

PATENTE DE INVENCION

B 5091.3.

432447

Inz. Cl.:

G02C

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE DEPURACION DE AGUAS FENOLADAS

=====

Solicitante: COMMISSARIAT A L' ENERGIE ATOMIQUE, entidad francesa, residente en 29, rue de la Federation, Paris 15^o, Francia.

=====

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de depuración de aguas fenoladas tales como aguas que contienen monofenoles, polifenoles y derivados de los fenoles, por ejemplo nitrofenoles.

5. La invención puede aplicarse más particular

- mente al tratamiento de efluentes que provienen de una fábrica de producción de brea para electrodos. Se sabe que la elaboración de brea para electrodos se efectúa a partir de alquitranes en una instalación que comprende dos partes: en la primera
5. parte se calienten los alquitranes a 170°C y los gases desprendidos son enviados a una columna de rectificación sobremontada de un condensador. Después del enfriamiento, los condensados recibidos en un decantador se separan en dos fases: la parte que sobrenada formada de bencol que es recuperada y, la parte
10. sumergida, constituida por aguas amoniacales que es tratada antes de su rechazo. En la segunda parte, los alquitranes, deshidratados a 170°C, son llevados a continuación a 400°C en un horno. Vapor de agua sobrecalentado es inyectado en la masa del alquitrán para facilitar la extracción de los compuestos
15. volátiles. A la salida del horno, la brea es recuperada en un decantador y las fases gaseosas (aceite, agua) son condensados después de la rectificación. Los condensados se separan en dos
- fases: la parte que sobrenada (bencol) que es recuperada y la parte sumergida (aguas fenoladas) que constituye un segundo tipo
20. de efluente a depurar.

El objeto de la invención es justamente la depuración de este tipo de efluentes fenolados.

- Entre los procedimientos de tratamiento de aguas fenoladas conocidos hasta el presente, se pueden citar en particular
25. la extracción de los fenoles por medio de hidrocarburos bencénicos o por medio de un alcohol alifático inmiscible en agua.

- El procedimiento de depuración de aguas fenoladas, conforme a la invención, se caracteriza porque se extraen los fenoles por puesta en contacto de las aguas fenoladas con un di
- 30.

solvente organo-fosfatado diluido en un hidrocarburo; de un lado, se trasega con vistas a su rechazo la solución acuosa agotada por el disolvente y, de otro lado, se extrae de nuevo los fenoles del disolvente orgánico así cargado por puesta en contacto de éste con una solución de sosa; se precipitan a continuación los fenoles contenidos en forma de fenatos en la fase acuosa por adición a esta fase acuosa de una solución ácida, se deja decantar; y por una parte, se recuperan los fenoles así precipitados y, por otra parte, se recicla la solución acuosa aguas arriba de la extracción.

10. Se sabe que, según las normas anti-contaminación fijadas para el rechazo de aguas residuales que contienen fenoles, se exige una proporción en fenoles inferior o igual a 0,05 mg/l.

15. El procedimiento según la invención permite justamente obtener este resultado, de manera simple y fácil.

Según una característica ventajosa de la invención, la solución de extracción está constituida por una solución de tributilfosfato diluido en n-heptano. En efecto, tal solución se revela de un empleo particularmente interesante en razón de los valores favorables de los parámetros siguientes: coeficiente de distribución del fenol, solubilidad en agua, viscosidad, no toxicidad. El ácido que precipita los fenoles contenidos en la solución acuosa obtenida durante la reextracción por sosa, está preferentemente constituido por ácido sulfúrico.

25. La invención será mejor comprendida con el transcurso de la descripción que sigue de una forma de puesta en práctica del procedimiento conforme a la invención, dada a título ilustrativo pero no limitativo. Esta forma de puesta en práctica particular se refiere al tratamiento de efluentes que provie-

30.

nen de una fábrica de producción de brea para electrodo.

La descripción es hecha con referencia a la figura anexa que representa esquemáticamente el dispositivo utilizado.

5. El efluente de partida, es decir constituido en este caso particular por aguas a la vez amoniacaes y fenoladas, experimenta un tratamiento de aireación en caliente en dos columnas no representadas en la figura, lo que conduce a eliminar el efluente de la mayoría del amoniaco libre, de los sulfuros, y de los cianuros que contenía. A la salida de la segunda

10. columna, el efluente que contiene entonces en su mayoría fenoles, es refrigerado y después enviado a una cuba tampón referenciada con 1 en la figura.

