

Ryszard Kramkowski
Jacek Kapłon
Zdzisław Kawala

USUWANIE CHLOROFORMU ZE ŚCIEKÓW POWSTAJĄCYCH PRZY PRODUKCJI ALKALOIDÓW

W przemyśle zielarskim wiele technologii otrzymywania alkaloidów bazuje na ekstrakcji ziół rozpuszczalnikami organicznymi. Dla przykładu, proces otrzymywania bromowodoru skopolaminy z ziela bielunia indiańskiego polega na ciągłej, przeciwprądowej i wielostopniowej ekstrakcji ziela przy pomocy rozcieńczonego kwasu fosforowego, a następnie na reekstrakcji otrzymanej surówki chloroformem. Rafinat, będący ściekami poprodukcyjnymi zawierającymi resztki chloroformu, gromadzony jest w odstojnikach, gdzie po 5 dniach odstawiania stanowi zwartą fazę, pozbawioną emulsji. Skład rafinatu po odstawianiu przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1
CHARAKTERYSTYKA RAFINATU POEKSTRAKCYJNEGO

Wskaźnik	Wartość
BZT ₅ , gO ₂ /m ³	800
ChZT, gO ₂ /m ³	15000
Fosforany, gPO ₄ ³⁻ /m ³	8000
Chlorki, gCl ⁻ /m ³	20
Azot amonowy, gN/m ³	1500
Chloroform, g/m ³	20000
Sucha pozostałość, g/m ³	2500

Ponieważ projektowanie bądź modernizacja procesów przeróbki ziół, wymaga także rozwiązania problemu utylizacji ścieków zawierających resztki rozpuszczalników organicznych, dlatego też przeprowadzono badania nad desorpcją chloroformu z rafinatu przy pomocy powietrza.

Opis instalacji badawczej

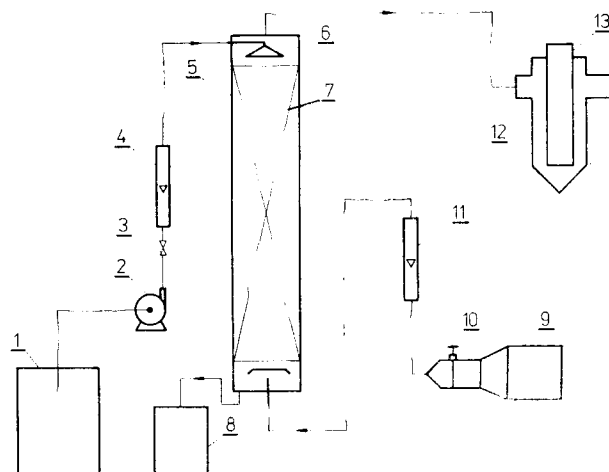
Do badań procesu desorpcji w układzie woda-chloroform-powietrze zbudowano instalację doświadczalną, której schemat przedstawiono na rysunku 1.

Ścieki tłoczone są ze zbiornika (1) pompą odśrodkową (2) poprzez zawór regulacyjny (3) i rotametr (4) do kolumny desorpcyjnej (5). Kolumna wyposażona jest w zraszacz (6), a wypełnienie jej stanowią pierścienie Raschiga (7) o wymiarach 15×15×2 mm. Średnica kolumny wynosi 170 mm, a wysokość warstwy wypełnienia 1400 mm. Ścieki spływają grawitacyjnie przez warstwę wypełnienia oraz przez zamknię-

cie syfonowe do zbiornika (8). Przeciwpłądowo do fazy ciekłej doprowadzone jest do kolumny powietrze, tłoczone dmuchawą (9) poprzez zasuwę (10) i rotametr (11). Powietrze opuszczając kolumnę przepływa przez wymrażarkę (12). Zastosowanie wymrażarki miało na celu przeprowadzenie prób wymrażania chloroformu zawartego w powietrzu wylotowym. W tym celu zbiornik wymrażarki napełniano w niektórych pomiarach mieszaniną stałego dwutlenku węgla z alkoholem metylovym, a także ciekłym azotem.

