

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

COR 67/76

Nr 31769

Kl. 85 b, 1/05

Permutit Aktiengesellschaft, Berlin

Sposób traktowania dodatkowych wymienników anionów, zregenerowanych substancjami zasadowymi

Zgłoszono 12 sierpnia 1940

Udzielono 4 maja 1943

Pierwszeństwo: 31 sierpnia 1939 (Niemcy)

Wymienniki anionów są w możności pochłaniać aniony z roztworów i zamieniać je na inne aniony, np. na jony hydroksylowe, zawarte w wymienniku, przy czym jony wodorowe kwasu tworzą wodę z tymi jonami hydroksylowymi, dzięki czemu kwaśne ciecze są uwalniane od swych kwasów. Ze również możliwa jest wymiana anionów między innymi anionami, zawartymi w roztworze względnie w wymienniku anionów, np. między Cl^- i SO_4^{2-} , należy wspomnieć o tym tylko ze względu na ogólny obraz.

Takie wymienniki anionów są znane. W szczególności technicznie wartościowe są 2 grupy wymienników anionów, które bądź przedstawiają sobą produkty konden-

sacji amin aromatycznych przez działanie czynników utleniających, jak np. emeraldyny i substancji jej pokrewnych, bądź zostały uzyskane w postaci produktów żywicznych przez kondensację amin aromatycznych z aldehydami, przy czym w zakresie możliwości uzyskano również polepszenie zdolności do wymiany anionów przez wprowadzenie grup silnie zasadowych.

Wszystkie te wymienniki anionów, nie tylko wspomniane wyżej, nie posiadają wyłącznej zdolności do pochłaniania anionów, lecz — chociaż w podrzędnym stopniu — także zdolność do pochłaniania kationów. Ta ostatnio przytoczona właściwość ujawnia się szczególnie wówczas, gdy wymienniki anionów, wyczerpane poprzednio, zosta-

ły zregenerowane środkami zasadowymi, jak np. sodą, dwuwęglanem, amoniakiem, wodorotlenkiem potasowcowym lub podobną substancją. Ta zdolność pochłaniania kationów, np. jonów sodu, wyróżnia się tym, że proces wymiany zregenerowanych wymienników anionów, który ma spowodować usunięcie substancji zasadowych, zastosowanych do regeneracji, i soli wytworzonych, wymaga bardzo długiego czasu i bardzo dużo wody do płukania, ponieważ następuje wymiana lub ustalenie równowagi kationów i ług do przemywania wykazuje w ciągu dłuższego czasu jeszcze reakcję zasadową, ujawniającą się w zwiększeniu się zawartości soli w odpływającej wodzie. Tak więc, po regeneracji przy pomocy roztworu sody lub dwuwęglanu sodu i wymyciu głównej części środka regeneracyjnego, zastosowanego w nadmiarze, i soli, utworzonej przy regeneracji, jeszcze w ciągu dłuższego czasu otrzymywane większe ilości wody stosowanej do przemywania zawierają jeszcze dające się wykazać i zbadać ilości substancji zasadowych, które można miareczkować kwasem solnym przy zastosowaniu oranżu metylowego jako wskaźnika. Sole te zwiększają oczywiście zawartość soli w wodzie i skutek tego są niepożądane.

Okazało się, że przebieg wymywania po regeneracji środkami zasadowymi można skrócić znacznie, a zatem zmniejszyć ilości wody do przemywania, gdy wymywanie wymiennika anionów będzie skuteczniało się wodą, wykazującą tak duże stężenie jonów wodorowych, iż szybko zostaną odcięzione kationy związane lub pochłonięte, jednak nie na tyle duże, aby były pochłonięte aniony z substancji wymiennikowej. Można stosować stężenie jonów wodorowych od około $10^{-3,5}$ do około 10^{-7} , zwłaszcza od 10^{-4} do 10^{-6} . Uzyskuje się takie korzystne stężenie, np. jeżeli stosuje się wodę zawierającą wolny kwas węglowy. Na ogół wymienniki anionów nie pochłaniają anionu kwasu węglowego, bądź też

