



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 03. VIII. 1963 (P 102 296)

Pierwszeństwo: 13. VIII. 1962 Wielka
Brytania

Opublikowano: 15. I. 1966

Kl. 12 I, 3/26

MKP C 01 d 3/26

UKD 661.832.321.
.099.4/.361.
.099.4

Twórca wynalazku: James Derek Birchall

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

Sposób zapobiegania skawalanii się chlorku sodowego

1

Wynalazek dotyczy sposobu zapobiegania skawalanii się chlorku sodowego zwłaszcza pod wpływem działania atmosferycznego.

Jak wiadomo, sól kuchenna ulega skawaleniu w zetknięciu z atmosferą wskutek cyklicznego pochłaniania wilgoci z atmosfery przy wilgotności względnej, przekraczającej 70% i wydalenia jej przy spadku wilgotności względnej poniżej 70%. Pochłanianie wilgoci powoduje pokrycie powierzchni kryształów chlorku sodowego nasycenym roztworem tej soli, który paruje przy spadku wilgotności względnej. W wyniku tego następuje wzrost kryształów i ich łączenie, co daje efekt skawalanii. Ponadto skawalanie zależy również od innych czynników, takich jak temperatura, nacisk wywierany przez opakowanie, okres przechowywania oraz kształt kryształów soli.

Wiadomo, że dodanie do soli kuchennej niewielkich ilości, (zwykle około 5 — 10 części wagowych na milion części soli) takich związków, jak np. rozpuszczalnych żelazocyjanków, żelazicyjanków, nitroprusydków, może wpływać na zmniejszanie stopnia skawalanii. Uważa się, że związki te powodują taką zmianę postaci krystalicznej chlorku sodowego, że nowe kryształy utworzone przez parowanie nasyczonego roztworu tej soli na powierzchni wyjściowych kryształów są mechanicznie sł-

2

be i łamliwe, wskutek czego nie mogą tworzyć zwartej skupiska kryształów.

Wiadomo również, że przy wyższych stężeniach 5 rzędu 200 części wagowych na milion części soli, rozpuszczalne żelazocyjanki nie tylko hamują proces skawalanii, lecz także uniemożliwiają „zamarzanie” soli powodowane tworzeniem się, w temperaturze poniżej 0,15°C, dwuwodnianu $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 10 który wiąże przylegające do siebie kryształy chlorku sodowego. Do soli przechowywanej na powietrzu w zimie dodaje się więc na milion części wagowych soli, zwykle 200 — 500 części wagowych, na przykład żelazocyjanku sodowego. Jednak przy 15 przechowywaniu soli na powietrzu, potraktowanej rozpuszczalnym związkiem powodującym zmniejszenie skłonności tej soli do skawalanii się, związek taki ulega często wypłukaniu przez deszcz. W celu wykazania skutków działania deszczu, do 20 dziesięciotonowego stosu rozdrobnionej soli kuchennej dodano taką ilość żelazocyjanku sodowego, aby uzyskać średnie stężenie około 220 wagowych części żelazocyjanku na milion części wago- 25 wych soli. Stos miał wysokość 142 cm i poddawany był działaniu wpływów atmosferycznych w ciągu trzech tygodni, w którym to czasie spadło nań 5,5 cm deszczu. W tablicy 1 podane są zawartości żelazocyjanku sodowego w próbkach soli pobranych z różnych warstw stosu.

Tablica 1

Odległość w pionie od wierzchołka stosu warstw, z których pobrano próbki	Zawartość żelazocyjanku
5,1 cm	16 części wagowych na milion
15,2 „	31 „ „ „
30,5 „	37 „ „ „
61,0 „	97 „ „ „
91,5 „	568 „ „ „
122,0 „	288 „ „ „
142,0 „ (dno)	213 „ „ „

Wyniki wskazują, że warstwy powierzchniowe ulegają szybkiemu wymyciu i wobec tego podczas mrozu na takim stosie utworzyłaby się twarda skorupa. Stosunkowo nierozpuszczalne żelazocyjanki, takie jak żelazocyjanki cynkowe i glinowe, nie zapobiegają skutecznie zamarzaniu, ponieważ wytwarzają niewystarczającą ilość jonów żelazocyjanowych w roztworze.

W celu osiągnięcia korzystnych wyników przy zastosowaniu rozpuszczalnych żelazocyjanów do zapobiegania skawalanu i zamarzaniu soli, należałoby zmniejszyć ich rozpuszczalność w wodzie. W związku z tym proponowano pokrywać żelazocyjanki parafiną, co, chociaż jest w pewnym stopniu skuteczne, stwarza trudności przy równomiernym rozprowadzaniu parafiny na kryształkach soli.