Omówienie wyników badań

Ścieki stosowane w badaniach stanowiły rafinat wodny, otrzymany po ekstrakcji surówki alkaloidowej chloroformem. Rafinat pochodził z Wrocławskich Zakładów Zielarskich „Herbapol”. Użyto dwóch partii rafinatu (po 200 dm³ każda), pochodzących z dwóch różnych szarż. Analiza próbek z pierwszej partii rafinatu (oznaczonej symbolem R1) wykazała, że rafinat wymieszany dokładnie z osadem zawiera 2,38% mas. chloroformu, natomiast po odstaniu i sklarowaniu stężenie chloroformu wynosi 2,08% mas. Z drugiej partii rafinatu (oznaczonej symbolem R2), po dokładnym wymieszaniu pobrano dwie próbki, z których jedną odwirowano. Zawartość chloroformu w próbce nie odwirowanej wynosiła 3,28% mas., natomiast w odwirowanej 2,09% mas. Drugą partię rafinatu poddano ponownej analizie po pięciu dobach odstawiania. Po zlanii cieczy znad osadu i wymieszaniu analiza wykazała 1,67% mas. chloroformu. Wszystkie analizy na zawartość chlo-



Rys. 1 Schemat instalacji doświadczalnej (opis w tekście)

roformu wykonano chromatograficznie, stosując chromatograf gazowy Chrom-4.

Porównanie wyników analiz stężenia chloroformu w rafinatach, które stanowiły później surowiec do badań (odpowiednio 2,38% mas., 2,08% mas., 3,28% mas.) ze stężeniami granicznymi, wynikającymi z rozpuszczalności chloroformu w wodzie [1] wykazało, że stężenia chloroformu w rafinatach są znacznie wyższe od stężeń wynikających z jego rozpuszczalności, co można uzasadnić następująco:

— w roztworze rzeczywistym (rafinat z kolumny) rozpuszczalność chloroformu jest dużo wyższa niż w czystej wodzie, co może być spowodowane m. in. obecnością innych (poza chloroformem) substancji rozpuszczalnych w wodzie,

— poza rozpuszczalnością czysto fizyczną chloroformu w wodzie, znaczna ilość chloroformu jest zawieszona w fazie wodnej w postaci zemulgowanej; zjawisku temu sprzyja skłonność fazy ciekłej do pienienia.

Pierwszą serię badań przeprowadzono przy użyciu rafinatu poekstrakcyjnego, w którym stężenie chloroformu po odstaniu i sklarowaniu wynosiło 2,085% mas. Po ustaleniu przepływu fazy ciekłej, zwiększono stopniowo natężenie przepływu powietrza aż do momentu, w którym zaczynało występować zjawisko zalewania. Surowiec wykazywał znaczną tendencję do pienienia się podczas przepływu, co pogarszało stabilność pracy kolumny (większa skłonność do zalewania). Uzyskano w ten sposób punkty zalewania w zakresie przepływu rafinatu od $L=35$ kg/h do $L=134$ kg/h (tabela 2).

Tabela 2

PUNKTY ZALEWANIA KOLUMNY DOŚWIADCZALNEJ

L, kg/h	35,0	54,0	74,0	95,0	134,0
V, m ³ /h	64,5	54,5	45,0	40,0	35,5

Badania desorpcji chloroformu z partii rafinatu (R1) przeprowadzono przy następujących zakresach przepływu faz: ciekłej od $L=53,7$ kg/h do $L=133,1$ kg/h; gazowej od $V=21,5$ m³/h do $V=45$ m³/h. Zestawienie przepływów obu faz oraz wartości stężeń początkowych (x_0) i końcowych (x_k) rafinatu podano w tabeli 3.

Zawartość chloroformu w próbach zmieszanych z pomiarów nr 5 i 6 wynosiła 1,042% mas. Tę mieszaninę poddano ponownej desorpcji (pomiar nr 7—11), uzyskując produkty o zawartości chloroformu od 0,439% mas. do 0,253% mas. Wykonano również próbę desorpcji rafinatu R1 (pomiar nr 12) i produktu tej desorpcji (pomiar nr 13) w warunkach, kiedy przepływy obu faz zapewniały stabilną pracę kolumny. W pierwszym stopniu uzyskano produkt o zawartości 0,290% mas. chloroformu, natomiast w drugim (przy tych samych natężeniach przepływu fazy ciekłej i gazowej co w stopniu pierwszym) uzyskano obniżenie zawartości chloroformu od 0,290% mas. do 0,246% mas.