15. El efluente que procede de la cuba tampón 1, a un pH de 4 a 5, es filtrado en el filtro 2 y después admitido, a un caudal controlado, en una batería de mezcladores-decantadores 3 que comprende cinco etapas. En esta batería 3, el efluente cargado de fenoles es puesto, a contra-corriente, con un disolvente organo-fosfatado diluido en un hidrocarburo (tributil fosfato en n-heptano) que proviene de la cuba de almacenamiento referenciada con 4 en la que se ha preparado esta mezcla.

20. Una vez que el disolvente orgánico ha extraído así los fenoles, sale de la batería de mezcladores-decantadores 3, y es introducido en una nueva batería de mezcladores-decantadores 5 que comprende seis etapas.

25. En esta batería de mezcladores-decantadores 5, el disolvente orgánico cargado de fenoles se encuentra en contacto a contra-corriente con una solución de sosa 6. Los fenoles contenidos en el disolvente orgánico son reextraídos en esta batería de mezcladores-decantadores 5 por sosa y sales en forma de fenatos en la solución acuosa.

30.

Se envía esta solución acuosa a un recipiente 7 en el que se adiciona una solución de ácido sulfúrico 8. Los fenoles precipitan entonces, y tras la decantación, se separa por una parte, los fenoles así precipitados en forma de aceites que sobrenadan y se les almacena en 9 con vistas a su utilización o su destrucción, y por otra parte, se recicla la solución ácida que contiene un poco de fenoles, ácido sulfúrico y sulfato de sosa, aguas arriba de la extracción en 10.

Eventualmente, en la batería de reextracción 5, el disolvente orgánico agotado puede experimentar periódicamente un lavado ácido efectuado por una solución de ácido sulfúrico 11. Después de este lavado, es reintroducido en la cuba 4.

La solución ácida que proviene de este lavado eventual es introducida en el caudal de solución ácida mencionada anteriormente procedente del recipiente 7, y el conjunto es reciclado, después de mezcla con el caudal de alimentación en efluentes fenolados a tratar y ajuste del pH de esta mezcla a un valor de 4 a 5, en la cuba tampón 1.

Este reciclado constituye una medida muy importante en el procedimiento según la invención ya que resuelve elegantemente el problema de eliminación de la cantidad de fenoles contenida en la solución ácida después de la precipitación en el recipiente 7. Esta eliminación podría evidentemente ser efectuada sometiendo la solución ácida al menos a un nuevo conjunto de operaciones: extracción, reextracción, precipitación, en una instalación suplementaria correspondiente, lo que gravaría el precio de costo, y además, la extracción se realizaría en malas condiciones como consecuencia de la concentración elevada en sulfato de sosa.

El reciclado según la invención permite suprimir es-

te problema de tratamiento de un efluente engendrado por la puesta en práctica misma del procedimiento. Además, ello presenta la ventaja suplementaria de recuperar ácido sulfúrico, por lo que se disminuye así el consumo.

5. La solución acuosa, que proviene de la batería de mezcladores-decantadores 3, es enviada, por mediación de un decantador 12 (para reciclado eventual del disolvente arrastrado), a tres columnas de carbón activo 13, 14 y 15, de las que dos están en serie y una tercera en espera o en regeneración. Esto permite fijar los fenoles residuales y las trazas de tributilfosfato y n-heptano arrastradas durante la extracción. A la salida 16 de la columna de carbón activo 13, se hace experimentar al efluente, antes de rechazarle, tratamientos anexos y subsidiarios tales como alcalinización, aireación, cloración, lo que permite eliminar los últimos iones amonio restantes.
- 10.
- 15.

20. De una manera más precisa se da en los cuadros I y II anexos, la evolución de la composición de dos efluentes durante diferentes etapas del tratamiento descrito, anteriormente. El 1, anotado efluente A, contiene de partida una carga contaminante máxima (5 a 10 g/l de fenoles) y el otro, anotado efluente B, contiene una carga mínima contaminante (2,5 a 5 g/l de fenol).

