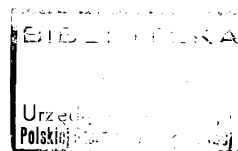


10 września 1929 r.

URZĄD PATENTOWY



Bold 15/00



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 10353.

Kl. 12 d 1.

Chem. Fabrik und Seruminstitut „Bram” G. m. b. H. Bold 15/00
(Oelzschau, Niemcy).

Sposób rozdzielania mieszanin na ich składniki.

Zgłoszono 15 czerwca 1927 r.

Udzielono 26 kwietnia 1929 r.

Pierwszeństwo: 21 czerwca 1926 r. (Niemcy).

Wszystkie znane metody rozdzielania mieszanin na ich składniki nie dają wyników zupełnie zadowalających. Jeżeli się rozdziela składniki mieszanin, stosując wyplókiwanie, strącanie osadu, lub wyzyskując różnicę ciężarów gatunków lub prędkość spadania, względnie stosując inną metodę, to rozdzielenie składników nie jest dokładne. Podobnie też znane metody rozdzielania składników roztworów, albo usuwania składników rozpuszczalnych koloidalnie, nie zawsze są dokładne, nawet gdy się użyje do tego celu metod chemicznych polegających np. na dodawaniu takich chemikaliów, które tworzą z usuwanymi składnikami roztworu związki chemiczne nierozpuszczalne w danym rozpuszczalniku, gdyż domieszki chemiczne rea-

gują także z innymi składnikami roztworu. Całkowite rozdzielenie składników mieszaniny lub całkowite usunięcie wszystkich składników z jakiegoś roztworu jest bardzo często wręcz niemożliwe.

Wiadomo, że składniki występujące w stanie stałym można utrzymywać w zawiesinie w cieczach, np. w wodzie, przez zastosowanie środków mechanicznych, np. przez mieszanie. Znane są również zawiesiny (które mogą istnieć w stanie rodzimym, jak np. pewne glinki) powstające przez adsorbcję właściwych jonów lub kolidów, przyczem jest rzeczą zupełnie obojętną jaki stopień dyspersji posiadają te mieszaniny, bo trwałą lub długotrwałą zawiesinę otrzymuje się przez dodawanie odpowiednich (dla każdego poszczególnego

przypadku) elektrolitów. Metody wytwarzania takich zawiesin ustalono dotychczas na drodze czysto empirycznej, bo przede wszystkim trzeba było znaleźć właściwy elektrolit, względnie koloid, a potem określić ilość tego elektrolitu, względnie koloidu, którą trzeba było dodać do wody lub innej cieczy zawierającej mieszaninę, aby stworzyć jak najlepsze warunki dla następującego potem rozdzielania.

Próby wykazały, że rozkład mieszanin na poszczególne składniki, lub usuwanie niektórych, albo wszystkich składników rozpuszczonych rzeczywiście lub koloidalnie w jakimś rozpuszczalniku, np. w wodzie, jest najłatwiejsze wtedy, jeżeli mieszaniny te lub roztwory (wodne albo koloidalne) wykazują określone stężenie jonów wodorowych, charakterystyczne zawsze dla zdolności do rozdzielania się składników danego roztworu. Jeżeli ma się oddzielić składniki rozpuszczone od rozpuszczalników, to najlepiej poddać te roztwory działaniu prądu stałego umieszczając je pomiędzy diafragmami włączonymi przed elektrody elektrolizatora.

Stwierdzono, że obojętnym jest w jaki sposób osiąga się stężenie jonów wodorowych najkorzystniejsze dla zdolności rozdzielania się składników danej mieszaniny i w jakim stanie znajdują się rozdzielane składniki, również i rodzaj tych składników jest obojętny.

Poniżej podano wszystkie metody pracy, mogące mieć zastosowanie do rozdzielania dowolnych mieszanin składników występujących w stanie stałym i tworzących w cieczy, np. w wodzie, zawiesinę. W dalszym ciągu opisu podano metody rozdzielania roztworów albo usuwania z roztworów pewnych składników przez zastosowanie diafragmy i stężenia jonów wodorowych, charakterystycznego dla zdolności rozdzielania się składników danego roztworu.

