

Warszawa, 21 września 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



BO36 3/54

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 23437.

Kl. 1 a, 19.

Emlyn Anthracite Colliery Limited
(Swansea, Wielka Brytania).

Sposób strącania zawiesin.

Zgłoszono 27 lutego 1935 r.

Udzielono 25 czerwca 1936 r.

Pierwszeństwo: 16 marca 1934 r. dla zastrz. 1, 2, 3 i 5; 9 kwietnia 1934 r. dla zastrz. 6 i 8;
22 maja 1934 r. dla zastrz. 4 i 7 (Wielka Brytania).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu strącania zawiesin w celu wydzielenia z nich materiału zawieszonego.

Sposób niniejszy dotyczy zwłaszcza strącania zawiesin wodnych, których wielkie ilości napotyka się w przemyśle, jak np. z wód szlamowych w płóczkach węgla, wód ściekowych, wód odpływowych z farbiarni oraz wód z zawiesiną gliny, łupku, sadzy z kominów, miazgi papierowej i tym podobnych. W zawiesinach tych cząstki materiału zawieszonego często znajdują

się częściowo w stanie koloidalnym lub półkoloidalnym, wskutek czego wydzielanie cząstek tych w celu odzyskania względnie oczyszczenia cieczy, w której są one zawieszone, przedstawia znaczne trudności. Innymi zawiesinami, których strącanie napotyka na podobne trudności, są jeszcze: ciecze odpadowe, woda zanieczyszczona z wszelkiego rodzaju zakładów przemysłowych, z zakładów prażenia rud oraz z zanieczyszczonych olejów (t. j. olejów, zawierających pył,

kurz lub inne cząstki); należą do nich również zawiesiny, strącone zapomocą odczynników chemicznych w postaci koloidalnej, których jednym z przykładów jest osad, otrzymany przez dodanie wodorotlenku wapnia do wody twardej, zawierającej dwuwęglan magnezu, a drugim — koloidalny siarczan baru, strącony chlorkiem baru z kwaśnych lub obojętnych roztworów siarczanów; osady te są w stanie bardzo miążskiego rozdrobienia i bardzo trudne do filtrowania.

Powszechnie przyjęty sposób wydzielania cząstek zawiesiny z cieczy polega na tem, że osadza się zawiesinę, a następnie ciecz odlewa się lub filtruje. W zastosowaniu jednak do dużych ilości zawiesin, zawierających znaczną ilość cząstek o postaci koloidalnej lub półkoloidalnej, sposób ten posiada wiele wad, gdyż wymaga długiego czasu lub znacznych powierzchni, potrzebnych na urządzenie zbiorników lub sadzawek, przyczem jest tylko częściowo skuteczny.

Celem niniejszego wynalazku jest ułatwienie oddzielania zawieszonych cząstek z zawiesin przez oddziaływanie na zawiesinę żelem, wywołującym strącanie się płatków, co powoduje skupianie się zawieszonych cząstek w płatki lub kłaczki i przyjmowanie stanu, który pozwala na łatwe usunięcie ich z ośrodka, w którym są one zawieszone, przez osadzanie, filtrowanie lub przez osadzanie i filtrowanie.

Według sposobu niniejszego w celu wydzielania zawieszonych cząstek należy do zawiesin dodawać żelu w płatkach, otrzymanego przez poddawanie działaniu ciepła mieszaniny materiału amyłowego i soli obojętnej, oraz mieszanie dopóty, aż komórki materiału amyłowego zaczną pękać, a całość utworzy gęstą i kleistą masę ciastowatą.

Podczas przyrządzania żelu w płatkach stwierdzono, że najlepiej jest stosować sól lub mieszaninę soli, które wchłoną celulo-

zowe błonki komórek amyłowych, to znaczy utworzą masę, która posiada budowę żelu i postać wyraźnie lepkiego roztworu, przyczem stwierdzono, że do tego celu najlepiej nadaje się zwłaszcza mieszanina chlorku wapnia i chlorku cynku.

