенола из экстракта. Способ доступен и прост в эксплуатации, может быть применен на любом предприятии, имеющем производства с подобными отработанными растворами, и позволяет значительно повысить эффективность очистки от фенолов и ускорить ее цикл при минимальных энерго- и ресурсозатратах. 4 з.п. ф-лы, 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C02F 1/26 (2006.01)*C02F 101/34* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2005138739/15, 12.12.2005**(24) Effective date for property rights: **12.12.2005**(45) Date of publication: **20.09.2007 Bull. 26**

Mail address:

**427968, Udmurtskaja Respublika, g. Sarapul,
ul. Kalinina, 3, OAO "Ehlekond", Glavnomu
inzheneru A.V. Stepanovu**

(72) Inventor(s):

**Legoshina Vera Rashidovna (RU),
Stepanov Aleksandr Viktorovich (RU),
Lebedev Viktor Petrovich (RU),
Bushlanova Svetlana Ivanovna (RU),
Prokop'eva Tat'jana Vladimirovna (RU),
Ermolovich Ljudmila Vladimirovna (RU),
Zernova Nadezhda Pavlovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo "Ehlekond"
(RU)**

(54) **PROCESS OF LOCAL EXTRACTIVE PURIFICATION OF PHENOL-POLLUTED SPENT SOLUTIONS**

(57) Abstract:

FIELD: waste water treatment.

SUBSTANCE: invention concerns extractive purification of effluents and spent solutions with content of phenols above 60 mg/dm³. In the process proposed, resulting liquid phases of phenol extract and waste water raffinate are separated from each other through a mechanical way, after which phenol is removed by separation of liquid phases according to composition. Activation of collected effluents in the beginning of purification cycle is performed with solution of multi-purpose industrial washing agent, which is aqueous solution of nonionic-

ionic surfactant complex with additives containing, as main components, organosilicon compositions of nonionic surfactants, sodium hydroxide, and ionic surfactants (alkylbenzenesulfonates and higher fatty acid salts). Thereafter, activation of primary extract is conducted simultaneously with removal of phenol therefrom.

EFFECT: simplified process, which can be implemented at any enterprise performing processes producing spent solutions, enhanced phenol removal efficiency, and speeded up cycle at minimum power and material consumption.

5 cl, 1 tbl

Изобретение касается производств, главным образом небольших, в процессе деятельности которых образуются стоки из растворов, содержащих фенолы выше установленной предельно допустимой концентрации, и относится непосредственно к очистке отработанных растворов от фенолов, а более конкретно - к очистке отработанных

5 растворов с содержанием фенолов 60 мг/дм³ и выше.

Известен способ очистки сточных вод от фенолов с помощью углей, описанный в учебном пособии А.И.Родионова, В.Н.Круглова, Н.С.Торочешникова "Техника защиты окружающей среды", М., Химия, с. 248, 249, 268, 309, например селективных сильно карбонизированных малозольных углей с высокой пористой структурой различных марок, а также углей марок ИГП-90 и КАД (йодный уголь), БАУ и ОУ (сухой уголь), АГЗ, АП-3, когда за счет их высокой поглотительной способности увеличивается степень извлечения фенолов с 50 до 99%, причем сорбционная емкость уменьшается с повышением логарифма концентрации водородных ионов (рН) среды, например при рН 9 она составляет всего 10-15%. При этом регенерацию углей производят термическим способом в

10

15

20

многopодовых печах или печах с кипящим слоем при температуре 870-930°С, в результате чего из углей теряется 10-15% адсорбента, или с помощью растворителей, таких как этиловый эфир, бензол, щелочь, в результате чего достигается степень регенерации соответственно 85, 70, 37%. Удаление фенолов также можно произвести с помощью аммиачной воды. Практически полной дефенолизации сточных вод можно

25 добиться, если использовать в качестве адсорбента сульфат железа, модифицированный полиакриламидом и карбоксиметилцеллюлозой.

Этот способ очистки имеет недостатки, которые связаны с применением специального оборудования, в том числе и для регенерации углей, и необходимостью иметь для обработки достаточно большое количество сточных вод, загрязненных фенолом, то есть

30 большие объемы производства и высокую концентрацию фенолов в их стоках, а также с применением установок газоочистного улавливающего оборудования.

Известен также метод озонирования, описанный в указанном выше источнике, с помощью которого тоже можно очищать сточные воды от фенолов. По отношению к фенолам озон проявляет высокую активность в широком диапазоне концентраций, от 0 до

35

1000 мг/дм³. Механизм окисления фенола озоном как в кислотных, так и в щелочных растворах одинаков, однако скорости реакции в разных средах значительно отличаются: константы скорости распада фенола увеличиваются с возрастанием рН. В результате, после ряда превращений, образуются карбоновые кислоты. При этом с увеличением температуры скорость и полнота окисления значительно возрастают, однако глубокое окисление фенола до углекислого газа и воды не экономично даже при повышенных температурах.