Ze względu na wysoką zawartość chloroformu w pierwszej partii rafinatu oraz w celu spraw-

Tabela 3

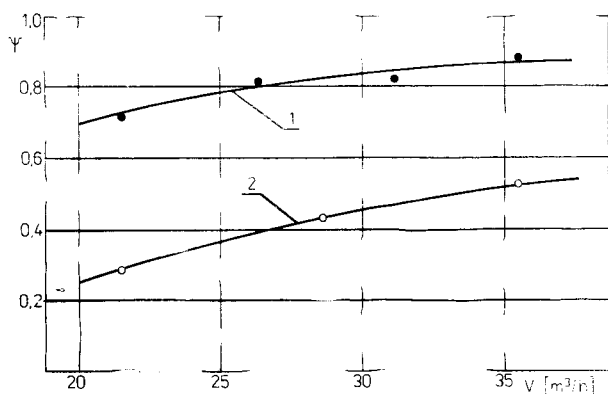
WYNIKI BADAŃ DESORPCJI CHLOROFORMU Z RAFINATU R1 I R2

Lp.	L kg/h	V m ³ /h	x_0 % mas.	x_k % mas.
1.	94,6	21,5	2,085	0,372
2.	94,6	28,5	2,085	0,261
3.	53,7	45,0	2,085	0,246
4.	73,5	45,0	2,085	0,469
5.	94,6	45,0	2,085	0,730
6.	133,2	45,0	2,085	1,251
7.	133,2	35,5	1,042	0,298
8.	94,6	35,5	1,042	0,402
9.	73,5	26,0	1,042	0,439
10.	73,5	35,5	1,042	0,339
11.	73,5	45,0	1,042	0,253
12.	57,3	35,5	2,085	0,290
13.	57,3	35,5	0,290	0,246
14.	53,7	21,5	1,668	0,475
15.	53,7	26,0	1,668	0,313
16.	53,7	31,0	1,668	0,298
17.	53,7	35,5	1,668	0,192
18.	53,7	21,5	0,313	0,223
19.	53,7	28,5	0,313	0,179
20.	53,7	35,5	0,313	0,149

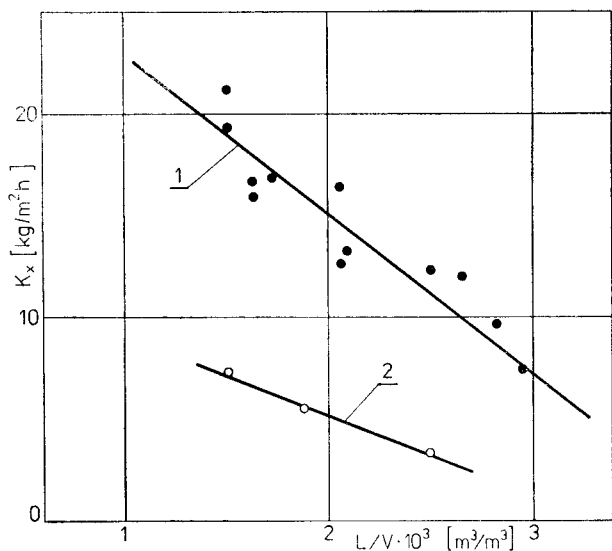
dzenia powtarzalności uzyskanych wyników desorpcji, przeprowadzono następne serie eksperymentów przy użyciu drugiej partii rafinatu (R2), w której stężenie chloroformu po pięciu dniach odstawania wynosiło 1,662% mas. Wykonano dwie serie pomiarów. W serii pierwszej (pomiar nr 14—17) dla stałego przepływu fazy ciekłej zwiększano kolejno natężenie przepływu powietrza, uzyskując w wyniku produkty o zawartości chloroformu od 0,475% mas. do 0,192% mas. Produkty te po zmieszaniu (zawartość chloroformu wynosiła 0,313% mas.) poddano ponownej desorpcji (pomiar nr 18—20) przy tym samym natężeniu przepływu fazy ciekłej i wzrastających natężeniach przepływu powietrza.

Próby wymrożenia chloroformu z powietrza wylotowego za pomocą wymrażarki napełnianej mieszaniną stałego dwutlenku węgla z alkoholem metylowym, a także próby z zastosowaniem ciekłego azotu nie dały zadowalających rezultatów.