Próbowano już przyrządzać żele amyłowe, wywołujące strącanie się płatków, np. przez połączenie fizyko-chemiczne materiału amyłowego z wodorotlenkami w temperaturze, która zapobiega pękaniu błon komórek (np. patent angielski Nr 322798) i przez elektryczne pobudzanie komórek amyłowych w temperaturze, dostatecznej jedynie do rozszerzania się komórek, lecz nie wywołującej ich pękania (np. patent angielski Nr 405038). Proponowano również przyrządzać mieszaninę, nadającą się do strącania w płatkach ciał stałych i do innych celów, przez prażenie krochmalu do temperatury zbliżonej, lecz niższej od temperatury, w której następuje zwęglanie, zmielenie wyprażonego krochmalu i oddziaływanie roztworem amoniaku (patent angielski Nr 157887). Wynalazek niniejszy różni się od powyższych sposobów tem, że materiał amyłowy podgrzewa się i miesza z solą obojętną aż do wywołania pęknięcia komórek materiału amyłowego i otrzymania gęstego ciasta przezroczystego, posiadającego budowę kleistą. Ciasto to zachowuje swe działanie, wywołujące strącanie się płatków, zasadniczo bez ograniczenia i przed użyciem można je łatwo rozcieńczyć w wodzie. Doświadczenia wskazują, że wszystkie żele amyłowe, wywołujące strącanie się płatków, znane dotychczas, nie zachowują swego działania, powodującego strącanie się płatków, lecz muszą być użyte natychmiast po ich otrzymaniu, jeżeli mają działać zupełnie skutecznie.

Według sposobu niniejszego przy wytwarzaniu żelu, powodującego strącanie się płatków, do krochmalu, np. krochmalu ziemniaczanego w zimnej wodzie dodaje się, mieszając stale, gorącego roztworu soli

obojętnej. Temperaturę około 70 — 150° przy stałym mieszaniu utrzymuje się aż do utworzenia gęstego ciasta o kleistej budowie. Żel tworzy się szybciej w wyższych temperaturach. Ciasto to daje się przechowywać przez długi czas, nie tracąc swych właściwości, wywołujących strącanie się płatków. Przed użyciem należy ciasto rozcieńczyć w wodzie i dodać w małej ilości do danej zawiesiny. Wkrótce po dodaniu żelu zawiesina przyjmuje postać kłaczków lub płatków, które szybko opadają i które można łatwo usunąć.

Każdy materiał amyłowy można przyrządzić w celu otrzymania ciasta, przyczem najlepszy jest materiał, otrzymany np. ze zboża, kukurydzy, ryżu, ziemniaków, materiału włóknistego lub celulozowego, zawierającego krochmal lub skrobię. O ile dotychczas udało się stwierdzić, obecność protein, np. glutenu lub gliadyny (kleju roślinnego), połączonych zwykle z krochmalem, nie wywiera żadnego wpływu na wytwarzanie odpowiedniego ciasta.

Ażeby błonki celulozowe materiału amyłowego mogły być rozłożone zupełnie, obojętna sól lub mieszanina soli powinna posiadać właściwości następujące.

Sól powinna rozpuszczać się w wodzie z utworzeniem roztworu, posiadającego lepkość przynajmniej 3,3 razy większą od lepkości wody.

Temperatura wrzenia roztworu, posiadającego niezbędną lepkość, powinna wahać się przynajmniej w granicach 130 — 135°.

Ciepło cząsteczkowe rozcieńczenia soli w wodzie powinno być dodatnie i nie większe niż 3500 kaloryj na gramo-cząsteczkę.

Stwierdzono, że następujące sole spełniają wszystkie te warunki i dają korzystne wyniki. Chlorek wapnia + chlorek cynku, chlorek cynku, chlorek wapnia + chlorek rtęci oraz chlorek magnezu + chlorek rtęci.

Nadają się do tego celu również rodan-

ki litu, wapnia, magnezu, strontu, manganu i ceru same lub w połączeniu z chlorkiem wapnia, a także sole podwójne: rodanek sodowo-manganowy, rodanek barowo-manganowy i rodanek sodowo-cynkowy.

Należy zaznaczyć, że zwykle roztwory wodne tych soli działają jako środki do rozkładania celulozy tylko w razie spełnienia wyżej podanych warunków.

Sam wodny roztwór chlorku wapnia nie rozkłada zupełnie dobrze celulozy, ponieważ ciepło rozcieńczenia chlorku wapnia jest zbyt duże, wobec czego otrzymuje się z materiałem amyłowym stosunkowo niestały materiał żelatynowy. Dodanie chlorku cynku, chlorku rtęci albo rodanku zmniejsza ciepło rozcieńczenia poniżej zastrzeżonego maximum z tym wynikiem, że roztwór mieszaniny rozkłada teraz błonki celulozowe, tworzące komórki krochmalu, a otrzymany żel jest stały.

Stwierdzono, że szczególnie dobry żel, powodujący strącanie się płatków, można przyrządzać z krochmalu, chlorku wapnia i chlorku cynku np. w sposób następujący.

