



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 23.12.76 (P. 194655)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.07.78

Opis patentowy opublikowano: 30.01.1982

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego

Int. Cl.²

C11D 19/00

C07C 31/22

Twórcy wynalazku: Maria Beldowicz, Hanna Szczepańska, Wiesław Szelejewski, Irena Mozgajka, Wojciech Niedbalski, Jerzy Woźniński, Czesław Białous, Aleksander Udrycki

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

Sposób oczyszczania wód glicerynowych otrzymanych z wysokociśnieniowego rozszczepienia tłuszczów technicznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania wód glicerynowych otrzymanych w wyniku wysokociśnieniowego rozszczepienia tłuszczów technicznych od zanieczyszczeń organicznych. Zanieczyszczenia te stanowią głównie kwasy tłuszczowe, mono, dwu i trójglicerydy oraz białka, śluz, żywice i barwniki w ilości 0,1—0,4% w stosunku do wód glicerynowych o stężeniu gliceryny 10—20%. Nie usunięte z wód glicerynowych zanieczyszczenia powodują obniżenie jakości gliceryny destylowanej przez podwyższenie liczby zmydlenia, podwyższają straty destylatu przez powstanie znacznych ilości gudronu oraz utrudniają prowadzenie dalszych procesów technologicznych np. przy zateżaniu wód glicerynowych następuje zapiekanie się tych substancji na elementach grzejnych wyparki oraz pienienie się gliceryny w retorcie destylacyjnej.

Znane jest kilka sposobów oczyszczania wód glicerynowych, charakteryzujących się przede wszystkim tym, że wszystkie operacje prowadzone są w sposób periodyczny w reaktorach z mieszadłami mechanicznymi.

Na ogół we wszystkich sposobach, I-szym etapem procesu oczyszczania jest doprowadzenie wód glicerynowych z rozszczepienia do określonego pH (7—8) przez działanie roztworem wodorotlenku sodowego. Operację neutralizacji prowadzi się w temperaturze podwyższonej, nie wyższej niż 80°C. Następnie wytrąca się mydła roztwora-

2

mi soli glinu lub żelaza, po czym pozostawia się osad mydeł do odstawiania na kilka godzin. Powstałe mydła usuwa się na prasach filtracyjnych. Do przesączu wprowadza się węglan sodowy w ilości zapewniającej pH roztworu około 7,5—8. Po kilkugodzinnym odstaniu wodorotlenek glinowy lub wodorotlenki innych metali usuwa się na prasach filtracyjnych lub filtrach ciągłych. Sposób ten jest długotrwały, wymaga stosowania dużej ilości zbiorników oraz wprowadzenia dużej ilości chemikalii, których obecność jest niekorzystna przy dalszej obróbce.

W dotychczas stosowanych metodach, neutralizacja wykonywana była okresowo w mieszalniku z mieszadłem mechanicznym a ilość dodawanego roztworu ługu kontrolowano określając pH wód glicerynowych.

Najbardziej zbliżona do przedmiotu wynalazku metoda chemicznego oczyszczania wód glicerynowych polega na doprowadzeniu do pH 0,5 zneutralizowanych wód przez dodanie stałego lub w roztworze siarczanu glinowego w takim nadmiarze, aby pobrana ze zbiornika próbka po przepuszczeniu przez bibułę filtracyjną i po dodaniu do niej kilku kropel 10% siarczanu glinowego nie wykazywała mydeł glinowych.

W trakcie prowadzenia badań okazało się, że ten sposób nie tylko nie zapewnia pełnego wytrącenia zanieczyszczeń z wód, a nawet w nadmiarze stosowanego odczynnika powoduje wtórne rozpu-

szczenie osadu. Obserwacja ta wyjaśnia trudności w skutecznym oczyszczaniu wód glicerynowych przy zastosowaniu periodycznej metody tradycyjnej.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że tylko przy zastosowaniu ściśle określonego stosunku siarczanu glinowego do pozostałości organicznej można osiągnąć skuteczne usunięcie zanieczyszczeń organicznych (kwasów tłuszczowych i białek) z wód glicerynowych. Spełnienie tego warunku jest możliwe w skali przemysłowej, po uśrednieniu większej partii wód i zastosowaniu procesu ciągłego.