Rozdzielanie np. gliniek, kaolinów, rud

z glinowem złożem, bauksytów i wielu surowych produktów ziemnych jest typowym przykładem trudności oddzielania cennego składnika od zanieczyszczeń, których zawartość może dochodzić do 90%. Oczyszczanie tych surowych materiałów jest trudne nie tylko z wyżej wymienionych powodów, lecz także dlatego, że cenne składniki tych materiałów mają własność wytwarzania w zawiesinie koloidów, tak zwanych zawiesin koloidalnych.

Próby wykazały, że składniki takich materiałów rozdzielają się znacznie lepiej, gdy materiały te, rozrobione w jakiejś cieczy, np. w wodzie, wykazują określone niezmiennie stężenie jonów wodoru, przy czym najkorzystniejsze stężenie jest zawarte w tym przypadku w bardzo wąskich granicach. Praktyczne wyzyskanie tych spostrzeżeń rozszerza ogromnie zakres stosowania wynalazku, gdyż nadając zawieszinie określone stężenie jonów wodoru można wyeliminować niepewność polegającą na tem, że nie można nigdy wiedzieć, jakie zanieczyszczenia zawiera przerabiany materiał, który może zawierać zanieczyszczenia uniemożliwiające rozdzielanie wskutek wytwarzania rozpuszczalnych soli lub tym podobnych.

Poniżej podano przykład oczyszczania kaolinu.

Surowy kaolin zawierał około 90% czystego kaolinu i 10% domieszek obcych, lecz prawie nic piasku.

W celu stwierdzenia najkorzystniejszego stężenia jonów wodoru zarobiono 235 g surowego kaolinu (suchego) 531 g wody, dodając 7,9 cm³ szkła wodnego, którego 1 cm³ zawierał 0,118 g SiO₂. Otrzymaną zawiesinę potrząsano potem przez kilka godzin aż do osiągnięcia stałego stężenia p_H-jonów i stwierdzono, że stężenie to wynosi 8,74.

Przykład ten podaje najlepiej wynik wielu prób, w których dodawano do tej samej ilości kaolinu różne ilości (mniejsze i

większe) szkła wodnego. Próby wykazały, że zawsze przy pewnym określonym stężeniu pH -jonów wydajność kaolinu była największa, czyli że zawiesina kaolinu z domieszką szkła wodnego, wykazująca współczynnik stężenia pH -jonów 8,74, jest najkorzystniejsza. Dokonano bardzo wiele prób z surowym kaolinem różnego pochodzenia, przyczem dla każdego gatunku kaolinu znaleziono zawsze tę samą charakterystyczną cyfrę pH . Naogół cyfra ta zmienia się zależnie od wyników chemicznej analizy surowego materiału, lecz na podstawie zdobytych już wiadomości można ją zawsze zgóry obliczyć z całą dokładnością. Granice najkorzystniejszych stężeń pH -jonów dla różnych gatunków kaolinu wynoszą naogół 8 do 10.

Zamiast szkła wodnego możnaby użyć z tym samym wynikiem ługu sodowego, fosforanu sodu lub amoniaku. Roztwory dodawane do zawiesiny kaolinu odpowiadały naogół stosunkowi $1/10n$.

W jaki sposób osiąga się stężenie jonów wodoru 8 — 10, to jest obojętne, lecz w każdym poszczególnym przypadku stężenie to musi być zawarte w ściśle określonych granicach. Można je osiągnąć przez dodawanie kwasów, zasad lub soli oddzielnie lub razem; lecz można je również osiągnąć przez usuwanie kwasów, soli lub zasad.

Nowy sposób można także stosować w zasadzie przy przeróbce rud ze złożem glinowym lub łupkowym.

Próby wykazały również, że jeżeli stężenie jonów wodoru jest mniejsze albo większe od stężenia charakterystycznego, to składniki dające się zkoloidyzować oddzielają się od koloidów niedokładnie, nawet jeżeli proces oczyszczania przedłuża się ponad miarę.