10 gramów krochmalu ziemniaczanego miesza się z 20 cm³ wody. Mieszaninę tę przy stałym mieszaniu dodaje się do roztworu, składającego się z 5 gramów chlorku wapnia (bezwodnego) i 3 gramów chlorku cynku (bezwodnego) w 20 gramach wody, a całość miesza się gwałtownie w temperaturze 70 — 150°. W tej mieszaninie widać dwie wyraźne zmiany. Przedewszystkiem mieszanina przybiera postać gęstą i bardzo ciastowatą, która wskazuje na okres, w którym pękają komórki krochmalu, a następnie po dalszym mieszaniu w tej temperaturze materiał ciastowaty przyjmuje stopniowo przezroczystą postać kleistą i staje się żelem. Cały przebieg trwa 15 — 20 minut.

Względne stężenie krochmalu, chlorku wapnia i chlorku cynku można zmieniać po stwierdzeniu, że wielkość płatków lub kłaczków, utworzonych w zawieszynie, zmie-

nia się w odpowiedni sposób. Stężenia chlorku wapnia nie należy zwiększać zbyt znacznie, ponieważ bardzo duże stężenia dają żel, który jest za gęsty, z trudnością miesza się z wodą i jest niestały w większym rozcieńczeniu.

Obecność chlorku cynku podtrzymuje żel, powodujący strącanie się płatków, który daje większe i cięższe płatki niż przy użyciu samego chlorku wapnia. Oprócz tego obecność chlorku cynku podtrzymuje rozkład pękniętych błonek komórkowych i zapobiega rozkładowi oraz strącaniu krochmalu.

Rozumie się, że stężenia tych związków, jak również temperaturę i czas, potrzebny do zupełnego otrzymania żelu, należy zmieniać w celu dostosowania do użytego materiału amylogowego.

Stwierdzono, że żel, wywołujący strącanie się płatków, otrzymany według wynalazku, jest zdolny do wywoływania strącania się płatków natychmiast po jego wytworzeniu, lecz zdolność ta stopniowo zmniejsza się w pierwszym dniu, a następnie ciągle wzrasta w ciągu sześciu dni, aż zostanie osiągnięty pewien stopień łatwego strącania płatków, który utrzymuje się zasadniczo.

Niekiedy (np. przy strącaniu płatków z zawiesin w wodzie ze ścieków, zawierającej cząstki żywności, takie jak zawiesina mączki kostnej) nie jest pożądane stosowanie żelu, zawierającego chlorek cynku, w celu uniknięcia zanieczyszczenia tych płatków cynkiem. Wtenczas materiał amylogowy można doprowadzić do wytworzenia żelu tylko chlorkiem wapnia, aby zaś zapobiec rozkładowi i strąceniu krochmalu, do żelu dodaje się 0,1 — 0,5% związku organicznego, jak np. olejku aromatycznego (np. olejku cytrynowego, olejku czosnkowego) lub fenolowego związku wodorotlenowego (np. fenolu lub krezolu) lub aldehydów alifatycznych albo aromatycznych (np. benzaldehydu lub formaldehydu). Jest to konieczne,

ponieważ sam chlorek wapnia, chociaż posiada żądaną lepkość i temperaturę wrzenia, to jednak jego roztwór wodny posiada ciepło rozcieńczenia zbyt duże w celu rozłożenia wszystkich pękniętych komórek ziarn krochmalu. W tym celu właśnie dodanie tych związków zapobiega rozkładowi oraz strącaniu tych komórek.

Można również dodawać środków ochronnych przy stosowaniu roztworów innych soli, lecz stwierdzono, że przy stosowaniu roztworu, który rozkłada błonki celulozowe materiału amylogowego, otrzymuje się ciało stałe, przyczem dodanie środka ochronnego nie jest konieczne.

Jakkolwiek stwierdzono, że żel, powodujący strącanie się płatków, strąca skutecznie wszelkie zawiesiny, posiadające wartość p_H od 3 do 12, jednak okazało się, że przezroczystość ośrodka rozpraszającego otrzymuje się znacznie łatwiej, jeżeli zawiesina jest nieco alkaliczna lub obojętna, np. posiada p_H od 7 do 10. Stwierdzono również, że strącanie płatków jest zupełniejsze i ciecz pozostaje bardziej przezroczysta, gdy zawiesinę zalkalizuje się przed oddziaływaniem na zawiesinę żelem.

Żądaną alkaliczność można otrzymać przez dodanie wodorotlenków lub tlenków potasowców i metali ziem alkalicznych, np. wodorotlenków sodu i potasu oraz tlenków i wodorotlenków wapnia i baru.