25. Las condiciones de puesta en práctica precisas del procedimiento de la invención para estos dos ejemplos son las siguientes:

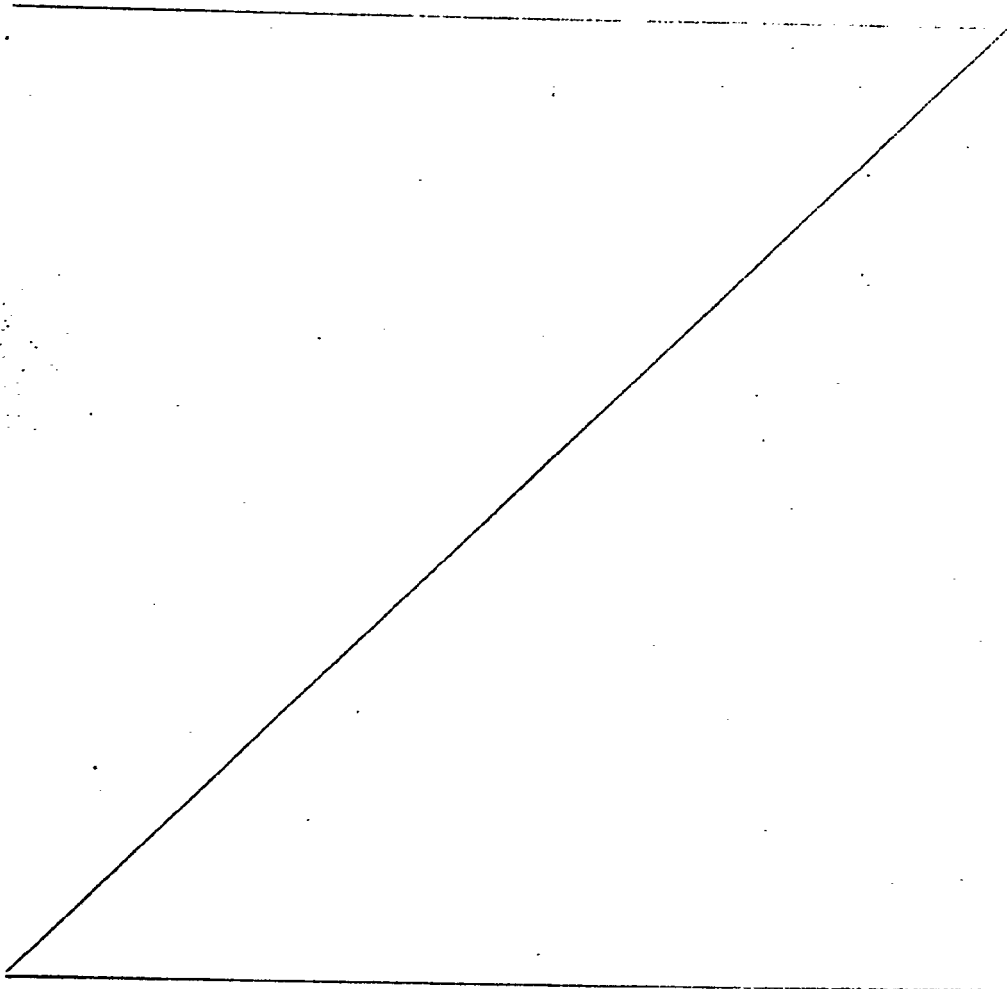
30. - La extracción de los fenoles en la batería 3 se efectúa a un pH de 4 a 5 con una mezcla de 80% de n-heptano y 20% de tributilfosfato. La relación de la fase orgánica a la fase acuosa es de 1/10, y la solución acuosa, que sale de

la batería 3, tiene una concentración residual en fenoles comprendida entre 5 y 15 mg/l. La concentración de las aguas agotadas es lo sumo igual a 3 mg/l en heptano y 100 mg/l en tributilfosfato.

5. - La concentración en fenoles de la fase orgánica cargada que sale de la batería 3 está comprendida entre 30 y 40 g/l. La reextracción de los fenoles por sosa caústica en la batería 5, se efectúa con una relación de la fase orgánica a la fase acuosa de 6 a 10 según la concentración de la sosa (1,6 a 2,5 N). La concentración en fenoles de la fase acuosa sódica cargada que sale de esta batería de reextracción 5 está comprendida entre 200 y 300 g/l. La solución de ácido utilizada para precipitar los fenoles contenidos en esta fase acuosa sódica cargada, es una solución de ácido sulfúrico al 20%.
10. - Para el efluente A, se emplea aproximadamente 1,7 kg/m³ de sosa cáustica y 2 a 3 kg/m³ de ácido sulfúrico. Para el efluente B, se emplea aproximadamente 0,7 kg/m³ de sosa cáustica y 1 a 1,5 kg/m³ de ácido sulfúrico.
15. - El caudal del disolvente orgánico introducido en la batería 3 es de 200 a 400 l/h y el caudal de este disolvente cargado en fenoles que sale de la batería 3 es igualmente de 200 a 400 l/h. El caudal de la fase acuosa que sale de la batería de extracción 3 es de 2 a 4 m³ por hora, y el caudal de la solución de sosa introducida en la batería de reextracción 5 es de 35 a 70 l/h. El caudal del ácido sulfúrico al 20 %, utilizado para precipitar los fenoles en 7, es de 5 a 12 l/h. El caudal del ácido sulfúrico igualmente al 20% utilizado eventualmente para lavar los disolventes agotados en la batería de reextracción 5, es de 20 a 30 l/h.
20. - En las columnas de carbón activo 13, 14 y 15 que
- 25.
- 30.