Stwierdzono, że przez traktowanie rozpuszczalnego czynnika zapobiegającego skawalanu, takiego jak żelazocyjanek, pewnymi ciekłymi związkami krzemooorganicznymi uzyskuje się znacznie większą odporność tego czynnika na rozpuszczanie w wodzie, a tym samym zmniejsza się możliwość wypłukania go z soli.

Sposób według wynalazku polega więc na dodaniu stałego chlorku sodowego niewielkiej ilości substancji rozpuszczalnej w wodzie, takiej jak żelazocyjanek, żelazocyjanek nitroprusydek, uprzednio potraktowany co najmniej jednym ciekłym siloksanem organicznym.

W sposobie według wynalazku jako ciekłe siloksany organiczne określano związki, które zawierają powtarzające się grupy o wzorze 1 lub 2, w których R i R' oznaczają rodniki alkilowe lub aryłowe, przy czym są ciekłe i nie mają charakteru niewosków w otaczających warunkach atmosferycznych. Ich struktura cząsteczkowa może być liniowa lub cykliczna; przy tej ostatniej łańcuchy mogą być zakończone grupami hydroksylowymi lub trójalkilosilylowymi, np. $(CH_3)_3Si$. Przykładami cyklicznych siloksanów są czterometylocykloczterosiloksan $(CH_3HSiO)_4$ oraz pokrewne związki pięciometylowe i sześciometylowe $(CH_3HSiO)_5$, $(CH_3HSiO)_6$. Przykładami liniowych siloksanów są metylowodoropolisiloksany, których łańcuchy zakończone są grupami trójmetrylosilylowymi $CH_3SiO(CH_3HSiO)_nSi(CH_3)_3$, zwłaszcza te, których ciężar cząsteczkowy wynosi około 6000, oraz kopolimery dwumetylosiloksanu z metylowodorosilok-

sanem, których łańcuchy zakończone są grupami trójmetrylosilylowymi, na przykład $(CH_3)_3SiO$, $[(CH_3)_2SiO]_{15}$, $[CH_3HSiO]_3$, $Si(CH_3)_3$. Wystarczająca ilość potrzebnego w sposobie według wynalazku siloksanu wynosi 0,10 — 5% wagowych, zwykle 0,5 — 2% wagowych w stosunku do żelazocyjanku.

Korzystne wyniki uzyskuje się, gdy do stałego chlorku sodowego dodaje się 5 — 500 części wagowych na milion żelazocyjanku sodowego potraktowanego 0,10 — 5 % wagowymi organicznego czterometylocykloczterosiloksanu $(CH_3HSiO)_4$.

W porównaniu z pokrywaniem rozpuszczalnych związków zapobiegających skawalanu soli za pomocą substancji woskowatych, traktowanie tych związków ciekłymi siloksanami organicznymi jest dużo prostsze i skuteczniejsze. Wymienione siloksany jako ciecz nielepkie i ruchliwe, można łatwo zmieszać ze związkami zapobiegającymi zbrylanui, przy czym dzięki ich lepszemu rozprowadzeniu zwilżają one wszystkie kryształki związku i skutecznie przeciwdziałają zrastaniu się kryształów. Efekt hydrofobowy powstaje, kiedy siloksan reaguje z wilgocią powodując utworzenie się wodoodpornej polimerycznej powłoki na kryształkach. Nie osiąga się całkowitej wodoodporności, która zresztą byłaby niepożądana ze względu na to, że czynnik zapobiegający skawalanu nie mógłby przedostać się do strefy nasyconego roztworu chlorku sodowego otaczającej kryształki $NaCl$ i tym samym wywierać wpływ na postać krystaliczną tej soli. Bardzo mała prędkość rozpuszczania się traktowanego siloksanem czynnika zapobiegającego skawalanu zapewnia stały dopływ tego czynnika do kryształków chlorku sodowego w ciągu długiego okresu czasu.

W celu wyjaśnienia działania siloksanu, żelazocyjanek potasowy o wielkości cząsteczek około 1 mm potraktowano 2% wagowym czterometylocykloczterosiloksanu $(CH_3HSiO)_4$, zwilżając go i mieszając w zamkniętym cylindrze przez 12 godzin. Następnie 250 części wagowych na milion żelazocyjanku wymieszano z solą kamienną i mieszaninę wprowadzono do próbki o średnicy 10,2 cm i wysokości 122 cm. Sól zraszano następnie wodą w ilości odpowiadającej opadowi deszczu 10,2 cm na dzień. Gdy ilość wody stosowanej do zraszania odpowiadała 22,8 cm opadu deszczu, pozostała sól usunięto i poddano analizie, która wykazała obecność około 150 części wagowych na milion żelazocyjanku potasowego. Podobne doświadczenie, w którym sól potraktowano samym żelazocyjankiem potasowym zraszając ją wodnym roztworem tego żelazocyjanku, wykazało obecność zaledwie 40 — 50 części wagowych na milion żelazocyjanku w soli po jej spłukaniu wodą w ilości odpowiadającej 22,8 cm opadu deszczu.