Należyte strącanie płatków zawdzięczać należy głównie bardzo wysokiemu stanowi rozproszenia żelu. Stwierdzono, że w razie mieszania nieznacznej ilości żelu w dużej ilości wody w wodzie tej tworzy się koloidalna zawiesina żelu, przyczem każda cząstka zawieszona posiada znaczny ładunek elektryczny, udzielony jej wskutek absorpcji jonów. Wobec tego widać, że cząstki zawiesiny skupiają się na powierzchni zawieszonych cząstek żelu i całość opada razem jako płatki.

W celu wykonywania sposobu niniejszego żel, powodujący strącanie się płat-

ków, rozcieńcza się najpierw w wodzie tak, aby roztwór był bardzo ciekły i strącał skutecznie płatki. Zmieszanie z wodą należy przeprowadzić starannie, dodając najpierw, przy ciągłym mieszaniu, ilość wody, równą około 50% rozcieńczonego żelu. Zwykle w ciągu 2 minut woda zostaje gwałtownie pochłonięta przez żel z bardzo małym obniżeniem lepkości. Potem dodaje się stopniowo więcej wody, mieszając stale, aż otrzyma się żądane rozcieńczenie. Jeżeli rozcieńczanie uskutecznia się zbyt szybko, to żel tworzy bryłki, które trudno jest rozcieńczyć; wtenczas roztwór trzeba pozostawić na 30 minut, a wtedy bryłki pęcznią i rozpuszczają się szybko.

Przed dodaniem żelu środowisku rozpraszającemu nadaje się nieznacznie alkalizację (np. p_H 8 — 10) zapomocą wody wapiennej lub wodorotlenku sodu, poczem miesza się, dodając jednocześnie małych ilości roztworu żelu, aż doprowadzi się do największego strącania płatków.

Przy płókanu węgla dodaje się wapna w celu podtrzymania procesu strącania się płatków z zawiesiny. Przy stosowaniu niniejszego wynalazku do takich rozproszyn należy mieć na uwadze, że może zdarzyć się niekiedy, iż rozproszyny te mogą już zgóry być dostatecznie alkaliczne.

W większości przypadków stwierdzono, że istnieje właściwy zakres p_H w każdych rozproszynach, bądź węgla, bądź innego minerału, w którym to zakresie strącanie płatków może być najkorzystniej przeprowadzone, i że pożądanym jest ustalenie tego zakresu na początku zapomocą odpowiednich prób.

Gatunki wapna lub jego równoważnika oraz żelu, którego należy dodać w celu skutecznego strącania płatków, będą zmieniały się wraz z rodzajem zawiesiny; w wodach ściekowych z płóczki węgla stwierdzono, że ilość żelu, równoważna 96 — 192 g nierozcieńczonego żelu na 4543 litry zawiesiny, spowoduje najlepsze strącanie

się płatków zawieszonych ciał stałych, dając cząstki o średnicy około 4 — 4,5 mm.

Woda z dużą ilością cząstek zawieszonych, np. woda z płóczki węgla, wymaga dodania pewnej ilości wapna i żelu, których można w razie potrzeby dodać całą ilość, albo też można ich dodawać od czasu do czasu w proporcjonalnych ilościach.

Sposób niniejszy nadaje się zwłaszcza do oczyszczania wód ściekowych z płóczek węgla, które zawierają zarówno węgiel, jak i glinę; oprócz tego powoduje to nie tylko skutecznie strącanie się płatków, utworzonych z większych cząstek, zawartych w wodzie odpływowej, lecz również strącanie płatków mułu. Obecnie w płóczkach węgla do jego płókania stosuje się wielokrotnie tę samą wodę, np. w płóczce Baum'a, a wodę odpływową lub jej część oczyszcza się przy końcu dniówki lub gdy ilość zawieszonych ciał stałych staje się tak wielka, że działanie wody w płóczce nie jest dostatecznie skuteczne.

Na postępowanie takie wpływają zwykle dwa czynniki: ograniczony dopływ wody i wielkość urządzenia do oczyszczania wody, jeżeli należy uniknąć zanieczyszczenia rzeki, do której odprowadza się wodę odpływową. W celu jednak przyspieszenia wydzielania cząstek zawiesiny sposobem niniejszym można zastosować w praktyce obieg ciągły, w którym strąca się materiał zawieszony, oczyszcza się wodę zapomocą środka zgęszczającego i doprowadza się ją zpowrotem do płókania. W ten sposób można zmniejszyć ogólną ilość wody, a tem samem wielkość urządzenia do oczyszczania (np. filtru), oraz powierzchnię, potrzebną na zbiorniki lub sadzawki.

