

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUBOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

93800

Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

MKP B01D 17/04

Zgłoszona: 11.03.75 (P. 178676)

Int. Cl.<sup>2</sup> B01D 17/04

Pierwszeństwo: 11.03.74 dla zastrz. nr 1—11  
Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 28.02.76

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

CZYTELNIĄ

Urząd Patentowy  
PRL

Twórca wynalazku: \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu: Imperial Chemical Industries Limited, Londyn  
(Wielka Brytania)

## Sposób usuwania oleju z emulsji wodnej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania oleju z emulsji wodnej.

Według wynalazku sposób usuwania oleju z emulsji wodnej polega na tym, że emulsję przepuszcza się przez materiał włóknisty składający się z włókien zawierających drobne cząstki o właściwościach oleofilowych i hydrofobowych przenikające zewnętrzne powierzchnie tych włókien i usuwa się powstałe w wyniku tego krople skoagulowanego oleju.

Jako włókna, ciągłe lub cięte, można stosować włókna jednorodne, na których powierzchnie zostały naniesione wspomniane cząstki. Poddane powierzchniowemu ogrzewaniu i/lub działaniu plastifikatora, cząstki te przylegają do powierzchni włókien i częściowo przenikają te powierzchnie. Można także stosować włókna jednorodne powlekane żywicami lub substancjami polimerycznymi nie tworzącymi włókien, z naniesionymi cząstkami, które w wyniku obróbki cieplnej i/lub działania plastifikatora przylegają i przenikają powierzchnię włókien.

Jednakże wskazane są włókna złożone. Określenie „włókna złożone” oznacza włókna przędzone, zwłaszcza ze stopu, przy tym mogą to być włókna ciągłe lub cięte, składające się z co najmniej dwóch składników polimerycznych, rozmieszczonych w określonych obszarach na przekroju włókna i zasadniczo ciągłych na całej długości włókna. Jeden z tych składników ma przy tym tempera-

2

turę topnienia znacznie niższą od temperatury lub temperatur topnienia innych składników i jest on tak rozmieszczony, że tworzy co najmniej część zewnętrznej powierzchni włókna.

5 Dlatego też w sposobie według wynalazku stosuje się korzystnie materiał włóknisty zbudowany ze zorientowanych, złożonych włókien (według powyższej definicji), w których składnik o niższej temperaturze topnienia jest przenikany na jego zewnętrzną powierzchnię przez wspomniane drobne cząstki posiadające właściwości oleofilowe i hydrofobowe.

10 Zaleca się zwłaszcza włókna złożone z dwóch składników. Najlepsze są włókna typu dwuskładnikowego, w których jeden składnik o niższej temperaturze topnienia tworzy otoczkę wokół drugiego składnika tworzącego rdzeń. Jednakże można również stosować włókno dwuskładnikowe, w którym składnik o niższej temperaturze topnienia jest jednym z dwóch składników, które znajdują się obok siebie.

15 Polimeryczny składnik o niższej temperaturze topnienia ma temperaturę topnienia co najmniej o 10°C, korzystnie co najmniej o 20°C, niższą od temp. topn. drugiego składnika włókna.

25 Jako materiał włóknisty można stosować dzianinę, tkaninę lub materiał nietkany, przy czym najlepszy jest ten ostatni. Szczególnie dobrymi materiałami włóknistymi są włókniyny wytwarzane z włókien ciętych lub zorientowanych, to znaczy wy-

ciąganych, włókien niejednorodnych zbudowanych z rdzenia i otoczki. Włókniny takie mogą być związane punktowo lub powierzchniowo. Każdy z materiałów włóknistych może składać się z więcej niż jednej warstwy.

Zaleca się stosowanie cząstek krzemionki pokrytych silanem, lecz można stosować i inne cząstki, które jednocześnie wykazują właściwości oleofilowe i hydrofobowe. Średni wymiar cząstek wynosi co najmniej 0,1 mikrona. „Średni wymiar” cząstki oznacza największy wymiar przekroju poprzecznego cząstki, na przykład średnicę w przypadku cząstki kulistej. Najlepsze są cząstki o średnim wymiarze 1 mikrona lub mniejsze.