Jeżeli np. przy szlamowaniu kaolinu stężenie jonów wodoru będzie większe albo mniejsze, to koloidalne cząstki rozpuszczonego kaolinu osiadają i czystego ka-

linu otrzymuje się mniej, albo też stopień dyspersji koloidalnego roztworu jest tak wielki, że poszczególne cząstki rozdzielają się niezupełnie.

Zapomocą domieszki stosownych elektrolitów można, jak wiadomo, wytworzyć zawiesiny koloidalne o większej dyspersji i tą drogą oczyszczać surowy materiał. Koloidalne zawiesiny nastroczały już wielkie trudności przy przesączaniu i dlatego używano elektrycznego prądu stałego, aby skierować koloidalne zawiesiny do anody lub do katody, zależnie od ich ładunku. Najkorzystniejsze warunki dla tego procesu określano doświadczalnie i osiągnano pożądaną cel przez dodawanie stosownych kwasów lub zasad. Otóż próby wykazały, że najlepsze warunki takiego procesu osiąga się również przy określonym ściśle ograniczonym stężeniu jonów wodoru, tak że w myśl wynalazku należy znowu wytworzyć w zawiesinie stężenie jonów wodoru najodpowiedniejsze w danym przypadku.

Odwadnianie takich materiałów w myśl niniejszego wynalazku można stosować w tych wszystkich przypadkach, w których wogóle zależy na odwodnieniu materiałów trudnych do odwodnienia zwykłą drogą, jak np. barwki o charakterze koloidalnym, muki cementowe, włókna celulozy, torf i t. d.

Jeżeli mieszanina zawiera więcej składników skłonnych do przechodzenia w stan koloidalnych zawiesin, to składniki te można również rozdzielać przez kolejne wytwarzanie w roztworze różnych stężeń jonów wodoru, umożliwiających rozdzielanie poszczególnych skoloidowanych składników. Każdemu z rozdzielanych koloidów odpowiada ściśle określone stężenie jonów wodoru, przy którym można te koloidy oddzielić od innych koloidów jakąkolwiek znaną metodą. Pożądaną stężenie jonów wodoru osiąga się tak samo, jak wyżej podano, przyczem droga prowadząca do tego celu jest obojętna.

Przy wydzielaniu z rozpuszczalników poszczególnych lub wszystkich składników rozpuszczonych w nim rzeczywiście lub zawieszonych, można usuwać z roztworu zdysocjowane jony względnie sole, kwasy albo zasady, a także znajdujące się w nim koloidy; koloidy można usunąć wtedy, gdy większa część obecnego elektrolitu skierowano do elektrod, przyczem koloidy adsorbują niewielką już ilość pozostałych jonów i wędrują wraz z niemi; można również usunąć koloidy wcześniej, korzystając z ich własności wędrowania z właściwymi jonami.

W ten sposób można np. usunąć całkowicie z wody dowolnego pochodzenia wszelkie zawarte w niej sole lub składniki zawieszone, jak np. wodorotlenek żelaza, substancje organiczne i t. d. Tak samo można rozdzielić białka na jego składniki i wytwarzać czyste roztwory pewnych cennych substancyj, to znaczy usuwać zanieczyszczenia szkodliwe dla fabrykacji np. z roztworów cukru w dowolnem stadium fabrykacji, z ługów glicerynowych, klejów, żelatyny i t. d. Procesy te charakteryzują się zasadniczo tem, że przed całkowitem rozdzieleniem poszczególnych lub wszystkich składników roztworu doprowadza się naprzód stężenie jonów wodoru w roztworze do ściśle określonej wartości najkorzystniejszej do rozdzielania danych składników.

Wodne zawiesiny, zawierające rozpuszczone sole lub koloidy, można oczyścić także między diafragmami, elektryzując je tak długo, aż się osiągnie stężenie jonów wodoru najkorzystniejsze dla wydzielania wymienionych składników. Oddzielenie lub strącenie zawiesiny można potem przeprowadzić jedną ze znanych metod. Zastosowanie diafragmy jest konieczne w tym specjalnym przypadku, gdyż produkty rozkładu, powstające wskutek elektrolizy, muszą być usunięte z zawiesiny.

Wytworzenie pożądanego stężenia jo-

nów wodoru można przyspieszyć, przeprowadzając proces przy odpowiedniej temperaturze, np. przez zastosowanie ogrzewania, gdyż temperatura wpływa również na stężenie jonów.

