



PATENTNI SPIS BR. 12378

Emlyn Anthracite Colliery Limited, Swansea, Engleska.

Poboljšanja u vezi sa postupkom sa dispersijama.

Prijava od 16 februara 1935.

Važi od 1 oktobra 1935.

Traženo pravo prvenstva od 16 marta 1934 (Engleska).

Ovaj izum sastoji se u poboljšanjima u vezi sa postupkom sa dispersijama da bi se izdvojio dispersni materijal.

Izum se naročito odnosi na postupak sa materijalom, razmučenim u vodi, na koji se nailazi u praksi u velikim količinama, kao što je u vodi iz perionica uglja, kanalizacijama, odbačenim tečnostima iz bojadisaonica, i to razmučena glina, škriljac, sitan uglj, papirna kaša i slično tome. U takvim suspenzijama suspendovani materijal često je delimično u koloidnom ili polu-koloidnom stanju tako da izdvajanja ovakvog materijala radi njega samog ili da bi se izbistrila tečnost u kojoj je suspendovan, predstavlja znatnu teškoću. Druge disperzije kod kojih se nailazi na slične teškoće su otpatci kao voda iz svakojakih čistiona i separacija ruda, uprljana ulja (t. j. ulja koja sadrže sitnu prašinu ili druga strana tela), a tako isto suspenzije materija, koje se obaraju hemiskim reagencijama pretežno u koloidnom obliku, na pr. talog dobiven, kad se doda hidrok-sid kalciuma tvrdoj vodi, koja sadrži bikarbonat magnezijuma, ili na pr. koloidni barium sulfat oboren hloridom bariuma iz kiselih ili neutralnih rastvora sulfata; takvi talozi su vrlo sitno razdeljeni i filtruju se vrlo teško.

Opšti metod, koji je usvojen za izdvajanje disperziranog materijala iz disperzija jeste pustiti da se materijal istaloži, a onda da se ocedi ili filtruje. Kod velikih količina disperzija sa velikim procentom koloidnog ili polu-koloidnog materijala, ovaj metod ima ipak više slabih strana naročito zbog dužeg vremena, koje je potrebno da se ovako postupak obavi, a tako isto i zbog velikih površina, koje su potrebne za basene za taloženje, i pored sveg toga metod je samo delimično efikasan.

Zadatak ovog izuma je da olakša izdvajanje disperziranog materijala iz disperzija delujući na disperziju pogodnim sredstvom (gel-om), koji će izazvati flokulaciju disperznog materijala i prelaz u stanje koje dopušta brzo uklanjanje njegovo iz disperzivne sredine taloženjem ili filtrovanjem, ili kombinacijom obojega.

Prema ovom izumu proces za izdvajanje disperziranog materijala iz disperzija sastoji se u tome, što se disperziji doda gel za flokulaciju, dobiven grejanjem mešavine skrobnog materijala i jedne neutralne metalne soli i mućkanjem dok se čelijske skrobnog materijala ne raspuknu i ne nastane gusta lepljiva pasta.

Za spravljanje gela za flokulaciju po ovom izumu ustanovljeno je kao najbolje upotrebiti so ili mešavinu soli koje će apsorbovati celulozne membrane skrobnih ćelija, t. j. načiniti masu gelske strukture i na izgled gustu tečnost, i mešavina kalcium hlorida i hlorida cinka nađena je kao vrlo efikasna u tu svrhu.

Predlozi već postoje za spravljanje skrobnih gelova za flokulaciju, na pr. fizičko-hemiskom kombinacijom skrobnog materijala i hidroksida na temperaturama, koje ne daju da se čelijske membrane raspuknu i električnom aktivacijom ovih skrobnih ćelija na temperaturi, dovoljnoj da čelijske samo nabubre bez rasprskavanja. Takođe je predloženo da se spravi mešavina materija pogodnih za deflokulaciju čvrstih tela i za druge svrhe, i to prženjem skrobnog materijala do temperature blizu i niže od one, na kojoj nastaje karbonizacija, mlevenjem prženog proizvoda i delovanjem amonijačnim rastvorom na njega. Sadašnji izum razlikuje se od ovih ranijih predloga u tome što se

skrobni materijal razgreva i mučka sa jednom neutralnom metalnom soli dok se ćelije skrobnog materijala ne raspuknu i ne nastane gusta pasta, bistra i konsistencije lepka. Ova pasta izaziva flokulaciju u širokim granicama i lako se razblažuje vodom pre upotrebe. Eksperimenti pokazuju da skrobni gelovi za flokulaciju ranije predloženi od drugih stranki ne održavaju svoje dejstvo, već se moraju ubrzo po proizvodnji upotrebiti da bi bili uopšte efikasni.