Dzięki ustaleniu optymalnych warunków wytrącania mydeł metalicznych z wód glicerynowych oraz usuwaniu nadmiaru jonów metali okazało się możliwe prowadzenie procesu ciągłym sposobem przy zastosowaniu pomiarów pH i ilości dozowanych reagentów przez sterowanie ręczne lub automatyczne.

W literaturze dotychczas nie były podawane metody ciągłego chemicznego oczyszczania wód glicerynowych.

W odróżnieniu od dotychczas stosowanych metod, sposób według wynalazku polega na ciągłym prowadzeniu procesu oczyszczania, dzięki czemu otrzymuje się wysokiej czystości wody glicerynowe w krótkim czasie, przy małych pojemnościach aparatów i bez stosowania nadmiaru chemikalii.

Ciągły sposób oczyszczania wód glicerynowych polega na wprowadzeniu do wód glicerynowych o temperaturze 80°C, w rurze mieszalnika, 20–40% roztworu wodorotlenku sodowego. Neutralizację wód glicerynowych prowadzi się do osiągnięcia $\text{pH} = 7-8$, przy czym roztwór wodorotlenku sodowego wprowadza się w takiej ilości aby wartość pH roztworu wypływającego z rury — mieszalnika utrzymywała się na stałym poziomie w granicach $\pm 0,2$. Następnie do wód glicerynowych ochłodzonych do temperatury 45–55°C wprowadza się w rurze — mieszalniku 25–35% roztwór siarczanu glinowego lub żelazowego w takiej ilości, aby stosunek molowy siarczanu glinowego lub żelazowego do zanieczyszczeń organicznych (w przeliczeniu na średni ciężar cząsteczkowy mieszaniny kwasów, glicerydów i niepełnych glicerydów wynoszący średnio ok. 600) w wodach glicerynowych wynosił 1:1 lub 1:0,5, po czym oddziela się osad wytrącony w oddzielnym zbiorniku.

Przy dodaniu niższej ilości siarczanu glinu w stosunku do pozostałości organicznej niż to określono na: 1:1 lub 1:0,5 zaobserwowano niepełne wytrącenie mydeł glinowych. Nieprzereagowane mydła sodowe przechodząc do następnych etapów przerobu powodują zaburzenia procesu zateżania i destylacji.

W przypadku dodania zbyt dużej ilości elektrolitu (siarczanu glinu) do pozostałości np. 2:1 następuje rozpuszczanie powstałych mydeł glinowych. Zaobserwowano, że przy powyższym stosunku ilość pozostałości organicznej w oczyszczonych wodach zwiększyła się o około 100%. Filtrat przesyła się do rury mieszalnika, do której wprowadza się 25–35% roztwór węgla sodowego do osiągnięcia $\text{pH} = 7,5-8$. Ilość dodawanego roztworu Na_2CO_3

reguluje się tak, aby wartość pH roztworu wypływającego z rury — mieszalnika była stała w granicach $\pm 0,2$. Zneutralizowany roztwór przesyła się do zbiornika umieszczonego za rurą mieszalnikiem, w którym wytrąca się osad wodorotlenku glinowego lub żelazowego, który następnie oddziela się i odrzuca.

Procesy neutralizacji wód glicerynowych wodorotlenkiem sodowym, węglanem sodowym, oraz wprowadzenie siarczanu glinowego lub żelazowego prowadzi się w rurze — mieszalniku o długości 600–700 mm i średnicy 60 mm wypełnionej pierścieniami typu Białeckiego, a wytrącenie osadów w zbiornikach znajdujących się za mieszalnikami.

Ilość dodawanego roztworu wodorotlenku sodowego lub węgla sodowego jest sterowana ręcznie lub automatycznie przy pomocy pH — metru umieszczonego za rurą — mieszalnikiem. Zaletą ciągłej sterowanej neutralizacji prowadzonej w rurze — mieszalniku z wypełnieniem jest natychmiastowe doprowadzenie wód glicerynowych do wymaganej wartości pH oraz utrzymanie pH na stałym poziomie w granicach $\pm 0,2$ jednostki pH .

Dzięki wytrącaniu mydeł w warunkach optymalnych uzyskuje się osad o właściwej strukturze, całkowicie nierozpuszczalny w wodach glicerynowych i dobrze odsączalny.