sirven para fijar los fenoles residuales y las trazas de dibutil-fosfato y de n-heptano, el tiempo de contacto entre carbón y efluente es de 5 minutos aproximadamente, La concentración residual del efluente tras su paso sobre carbón activo, es inferior a 0,05 mg/l en fenoles, e inferior a 1 mg/l en tributilfosfato más heptano. El consumo en carbón activo es de 0,06 kg por m³ aproximadamente de efluente tratado.

Así pues, el procedimiento conforme a la invención permite obtener efluentes suficientemente desprovistos de los fenoles que contenían para poder ser rechazados sin causar contaminación.



CUADRO I - EFLUENTE A

Efluente	Aireación		Extracción por disolvente	Tratamiento carbón activo	Alcalinidad aireación	Cloración	Rechazo
	# columna	2ª columna					
Fenoles	4 gl^{-1}	3,6 kl^{-1}	11 mgL^{-1}	<0,05 mgL^{-1}	<0,05 mgL^{-1}	<0,05 mgL^{-1}	<0,05 mgL^{-1}
Azufre	1,2-1,4 gl^{-1}	<0,5 mgL^{-1}	<0,5 mgL^{-1}	<0,5 mgL^{-1}	<0,5 mgL^{-1}	<0,5 mgL^{-1}	<0,5 mgL^{-1}
CN	-	0,5 mgL^{-1}	0,5 mgL^{-1}	<0,5 mgL^{-1}	<0,5 mgL^{-1}	~ 0	~ 0
SCN	-	-	-	-	-	~ 0	~ 0
TBP	-	-	0,1 gl^{-1}	<1 mgL^{-1}	<1 mgL^{-1}	<1 mgL^{-1}	<1 mgL^{-1}
n. Heptano	-	-	0,002 gl^{-1}	<1 mgL^{-1}	<1 mgL^{-1}	<1 mgL^{-1}	<1 mgL^{-1}
Nitrógeno total evaluado en NH_4^+	3 gl^{-1}	3 gl^{-1}	3 gl^{-1}	3 gl^{-1}	30-80 mgL^{-1}	<5 mgL^{-1}	<5 mgL^{-1}
SO_4	-	8,5 gl^{-1}	8,5 gl^{-1}	8,5 gl^{-1}	8,5 gl^{-1}	8,5 gl^{-1}	8,5 gl^{-1}
DCO (demanda química en oxígeno)	-	-	-	-	0,8 gl^{-1}	0,6 gl^{-1}	0,6 gl^{-1}
Materiales en suspensión	<50 mgL^{-1}	<50 mgL^{-1}	<50 mgL^{-1}	<25 mgL^{-1}	-	-	-

9

CUADRO I - EFLUENCIA A

Efluente	Aireación		Extracción por disolvente	Tratam carb acti	
	1ª columna	2ª columna			
Fenoles	5-10gl ⁻¹	4 gl ⁻¹	3,6gl ⁻¹	11mg ⁻¹	<0,05m
Azufre	1,2-1,4gl ⁻¹	-	<0,5mg ⁻¹	<0,5mg ⁻¹	<0,5 m
CN ⁻	-	-	0,5mg ⁻¹	0,5mg ⁻¹	<0,5 mg
SCN ⁻	-	-	-	-	-
TBP	-	-	-	0,1 gl ⁻¹	<1 mg ^l
n . Heptano	-	-	-	0,002gl ⁻¹	<1 mg ^l
Nitrógeno total evaluado en NH ₄ ⁺	4,2-4,6 gl ⁻¹	3 gl ⁻¹	3 gl ⁻¹	3 gl ⁻¹	3 gl ⁻¹
SO ₄ ⁼	-	-	8,5gl ⁻¹	8,5gl ⁻¹	8,5gl ^l
DCO (demanda química en oxígeno)	-	-	-	-	-
Materias en suspensión	<50mg ⁻¹	<50mg ⁻¹	<50mg ⁻¹	<50mg ⁻¹	<25mg ^l

