



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 45247

Kl. 12 d, 1/04

VEB Farbenfabrik Wolfen

BOLD 13/04

Wolfen, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania membran z żywic jonowymlennych

Patent trwa od dnia 24 sierpnia 1957 r.

Pierwszeństwo: 7 czerwca 1957 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna).

Znany jest sposób wytwarzania membran z wymienników jonów. Nie każda jednak żywica nadaje się do wytwarzania membran. Otrzymywane dotychczas i stosowane w przemyśle membrany z wymienników jonów wytworzone są z żywic otrzymanych przez kondensację, na przykład kwasu fenolosulfonowego i formaliny, jak również sulfonowych polimerów mieszanych styrenu i dwuwinylobenzenu. Membrany takie posiadają małą selektywność w odniesieniu do jonów metali ciężkich jak Ni, Cu, Zn, Co itd. Tę korzystną selektywność posiadają natomiast opisane w Kolloidezeit-schrift, tom 146, 1956, zeszyt 1—3, str. 159—176 wysokocząsteczkowe produkty kondensacji aldehydów, z aromatycznymi kwasami o-aminowymi, aromatycznymi hydroksywiązkami tworzącymi wiązania chelatowe. Żywice takie

ze względu na ich właściwości mechaniczne nie nadawały się jednak do wytwarzania membran.

Stwierdzono, że do wytwarzania membran nadają się wysokocząsteczkowe produkty otrzymywane przez kondensację aromatycznych aminokwasów, względnie kwasów hydroksykarboksylowych i aromatycznych hydroksywiązków z aldehydami, przy czym aldehyd stosuje się w nadmiarze co najmniej 50%-wym w stosunku do aromatycznych hydroksywiązków lub kwasu karboksylowego. Kondensację prowadzi się najlepiej w środowisku wodnym. Zmniejsza się przez to zdolność pęcznienia żywicy, a zwiększa jej elastyczność, dzięki czemu nadaje się ona do wytwarzania membran.

Powyższe membrany odporne są na kwasy i lugi i odznaczają się odpornością na peptyzację w stosunku do tych cieczy. Membrany

selektywne wobec metali ciężkich otrzymuje się, jeśli do kondensacji zamiast aromatycznych aminokwasów zastosuje się aromatyczne kwasy o-hydroksykarboksylowe.

Membrany wytwarza się w znany sposób w niskich temperaturach przez wylanie alkalicznego roztworu żywicy na stały podkład, np. na szkło albo na rtęć i po przykryciu i w atmosferze pary wodnej kondensuje do żelu. W celu zwiększenia stabilności membran można ewentualnie znany sposób wykonać skieleć nośnika z nieaktywnego materiału, np. tkaniny z polichloroku winylu lub poliwinylidenu albo dziurkowaną folię z tworzyw sztucznych, przy czym nośnik taki nasycy się ochłodzonym roztworem żywicy przed jej kondensacją. W celu usunięcia ługu służącego jako katalizator wkłada się gotową membranę do wody.

Jak już wspomniano, można za pomocą tych membran, na skutek ich większej aktywności powierzchniowej, usuwać z roztworów ilościowo więcej jonów metali ciężkich, niż za pomocą żywic granulowanych. Z odcieków po kąpielach przedzalnicznych zawarty w małych ilościach siarczan cynku usuwa się prawie całkowicie, stosując kilka po kolei włączonych membran (komora membranowa), czego nie można było dotychczas osiągnąć za pomocą żywicy w postaci granulowanej.

Przykład I. 170 części wagowych rezorcyny i 152 części wagowych kwasu antranilowego rozpuszcza się w 500 częściach 10%-owego ługu sodowego, lekko ogrzewając i szybko mieszając. Przez dodanie 200 g potłuczonego lodu ochładza się roztwór do temperatury 0—5°C. Następnie dodaje się szybko 325 części wagowych 40%-owej formaliny, również uprzednio ochłodzonej do temperatury 0—5°C. Tym roztworem żywicy nasycza się tkaninę polichloroku winylu, traktowaną środkiem zwilżającym i kondensuje membranę między dwoma płytami szklanymi w temperaturze 60—70°C przez 2—2,5 godzin w atmosferze pary wodnej. Gładką, żółtawą membranę zdejmuje się następnie pod wodą z podkładu. Przy różnym stopniu spęcznienia nie następują rysy w strukturze membrany.