Sposobem według wynalazku osiąga się wysoką czystość wód glicerynowych. W oczyszczonych wodach glicerynowych stwierdzono najwyżej 0,01% pozostałości organicznej. Natomiast przy prowadzeniu procesu oczyszczania znanymi sposobami niemożliwe było uzyskanie tak wysokiej czystości wód glicerynowych. Pozostałość organiczna w oczyszczanych metodą periodyczną wodach glicerynowych wynosi co najmniej 0,05%.

Sposób według wynalazku został przedstawiony w poniższych przykładach, przy czym proces omówiono w oparciu o schemat technologiczny przedstawiony na rysunku.

Przykład I. 100 części wagowych na godzinę odwirowanych wód glicerynowych o temperaturze 80°C, zawierających 0,5% pozostałości organicznej przetłacza się przez rurę — mieszalnik 3, długości 70 cm i średnicy 60 mm wypełnionej pierścieniami typu Białeckiego o średnicy 58 mm, do której wprowadza się około 30% roztwór wodorotlenku sodowego, podawany grawitacyjnie albo tłoczony pompą 2 ze zbiornika 1, w ilości niezbędnej do utrzymania $\text{pH} = 7,5 \pm 0,2$ na wylocie z rury.

Zneutralizowane wody schłodzone w zbiorniku buforowym 4, do temperatury $50 \pm 5^\circ\text{C}$ podaje się pompą 5 przez rotametr 6 do rury mieszalnika 7 z wypełnieniem, do której wprowadza się przez rotametr 8 30% roztwór siarczanu glinowego w ilości 1,8 części wagowych na godzinę. Następnie mieszaninę reakcyjną przesyła się z mieszalnika 7 do zbiornika 9, w którym wytrąca się osad mydeł glinowych. Ze zbiornika 9 wody glicerynowe z wytrąconym osadem w ilości 0,8 części wagowych na godzinę kieruje się na filtry 10a i 10b. Osad mydeł odrzuca się, a filtrat kieruje się do rury — mieszalnika 11, do której wprowadza się 30% roztwór Na_2CO_3 w temperaturze $65 \pm 2^\circ\text{C}$, utrzymując

stałe $\text{pH} = 8,0 \pm 0,2$ roztworu wypływającego z tej rury. Z rury mieszalnika 11 wody glicerynowe przesyła się grawitacyjnie do zbiornika 12, w którym wytrąca się osad wodorotlenku glinowego w ilości 0,07 części wagowych na godzinę. Wody glicerynowe z wytrąconym osadem wodorotlenku glinowego przesyła się na filtry 13a i 13b, gdzie usuwa się osad, a oczyszczone wody kierowane są do zateżania. Tak oczyszczone wody glicerynowe zawierają 0,01% zanieczyszczeń organicznych.

Przykład II. 100 części wagowych odwodowanych wód glicerynowych o temperaturze 80°C zawierających 0,1% pozostałości organicznej przetłacza się przez rurę — mieszalnik 3 o długości 50 cm i średnicy 60 mm wypełnionej pierścieniami typu Białeckiego o średnicy 58 mm, do której wprowadza się 20% roztwór wodorotlenku sodowego w ilości niezbędnej do utrzymania $\text{pH} = 7,6 \pm 0,2$ na wylocie z rury. Zneutralizowane wody schładza się w zbiorniku buforowym 4 do temperatury $50 \pm 5^\circ\text{C}$ i podaje do rury — mieszalnika 7 do której wprowadza się 0,4 części wagowych na godzinę 25% roztworu glinowego. Zmieszano z siarczanem glinowym wody glicerynowe spływają do zbiornika 9, w którym następuje wytrącenie osadu w ilości 0,15 części wagowych na godzinę. Wody glicerynowe z wytrąconym osadem kieruje się na filtry 10a i 10b. Osad odrzuca się a filtrat podaje się do rury — mieszalnika 11, do której wprowadza się 25% roztwór węgla sodowego w temperaturze 65°C w ilości niezbędnej do utrzymania za rurę — mieszalnikiem 11 stałego $\text{pH} = 8 \pm 0,2$. Zalkalizowany roztwór przesyła się do zbiornika 12, w którym wytrąca się osad wodorotlenku glinowego w ilości 0,01 części wagowych na godzinę. Roztwór wraz z osadem przesyła się na prasy filtracyjne 13a i 13b. Osad odrzuca się, a oczyszczone wody glicerynowe przesyła się do zateżania.