Inną ważną cechą sposobu niniejszego są możliwości, jakie daje on przy częściowym strącaniu płatków. Z wody odpływowej z płóczki węgla większe cząstki węgla można oddzielać zapomocą mniej czynnego środka, strącającego płatki, np. wapna,

i zużytkować te cząstki jako paliwo, podczas gdy glinę i muł można następnie oddzielić zapomocą żelu według sposobu niniejszego.

Sposób niniejszy można skutecznie stosować do wszelkiego rodzaju zawiesin, podanych wyżej, jak również do osadów koloidalnych lub prawie koloidalnych, otrzymanych przez dodanie ługu do roztworów wodnych, np. twardej wody, zawierającej dwuwęglany magnezu lub wapnia. Dodanie żelu powoduje strącanie się płatków dokładnie rozdzielonego osadu tak, że osad ten szybko się osadza i daje się łatwo przefiltrować.

Utworzone płatki lub kłaczkii są sztywne i wskutek większych naprężeń powierzchniowych opierają się gwałtownemu mieszaniu i ponownemu strącaniu, nie ulegając zniszczeniu. Oprócz tego płatki lub kłaczkii posiadają tę właściwość, że wysychają z łatwością na filtrze bez względu na to, czy stosuje się rozprężanie powietrza, czy też tego zabiegu nie stosuje się, wskutek czego cząstki zawiesiny pozostają w stanie grubszego proszku, wolnego od mułu lub szlamu, występującego przy użyciu innych żelów. Po przefiltrowaniu ścieków kanalizacyjnych pozostaje gęsty osad na papierze filtracyjnym, który pozostaje wilgotny i szlamowaty nawet po kilku godzinach. Jeżeli natomiast według wynalazku najpierw spowoduje się strącenie się płatków, a potem dopiero wody ściekowe przefiltruje, to otrzymuje się osad na filtrze, który bardzo prędko wysycha i może służyć do dalszego użytku.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób strącania zawiesin i oddzielania od nich cząstek ciał stałych, znamieny tem, że do zawiesiny dodaje się żelu, powodującego strącanie się płatków i otrzymanego przez poddanie działaniu ciepła w wyższej temperaturze mieszaniny

materiału amyłowego i obojętnej soli oraz mieszanie, aż komórki materiału amyłowego pękają, a całość utworzy gęstą i kleistą masę ciastowatą.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że stosuje się żel, który otrzymuje się przez dodanie wodnego ciasta krochmalu do gorącego roztworu wodnego obojętnej soli lub mieszaniny soli przy gwałtownem mieszaniu ciągłym oraz przez ogrzewanie mieszaniny, aż komórki krochmalu zaczną pękać, a całość utworzy gęste ciasto kleiste.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że stosuje się żel, dodany do wodnego roztworu obojętnej soli lub mieszaniny soli, posiadającej dodatnie ciepło rozcieńczenia, nie większe niż 3500 kaloryj na gramo-cząsteczkę, i dającej roztwór, którego lepkość jest 3,3 razy większa od lepkości wody, oraz temperaturę wrzenia przynajmniej 130 — 135°.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tem, że stosuje się obojętną sól chlorku wapnia, zmieszanego z chlorkiem cynku lub chlorkiem rtęci.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tem, że przed traktowaniem zawiesiny nadaje się jej odczyn zasadowy.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tem, że do rozpuszczonego w zimnej wodzie krochmalu dodaje się przy stałem mieszaniu gorącego roztworu obojętnej soli lub mieszaniny soli w celu otrzymania mieszaniny, zawierającej prawie równe części wagowe krochmalu i soli, poczem miesza się gwałtownie mieszaninę, utrzymując temperaturę 50 — 150°, aż otrzyma się materiał ciastowaty, który jest przezroczysty i posiada kleistą budowę.

7. Sposób według zastrz. 6, znamieny tem, że 10 części wagowych krochmalu, rozpuszczonego w zimnej wodzie, dodaje się przy ciągłym mieszaniu do roztworu 5 części wagowych chlorku wapnia (bezwodnego) i 3 części wagowych chlorku cynku

(bezwodnego) w temperaturze 70 — 150°, przyczem utrzymuje się tę temperaturę i ciągle mieszanie tak długo, aż otrzyma się ciastowaty materiał, który jest przezroczysty i posiada kleistą budowę.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamieny tem, że do żelu dodaje się środka ochronnego, np. olejku aromatycznego, fe-

nołu, aldehydu alifatycznego lub aldehydu aromatycznego.

Emlyn Anthracite Colliery
Limited.

Zastępca: Inż. S. Pawlikowski,
rzecznik patentowy.