9

- EFLUENTE A

Extracción por disolvente	Tratamiento carbón activo	Alcalinización + aireación	Cloración	Rechazo
11mg ^l ⁻¹	<0,05mg ^l ⁻¹	<0,05mg ^l ⁻¹	<0,05mg ^l ⁻¹	<0,05mg ^l ⁻¹
<0,5mg ^l ⁻¹	<0,5 mg ^l ⁻¹	<0,5 mg ^l ⁻¹	<0,5 mg ^l ⁻¹	<0,5 mg ^l ⁻¹
0,5mg ^l ⁻¹	<0,5 mg ^l ⁻¹	<0,5 mg ^l ⁻¹	~ 0	~ 0
-	-	-	~ 0	~ 0
0,1 g ^l ⁻¹	<1 mg ^l ⁻¹	<1 mg ^l ⁻¹	<1 mg ^l ⁻¹	<1mg ^l ⁻¹
0,002g ^l ⁻¹	<1 mg ^l ⁻¹	<1 mg ^l ⁻¹	<1 mg ^l ⁻¹	<1mg ^l ⁻¹
3 g ^l ⁻¹	3 g ^l ⁻¹	30-80mg ^l ⁻¹	<5 mg ^l ⁻¹	<5mg ^l ⁻¹
8,5g ^l ⁻¹	8,5g ^l ⁻¹	8,5 g ^l ⁻¹	8,5 g ^l ⁻¹	8,5g ^l ⁻¹
-	-	0,8 g ^l ⁻¹	0,6 g ^l ⁻¹	0,6g ^l ⁻¹
<50mg ^l ⁻¹	<25mg ^l ⁻¹	-	-	-

CUADRO II - EM

	Efluente	Aireación	Ext:	Tratamiento	Alcalini- zación + aireación	Cloración	Rechazo
Fenoles	2,5-5gl ⁻¹	1,5gl ⁻¹ 1,3gl ⁻¹	7	<0,05mg ^l -1	<0,05mg ^l -1	<0,05mg ^l -1	<0,05mg ^l -1
Azufre	0,6-0,7gl ⁻¹	<0,5mg ^l -1	<0,1	<0,5 mg ^l -1	<0,5 mg ^l -1	<0,5 mg ^l -1	<0,5 mg ^l -1
CN ⁻	-	-	<0,1	<0,5 mg ^l -1	0 0	0 0	0 0
SCN ⁻	-	-	<0,1	-	0 0	0 0	0 0
TBP	-	-	0,0	<1 mg ^l -1	<1 mg ^l -1	<1 mg ^l -1	<1mg ^l -1
n . Heptano	-	-	0,0	<1 mg ^l -1	<1 mg ^l -1	<1 mg ^l -1	<1mg ^l -1
Nitrógeno total evaluado en NH ₄ ⁺	2,1-2,3gl ⁻¹	1,2gl ⁻¹ 1,2gl ⁻¹	1,1	1,2 gl ⁻¹	30-50mg ^l -1	<5 mg ^l -1	<5 mg ^l -1
SO ₄	-	-	3	3,5 gl ⁻¹	3,5 gl ⁻¹	3,5 gl ⁻¹	3,5 gl ⁻¹
DQO (demanda química en oxígeno)	-	-	-	-	-	-	-
Materias en suspensión	<50 mg ^l -1	<50 mg ^l -1	<50 mg ^l -1	<25 mg ^l -1	-	-	-

10

CUADRO II - B

	Efluente	Aireación		Extr. disc.	Tratamiento
		1ª columna	2ª columna		
Fenoles	2,5-5gl ⁻¹	1,5gl ⁻¹	1,3gl ⁻¹	7	<0,05g
Azufre	0,6-0,7gl ⁻¹	-	<0,5mg ⁻¹	<0,1	<0,5 g
CN ⁻	-	-	-	<0,1	<0,5
SCN ⁻	-	-	-	-	-
TBP	-	-	-	0,1	<1 mg ^l
n . Heptano	-	-	-	0,1	<1 mg ^l
Nitrógeno total evaluado en NH ₄ ⁺	2,1-2,3gl ⁻¹	1,2gl ⁻¹	1,2gl ⁻¹	1,2	1,2 g
SO ₄ ⁼	-	-	3,5gl ⁻¹	3	3,5 g
DCO (demanda química en oxígeno)	-	-	-	-	-
Materias en suspensión	<50 mg ^l ⁻¹	<50 mg ^l ⁻¹	<50 mg ^l ⁻¹	-	<25 mg