Obojętne jest, czy przerabia się materiały surowe czy produkty otrzymane jedną ze znanych metod.

Dalszym przykładem może być garbowanie skór zwierzęcych garbnikami organicznymi lub nieorganicznymi.

Przykładem rozdzielania białek na różne składniki może być surowica lecznicza. Surowica (Immunserum) z odpowiednich zwierząt składa się z mieszaniny rozpuszczonych ciałek białka, produktów rozkładu białka lipoidów, soli krwi oraz resztek toksyny względnie antygeny użytej do immunizowania. Jedyną frakcją białka, zawierającą właściwe białka lecznicze, jest pseudoglobulina. Wytwarzanie czystej pseudoglobuliny polega na usuwaniu englobulinów zawierających resztki antygeny i wywołujących tem samem zjawiska anafilaksji i zachorzeń spowodowanych przez serum. Oddzielenie albuminów, które nie zawierają ciałek leczniczych, jak produkty rozkładu białka, lipoidy, sole krwi i t. d. jest gwarancją otrzymania trwałej pseudoglobuliny. Przez usunięcie albuminów i englobulinów zmniejsza się znacznie zawartość białka w roztworze pseudoglobuliny, co jest również bardzo korzystne. Próby wykazały, że rozdzielanie wymienionych substancyj białkowych na ich składniki jest bardzo łatwe, jeżeli w roztworze stężenie jonów wodoru jest odpowiednie.

Przykład. Szkodliwe albuminy usuwa się naprzód zapomocą środków chemicznych i t. d. (półnasycenie siarczanem amonu). Odsączona mieszanina englobulinów i pseudoglobulinów, oczyszczona już przy tym sposobie postępowania także od znacznej części zwykłych zanieczyszczeń musi być teraze rozłożona na dwa składowe koloidy: englobulinę i pseudoglobulinę. Pró-

by wykazały, że można to skutecznie przy stężeniu jonów wodorowych wynoszącym około pH 6, 4, bo wtedy englobuliny wydzielają się tak, że można je usunąć dowolnym sposobem, np. zapomocą wirówki, natomiast pseudoglobulina pozostaje w roztworze.

W wielu przypadkach stężenie jonów wodorowych, istniejące już w roztworze, będzie wyższe od stężenia najkorzystniejszego dla całkowitego lub częściowego wydzielania składników. Chcąc otrzymać pożądane stężenie jonów wodoru elektryzuje się taki roztwór stałym prądem pomiędzy diafragmami włączonymi przed elektrody tak długo, aż skutek przechodzenia jonów wodoru stężenie zmaleje do pożądanej wielkości. Jony względnie koloidy, które przeszły przez diafragmy do przestrzeni elektrodowych, usuwa się przez płókanie.

Tak np. przy oczyszczaniu surowicy leczniczej usuwa się przez uprzednią elektrolizę sole (siarczan amonowy) dodane w celu strącenia albuminów, lub substancje pochodzące z normalnej krwi. Produkty elektrolizy trzeba oczywiście usuwać z przestrzeni elektrodowych w sposób ciągły lub okresowy.

Czasem może zachodzić potrzeba doprowadzania pewnych domieszek w czasie elektrolizy, np. kwasów, soli lub zasad, które są konieczne do osiągnięcia pożadanego stężenia jonów wodoru. Tak np. może się zdarzyć, że przy oczyszczaniu serum stężenie jonów wodoru spadnie poniżej, lub przekroczy najkorzystniejszą wielkość, wskutek czego englobuliny wejdą znowu częściowo do roztworu, albo też pseudoglobuliny zaczną się wydzielać, tak że trzeba dobrać domieszki (kwasy, sole lub zasady) odpowiadające warunkom zachodzącym w danym przypadku.

Poniżej podano przykład elektro-osmotycznej przeróbki surowicy dyfterycznej: przerabiano 8100 cm³ surowej surowicy

o zawartości białka 6,99%, przyczem otrzymano 400-krotną surowicę (to znaczy w 1 cm³ 400 jednostek) oraz 500-krotną + 3, więc przyjęto surowicę jako 450-krotną.