Prema najpogodnijoj metodi za proizvodnju flokulacionog gela prema sadašnjem izumu retka skrobna kaša, na pr. od krompirnog skroba, u hladnoj vodi dodaje se uz neprestano mešanje vrelom rastvoru neutralne soli. Temperatura od približno 70—150°C i neprestano mešanje potrebno je sve dok ne nastane gusta bistra pasta konsistencije lepka. Gel nastaje brže na višim temperaturama. Ova pasta može se dugo držati a da ne izgubi svoje flokulaciono dejstvo. Pre upotrebe bolje je da se razblaži u vodi i dodaje se obično u malim količinama disperziji sa kojom se radi. Uskoro po dodatku gela dispersni materijal prelazi u pahuljice, koje brzo padaju na dno i mogu se lako ukloniti.

Svaki skrobni materijal može se uzeti da se od njega dobije efikasna pasta za upotrebu po izumu, ali najpodesniji je skrob na pr. iz pšenice, kukuruza, pirinča, krompira, fibroznog ili celuloznog materijala koji sadrži skrob. U koliko se za sad može da ustanovi prisustvo proteina, kao gluten ili gliadin, koji su obično združeni sa skrobom, ne deluje nepovoljno.

Neutralna metalna so ili mešavina soli treba da ima sve sledeće osobine da bi se celulozne membrane skrobnog materijala mogle potpuno apsorbovati:

1. So treba da je u stanju da se rastvori u vodi i stvori rastvor čiji je viskozitet najmanje 3,3 puta veći od viskoziteta čiste vode.

2. Rastvor traženog viskoziteta treba da ima tačku ključanja najmanje 130—135°C.

3. Molekularna toplota razblažene soli u vodi treba da je pozitivna i ne veća od 3,500 kalorija (po gram molekulu).

Nadeno je da sledeće soli zadovoljavaju sve gornje uslove i da su pogodne za upotrebu po ovom izumu:

Kalcium hlorid + cink hlorid, cink hlorid, kalcium hlorid + hlorid žive, i magnezium hlorid + hlorid žive.

Tiocianati litiuma, kalciuma, magneziuma, stronciuma, mangama, ceriuma sami ili u vezi sa kalcium hloridom takode su pogodni, a tako isto dvogube soli: tiocianat natriuma i mangana, tiocianat bariuma i mangana, i tiocianat natriuma i cinka.

Interesantno je zabeležiti da vođeni rastvori pomenutih soli normalno deluju kao

posrednici za apsorpciju celuloze samo kad preovlađuju gore izloženi uslovi.

Sam vođeni rastvor kalcium hlorida ne apsorbuje celulozu na zadovoljavajući način jer je toplota, koja nastaje rastvaranjem kalcium hlorida previsoka, te se usled toga dobija srazmerno nestabilan gelovani proizvod sa skrobnim materijalom.

Dodatkom cinkovog hlorida ili hlorida žive ili tiocianata navedenih ranije, toplota rastvaranja pada ispod uslovljenog maksimuma tako da rastvor mešavine sad apsorbuje celulozne membrane od kojih se sastoje skrobne ćelije i gelovani proizvod postaje potpuno stabilan.

Ustanovljeno je da se osobito dobar gel za flokulaciju spravlja od skroba, kalcium hlorida i cinkovog hlorida na sledeći način:

10 gr skroba, na pr. od krompira, unuti se sa 20cm³ hladne vode. To se onda uz stalno mešanje doda rastvoru, koji se sastoji iz 5 gr cinkovog hlorida (anhidr.) i 3 gr kalciumovog hlorida (anhidr.) u 20 gr vode i sve se jako smeša na temperaturi 70—150°C. Dve različite promene zapažaju se u ovoj mešavini: Prvo mešavina postaje gusta i vrlo kašasta, što označava stupanj rasprskavanja skrobnih ćelija, a onda daljim mešanjem na ovoj temperaturi ovaj kašasti proizvod postepeno postaje bistar i konsistencije lepka, što je znak potpune gelifikacije. Ceo postupak prema ovom izumu traje između 15 i 20 minuta.