W dalszych doświadczeniach 1 kg soli kamiennej traktowanej żelazocyjankiem potasowym (według znanych sposobów i sposobem według wynalazku) umieszczono w próbce o średnicy 2,1 cm i spłukiwano 250 ml wody wkraplanej w ciągu 24 godzin, co odpowiada 12,7 cm opadu deszczu. Następnie przeprowadzono analizę odcieku i obliczo-

no ilość wymytego żelazocyjanku. Wyniki tej analizy podaje tablica 2.

Tablica 2

Do 1 kg soli kamiennej wprowadzono:	Żelazocyjanek potasowy		
	początkowa zawartość w próbce	zawartość po ujęciu wody	pozostałość w %
Zroszono 5%-owym wodnym roztworem żelazocyjanku potasowego w ilości 6 mls	0,302 g	0,0298 g	10
0,30 g krystalicznego żelazocyjanku potasowego	0,300 g	0,090 g	30
0,332 g krystalicznego żelazocyjanku potasowego pokrytego 5% wagowymi parafiny	0,332 g	0,154 g	46
0,406 g krystalicznego żelazocyjanku potasowego potraktowanego 1% wagowym czterometylocykloczterosiloksanu	0,406 g	0,195 g	48

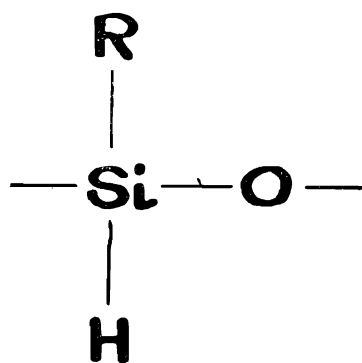
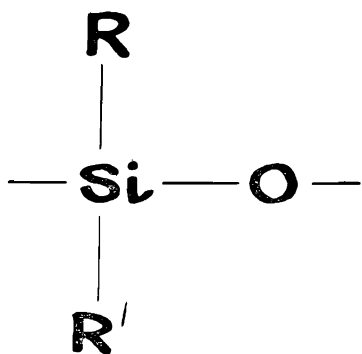
Chociaż rozpuszczalne żelazocyjanki, traktowane siloksanem, rozpuszczają się w wodzie powoli, jednak rozpuszczalność nie jest wystarczająca, aby zapobiec „zamarznięciu”, świeżo zmoczonej soli kamiennej. Na przykład sól kamienna zawierająca 200 części wagowych na milion żelazocyjanku sodowego potraktowana 1% wagowym czterometylocykloczterosiloksanu zwilżono 5%-ami wagowymi wody i po 10 minutach wystawiono na

działanie temperatury -10°C nawet po 4 dniach nie uległa „zamarznięciu”.

Zaznacza się, że w sposobie według wynalazku termin „chlorek sodowy” odnosi się nie tylko do czystego NaCl lecz również do soli kamiennej, soli uzyskanej znanymi sposobami z solanek oraz soli uzyskanej przez odparowywanie wody morskiej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób zapobiegania skwalaniu się chlorku sodowego przez wprowadzenie do stałego chlorku sodowego niewielkiego dodatku rozpuszczalnych w wodzie żelazocyjaneków, żelazicyjaneków, nitroprusydków, **znamienny tym**, że dodatek ten traktuje się około 0,1, 0—5% wagowych co najmniej jednego ciekłego siloksanu organicznego z grupy obejmującej czterometylocykloczterosiloksan pięciometylocyklopęciolosiloksan i sześciometylocyklosześciolosiloksan o odpowiednich wzorach: $(\text{CH}_3\text{HSiO})_4$, $(\text{CH}_3\text{HSiO})_5$ i $(\text{CH}_3\text{HSiO})_6$.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalny w wodzie żelazocyjanek stosuje się żelazocyjanek sodowy lub żelazocyjanek potasowy.
3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że do stałego chlorku sodowego dodaje się 5—500 części wagowych na milion żelazocyjanku sodowego potraktowanego 0,10—5% wagowymi organicznego czterometylocykloczterosiloksanu $(\text{CH}_3\text{HSiO})_4$.

**WZÓR 1****WZÓR 2**