W oczyszczonych wodach glicerynowych zawartość zanieczyszczeń organicznych wynosi 0,08% pozostałości organicznej.

Przykład III. 100 części wagowych na godzinę odwodowanych wód glicerynowych o temperaturze 80°C zawierających 0,5% zanieczyszczeń organicznych, przetłacza się przez rurę — mieszalnik 3 długości 70 cm i średnicy 60 mm wypełnioną pierścieniami typu Białeckiego o średnicy 58 mm, do której wprowadza się 40% roztwór wodorotlenku sodowego w ilości niezbędnej do utrzymania $\text{pH} = 7,5 \pm 0,2$ na wylocie rury. Zneutralizowane wody glicerynowe chłodzi się w zbiorniku buforowym 4 do temperatury $50 \pm 2^\circ\text{C}$ i podaje do rury — mieszalnika 7, do której wprowadza się 30% roztwór siarczana żelazowego w ilości 1,8 części wagowych na godzinę. Zmie-

szane z siarczanem żelazowym wody glicerynowe spływają do zbiornika 9, w którym wytrąca się osad mydeł żelazowych w ilości 0,8 części wagowych na godzinę. Ze zbiornika 9 wody glicerynowe z wytrąconym osadem kieruje się na filtry 10a i 10b. Osad odrzuca się, a filtrat kieruje się do rury — mieszalnika 11, do której wprowadza się 30% roztwór węgla sodowego w temperaturze 65°C w takiej ilości, aby utrzymać stałą wartość $\text{pH} = 8 \pm 0,2$. Zlokalizowane wody glicerynowe przesyła się do zbiornika 12, w którym wytrąca się osad wodorotlenku żelazowego w ilości 0,06 części wagowych na godzinę. Roztwór wraz z osadem ze zbiornika 12 podaje się na filtry 13a i 13b. Osad odrzuca się, a oczyszczone wody glicerynowe kieruje się do zateżania.

W oczyszczanych wodach glicerynowych zawartość zanieczyszczeń organicznych wynosi 0,01% pozostałości organicznej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób oczyszczania wód glicerynowych, otrzymanych z wysokociśnieniowego rozszczepiania tłuszczów technicznych, przez wprowadzenie roztworu siarczana glinowego lub żelazowego w podwyższonej temperaturze do zobojętnionych roztworów wodorotlenku sodowego do $\text{pH} = 7-8$ wód glicerynowych, usuwanie osadu mydeł glinowych lub żelazowych, zobojętnianie przesączone węgla sodowym do $\text{pH} = 7,5-8$, usuwanie wodorotlenku glinowego lub żelazowego, **znamienny tym**, że do wód glicerynowych wprowadza się w sposób ciągły w rurze mieszalnika o długości 500—700 mm i średnicy 60 mm wypełnionej pierścieniami typu Białeckiego o średnicy 50 mm. 20—40% roztwór wodorotlenku sodowego w takiej ilości aby wartość pH roztworu wypływającego z rury utrzymywała się na stałym poziomie w granicach $\pm 0,2$ jednostki pH , po czym w temperaturze $45-55^\circ\text{C}$ wprowadza się 25—35% roztwór siarczana glinowego lub żelazowego przez rurę mieszalnik w takiej ilości aby stosunek molarowy siarczana glinowego lub żelazowego do zanieczyszczeń organicznych w wodach glicerynowych wynosił 1:1 do 1:0,5, następnie oddziela się wytrącony osad a przesącz przesyła się do rury mieszalnika, do której wprowadza się 25—35% roztwór węgla sodowego w takiej ilości, aby pH roztworu wypływającego z rury mieszalnika utrzymywała się na stałym poziomie w granicach $\pm 0,2$ jednostki pH , po czym w znany sposób usuwa się wytrącone wodorotlenki metali a wytrącanie osadów prowadzi się w zbiornikach znajdujących się za rurą mieszalnikiem.