Przerabiano 8,100 cm³ surowej surowicy rozcieńczonej do 12,100 cm³. Ponieważ nasycenie miało wynosić 52%, więc dodano 13,060 cm³ siarczanu amonowego. Po skupieniu się globuliny w kulki zastosowano przesączenie zapomocą próżni przez utwardzone filtry, poczem globulinę, która osiadła na filtrach w postaci wilgotnych brył, uwolniono od siarczanu amonowego pomiędzy płytami z glinki, tak że otrzymano przejrzyste kruche płytki. Płytki te zdjęto z płyt glinkowych i rozpuszczono w wodzie, otrzymując 1460 cm³ roztworu. Domieszka octanu borowego wynosiła 0,5 cm³ 20%-go roztworu octanu borowego na cm³ roztworu globuliny, t. j. 730 cm³, a razem 2140 cm³ (1460 + 730), poczem dodano 510 cm³ wody płóczkowej z siarczanem borowym, otrzymując w ten sposób 2700 cm³ roztworu, który poddano osmozie. Przyrząd do osmozy (powierzchnia elektrod 900 cm² użyto przy pośrednim napięciu 131 wolt i natężeniu 2,44 A — 4,24 kwg. Przy strąceniu englobuliny (stężenie jonów wodoru 6,4 H, 0,1 A 220 wolt, 23°C) przerwano proces, roztwór białka wolny od soli odciągnięto, a po około 15 godzinach odwirowano i odlano. Otrzymano 2500 cm³ pseudoglobuliny, którą zmieszano z wodą płóczkową englobuliny, przez dodanie *NaOH* osiągnięto 7,8 pH , dodano soli 0,85% i fenolu 0,25%. Końcowy produkt: 300 cm³ roztworu pseudoglobuliny z zawartością 10,85% białka. Wydajność ze zwierzęcia była: 900-krotna + 6, 1000-krotna + 3, 1100-krotna + 2. Przyjęto 900-krotną wartość surowicy. Przy obliczeniu na 1 g białka zawierała surowica surowa 6440 jednostek antitoksyny, czyli 3,240.00 jednostek antitoksyny na 566,19 g białka. 1 g pseudoglobuliny zawiera 830 jednostek antitoksy-

ny. Uzyskano 2700.000 jednostek antitoksyny w 325,5 g pseudoglobuliny.

Innym przykładem może być oczyszczanie soków cukrowych i ługów glicerynowych; niezależnie od pochodzenia (buraki, trzcina) soki cukrowe zawierają bezpośrednio po dyfuzji sole organiczne i nieorganiczne, białka, barwiki i t. d. Trudność oczyszczania tego roztworu komplikuje wyrób cukru, względnie rafinerję. Przy odparowywaniu zanieczyszczonych roztworów stęża się nie tylko cukier, lecz i zanieczyszczenia. Wprawdzie część tych zanieczyszczeń usuwa się przez saturowanie, lecz mimo to pozostaje w ługu końcowym tyle zanieczyszczeń, że praktycznie nie otrzymuje się chemicznie czystego cukru, lecz tak zwany cukier drugorzędny i wreszcie melasę.

W tym przypadku stwierdzono również, że można cukier oczyścić od szkodliwych domieszek, jak koloidalne substancje białkowe i produkty ich rozkładu, barwiki i t. d., wytwarzając w roztworze cukru ściśle określone stężenie jonów wodoru, nieprzekraczające pewnych granic charakterystycznych dla rozdzielania tych właśnie składników roztworu.

Proces odbywa się w ten sposób, że roztwór cukru elektryzuje się prądem stałym pomiędzy diafragmami aż do osiągnięcia pożądanego (charakterystycznego) stężenia jonów wodoru, bo wtedy zanieczyszczenia wędrują z prądem, albo też tworzą kłaczkę, a pozostały roztwór cukru jest praktycznie chemicznie czysty. Także i w tym przypadku stwierdzono, że nie potrzeba czekać aż zanieczyszczenia usuną się całkowicie, względnie przemienia się w zupełności na kłaczkę, lecz można od razu przerabiać wytworzone w ten sposób roztwory zapomocą materiałów oczyszczających używanych w cukrownictwie, jak węgiel zwierzęcy i inne środki adsorbcyjne, aby w ten sposób usunąć z nich zanieczyszczenia. Oczyszczenie nie byłoby tak do-

kładne, gdyby użyto do oczyszczania tylko środków adsorbcyjnych bez wytwarzania charakterystycznego stężenia jonów wodoru.