tak nieznacznie, iż praktycznie biorąc nie wchodzi to w rachubę; z drugiej jednak strony kwas węglowy jest zdolny do szybkiego i całkowitego wyzwalań kationów, jak np. sodu, mocno związanych przez wymiennik anionów. Sposób można przeprowadzać rozmaicie. Na przykład, do wody do przemywania można dodawać dwutlenku węgla lub gazu zawierającego ten gaz, np. gazów spalinowych. Gdy się ma do rozporządzenia wodę, która posiada twardość węglanową, przez traktowanie jej kwasami można przekształcić węglany w wolny kwas węglowy i w sole, odpowiadające tym kwasom. To przekształcanie węglanów w wolny kwas węglowy można skutecznie z korzyścią również w ten sposób, że wodę przepuszcza się przez wymiennik wodoru, który rozkłada jedynie węglany i utrzymuje kationy węglanów, podczas gdy składniki wody, nadające twardość i związane z kwasami silnymi, nie są zatrzymywane przez filtr lub też są przekształcane w nim na sole sodowe przez odpowiednie traktowanie wymienników przy regeneracji. W ten sposób otrzymuje się wodę, która nie wykazuje na ogół już twardości lub tylko w zupełnie małym stopniu, podczas gdy zamiast węglanów powstaje wolny kwas węglowy, który wspólnie z wolnym kwasem węglowym, istniejącym już jako taki w wodzie, stosuje się jako wodę do przemywania, ewentualnie po dodaniu dwutlenku węgla, w celu spowodowania szybkiego wymywania związanych kationów. Należy zresztą wspomnieć, że wymienniki anionów chociaż w podrzędnym stopniu działają jako wymienniki kationów, a zatem zatrzymują kationy, o ile je napotykają. Nie można twierdzić, aby takie wiązanie kationów nie mogło być często adsorpcyjne, lecz mimo to kationy, zatrzymane przez wymienniki anionów, powodują użycie dużych ilości wody do przemywania, co zostaje usunięte według wynalazku.

Przy przeprowadzaniu sposobu istnieje

również możliwość ponownego wzbogacania w kwas węglowy względnie zobojętniania kwasami wody do przemywania, która przeszła przez wymienniki anionów, i ponownego przepuszczania tej wody przez wymienniki anionów. Przy tym wykonywaniu sposobu należy jednak zwrócić uwagę na to, aby zawartość soli w wodzie do przemywania, zwłaszcza węglanu zasadowego, nie była zbyt duża, a to w tym celu, aby nie spowodować reakcji wstecznej, w tym przypadku, jak już powiedziano wyżej, można zobojętniać kwasami. We wszystkich przypadkach ze względu na silniejsze działanie kwasu węglowego jest rzeczą korzystną stosować wodę wolną od właściwości buforowych, nie zawierającą węglanów bądź wcale, bądź bardzo mało, gdyż węglany szkodzą przy uwalnianiu dwutlenku węgla i dysocjacji kwasu węglowego. Ilość wody do przemywania, potrzebna do stosowania sposobu według wynalazku, wynosi nieznaczną część ilości wody, która nie zawiera wolnego kwasu węglowego, jeżeli więc należy zastosować również i tę ilość wody, wówczas można tę ilość wprowadzić ponownie do wymiennika wodorowego.

Jeżeliby do wymywania zastosowało się wodę uwolnioną od swych kationów za pomocą wymiennika wodoru, a więc wodę zawierającą zamiast węglanów wolny kwas węglowy łącznie z wolnym kwasem węglowym, istniejącym już w wodzie, wówczas zachodziłoby wymywanie wolnego kwasu węglowego; jednocześnie jednak przez wymienniki anionów byłyby pochłaniane inne aniony, jak Cl^- i SO_4^{2-} , przy czym odpływająca woda nie odpowiadałaby wymaganiom wskutek braku kationów względnie braku lub niedoboru soli. Dzięki temu pochłanianiu innych anionów w czasie procesu wymywania sprawność masy filtrowej w dostarczaniu wody rzeczywiście wolnej od soli względnie wystarczająco biednej w sól zostaje obniżona o ilość wody do przemywania. To samo dotyczy również sprawnos-

ści filtru zawierającego wymiennik kationów.