Przykład II. 170 części wagowych rezorcyny i 148 części wagowych kwasu metylenodwantranilowego rozpuszcza się lekko ogrzewając w 600 częściach wagowych 15%-owego

ługu sodowego. Przez dodanie tłuczonego lodu obniża się temperaturę do 0—5°C. Następnie dodaje się 350 części wagowych ochłodzonej do temperatury 0—5°C 40%-owej formaliny. Roztworem tym nasycza się tkaninę z polichloroku winylu albo tkaninę poliakrylonitrylową, umieszcza na podkładzie i przykrywa. Kondensację prowadzi się w 80°C w atmosferze nasyconej parą wodną. Otrzymaną półprzepuszczalną membranę zdejmuje się z podkładu pod wodą jak w przykładzie I i umieszcza w nasyconym roztworze soli.

Przykład III. 180 części wagowych kwasu salicylowego zadaje się w temperaturze pokojowej, mieszając, 100 częściami wagowymi sodu żrącej i 400 częściami wagowymi wody. Tworzy się klarowny roztwór. Ponadto dodaje się do tego roztworu 80 części wagowych rezorcyny i 22 części wagowe fenolu w 300 częściach wagowych wody. Mieszaninę reakcyjną chłodzi się do temperatury pokojowej i dodaje 330 części wagowych 40%-owej formaliny. Otrzymany roztwór żywicy posiada temperaturę 60°C. Po ochłodzeniu do 25°C nasycza się tym roztworem tkaninę nośną jak w przykładzie I i w temperaturze 75—80°C kondensuje na membranę.

Przykład IV. 200 części wagowych kwasu metylenodwasalicylowego, otrzymanego przez reakcję kwasu salicylowego z formaliną, rozpuszcza się z roztworem 120 części wagowych sodu żrącej w 400 częściach wagowych wody, mieszając. Do tej mieszaniny dodaje się, mieszając, 82 części wagowych rezorcyny, 13 części wagowych fenolu i 299 części wagowych wody. Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury 5—10°C dodaje się 320 części wagowych 40%-owego roztworu formaliny i wlewa roztwór na podkład. Jako nośnik stosuje się tkaninę z polichloroku winylu. Czas kondensacji aż do gotowej membrany wynosi 30 minut przy temperaturze 85—90°C.

Przykład V. W roztworze 100 części wagowych 50%-owego ługu sodowego i 400 częściach wagowych wody rozpuszcza się 100 części wagowych kwasu rezorcylowego i 100 części wagowych kwasu metylenodwasalicylowego. Do tego klarownego roztworu dodaje się 70 części wagowych rezorcyny, 25 części wagowych fenolu i 300 części wagowych wody oraz 330 części wagowych ochłodzonego do 10°C roztworu 30%-owej formaliny. W celu otrzy-

mania półprzepuszczalnej błony wylano roz-
twór żywicy do napełnionej rtęcią miski i po
przykryciu warstwy odpowiednią płytą ogrze-
wano około 30—45 min w temperaturze 85°C.
Folię zdjęto z podkładu i umieszczono w wo-
dzie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania membran z żywicy jo-
nowymiennych, otrzymywanych przez kon-
densację aromatycznych kwasów aminowych
albo kwasów hydroksykarboksylowych i aro-
matycznych hydroksywiązków z aldehyda-

mi w środowisku alkalicznym przy użyciu
znanych nośników, znamienny tym, że do
wytwarzania membran stosuje się żywice
otrzymane przy użyciu nadmiaru aldehydu
w stosunku do aromatycznych hydroksy-
wiązków albo kwasów karboksylowych.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym,
że nadmiar aldehydu wynosi co najmniej
50%.

VEB Farbenfabrik Wolfen

Zastępca: dr Andrzej Au,
rzecznik patentowy