



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

B01d 13/04

Nr 43848

Kl. 12 d, 1/04

VEB Farbenfabrik Wolfen*)

Wolfen, Niemiecka Republika Demokratyczna

Membrana do oczyszczania ługów alkalicznych

Patent trwa od dnia 10 listopada 1958 r.

Pierwszeństwo 5 marca 1958 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna).

Proponowano już stosowanie do usuwania chlorków potasowców z ługów alkalicznych wymienniczy jonowych otrzymanych przez kondensację w postaci membran. Okazało się przy tym, że najlepsze wyniki przy usuwaniu chlorków potasowcowych z ługów alkalicznych osiągało za pomocą żywic, które otrzymuje się przez kondensację kwasu fenolosulfonowego z formaldehydem, przy czym kwas fenolosulfonowy można zastąpić fenolem w ilości do 30%, albo przez kondensację m-fenylendwuaminy polietylenodwuaminy albo dwucyanodwuamidu z formaldehydem. Nie udało się jednak przy stosowaniu membran z tego rodzaju wymienniczy jonowych usunąć całkowicie chlorku sodowego z wodorotlenku sodowego. Otrzymany

roztwór wodorotlenku sodowego zawiera jeszcze 100 — 200 mg NaCl na 1 litr.

Wynalezienie membran, które umożliwiałyby otrzymywanie ługu całkowicie pozbawionego NaCl stanowi istotny postęp techniczny. Cel ten osiąga się, w myśl wynalazku stosując membrany pęczniące w środowisku wodnym ewentualnie alkalicznym, ale nie rozpuszczające się w tych środowiskach, składające się ze spolimeryzowanej żywicy syntetycznej zawierającej grupy polarne. Zwłaszcza nadają się do tego celu kopolimery styrenu, kwasu styrenosulfonowego albo kwasu styrenosulfonowego z kwasem akrylowym z dodatkiem dwuwinylobenzenu jako środka zwilżającego. Membrany takie otrzymuje się znanymi ogólnie metodami w technice polimeryzacji, sposobami polegającymi np. na mieszaniu ze sobą wymienionych składników wyjściowych z dodatkiem zapoczątkowującego powstawanie rodnika i umieszcze-

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są dr Friedrich Wolf, Wilhelm Wehlend i Hans Niehuus.

niu ciekłej mieszaniny między dwoma płytami szklanymi, uszczelnionymi gumą i poddaniu polimeryzacji w suszarce. W razie potrzeby można membrany wzmocnić znanym sposobem za pomocą obojętnych tkanin z tworzyw sztucznych, nici metalowych albo szklanych lub tym podobnych.

Do wymienionego celu nie można stosować dowolnego stosunku składników wyjściowych, zdolnych do polimeryzacji. Przy stosowaniu żywic otrzymanych ze styrenu, kwasu styrenosulfonowego i dwuwinylobenzenu najkorzystniejsze wyniki pod względem wytrzymałości mechanicznej i przepuszczalności membrany uzyskuje się przy stosowaniu 50% molowych styrenu, 50% molowych kwasu styrenosulfonowego, 3% molowych dwuwinylobenzenu. Pod określeniem przepuszczalność membrany należy rozumieć ilość w gramach NaOH przechodzącą w jednostce czasu przez określoną powierzchnię membrany albo ilość w g NaOH/m²/godzinę. Jeśli membrana składa się z żywicy zawierającej 25% molowych styrenu i 75% molowych kwasu styrenosulfonowego i 3% molowych dwuwinylobenzenu, wówczas przepuszczalność jej jest jednakowa, ale wytrzymałość mechaniczna membrany w ługach alkalicznych o dużym stężeniu jest mniejsza, tak że konieczna jest siatka wzmacniająca. Z drugiej strony posiadają membrany o składzie 75% molowych styrenu, 25% molowych kwasu styrenosulfonowego i 3% molowych dwuwinylobenzenu dużą wytrzymałość mechaniczną w stężonych ługach alkalicznych, przy obniżeniu przepuszczalności w g NaOH/m²/godzinę, aczkolwiek zdolność usuwania chlorku potasowego np. NaCl pozostaje bez zmian.