Pojemność filtru, który został napełniony wymiennikami anionów, wynosiła np. 1,5 m³ berlińskiej wody wodociągowej, która przy pomocy wymiennika wodoru została uwolniona od zawartości kationów. Do wymycia zregenerowanego wymiennika anionów zużyto 150 litrów lub więcej wody wolnej od kationów, co stanowiło 10% lub więcej całkowitej sprawności całego filtru. Przy użyciu wód, biednych w węglany, zwłaszcza węglany, które wykazują jednocześnie również bardzo mało wolnego kwasu węglowego, wzrasta znacznie ilość wody do przemywania, tak iż ilość ta może osiągnąć wartość podwójną lub jeszcze większą niż podwójną. Przy wymywaniu wodą według wynalazku zużywa się tę samą ilość wody, gdyż woda zawiera tę samą ilość wolnego kwasu węglowego, co woda uwolniona od swych kationów i zastosowana wyżej do wymywania. Korzyść polega na tym, że sprawność wymiennika jonów w żadnym razie nie zostaje pogorszona, gdyż woda taka nie zawiera innych anionów pochłanianych przez wymiennik. Sprawność filtru zwiększa się więc o przytoczoną wyżej ilość wody do przemywania. Jeżeli zastosuje się wodę, która zawiera jeszcze więcej wolnego kwasu węglowego, np. podwójną lub potrójną ilość, wówczas ilość wody do przemywania zmniejsza się do połowy. Dzięki dalszemu wzbogaceniu kwasem węglowym można uzyskać dalsze zmniejszenie się ilości wody do przemywania.

Zamiast wody zawierającej wolny kwas węglowy można stosować w myśl wynalazku również inne roztwory, które wykazują korzystne stężenie jonów wodorowych, jak np. rozcieńczone roztwory słabych kwasów organicznych, jak np. kwasu octowego, lub roztwory buforowe, np. octanu sodu i kwasu octowego, albo też kwasu mlekowego i mleczanu sodu.

Zaletą wolnego kwasu węglowego pole-

ga na tym, że nie jest konieczne wymywanie go ze względu na jego lotność, tak iż na ogół pracuje się z wolnym kwasem węglowym i tylko w szczególnych przypadkach wchodzi w rachubę stosowanie innych odpowiednich roztworów. Jednak zależy to również od przebiegu oczyszczania wody.

Zresztą zalety opisanego wyżej sposobu można wyzyskiwać również wówczas, gdy odkwaszaną wodę — nawet wtedy, gdy zawiera ona już wolny kwas węglowy — zaprawi się dalszymi ilościami dwutlenku węgla. Dzięki temu skrócony zostaje proces wymywania, ponieważ podczas tego procesu przez wymiennik są pochłaniane w małych ilościach aniony, jak np. Cl^- i SO_4^{2-} . Zasadniczo trzeba jednak jeszcze raz zaznaczyć, że przede wszystkim do wymywania należy stosować tylko te roztwory, których aniony kwasowe nie są pochłaniane przez wymiennik anionów wcale lub tylko w nieszkodliwych ilościach, a więc aniony kwasowe nie powinny tworzyć z wymiennikiem anionów żadnych soli, ewentualnie wytworzone sole muszą ulegać szybkiej i możliwie całkowitej hydrolizie.

Przykład I. Berlińska woda wodociągowa potrzebuje na 100 cm³ średnio 3 cm³ 0,1 n HCl przy stosowaniu oranżu metylowego jako wskaźnika, a zatem zawiera okrągło 8,4° twardości węglanowej obok około 12 mg wolnego CO_2 . Wartość p_H wynosi około 7,6.

Aby wodę tę uczynić przydatną jako wodę do przemywania w myśl wynalazku, na 1 m³ dodaje się do niej średnio 2,17 litra kwasu solnego, zawierającego 5 g HCl w 100 cm³. Ta woda do przemywania jest wolna w danym przypadku od węglanów oraz obok soli obojętnych zawiera tylko wolny kwas węglowy.

Tę samą ilość kwasu solnego można również wprowadzać do wymiennika kationów odpornego na działanie kwasów, a mianowicie wprowadza się tę ilość kwasu przy regeneracji wymiennika tak, żeby na każ-

dy metr sześcienny wody przechodzący przez filtr przypadała ilość kwasu taka, jak podano powyżej w ustępie poprzednim. Jeżeli ilość wymiennika kationów jest obliczona tak, że może on odtwardzać 100 m³ wody podanego powyżej składu, to wprowadza się doń 1,085 kg HCl w postaci np. roztworu 5%-owego. Woda opuszczająca następnie filtr jest prawie wolna od węglanów i zawiera zamiast węglanu odpowiednią ilość wolnego kwasu węglowego, podczas gdy zasady uprzednio związane z kwasem węglowym pozostają zatrzymane w filtrze przez wymiennik.