Недостатки этого способа заключаются не только в том, что он нуждается в специальном оборудовании и большом количестве сточных вод для выполнения очистки, но и в использовании дорогостоящего озона.

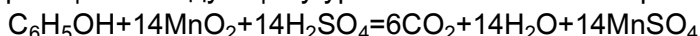
40 Наиболее близким способом (прототипом) очистки сточных вод от фенола является способ, использующий жидкостную экстракцию, описанный в учебном пособии С.С.Виноградова "Экологически безопасное гальваническое производство", под редакцией проф. В.Н.Кудрявцева, выпуск 3, приложение к журналу "Гальванотехника и обработка поверхности", М., Глобус, 1998 г., с.216. В ее основе лежит массообменный процесс, протекающий с участием двух взаимно нерастворимых или ограниченно растворимых жидких фаз, исходного отработанного раствора (сточной воды) и экстрагента, между которыми распределяется экстрагируемое вещество, в данном случае фенол, и которые для повышения скорости процесса приводят в тесный контакт. В результате взаимодействия получают экстракт как раствор фенола в экстрагенте и рафинат как остаточный исходный раствор, из которого с той или иной степенью полноты удален фенол, т.е. обесфеноленную сточную воду. Полученные жидкие фазы экстракта и рафината отделяют друг от друга отстаиванием, центрифугированием или другими механическими способами. После этого производят извлечение фенола из экстракта

45

50

любым методом, позволяющим осуществить разделение жидких фаз по составу, например выпариванием, дистилляцией, химическим взаимодействием, осаждением. Здесь имеется необходимость извлекать экстрагент из рафината, так как в процессе экстракции экстрагент частично растворяется в сточных водах, становясь для них новым

5 загрязнителем. При этом происходит потеря экстрагента со сточными водами, которая допустима лишь при условии его низкой стоимости и растворимости в воде до концентрации не выше предельно допустимой. Для экстракции фенолов из сточных вод обычно используют простые эфиры, такие как диэтиловый, дибутиловый, диизопропиловый, и сложные эфиры, такие как этилацетат, изобутилацетат, 10 изоамилацетат, а также их смеси, как описано в указанном выше учебном пособии С.С.Виноградова, с.22. В качестве примера можно рассмотреть очистку сточных вод от фенола экстракцией с использованием в качестве экстрагента фенсольвана, который состоит из смеси сложных алифатических эфиров, что описано в указанном выше учебном 15 пособии А.И.Родионова, В.Н.Круглова, Н.С.Торочешникова, с.268. Сначала фенолсодержащие сточные воды для перевода фенолятов в свободные фенолы охлаждают до температуры 20-25°C в холодильнике и продувают дымовыми газами, содержащими углекислый газ, после чего сточные воды поступают на экстракцию в первую ступень экстрактора. Из первой ступени экстрактора образовавшийся экстракт отправляют в ректификационную колонну, где отгоняется фенсольван, который после конденсации 20 отправляют в емкость-сборник, а фенол направляют на использование или утилизацию. Рафинат, состоящий из обесфеноленной воды, из последней ступени экстрактора направляют в ректификационную колонну, где паром отдувают фенсольван, который затем снова направляют в емкость-сборник. Степень извлечения фенолов из сточной воды здесь достигает 92-97%, а остаточная концентрация фенолов составляет не более 800 мг/дм³. 25 Доочистку сточных вод производят окислением в серной кислоте с помощью диоксида марганца по следующему уравнению химической реакции:



Недостатками этого способа являются: большая трудоемкость процесса, связанная с выполнением ряда предварительных технологических операций по разбавлению водой, 30 охлаждению, продувке дымовыми газами; существенный расход ресурсов; потребность в специальном оборудовании; образование дополнительного количества токсичных отходов, содержащих ионы тяжелых металлов, которые подлежат утилизации на специальных полигонах.

Задачей изобретения является очистка отработанных растворов, содержащих фенолы в 35 концентрациях 60 мг/дм³ и выше, с получением технического результата, который заключается в повышении эффективности процесса очистки, когда обеспечивают существенное снижение содержания фенолов и последующее достижение безопасных величин концентрации фенола в очищаемых растворах за существенно меньшее время, при этом не применяют ни дополнительные технологические операции по разбавлению 40 водой, охлаждению, продувке дымовыми газами, ни дополнительное оборудование и, следовательно, получают нормативно очищенные стоки с меньшими энерго- и ресурсозатратами.