Stopień hydrofobowości włókien powinien być taki, aby materiał włóknisty powodował kąt styku z wodą co najmniej  $110^\circ$ , korzystnie powyżej  $140^\circ$ . Wielkość tego kąta zależy w znacznej mierze od typu użytych cząstek hydrofobowych i ich ilości na powierzchni włókna. Oleofilowe właściwości cząstek wywołują na włóknie taki efekt, że drobinki oleju po zetknięciu się z tymi cząstkami początkowo przylegają do nich, następnie koaguluja w krople i przechodzą przez materiał włóknisty. Istotną cechą sposobu jest zwiększona szorstkość powierzchni włókna spowodowana obecnością wspomnianych cząstek.

Porowatość materiału włóknistego dobiera się tak, aby uzyskać możliwie największe prawdopodobieństwo zetknięcia się cząstek oleju z włóknami bez powodowania nadmiernego spadku ciśnienia na przekroju materiału włóknistego. Z korzystnych materiałów włóknistych włókniny związane punktowo, które są ściślej upakowane, powodują znacznie większy spadek ciśnienia niż włókniny związane powierzchniowo. Zarówno dla włókien związanych punktowo jak i powierzchniowo spadek ciśnienia wynosi zazwyczaj mniej niż 50 cm słupa wody przy przepływie hydraulicznym do  $16 \text{ m}^3/\text{godzinę}/\text{m}^2$  powierzchni włókniny. Jednakże spadek ciśnienia będzie wyższy ze wzrostem przepływu hydraulicznego i/lub zawartości oleju.

Określenie „włóknina związana punktowo” oznacza włókninę, w której włókna silnie przylegają do siebie w pewnych, małych, nieciągłych obszarach, oddzielonych obszarami, gdzie związanie jest słabsze lub w ogóle nie występuje.

Określenie „włóknina związana powierzchniowo” oznacza włókninę, w której włókna przylegają do siebie zasadniczo we wszystkich punktach przekroju i na całym obszarze materiału.

Szczególnie skuteczne są materiały włókniste składające się z dwóch lub więcej nałożonych na siebie włókien związanych powierzchniowo, na których znajduje się jedno lub więcej włókien związanych punktowo. Przy użyciu materiału włóknistego składającego się z trzech nałożonych na siebie włókien związanych powierzchniowo, na które nałożono włókninę związaną punktowo, można usunąć ponad 97%, a czasami ponad 99% oleju podczas jednorazowego przepływu przez materiał włóknisty z szybkością do  $9,2 \text{ m}^3/\text{godzinę}/\text{m}^2$  włókniny i po wystarczająco długim czasie, na przy-

kład po 4—8 minutach, grawitacyjnego oddzielania skoagulowanych kropelek oleju.

Przy użyciu innych materiałów włóknistych, takich na przykład jak dwie nałożone na siebie włókniny związane powierzchniowo, na które nałożono jedną włókninę związaną punktowo albo dwie nałożone na siebie włókniny związane powierzchniowo, efektywność sposobu według wynalazku jest mniejsza. Mimo to, w przypadku większych obciążeń, korzystne może być stosowanie takich materiałów włóknistych, gdyż spadek ciśnienia jest wówczas mniejszy.

W celu zapewnienia maksymalnej skuteczności materiału włóknistego, niezbędne jest aby przepływ emulsji przez ten materiał był w zasadzie jednakowy na całym przekroju tego materiału. Można to osiągnąć przepuszczając emulsję przez odpowiednio ukształtowany i zwymiarowany arkusz lub blok z tworzywa piankowego o otwartych porach, umieszczony bezpośrednio po przeciwną stronę materiału włóknistego. Oprócz spowodowania jednorodnego rozkładu szybkości przepływu na przekroju materiału włóknistego, tworzywo piankowe umieszczone po przeciwną stronę materiału włóknistego chroni ten materiał przed zablokowaniem, na przykład przez cząstki stałe i duże krople oleju. Szczególnie dobrą do tego celu żywicą piankową jest np. hydrofilowa pianka poliuretanowa.