Relativna koncentracija skroba, kalcium hlorida i hlorida cinka može se varirati kad se nađe da veličina pahuljica u dispersiji sa kojom se radi, varira na odgovarajući način. Koncentraciju kalcium hlorida ne treba povećati previše, jer vrlo jake koncentracije daju pregust gelovan proizvod, koji se teško meša s vodom i nestabilan je kad se jako razblaži.

Prisustvo cinkovog hlorida potpomaže gelifikaciju i rezultat je gel koji daje krupnije i teže pahuljice od kalcium hlorida kad se sam upotrebi. Uz to prisustvo cinkovog hlorida pomaže apsorbovanje raspuklih ćeličnih membrana i sprečava raspadanje i taloženje skroba.

Treba razumeti da koncentracije pomenutih jedinjenja kao i temperatura i vreme potrebno za potpunu gelifikaciju mogu varirati, da odgovaraju prirodi pojedinih skrobnih materija, koji se budu upotrebili.

Ustanovljeno je da flokulacioni gel, izrađen po ovom izumu ima neobično jako dejstvo odmah po izradi, ali ovo dejstvo postepeno opada posle prvog ili drugog dana a onda se stalno povećava otprilike šest dana dok ne dostigne vrlo visok stupanj dejstva, koji održava skoro stalno.

Katkad (na pr. kad se flokulišu odbačene tečnosti koje sadrže neke hranjive čestice, kao što je dispersija koščanog brašna), poželjno je da se ne upotrebi gel za flokulaciju, koji sadrži hlorid cinka da bi se izbegla kontaminacija pahuljica cinkom. U takvim se slučajevima na skrobni materijal može delovati sa samim kalcium hloridom, a dobro je ako se gelu doda 0,1—0,5% organskog jedinjenja kao uljane esencije (na pr. ulje od citronele ili karanfilića) ili nekog aromatskog hidroksilnog jedinjenja iz grupe fenola (na pr. fenol ili kresol) ili alifatičnih ili aromatičnih aldehida (na pr. benzaldehid ili formaldehid) da se spreči raspadanje i precipitacija skroba. To je potrebno zato što sam hlorid kalcium i pored traženog viskoziteta i tačke ključanja ima preveliku toplotu rastvaranja da bi njegov vodeni rastvor mogao apsorbovati sve čelije raspuklih skrobnih zrnaca. Stoga dodatkom pomenutih materija sprečiće se raspadanje i precipitacija ovih čelija.

Srestva za čuvanje od kvara mogu se takođe dodati kad se upotrebe rastvori drugih soli, ali nađeno je kad se upotrebi rastvor, koji apsorbuje čelične membrane skrobnog materijala da nastane stabilan proizvod bez potrebe da se dodaju ovakva srestva.

Mada gel za flokulaciju po ovom izumu flokuliše sve dispersije u granicama pH približno 3 do 12, ustanovljeno je da se bistrenje dispersivne sredine lakše postiže ako je dispersija malo alkalna ili neutralna, po mogućstvu u granicama pH 7 i 10. Ustanovljeno je takođe da je flokulacija potpunija i da tečnost ostaje bistrija kad se dispersija učini alkalnom pre upotrebe gela u svrhu flokulacije.

Željeni alkalinitet može se postići kad se dodaju hidroksidi ili oksidi alkaliya i zemno-alkalnih metala, kao što su natrium i kalium hidroksidi i oksidi i hidroksidi kalciuma i bariuma.

Vrlo dobra flokulacija koja se postiže procesom ovog izuma osniva se uglavnom na vrlo velikoj disperziji gela, koji izaziva flokulaciju. Nađeno je da kad se mala količina gela smeša s velikom količinom vode, nastaje koloidna suspenzija gela u vodi, pri čemu je svaka čestica u suspenziji nosilac jakog električnog punjenja dobivenog ionskom absorpcijom. Stoga izgleda da se dispersna materija u tečnoj disperziji koncentriše na površini suspendovane čestice gela i da oboje padaju dole kao pahuljica.

