

URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

60107

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 19.XI.1966 (P 117 475)

Pierwszeństwo: 10.XII.1965 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 1.VI.1970

Kl. 12 i, 33/32

MKP C 01 b 33/32

UKD 611.683/684+
+661.83..65Współtwórcy wynalazku: dr Hans Biegler, inż. Gottfried Kollrath,
inż. Kurt KleinWłaściciel patentu: Deutsche Gold-und Silberscheideanstalt vormals
Roessler, Frankfurt n/Menem (Niemiecka Republi-
ka Federalna)Sposób wytwarzania hydrofobowych drobnoziarnistych proszków
i/lub granulatów ze szkła wodnego

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania hydrofobowych proszków i/lub granulatów ze szkła wodnego, które wykazują zdolność absorbowania olejów zanieczyszczających wodę.

Przy usuwaniu zanieczyszczeń olejowych w zbiornikach wodnych na przykład w portach, rzekach znane jest stosowanie nieorganicznych substancji absorbujących oleje przeważnie pochodzenia naturalnego, jak na przykład perlitów, które po uprzednim przygotowaniu rozpyla się za pomocą urządzeń rozpylających na zanieczyszczone powierzchnie wodne.

W nagłych przypadkach stosuje się dodatkowo środki wchłaniające olej, takie jak trociny i torf. W celu polepszenia efektu adsorpcji oleju stosowano także granulaty z lateksu kauczukowego, który wykazuje dobrą zdolność wchłaniania oleju. Tego rodzaju środki nie powodują całkowitego usunięcia oleju, albo na skutek niskiej hydrofobowości i zdolności zwilżania przez olej, albo z powodu przedwczesnego zanurzania się w wodach poddawanych oczyszczeniu. W stosowaniu dużych ilości zgranulowanego lateksu, który lepiej niż inne znane środki daje się rozpylać, i który szczególnie wchłania olej, stoi na przeszkodzie jego zbyt wysoka cena. Ponieważ dobrze rozdrobione materiały o hydrofobowej powierzchni ulegają zwilżeniu olejem, przeto do usuwania oleju zaczęto stosować hydrofobizowane

2

sproszkowane materiały pochodzenia wulkanicznego wykazujące właściwości adsorbcyjne.

Dotychczas stosowane środki adsorbcyjne wykazują szereg wad, takich jak na przykład zbyt wielkie pylenie podczas rozsypywania ich na zanieczyszczone powierzchnie wodne, zbyt wczesne zanurzanie się zwłaszcza torfu i trocin w wodach poddawanych oczyszczeniu, mała zdolność adsorbcyjna, co powoduje wyciekanie oleju w czasie przewożenia zanieczyszczeń olejowych, oraz słabe palenie się zanieczyszczeń zebranych z powierzchni wody w celu ich niezbędnego zniszczenia. Częstotliwość wypadków spowodowana wyciekaniem oleju z usuwanych zanieczyszczeń, stała się problemem tak dużym, że zaczęto szukać nowych środków do usuwania oleju.

Dotychczas stosowane i na wstępie wymienione naturalne środki adsorbcyjne przez traktowanie ich hydrofobizowaną krzemionką nabywają właściwości organofilowych przez co mogą być również stosowane jako adsorbenty substancji nierozpuszczalnych w wodzie. Wykazują one jednak organiczną zdolność adsorbowania oleju, co nie gwarantuje całkowitego oczyszczenia wód.

Mogą one być stosowane w przypadkach gdy nie jest konieczne całkowite usunięcie zanieczyszczeń olejowych.

Celem wynalazku jest opracowanie nowego sposobu wytwarzania hydrofobowego środka wy-

kazującego lepsze zdolności adsorbowania olejów zanieczyszczających wody.

Cel ten rozwiązano przez zastosowanie ziarnistych proszków i/lub granulatów ze szkła wodnego, które wykazują wysoką aktywność jako adsorbenty, są łatwo dostępne, tanie i mogą być stosowane w dużych ilościach do usuwania zanieczyszczeń olejowych.

Według wynalazku szkło wodne w postaci pustych kulek o ciężarze nasypowym 50 do około 200 g/l, najkorzystniej około 60–100 g/l otrzymane przez rozpyłowe wysuszenie jego roztworu wodnego traktuje się w zamkniętym zbiorniku parami organicznych chlorowcosilanów, a następnie poddaje się obróbce cieplnej w ciągu 1/2 godziny w temperaturze 300°C.

Stwierdzono, że otrzymane przez rozpyłowe suszenie szkła wodnego o określonej gęstości, puste cienkościenne kulki dają się z łatwością hydrofobizować, na przykład dwumetylochlorosilanem w ilości 2–20%, korzystnie 3–5% wagowych w odniesieniu do wysuszonego szkła wodnego, w wyniku czego otrzymuje się produkt posiadający wystarczająco duże otwory do wchłaniania oleju i utrzymywanie go w masie adsorbenta.

Strącone drobnoziarniste hydrofobowe kwasy krzemowe o dużej powierzchni właściwej nie wykazują po suszeniu rozpyłowym tych właściwości, ponieważ podczas ich rozpylania na powierzchni wód tworzą się duże skupienia, które zanim zaczną działać, opadają na dno. Z tego powodu, tego rodzaju kwasy krzemowe mogą być stosowane jedynie w mieszaninie z innymi adsorbentami, które nie we wszystkich przypadkach wykazują dostateczną zdolność adsorbowania oleju.

Przy znanym rozpyłowym suszeniu szkła wodnego stosuje się znany, dostępny w handlu roztwór o gęstości 1,31 i o stosunku molowym $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 3,3$.