Przykład II. Jeżeli jako wodę do przemywania zastosuje się wodę obrobioną całkowicie przy pomocy wymiennika wodoru, biorąc jednocześnie pod uwagę, że aniony silnych kwasów przy przebiegu wymywania zostały już pochłonięte przez wymiennik anionów, wówczas jest rzeczą korzystną wodę tę wzbogacać jeszcze dalej w dwutlenek węgla nawet wtedy, gdy woda, opuszczająca filtr wymiennika wodoru, zawiera wolny kwas węglowy. Przez to ilość wody do przemywania, a zatem również niekorzystne samo przez się obciążenie wymiennika anionów podczas przebiegu wymywania anionami silnych kwasów zostaje poważnie zmniejszone. W przypadku wody, która obok 3° twardości węglanowej zawiera tylko mało wolnego kwasu węglowego, dodawano np. taką ilość dwutlenku węgla, aby w litrze było zawartych 60 mg wolnego kwasu węglowego. Dzięki temu ilość wody do przemywania, która uprzednio stanowiła około 15% całkowitej pojemności filtru, udało się zmniejszyć do około 7% lub jeszcze bardziej.

Przykład III. Do wody, która została użyta jako woda do przemywania i która wskutek pochłonięcia kationów potrzebowała średnio 0,1 cm³ kwasu solnego na 100 cm³, dodano na 1 m³ około 720 cm³ kwasu solnego, zawierającego 5 g HCl w 100 cm³. Kwasem solnym zobojętnione zo-

stają utworzone węglany, po czym woda może być ponownie stosowana do przemysłu jako pełnowartościowa. Również i tu zamiast dodatku kwasu można zastosować filtr zawierający wymiennik zasad, który został zregenerowany odpowiednią ilością kwasu w celu pochłonięcia kationów, związanych z kwasem węglowym, i wydzielania CO_2 .

Widać więc, że zakwaszanie za pomocą wymiennika zasad zawierającego jony wodorowe ma tę zaletę, że nie wzrasta wcale lub wzrasta tylko nieznacznie zawartość soli obojętnych w wodzie. Również i tu można w takiż sposób, jak wyżej, dodawać dalsze ilości dwutlenku węgla, ewentualnie ponad ilość, straconą przy procesie wymywania wskutek jego ulatniania się. Wystarczy również, zwłaszcza gdy ilość kationów, pochłonięta przy procesie wymywania, nie jest zbyt duża, dodać dwutlenku węgla jedynie w stopniu wystarczającym do wznowienia działania wymywającego i dopiero przy dalszym wzbogacaniu w kwas węglowy skutecznie zakwaszanie roztworu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób traktowania dodatkowego wymienników anionów, zregenerowanych substancjami zasadowymi, znamieny tym, że wymywa się je wodą, zawierającą słaby kwas, np. wolny kwas węglowy, octowy lub podobny, lub zaprawioną tymi kwasami.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się wodę, zawierającą wolny kwas węglowy, lecz pozbawioną soli buforowych, tj. węglanów.

3. Sposób według zastrz. 1—2, znamieny tym, że do wody do przemysłu wprowadza się dwutlenek węgla przez rozkład kwasami lub traktowanie jej wymiennikami zasad, zawierającymi jony wodorowe i rozszczepiającymi jedynie węglany.

4. Sposób według zastrz. 1—2, znamieny tym, że do przemysłu stosuje się roztwór zawierający aniony przeznaczone do usunięcia po wzbogaceniu roztworu w dwutlenek węgla.

5. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tym, że wodę do przemysłu stosuje się ponownie, ewentualnie w obiegu kołowym, po wzbogaceniu jej w dwutlenek węgla i (lub) po dodaniu silnych kwasów w celu uzyskania roztworu wolnego od węglanów.

6. Sposób według zastrz. 1, 2 lub 4, znamieny tym, że przy stosowaniu wody, zawierającej wolne kwasy organiczne, np. kwas octowy lub mlekowy, dodaje się do roztworu tego soli potasowcowych odpowiedniego z tych kwasów organicznych, w celu zwiększenia wartości p_H roztworu.

Permutit Aktiengesellschaft

Zastępca: inż. J. Wyganowski

rzecznik patentowy