Przy stosowaniu żywicy, w której 1 część kwasu styrenosulfonowego jest zastąpiona kwasem akrylowym, otrzymuje się najkorzystniejsze wyniki przy stosunku zdolnych do polimeryzacji składników, wynoszącym 50% molowych styrenu, 15% molowych kwasu akrylowego, 35% molowych kwasu styrenosulfonowego i 3% molowych dwuwinylobenzenu. Korzystne właściwości membrany polegają zarówno na dobrej mechanicznej wytrzymałości w stężonych ługach alkalicznych, jak również na dobrej przepuszczalności. Korzystne właściwości w odniesieniu do przepuszczalności zachowują się aż do składu, w którym występuje 25% molowych styrenu, 25% molowych kwasu akrylowego, 50% molowych kwasu styrenosulfonowego i 3% molowych dwuwinylobenzenu. Przy takim składzie ilościowym po-

lepsza się nawet przeciętna przepuszczalność, jednak wytrzymałość mechaniczna obniża się przy występujących różnicach osmotycznych. Odwrotnie, można zwiększyć wytrzymałość membrany przez zmianę składnika wyjściowego, podczas gdy jednocześnie występuje spadek przepuszczalności. Występuje to przy membranach z żywicy sztucznej o składzie 75% molowych styrenu, 5% molowych kwasu akrylowego, 20% molowych kwasu styrenosulfonowego i 3% molowych dwuwinylobenzenu.

Za pomocą membran według wynalazku udaje się całkowicie usunąć chlorki potasowców z bardzo stężonych roztworów wodorotlenku sodowego. Przeciętna przepuszczalność takich membran wyrażona w g NaOH/m²/godzinę w temperaturze roboczej 20°C jest około 5-cio krotnie większa, a w temperaturze 50°C około 1-krotnie większa niż dotychczasowych membran otrzymywanych przez kondensację fenolu i kwasu fenolosulfonowego z formaldehydem. Membrany według wynalazku nadają się dzięki swej trwałości do stosowania w procesach prowadzonych w sposób ciągły. Pracują one również w temperaturze około 60 — 70° bez zarzutu. Wodorotlenek sodowy oczyszczony w tych temperaturach wykazuje tylko minimalne ślady albo w ogóle nie wykazuje obecności chlorku sodowego. Również obecna w zanieczyszczonym wodorotlenku sodowym hemiceluloza zostaje przy stosowaniu membran według wynalazku całkowicie, albo w znacznym stopniu, usunięta. To samo odnosi się do jonów SO₄ (np. Na₂SO₄), które mogą się znajdować jako zanieczyszczenie w ługu alkalicznym (np. wodorotlenku sodowego).

Przykład I. a) Wytwarzanie membrany: 50% molowych estru propylowego kwasu 4-winylofenylosulfonowego miesza się z 50% molowymi styrenu i 3% molowymi dwuwinylobenzenu i dodaje się 0,1% molowy nadtlenu benzoilu jako aktywatora. Ciekłą mieszaninę wlewa się między dwie płyty szklane uszczelnione gumą i polimeryzuje w suszarni w temperaturze 110°C w ciągu 60 — 120 minut. Następnie obrabia się otrzymaną membranę w ciągu 72 godzin 5%-owym wodnym roztworem węgla sodowego w temperaturze wrzenia w celu zmydlenia estru. Dalszą obróbkę membrany przeprowadza się znanym sposobem.

b) Oczyszczanie wodorotlenku sodowego: odśalanie wodorotlenku sodowego przeprowadza się znanymi sposobami, najkorzystniej w przeciwnym kierunku.

W tym przypadku stosowano membranę o grubości 0,41 mm. Stężenie ługu wyjściowego wynosiło 757 g NaOH w 1 litrze i 15,8 g/litr NaCl ewentualnie 2,1 g NaCl na 100 g NaOH. Aparatura pracowała 24 godziny w temperaturze 20°C przy stałym mieszaniu, przy czym po jednej stronie membrany znajdowała się taka sama objętościowo ilość ługu, jak wody po drugiej stronie membrany. Zawartość soli kuchennej w oczyszczonym ługu = 0. Przepuszczalność membrany wynosiła 1220 g NaOH/m²/godzinę.