Roztwór rozpyla się w wieży suszącej za pomocą dyszy ciśnieniowej. Przez zmianę temperatury wlotowej powietrza suszącego jak również przez zmianę średnicy otworu dyszy i ciśnienia rozpylania, może być zmieniony ciężar nasypowy suchego produktu, który może wynosić 60–70 g/l. Po poddaniu analizie sitowej pozostaje na sicie o wielkości oczek 315–630 mikronów około 90% wysuszonego materiału. Przy takiej wielkości ziaren otrzymane szkło wodne nadaje się najlepiej do hydrofobizowania i rozpylania.

W czasie procesu hydrofobizacji przez działanie na produkt otrzymany sposobem suszenia rozpyłowego parami organicznych chlorowcosilanów, związek chlorowco-krzemowy z grupami silanolowymi reaguje z suchym szkłem wodnym przy czym odszczepia się chlorowodór, który jest adsorbowany przez alkalia obecne w szkłe wodnym, przy jednoczesnym powstawaniu soli kuchennej.

Przy dodaniu 20% wagowych silanu, w przeliczeniu na suchy krzemian metalu alkalicznego można zubożyć wszystkie alkalia, przy czym

otrzymuje się puste kulki o dobrych właściwościach hydrofobowych i zawierające około 1/3 chloru metalu alkalicznego i około 2/3 krzemionki. Otrzymane kulki ogrzewa się w temperaturze 300°C przez co poprawia się ich trwałość. Aby nadać produktowi należyte właściwości hydrofobowe dla zapewnienia adsorpcji oleju, wystarczy już 5%-wy dodatek organicznego chlorowcosilanu. W celu obniżenia kosztów neutralizacji dla zupełnego zubożenia alkaliów do par chlorosilanu dodaje się kwasy mineralne w postaci pary, na przykład chlorowodór lub trójtlenek siarki (jako bezwodnik kwasu siarkowego).

Do specjalnych celów korzystnie jest drobnoziarnisty hydrofobizowany proszek szkła wodnego poddawać granulowaniu, podczas którego proszek ten spryskuje się w bębnie do granulowania emulsją lateksową w ilości 10–50%, najkorzystniej 15–25% wagowych w odniesieniu do suchego proszku otrzymywanego na drodze rozpyłowego suszenia.

Przykład I. Zwykle handlowe szkło wodne zawierające 25,5% SiO_2 i o stosunku molowym $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 1 : 3,3$ rozpyla się za pomocą dyszy pod ciśnieniem około 30 atm.

Suche powietrze o temperaturze wlotowej 470°C doprowadza się bezpośrednio do suszarki. Powietrze to po opuszczeniu suszarki wykazuje temperaturę około 185°C. Wysuszony produkt posiada ciężar nasypowy około 65 g/l i uziarnienie około 300 mikronów. Pojedyncze ziarna stanowią cienkościenne puste kulki, z jednej strony otwarte.

Następnie 12 litrową kolbę napełnia się 500 gramami szkła wodnego wysuszonego rozpyłowo. Podczas mieszania dodaje się 20 g dwumetylodwuchlorosilanu w postaci pary i tę mieszaninę poddaje się w ciągu 30 minut działaniu pary chlorowodoru. Po upływie tego czasu wszystkie alkalia są zubożone i puste kulki są zhydrofobizowane. Dla poprawienia właściwości otrzymany produkt ogrzewa się jeszcze przez pół godziny w temperaturze 300°C.

Wysuszone rozpyłowo i zhydrofobizowane szkło wodne po rozpyleniu na wodę zanieczyszczoną olejem natychmiast adsorbuje przy jednoczesnym tworzeniu się zwartej warstwy, która łatwo daje się usunąć z powierzchni wodnej i która łatwo się pali. Takie same właściwości wykazują również granulaty, mają one jednak tę zaletę, że w czasie rozpylania nie są tak wrażliwe na podmuchy wiatru. Poza tym są one tańsze aniżeli czysty lateks, który przy ich wytwarzaniu stanowi tylko pomocniczy środek przy granulowaniu.

Przykład II. Dla wytworzenia granulatu z produktu otrzymanego według przykładu I, 300 g szkła wodnego wysuszonego rozpyłowo i zhydrofobizowanego spryskuje się w bębnie do granulowania za pomocą 270 g 22%-wej emulsji lateksowej składającej się na przykład z „Buny 220”. Po wysuszeniu w temperaturze 110°C pojedyncze cząsteczki są dobrze zlepione. Po przesianiu przez sito o wielkości oczek 3 mm granulatu wykazuje ciężar nasypowy 140 g/l.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania hydrofobowych drobno-
ziarnistych proszków i/lub granulatów ze szkła
wodnego, **znamienny tym**, że szkło wodne o cięż-
arze nasypowym 50—200 g/l, najkorzystniej 60—
—100 g/l w postaci pustych kulek otrzymanych
na drodze suszenia rozpyłowego roztworu szkła
wodnego hydrofobizuje się w zamkniętym zbior-
niku parami organicznymi chlorowcosilanów,
a następnie ogrzewa się w ciągu 1/2 godziny
w temperaturze 300°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
do hydrofobizacji stosuje się dwumetyłodwuchlo-
rosilan w ilości 2—20%, korzystnie 3—5% wago-

wych w odniesieniu do wysuszonego rozpyłowo
szkła wodnego.

3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**,
że do par organicznych chlorowcosilanów wpro-
wadza się dodatkowo kwasy mineralne w postaci
5 pary, najkorzystniej chlorowodór, w celu całko-
witego zobojętnienia alkaliów zawartych w szkle
wodnym.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**,
10 że hydrofobizowany produkt w postaci sproszko-
wanej spryskuje się w bębnie do granulowania
emulsją lateksową w ilości 10—50%, najkorzyst-
niej 15—25% wagowych w odniesieniu do ciężaru
suchego produktu wysuszonego rozpyłowo.