Pri izvođenju izuma gel za flokulaciju spravljen kao što je izloženo ranije, najpre se razblaži s vodom da se dobije tečan rastvor i tada ima najveće flokulaciono dejstvo. Mešanje s vodom vrši se oprezno,

najpre se dodaje, uz neprestano mešanje, količina vode jednaka otprilike polovini zapremine gela, koji se ima da razblaži. Za nekoliko minuta, obično za dva minuta, gel jako apsorbuje vodu uz neznatno snižavanje viskoziteta. Onda se postepeno još doda vode stalno mešajući dok se ne razblaži koliko je potrebno. Ako se razblaživanje vrši prebrzo gel će se zgrudvati u grudvicae, koje se teško rastvaraju i tada je potrebno ostaviti rastvor da stoji oko 30 minuta, posle čega grudvice nađubre i brzo prelaze u rastvor.

Pre dodavanja gela za flokulaciju bolje je ako se dispersija sa kojom se radi učini malo alkalnom (na pr. pH 8—10) sa krečnom vodom ili natrium hidroksidom, pa se onda meša dok se rastvor gela za flokulaciju dodaje u malim količinama, sve dok se ne postigne maksimum flokulacije.

Kod nekih komercijalnih procesa već postoji običaj, na pr. kod pranja uglja, dodati kreč da bi se potpomogla flokulacija dispersnog materijala i izvođenju sadašnjeg izuma sa takvim dispersijama može se dogoditi da je dispersija već dovoljno alkalna.

U većini slučajeva nađeno je, da postoje specifične granice pH za svaku dispersiju, bio to ugalj ili koji drugi materijal, u kojima se flokulacija najpovoljnije izvodi i da je poželjno ustanoviti najpre te granice odgovarajućim ogledima.

Količina kreča ili njegovog ekvivalenta i gel za flokulaciju, koji se mora dodati da bi se postigla efikasna flokulacija razlikovaće se prema dispersiji sa kojom se radi, na pr. za odbačene tečnosti jedne perionice uglja nađeno je da 90—180 gr nerazblaženog gela za flokulaciju na 4500 litra dispersije izaziva maksimum flokulacije disperzovanih čvrstih tela da se dobiju čestice oko 4—4,5 mm prečnika.

Kad se radi sa velikim količinama disperzija kao što su tečnosti iz perionica uglja potrebna količina kreča i gela za flokulaciju može se po želji sva dodati od jednom ili s vremena na vreme.

Proces prema ovom izumu od naročite je primene za tečnosti perionica uglja koji sadrže ugalj i glinoviti materijal i od naročito je interesa primetiti da proces ovog izuma ne flokuliše samo krupnije čestice već i mulj. Po sadašnjoj praksi u perionicama uglja ista voda upotrebljava se nekoliko puta, na pr. u Baumovoj pralici, i odbačena tečnost ili samo jedan deo odvodi se na bistrenje krajem radnog dana ili onda kad je količina suspendovanog materijala tolika da voda više nema dejstva.

Ova praksa obično zavisi od dva faktora, ograničene količine vode i velike instalacije za bistrenje koja je potrebna, ako

se želi izbeći zagađivanje reka i tome sličnog gde utiču odbačene tečnosti. Usled bržeg izdvajanja, koji omogućuje proces ovog izuma, skoro neprekidan tok može se uspostaviti flokulacijom suspendovanog materijala, bistrenjem vode u spravi za zgušnjavanje i vraćanjem ove vode natrag za pranje. Na taj način celokupna količina vode može se smanjiti, a s tim i veličina instalacije za bistrenje (na pr. filteri i sl.) i površina potrebna za basene za taloženje.

Još jedna važna odlika ovog izuma je mogućnost koju pruža za frakcionu flokulaciju. Uzimajući opet kao primer odbačene tečnosti iz perionice uglja, krupnije čestice uglja mogu se izdvojiti pomoću nekog drugog sredstva za flokulaciju koji nije tako aktivan na pr. kreč i iskoristiti ih kao gorivo, dok glinoviti materijal i mulj mogu se zatim izdvojiti pomoću gela za flokulaciju po ovom izumu.