POOR QUALITY

10

I - EF

Extr.	Tratamiento	Alcalini	Cloración	Rechazo
1	carbón	zación +		
dis	activo	aireación		
7	<0,05mg ^l - ¹	<0,05mg ^l - ¹	<0,05mg ^l - ¹	<0,05mg ^l - ¹
<0,1	<0,5 mg ^l - ¹	<0,5mg ^l - ¹	<0,5 mg ^l - ¹	<0,5 mg ^l - ¹
<0,1	<0,5 mg ^l - ¹	<0,5mg ^l - ¹	~ 0	~ 0
	-	-	~ 0	~ 0
0,	<1 mg ^l - ¹	<1 mg ^l - ¹	<1 mg ^l - ¹	<1mg ^l - ¹
0,	<1 mg ^l - ¹	<1 mg ^l - ¹	<1 mg ^l - ¹	<1mg ^l - ¹
1,	1,2 g ^l - ¹	30-50mg ^l - ¹	<5 mg ^l - ¹	<5 mg ^l - ¹
3	3,5 g ^l - ¹	3,5 g ^l - ¹	3,5 g ^l - ¹	3,5 g ^l - ¹
	-	-	-	-
	<25 mg ^l - ¹	-	-	-

N O T A

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia número EN 73 42828 de 30 de noviembre de 1973, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita PATENTE DE INVENCION por 20 años en España sobre: PROCEDIMIENTO DE DEPURACION DE AGUAS FENOLADAS, caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
15. 1.- Procedimiento de depuración de aguas fenoladas, caracterizado porque se extraen los fenoles por puesta en contacto de las aguas fenoladas con un disolvente organofosfata-do diluido en un hidrocarburo; por un lado se extrae con vistas a su rechazo, la solución acuosa agotada por el disolvente, y por otro lado, se extrae a continuación los fenoles del disolvente orgánico así cargado por puesta en contacto de éste con una solución de sosa; se precipitan a continuación los fenoles contenidos en forma de fenatos en la fase acuosa por adición a esta fase acuosa de una solución de ácido; se deja decantar y, por una parte, se recuperan los fenoles así precipitados y, por otra parte, se recicla la solución acuosa aguas arriba de la extracción.
- 20.
- 25.
30. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente de extracción está constituido por tributilfosfato diluido en n-heptano.

3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la solución de ácido utilizada para precipitar los fenoles es una solución de ácido sulfúrico.

4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el disolvente orgánico está constituido por una mezcla de 80% de n-heptano y 20% de tributilfosfato.

5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la extracción por un disolvente orgánofosfatado se efectúa con una relación de la fase orgánica a la fase acuosa de 1/10.

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la reextracción por sosa se efectúa con una relación de la fase orgánica a la fase acuosa comprendida entre 6 y 10.

7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la solución acuosa agotada por el disolvente es enviada sobre columnas de carbón activo, antes de ser rechazada.

8.- Procedimiento de depuración de aguas fenoladas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de doce hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