Materiałom włóknistym stosowanym w sposobie według wynalazku można nadawać dowolny, odpowiedni kształt. Można zatem stosować materiał włóknisty w postaci arkusza lub bloku o płaskich w zasadzie powierzchniach albo w postaci rury. W tym ostatnim przypadku emulsję można przepuszczać od środka rury na zewnątrz, lub od zewnątrz do środka materiału włóknistego. W praktyce stwierdzono, że w przypadku użycia materiału włóknistego w postaci rury dogodniejsze jest wprowadzanie emulsji oleju w wodzie do środka rury i przepuszczanie jej przez ścianki tej rury. Stwierdzono bowiem, że mieszanina oleju i wody po przejściu przez materiał włóknisty w takim właśnie kierunku przyjmuje przepływ liniowy, co sprzyja oddzielaniu się od wody skoagulowanych kropelek oleju pod wpływem sił ciężkości.

Sposobem według wynalazku można oddzielać z emulsji zarówno oleje roślinne jak i mineralne. Sposób nadaje się szczególnie do koagulowania w emulsji zarówno olejów roślinnych jak i mineralnych, na przykład w emulsji wytwarzanej podczas mycia zbiorników do magazynowania lub transportu olejów mineralnych i roślinnych, wody balastowej w tankowcach ropy naftowej i środków chłodzących zawierających olej.

Sposób według wynalazku objaśniają poniższe przykłady.

Przykład I. Włókninę związaną punktowo, o gramaturze  $137 \text{ g}/\text{m}^2$ , wytworzoną z ciętych włókien otrzymanych po zorientowaniu, czyli wyciąganiu niejednorodnych włókien ciętych typu otoczka/rdzeń, w których rdzeń (50% wag. całkowitej wagi włókien) był z politereftalanu etylenu o temp. topn.  $257^\circ\text{C}$ , otoczkę stanowił kopolimer politereftalanu etylenowego i poliadypinianu etylenowego

(w stosunku molowym 85:15) o temp. topn. 220°C, przeciągnięto przez 2% roztwór w tróchloroetylenie cząstek krzemionki powlekanych silanem (nazwa handlowa Silanox 101 produkcji Cabot Corporation, podstawowy wymiar cząstek 7 milimikronów, powierzchnia właściwa metodą BET 225 m<sup>2</sup>/g). Po wysuszeniu włókninę rozpięto na ramie (dla zachowania stałej powierzchni) i przez 10 minut wygrzewano w 217°C, a na koniec splukano wodą w celu usunięcia luźno związanych cząstek. Krople wody umieszczone na wysuszonej włókninie tworzyły średni kąt styku 155°. Tak otrzymaną włókninę określono jako materiał A.

Włókninę związaną powierzchniowo o podobnej budowie podano takiej samej obróbce jak materiał A i określono ją jako materiał B.

Utworzono element do koalescencji cząstek oleju (koalescer) przez kolejne nałożenie na siebie czterech warstw: na jedną warstwę materiału A nałożono trzy warstwy materiału B. Tak utworzony element włóknisty był dostatecznie mocny do spełniania roli zwykłej ścianki umocowanej pomiędzy dwoma zbiornikami X i Y, przy tym włóknina związana powierzchniowo, czyli materiał B, była od strony zbiornika X, a włóknina związana punktowo, czyli materiał A, była od strony zbiornika Y.

Każdy z tych zbiorników zaopatrzony był w ruchome ramię, ustawione tak, aby mogło zgarniać olej wypływający na powierzchnię emulsji olej/woda.