Przykład II. a) Wytwarzanie membrany: 50% molowych styrenu miesza się z 15% molowych kwasu akrylowego, 35% molowych estru propylowego kwasu 4-winylofenylosulfonowego i 3% molowych dwuwinylobenzenu z dodatkiem 0,2% molowych nadtlenku benzoylu i wlewa ciekły produkt między dwie uszczelnione płyty szklane. Z powodu obecności wody w kwasie akrylowym przeprowadza się wstępną polimeryzację w temperaturze 90°C w celu uniknięcia tworzenia się bąbków. Całkowita polimeryzacja następuje w ciągu 2 godzin w suszarce w temperaturze 90 — 120°C. Następnie ester kwasu sulfonowego zmydla się jak w przykładzie I i membranę obrabia znany sposóbem.

b) Oczyszczanie ługu: otrzymaną wyżej opisanym sposobem membranę stosuje się jak w przykładzie I do odsolenia ługu o stężeniu 757 g/litr NaOH i 14,8 g/litr NaCl albo 2 g NaCl/100 g NaOH.

1) Temperatura podczas przeprowadzania próby — 20°C, grubość membrany 0,43 mm, zawartość soli kuchennej w otrzymanym czystym ługu = 0. Przepuszczalność membrany = 972 g NaOH/m²/godzinę.

2) Temperatura w czasie przeprowadzanej próby — 50°C, grubość membrany 0,40 mm, zawartość soli kuchennej w otrzymanym ługu = 0. Przepuszczalność membrany 2270 g NaOH/m²/godzinę.

Przykład III. Do oczyszczenia wodorotlenku sodowego zawierającego NaCl i hemicelulozę stosowano podane w przykładzie I i II membrany. Zanieczyszczony ług posiadał następujący skład:

230,4 g NaOH/litr

7,9 g NaCl/litr

48,4 g hemicelulozy/litr (wyliczona jako dekstroza)

warunki były takie same jak w przykładzie I. 1) Zastosowano membranę opisaną w przykładzie I

a) temperatura doświadczenia 20°C, grubość membrany 0,38 mm, zawartość NaCl w otrzymanym czystym ługu = 0, a zawartość hemicelulozy w otrzymanym ługu = 0, przepuszczalność membrany — 570 g NaOH/m²/godzinę

b) temperatura doświadczenia — 75°C, przepuszczalność membrany: 1740 g NaOH/m²/godzinę zawartość NaCl w otrzymanym ługu 0,30 g NaCl/litr po 24 godzinach, zawartość hemicelulozy w otrzymanym ługu 0,41 g/litr (obliczona jako dekstroza) po 24 godzinach.

2) Zastosowano membranę opisaną w przykładzie II,

a) temperatura doświadczenia 20°C, grubość membrany 0,39 mm, przepuszczalność membrany: 500 g NaOH/m²/godzinę zawartość NaCl otrzymanego ługu = 0, zawartość hemicelulozy = 0

b) temperatura doświadczenia — 75°C, przepuszczalność membrany 1570 g NaOH/m²/godzinę zawartość NaCl w otrzymanym ługu 0,29 g NaCl/litr po 24 godzinach zawartość hemicelulozy w otrzymanym ługu: 0,22 g/litr (obliczona jako dekstroza) po 24 godzinach.

Przykład IV. Stosuje się membranę jak w przykładzie I oraz ług o składzie:

210 g NaOH/litr i

4,7 g Na₂SO₄/litr

Warunki były takie same jak w przykładzie I. Po 24 godzinach w temperaturze 20°C nie można było stwierdzić po drugiej stronie membrany obecności Na₂SO₄.

Zastrzeżenia patentowe

1. Membrana do oczyszczania ługów alkalicznych na drodze dializy, pęczniejąca ale nie rozpuszczalna w wodzie, ewentualnie w alkalicznym środowisku, znamionna tym, że składa się z sztucznej spolimeryzowanej żywicy winylowej, zawierającej grupy polarne.
2. Membrana według zastrz. 1, znamionna tym, że składa się z żywicy otrzymanej przez polimeryzację 25 — 75% molowych styrenu, 25 — 75% molowych kwasu styrenosulfonowego i 3% molowych dwuwinylobenzenu.

3. Membrana według zastrz. 1; znamienna tym, że składa się z żywicy otrzymanej przez polimeryzację 25 — 75% molowych styrenu, 20 — 50% molowych kwasu styrenosulfonowego, 5 — 25% molowych kwasu akry-

lowego i 3% molowych dwuwinylobenzenu.

VEB Farbenfabrik Wolfen

Zastępca: dr Andrzej Au

rzecznik patentowy