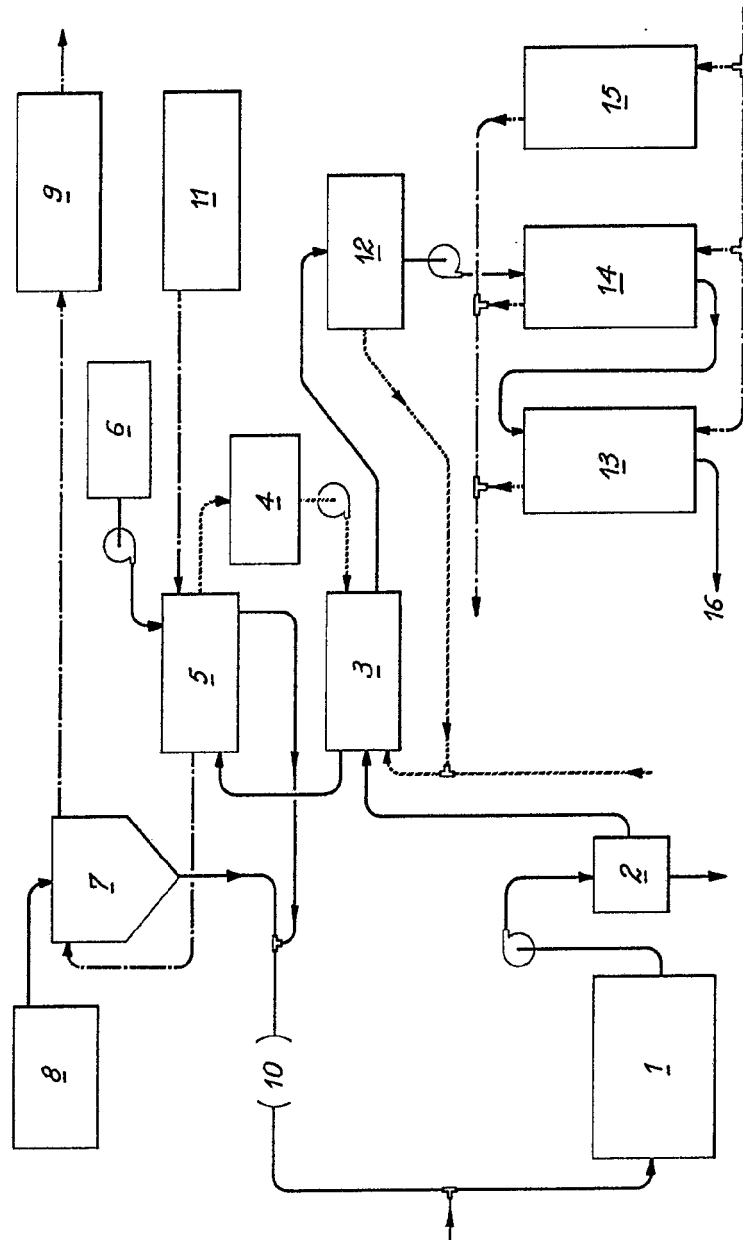
12 MAR. 1975

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

J. GONZALEZ ACEVEDO Y BODET

P. P. Firmado: L. Gasfa Fernández

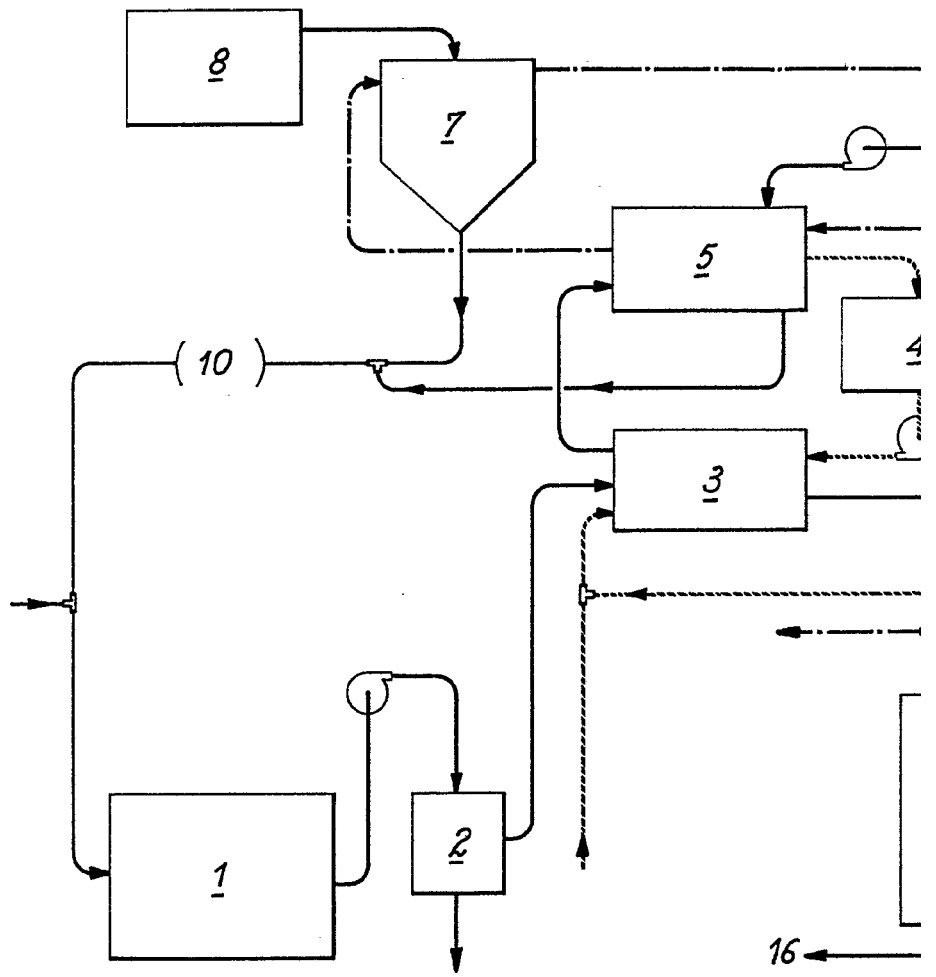