Эта задача решается в предлагаемом способе локальной экстракционной очистки стоков с фенолсодержащими отработанными растворами, который заключается в массообменном 45 процессе двух взаимно нерастворимых или ограниченно растворимых жидких фаз - сточной воды и экстрагента, между которыми распределяется фенол и которые для повышения скорости процесса экстракции приводят путем смешивания в тесный контакт друг с другом, где полученные жидкие фазы экстракта фенола и рафината сточной воды отделяют друг от друга каким-либо механическим способом, после чего производят 50 извлечение фенола из экстракта любым методом, позволяющим осуществить разделение жидких фаз по составу, а рафинат, разбавленный водой до содержания фенола не выше предельно допустимой концентрации, сливают в кислотощелочную канализацию. При этом в начале цикла очистки производят активирование, т.е. возбуждение или усиление

активности ("Словарь иностранных слов", М., изд. ООО "Русский язык - Медиа", 2003), собранных стоков с фенолсодержащими отработанными растворами активированным раствором активирующего средства, а извлечение фенола из экстракта производят путем экстракции, также используя в качестве экстрагента активированный раствор

5 активирующего средства. В качестве активирующего средства применяют универсальное промывочное техническое средство, например марки УПТС-2002 ТУ 2458-001-455229898-2002, являющееся экологически чистым продуктом, на 100% биологически разлагаемым, при попадании которого в канализацию не происходит «отравляющего» и разрушающего воздействия на биологические очистные системы сооружений канализации.

10 Универсальное промывочное техническое средство, представляющее собой водный раствор-комплекс неионогенных, ионогенных ПАВ с добавками, содержащий в качестве основных компонентов кремнийорганические композиции неионогенных ПАВ, гидроксида натрия и ионогенных ПАВ - алкилбензолсульфонаты, и соли высших жирных кислот, в виде активированного раствора применяется для активирования стоков, а также как
15 экстрагент. Универсальное промывочное техническое средство активируется при разбавлении его водой, что повышает активность его взаимодействия со стоками, и при смешивании стоков с активированным раствором универсального промывочного технического средства происходит также усиление их активности. Именно активирование стоков не только позволяет ускорить процесс очистки сточных вод от фенолов, не
20 прибегая к применению специальных ускоряющих средств, но и дает синергический эффект, поскольку активированный раствор универсального промывочного технического средства, кроме того, что оно является еще и экстрагентом, действует также и как высокоэффективное моющее средство, ингибитор и деэмульгатор, а экстракция происходит за счет обмена и координации экстрагента с фенолом, в результате чего образуются
25 нетоксичные внутрикомплексные соединения.

Высокая эффективность очистки достигается благодаря избирательному воздействию универсального промывочного технического средства на цепи химических веществ путем разрыва межфазового натяжения между поверхностями очищаемого отработанного раствора и универсального промывочного технического средства как экстрагента и
30 активирующего средства.

В результате тесного взаимодействия активированного раствора универсального промывочного технического средства и отработанного раствора, загрязненного фенолом, получают первичный экстракт - раствор извлекаемого фенола в экстрагенте, дающий
35 верхний слой зеленого цвета, и рафинат - обесфеноленный с той или иной степенью остаточный исходный раствор. Полученные жидкие фазы первичного экстракта и рафината отделяют друг от друга механическим способом, например отстаиванием. После этого рафинат разбавляют водой до установленного значения предельно допустимой концентрации фенола в сточных водах ($0,072 \text{ мг/дм}^3$), а активированный раствор универсального промывочного технического средства в качестве экстрагента вновь вводят
40 во взаимодействие с первичным экстрактом и повторяют процесс экстракции еще раз.

Предлагаемое изобретение осуществлено на ОАО «Элеконд», г.Сарапул.

Принципиальная технологическая схема локальной экстракционной очистки отработанных растворов от фенола включает в себя следующие этапы:

1. Сбор отработанного раствора, загрязненного фенолом, в накопитель, например
45 полиэтиленовую емкость с завинчивающейся крышкой.

2. Приготовление активированного раствора универсального промывочного технического средства путем разбавления его водой в соотношении 1:100 по объему.

3. Смешивание по объему 1 части стока с отработанным фенолсодержащим раствором и 2 частей активированного раствора универсального промывочного технического средства
50 и тщательное перемешивание в течение 3 минут, не менее.

4. Отстаивание в течение 2 часов с образованием рафината в нижнем слое и первичного экстракта в верхнем слое.