Do zbiornika X doprowadzono wodę wodociągową poprzez rotametr, olej zaś doprowadzano z baryłki bezpośrednio do strumienia wody wypływającego do zbiornika. Tak wytworzona emulsja zawierała 236 ppm oleju. Po napełnieniu zbiornika X dopływ uregulowano tak, aby zachować stały poziom emulsji olej/woda. Emulsja ze zbiornika X przepływała przez koalescer do zbiornika Y, dopóki nie ustalił się stały poziom cieczy. W tym momencie ze zbiornika Y zaczęto usuwać tyle cieczy ile wprowadzono do zbiornika X. Zmiana ciśnienia w koalescerze wynosiła 5 cm słupa wody przy stałym przepływie 9,3 m<sup>3</sup> na godzinę na metr kwadratowy materiału włóknistego.

Początkowo koalescencja kropelek oleju po współprądowej stronie materiału była bardzo powolna, powstające kropelki oleju bardzo małe. Jednakże po upływie 3–4 godzin szybkość koalescencji znacznie wzrosła, powstające znacznie większe kropelki oleju przepływały do góry, tworząc warstwę na wolnej powierzchni cieczy w zbiorniku Y. Od tej chwili co 30 minut pobierano próbki emulsji oleju w wodzie. Próbkę pobierano w zbiorniku X w miejscu O, bezpośrednio przy przeciwpądowej płaszczyźnie tkaniny, oraz w zbiorniku Y w punkcie P odległym od współprądowej strony koalescera, czyli w miejscu, w którym olej oddzielił się już grawitacyjnie. Przy przepływie 9,2 m<sup>3</sup>/godz./m<sup>2</sup> ciecz opuszczająca koalescer osiadała w ciągu 6 minut przed dotarciem do miejsca P. Przy tym przepływie średnia zawartość oleju, która w miejscu O wynosiła 236 ppm zmniejszała się średnio do 0,9 ppm w miejscu P (przepływ ciągle przez 7 godzin).

Skuteczność koalescera badano przy różnych szybkościach przepływu, uzyskując równie dobre wyniki.

Przykład II. Postępowano jak w przykładzie I, z tym, że stosowano inne stężenie oleju i szybkości przepływu oraz jako koalescer użyto trójskładnikowy materiał, uzyskany przez nałożenie na siebie dwóch materiałów B i jednego materiału A.

Otrzymano następujące wyniki: Spadek ciśnienia na przekroju tkaniny wynosił 26 cm. Przy 1-godzinny przepływie 9,8 m<sup>3</sup>/godz./m<sup>2</sup>, stężenie oleju zmalało z 690 ppm w miejscu O do 17 ppm w miejscu P.

Przykład III. Postępowano jak w przykładzie I z tym, że stosowano inne stężenie oleju i szybkość przepływu, oraz jako koalescer użyto element zawierający dwa nałożone na siebie materiały B.

Otrzymano następujące wyniki: Spadek ciśnienia na przekroju materiału wynosił 3 cm słupa wody. Przy jednogodzinny przepływie 8 cm<sup>3</sup>/godz./m<sup>2</sup> stężenie oleju spadło z 684 ppm w miejscu O do 43 ppm w miejscu P.

Przykład IV. Postępowano jak w przykładzie I z tym, że stosowano inne stężenie oleju i szybkość przepływu oraz jako koalescer użyto pojedynczy materiał A. Otrzymano następujące wyniki: Spadek ciśnienia na przekroju koalescera wynosił 10 cm. Przy przepływie 10,5 m<sup>3</sup>/godz./m<sup>2</sup> zawartość oleju spadła z 289 ppm w miejscu O do 36 ppm w miejscu P (w ciągu 1 godziny).

Wyniki te wskazują, że szczególnie skuteczny jest koalescer złożony z dwóch lub więcej nałożonych na siebie włókien związanych powierzchniowo, na które nałożono jedną lub więcej włókien związanych punktowo.

Przykład V. Dla porównania przeprowadzono doświadczenie opisane w przykładzie I z tym, że jako koalescer stosowano czteroskładnikowy element złożony z trzech materiałów A i jednego materiału B, lecz materiały te nie zawierały cząstek krzemionki.