Na rysunku 2 przedstawiono zależność stopnia desorpcji od natężenia przepływu powietrza, dla stałego natężenia przepływu fazy ciekłej. Wyznaczono ponadto wartości współczynników



Rys. 2 Zależność stopnia desorpcji chloroformu od natężenia przepływu powietrza ($L=53,7$ kg/h; 1— $x_0=1,668\%$ mas., 2— $x_0=0,313$ mas.)



Rys. 3 Zależność współczynników przenikania masy (K_x) od wartości stosunku L/V (1 — pierwszy stopień desorpcji, 2 — drugi stopień desorpcji)

przenikania masy dla warunków eksperymentów, w oparciu o obliczone siły napędowe procesu desorpcji [2]. Na rysunku 3 przedstawiono zależność współczynników przenikania masy (odniesionych do fazy ciekłej) od stosunku natężenia przepływu fazy ciekłej do fazy gazowej.

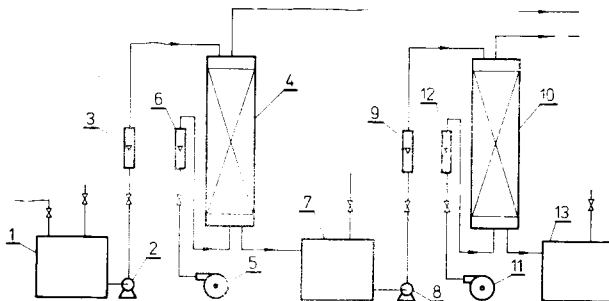
Wartości stopni zdesorbowania oraz wartości współczynników przenikania masy pozwalają na obliczenie niezbędnych gabarytów kolumn desorpcyjnych. Przy następujących założeniach:

- natężenie przepływu fazy ciekłej — 765 kg/h,
- natężenie przepływu powietrza — 450 m³/h,
- stężenie początkowe chloroformu — 2% mas.,
- wymagane stężenie końcowe chloroformu — max. 0,15% mas.,

średnica i wysokość kolumny desorpcyjnej (z pierścieniami Raschiga o wymiarach 35×35××4 mm) wynoszą odpowiednio: 0,8 m i 4,85 m.

Koncepcja instalacji przemysłowej

W oparciu o wyniki badań przeprowadzonych w instalacji doświadczalnej do desorpcji chloroformu ze ścieków, opracowano koncepcję instalacji przemysłowej. Zaproponowano układ składający się z dwóch kolumn desorpcyjnych, pracujących szeregowo, z możliwością oddzielnej pracy każdej z nich (rys. 4).



Rys. 4 Schemat instalacji przemysłowej (opis w tekście)

Rafinat ze zbiornika (1) tłoczony jest pompą (2) przez rotametr (3) na szczyt pierwszej kolumny desorpcyjnej (4). Od dołu kolumny wprowadzone jest powietrze tłoczone dmuchawą (5) przez rotametr (6). Zdesorbowany w pierwszej kolumnie rafinat spływa do zbiornika pośredniego (7), skąd podawany jest pompą (8), przez rotametr (9) na szczyt drugiej kolumny desorpcyjnej (10). Powietrze doprowadzone jest do kolumny dmuchawą (11) poprzez rotametr (12). Po desorpcji w drugiej kolumnie rafinat spływa do zbiornika (13).

Przedstawiona koncepcja przewiduje możliwość oddzielnej pracy obu kolumn lub pracy tylko jednej z nich (np. w przypadku czyszczenia bądź awarii), przez sterowanie zaworami przed zbiornikiem pośrednim i potraktowanie go jako zbiornika surowca do desorpcji.

LITERATURA

1. E. SVETLANOV, C. VELICHKO: Rozpuszczalność chlorometanów w wodzie i w kwasie solnym. *Żurnal Fizycznej Chemii*, 1971, tom 45, Nr 3.
2. T. HOBLER: *Dyfuzyjny ruch masy i absorbery*. WNT, Warszawa 1962.

R. Kramkowski, J. Kapłon, Z. Kawala

CHLOROFORM REMOVAL FROM THE EFFLUENT OF SCOPOLAMINE MANUFACTURE

The effluent from the manufacture of scopolamine carries certain amounts of chloroform. The objective of this study was to investigate whether or not chlo-

roform might be removed by desorption. Analysis of experimental data shows that making use of this treatment method brings about a substantial decrease in the concentration of this troublesome pollutant. The desorption efficiency and mass transfer coefficients have been determined, and the concept of an industrial treatment system has been presented.