Podobne warunki zachodzą przy oczyszczaniu ługów glicerynowych, lub innych roztworów substancji chemicznych, które ma się otrzymywać w stanie czystym i które są zanieczyszczone białkiem, produktami jego rozkładu, solami, kwasami organicznymi lub nieorganicznymi. Dotyczy to na przykład wyrobu cukru mlekowego z serwatki, kwasu cytrynowego lub winowego z produktów naturalnych, oczyszczania cukru gronowego, wyrobu skrobi i tym podobnych.

Zupełnie inne pole zastosowania wynalazku przedstawia wytwarzanie kauczuku z lateksu. W tym przypadku zależy mniej na usuwaniu zanieczyszczeń, a raczej na wydzieleniu kauczuku z lateksu. Dotychczas odbywa się to przy pomocy domieszki kwasów lub zapomocą substancji organicznych działających na cienkie warstwy lateksu. Do wydzielania kauczuku z lateksu możnaby oczywiście użyć elektrycznego prądu stałego, który powoduje wędrowkę koloidalnego kauczuku. Także i w tym przypadku oddzielanie się kauczuku przez wędrowkę z prądem elektrycznym jest najlepsze przy ściśle określonym, charakterystycznym stężeniu jonów wodoru.

Najkorzystniejsze stężenie jonów wodoru można dla każdego przypadku naprzed obliczyć lub wyznaczyć przez próby, opierając się na tem, że składniki zawarte w mieszaninie można rozdzielać lub usuwać (zdysocjowane lub rozpuszczone koloidalnie) tylko wtedy, gdy stężenie jonów wodoru osiągnęło pewną określoną wartość, charakterystyczną dla każdego poszczególnego przypadku.

Może oczywiście zajść taki przypadek, że w przerabianej cieczy surowej znajdują się już elektrolity potrzebne dla procesu adsorpcji, zmieszane z innymi elektrolita-

mi, albo też w surowej cieczy znajdują się tylko nieprzydatne elektrolity. W takim przypadku trzeba usunąć z cieczy nieodpowiednie elektrolity znanymi środkami, więc np. zapomocą środków chemicznych, które z temi elektrolitami tworzą nierozpuszczalne związki.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób rozdzielania składników mieszanin, np. mieszanin cząstek tego samego materiału, lecz różniących się wielkością, mieszanin koloidów lub niekoloidów, substancyj zjonizowanych lub substancyj niezdysojowanych i t. d., zarazem sposób rozdzielania i jednoczesnego oddzielania koloidów, gliniek i niezdysojowanych mieszanin i tym podobnych, znamienny tem, że w celu rozdzielenia takich mieszanin na poszczególne składniki wytwarza się w cieczy zgóry obliczone lub doświadczalne wyznaczone stężenie jonów wodoru najkorzystniejsze dla rozdzielania danej mieszaniny i charakterystyczne dla danego gatunku materiału, przy-

czem stężenie to otrzymuje się przez dodanie odpowiedniej ilości adsorbujących jonów lub koloidów odpowiednich związków chemicznych.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że nieodpowiednie elektrolity, znajdujące się ewentualnie w surowej przerabianej, cieczy usuwa się naprzód z roztworu zapomocą znanych środków.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że przerabiany roztwór poddaje się działaniu prądu stałego pomiędzy diafragmami, ustawionemi przed przestrzenie anodowe i katodowe, przyczem elektroliza trwa tak długo, dopóki się nie osiągnie charakterystycznego, najkorzystniejszego stężenia jonów wodoru, a jony, względnie koloidy odchodzące przez diafragmy, usuwa się z przestrzeni elektrodowych zapomocą przepłókiwania.

Chem. Fabrik. und
Seruminstitut „Bram“ G. m. b. H.
Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.