Spadek ciśnienia na przekroju koalescera wyniósł 14,5 cm słupa wody w ciągu 4 godzin przy przepływie 11,6 m<sup>3</sup>/godz./m<sup>2</sup>, zawartość oleju spadła z 232 ppm w miejscu O do 38 ppm w miejscu P.

Z porównania tych wyników z wynikami uzyskanymi w przykl. I widać, że materiał włóknisty zawierający cząsteczki krzemionki jest znacznie bardziej skuteczny niż materiał bez tych cząstek.

Przykład VI. Przygotowano koalescer przez nałożenie na siebie dwóch materiałów B, który umieszczono w charakterze zwykłej ścianki pomiędzy zbiornikami X i Y. Do zbiornika X wprowadzono ciecz po myciu parą wodną i detergentami parafinowymi cystern do transportu drogowego olejów mineralnych i roślinnych. Ze zbiornika Y ciecz odprowadzano z taką samą szybkością, z jaką wpływała do zbiornika X. Przy stałym przepływie 13 m<sup>3</sup>/godz./m<sup>2</sup> koalescera zmiana ciśnienia na przekroju koalescera wynosiła maksimum 20 cm słupa wody. Próbkę emulsji oleju w wodzie pobierano w regularnych odstępach czasu w miejscu O w zbiorniku X, to znaczy bezpośrednio po prze-

ciwprądowej stronie koalescera, oraz ze zbiornika Y w miejscu P, to znaczy po współprądowej stronie koalescera w miejscu, w którym olej oddzielił się już pod wpływem sił grawitacyjnych. Wyniki zestawione w poniższej tablicy:

| Składnik olejowy                        | Zawartość oleju w cieczy w miejscu Q (ppm) | Zawartość oleju po koalescencji w miejscu P (ppm) |
|-----------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Olej palmowy                            | 153                                        | 88                                                |
| Olej słonecznikowy (wzracionowy) surowy |                                            |                                                   |
| rzepkowy                                | 36                                         | 23                                                |
| plastifikator                           | 212                                        | 115                                               |
| naftalan ołowiu (olej mineralny)        | 502                                        | 200                                               |
| brązeczka chromowa (olej mineralny)     | 280                                        | 168                                               |

Po dłuższym używaniu koalescer skutecznie oczyszczono za pomocą pary i gorącej wody i ponownie użytkowano.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania oleju z emulsji wodnej polegający na przepuszczaniu emulsji przez materiał włóknisty i usuwaniu skoagulowanych kropelek oleju, znamienny tym, że stosuje się materiał włóknisty składający się z włókien zawierających drobne cząstki o właściwościach oleofilowych i hydrofobowych przenikające zewnętrzne powierzchnie tych włókien.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się materiał z włókien jednorodnych z naniesionymi cząstkami.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że stosuje się materiał, którego włókna powlekane są żywicą lub polimerem nie tworzącym włókna z naniesionymi na tę powłokę cząstkami.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się materiał z włókien złożonych.

5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tym, że stosuje się materiał z włókien dwuskładnikowych.

6. Sposób według zastrz. 4, znamienny tym, że stosuje się materiał, w którym składnik włókna o niższej temperaturze topnienia tworzy otoczkę wokół innego składnika tworzącego rdzeń włókna.

7. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako materiał włóknisty stosuje się włókninę z włókien ciętych lub z niejednorodnych, zorientowanych przez wyciąganie, włókien ciągłych.

8. Sposób według zastrz. 7, znamienny tym, że stosuje się włókninę związaną punktowo.

9. Sposób według zastrz. 7, znamienny tym, że stosuje się włókninę związaną powierzchniowo.

10. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się materiał włóknisty z cząstkami o wymiarach co najmniej 0,1 mikrona.

11. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się materiał, którego włókna posiadają hydrofobowość powodującą kąt styku z wodą co najmniej  $110^\circ$ , a korzystnie powyżej  $140^\circ$ .

12. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że materiał włóknisty stosuje się w postaci rury, przy czym emulsję wprowadza się do wnętrza rury, z której wydostaje się poprzez włóknistą ścianę.