Izum se može sa uspehom primeniti kod svih tipova disperzija, naročito vodenih disperzija kao što su pomenute na početku ovog opisa, a tako isto kod koloidnih ili polu-koloidnih precipitata nastalih kad se doda alkalija vodenim rastvorima, na pr. tvrdoj vodi, koja sadrži bikarbonate magnezijuma i kalcijuma. Dodatak gela za flokulaciju čini, da se sitno podeljeni precipitat flokuliše tako da se brzo staloži i može lako filtrirati.

Još jedna prednost sadašnjeg izuma je što su pahuljice koje nastaju čvrste i usled jakih površinskih napona otporne su jakom mešanju, ponovnom obaranju i pumpanju a da se ne razore. Uz to pahuljice takve su prirode da se lako cede na filteru, bez obzira da li se upotrebljava vakuum ili ne, tako da se dispersni materijal ostavlja u stanju grubog praška, slobodan od mulja, koji je obično združen s drugim gelovima za flokulaciju; na pr. kanalizacioni materijal kad se filtruje ostavlja talog na papiru za filtriranje, koji ostaje mokar i ljepljiv čak i posle nekoliko sati. Ali ako je kanalizacioni materijal najpre flokulisan po sadašnjem izumu pa onda filtriran, dobija se talog na papiru za filtriranje koji za vrlo kratko vreme pređe u suvo stanje i može se sa njim lako rukovati.

Patentni zahtevi:

1. Proces za postupanje sa disperzijama da bi se iz njih izdvojio dispersni materijal naznačen time, što se disperziji dodaje gel za flokulaciju, dobiven zagrevanjem i mućkanjem mešavine skrobnog materijala i ne-

utralne metalne soli, dok se čelije skrobnog materijala ne raspadnu i od svega nastane gusta i lepljiva pasta.

2. Proces kao u zahtevu pod 1) naznačen time što se gel za flokulaciju dobije, kad se doda pasta od skroba i vode vrelom vodenom rastvoru neutralne hidratizane metalne soli ili mešavini soli uz snažno mućkanje i grejanje mešavine produžava se dok čelije skroba ne puknu i od svega ne nastane gusta i lepljiva pasta.

3. Proces kao u zahtevima pod 1) ili 2) naznačen time što se gel za flokulaciju dobija, kad se uzme vodenim rastvorom neutralne metalne soli ili mešavine soli sa pozitivnom toplotom rastvaranja (dilucije) ne veće od 3.500 kalorija po gram molekulu i dobije rastvor sa viskozitetom koji je 3,3 puta veći nego viskozitet vode, a sa tačkom ključanja najmanje 130° do 135°C.

4. Proces kao u zahtevima pod 1), 2) ili 3) naznačen time što neutralna metalna so, koja se upotrebljava jeste kalcijum hlorid pomešan s hloridom cinka i hloridom žive, ili bez hlorida žive.

5. Proces prema zahtevima 1—4, naznačen time, što se disperzija, koja se ima tretirati, pre primene sredstava za flokulaciju, učini neutralnom ili slabo alkalnom (u granicama pH vrednosti od 7—10) dodavanjem oksida ili hidroksida alkalnih ili zemno-alkalnih metala.

6. Proces za proizvodnju gela za flokulaciju za upotrebu u procesu kao u prethodnim zahtevima naznačen time što se retka skrobna kaša u hladnoj vodi dodaje uz stalno mešanje vrelom vodenom rastvoru neutralne metalne soli ili mešavini soli da se dobije mešavina, koja sadrži približno jednake delove po težini skroba i soli (ili raznih soli) i mešavina se jako mućka, održavajući pri tom temperaturu na približno 50° do 150°C dok se ne dobije kašast proizvod koji je bistar i konsistencije lepka.

7. Proces kao u zahtevu pod 6) naznačen time što se retka kaša od 10 delova po težini skroba u hladnoj vodi dodaje uz stalno mešanje rastvoru od 5 delova po težini kalcijum hlorida (anhidr.) i 3 dela po težini cinkovog hlorida (anhidr.) na temperaturi između 70° i 150°C, ova temperatura i neprestano mešanje produžavaju se dok se ne dobije kašast proizvod, koji je bistar i konsistencije lepka.

8. Proces kao u prethodnim zahtevima naznačen time što se gelu za flokulaciju dodaje sredstvo za čuvanje od kvara, na pr. esencija ulja, fenol, alifatični aldehid ili aromatični aldehid.