5. Разбавление образовавшегося рафината, который имеет концентрацию фенола в

стоке не более 0,4 мг/дм³, водой в соотношении 1:3 по объему с последующим сливом в кислотощелочную канализацию.

6. Извлечение фенола путем экстракции, добавляя к образовавшемуся первичному экстракту в качестве экстрагента и одновременно активирующего средства активированный раствор универсального промывочного технического средства в соотношении 1:2 по объему и тщательно перемешивая в течение 3 минут, не менее, с образованием вторичного экстракта и, при необходимости, разбавление его водой до установленного значения предельно допустимой концентрации для фенола.

Предлагаемый способ очистки отработанных растворов от фенолов свободен от недостатков способа-прототипа, в том числе не требует проводить регенерацию экстрагента, так как нет необходимости возвращать его в цикл, а также прост и доступен для эксплуатации, не занимает много времени и не оказывает никакого неблагоприятного воздействия на биологическую систему городских очистных сооружений канализации, так как при попадании в нее активированного раствора универсального промывочного технического средства последнее разлагается на углекислый газ и воду, а образовавшиеся внутрикомплексные соединения с фенолом не являются токсичными.

Результаты, полученные в ходе промышленного внедрения заявляемого способа локальной экстракционной очистки отработанного раствора, загрязненного фенолом, а также экспериментальные данные по способу-прототипу представлены в таблице.

Способ очистки	Предельно допустимая концентрация фенола, мг/дм ³	Фактическая концентрация фенола, мг/дм ³					Время выполнения очистки, ч
		до очистки	в				
			рафинате	первичном	вторичном	после: * небольшого разбавления водой / ** доочистки (метод - на с.2-4)	
Заявляемый	0,072	60,0	0,2-0,4	5,7-7,6	0,04-0,1	* 0,072 и менее	2,5
Прототип		60,0	0	12,5	-	**3,4	24

Приведенные данные показывают значительное ускорение процесса, а также резкое снижение концентрации фенола при очистке заявляемым способом относительно прототипа, когда содержание фенола во вторичном экстракте получается настолько малым, что нередко сразу позволяет получить концентрацию фенола допустимой величины либо довести до таковой добавлением небольшого количества воды - при том, что способ-прототип нуждается в дополнительных технологических операциях, оборудовании и ресурсах, в т.ч. в большом количестве воды для завершающего разбавления. Все это свидетельствует о том, что заявляемый способ обеспечивает очень высокую эффективность очистки фенолсодержащих стоков.

Формула изобретения

1. Способ локальной экстракционной очистки отработанных растворов от фенолов, заключающийся в массообменном процессе двух взаимно нерастворимых или ограниченно растворимых жидких фаз, сточной воды и экстрагента, между которыми распределяется фенол и которые для повышения скорости процесса экстракции приводят путем смешивания в тесный контакт друг с другом, где полученные жидкие фазы экстракта фенола и рафината сточной воды отделяют друг от друга каким-либо механическим способом, после чего производят извлечение фенола из экстракта любым методом, позволяющим осуществить разделение жидких фаз по составу, а рафинат, разбавленный водой до содержания фенола не выше предельно допустимой концентрации, сливают в кислотощелочную канализацию, отличающийся тем, что активированным раствором универсального промывочного технического средства, представляющего собой водный раствор-комплекс неионогенных, ионогенных ПАВ с добавками, содержащий в качестве основных компонентов кремнийорганические композиции неионогенных ПАВ, гидроксида натрия и ионогенных ПАВ - алкилбензолсульфонаты и соли высших жирных кислот, производят в начале цикла очистки активирование собранных фенолсодержащих стоков,

затем одновременное активирование первичного экстракта и в качестве экстрагента извлечение фенола из экстракта.

5 2. Способ по п.1, отличающийся тем, что активированный раствор универсального промывочного технического средства получают, разбавляя средство водой в соотношении 1:100 по объему.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что активирование собранных стоков с фенолсодержащими отработанными растворами производят путем их смешивания с активированным раствором универсального промывочного технического средства в соотношении 1:2 по объему и тщательного перемешивания в течение не менее 3 мин.

10 4.Способ по п.1, отличающийся тем, что одновременное активирование первичного экстракта и извлечение фенола из экстракта производят, добавляя к экстракту активированный раствор универсального промывочного технического средства в соотношении 1:2 по объему и тщательно перемешивая в течение не менее 3 мин.

15 5.Способ по п.1, отличающийся тем, что образующийся рафинат имеет концентрацию фенола не более 0,4 мг/дм³ и для слива в кислотощелочную канализацию его разбавляют водой в соотношении 1:3 по объему.

20

25

30

35

40

45

50