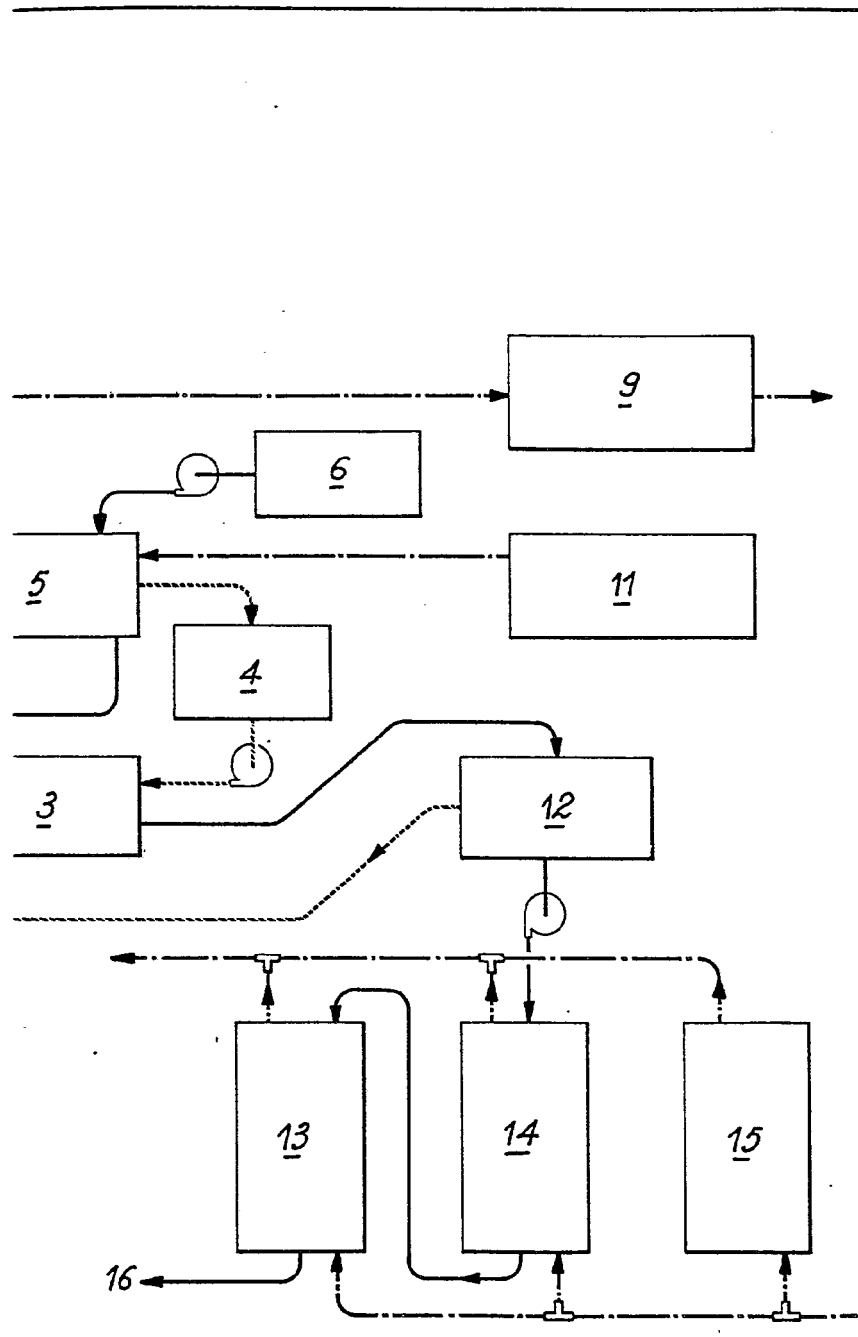


ESQUEMA
VARIABLE

Madrid
17 de Julio, 1975

L. GARCIA
D. P. FERRER





ESCALA
VARIABLE

Madrid
17 MAR. 1975

L. GONZALEZ FERRAZ Y CORDERO
S. p. Firmador: L. GONZALEZ FERRAZ