

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 30869

304 j, 1/04
Kl. 12 g, 1/01

L'Auxiliaire des Chemins de Fer et de L'Industrie, Vitry s/Seine
i Dr. Géza Victor Austerweil, Paryż

**Sposób traktowania cieczy, gazów lub par w celu wydzielenia niektórych lub wszystkich
anionów, zawartych w nich w stanie wolnym lub w postaci soli**

Zgłoszono 17 maja 1938

Udzielono 25 sierpnia 1942

Pierwszeństwo: 21 maja 1937 dla zastrz. 1 — 3 (Francja)

Znany jest już sposób wymiany kationów za pomocą pewnych sztucznych lub naturalnych produktów mineralnych (zeolitów) lub za pomocą produktów organicznych (produktów utlenienia lub sulfonowania związków zawierających węgiel, jak również żywic sztucznych o charakterze kwaśnym). Zalecano też już środki do wymiany kationów w celu wydzielenia anionów z roztworów w postaci soli nierozpuszczalnych (Compte rendu de l'Académie des Sciences 1932, tom 194, str. 1581). Zalecano również stosowanie podobnego zabiegu przy użyciu substancji, otrzymanych przez działanie aldehydów na sub-

stancje zawierające reszty aminowe, gdyż produkty te tworzą z większością anionów kwaśnych lub zasadowych związki prawie nierozpuszczalne. Produkty te mogą też służyć do wymiany utrwalonych przez nie anionów na inne aniony, znajdujące się w roztworze, do którego produkty te zostały wprowadzone.

Stwierdzono również, że czarne farby anilinowe, należące do kategorii barwników zasadowych, nierozpuszczalnych w wodzie, są zdolne do przyciągania i wymiany anionów i dają się regenerować za pomocą zasad (Berichte 1909 (42), str. 4120 — 4133).

Proponowano również użytkowanie substancji białkowych pochodzenia zwierzęcego, zawierających reszty aminowe, między innymi substancji tegumenowych, jak np. wełny, jedwabiu oraz ciał zawierających keratynę, jak np. rogu, kopyt, sierści, włosia koniaskiego, niektórych skór itd. Ich zdolność przyłączania i wymiany anionów jest jednak niewystarczająca.

Według wynalazku niniejszego natomiast stwierdzono, że prócz wyżej wzmiankowanych również i wszelkie inne substancje organiczne, nierozpuszczalne w wodzie lub w rozcieńczonych roztworach kwaśnych, zasadowych lub solnych, a zawierające jedną lub kilka grup aminowych lub w ogóle jedną lub kilka grup zasadowych, posiadają zdolność wymiany lub utrwalań anionów znajdujących się w roztworze, z którym się one stykają, przy czym zdolność ta daje się nawet wyzyskać do wydzielania anionów z tegoż roztworu względnie do wymiany z innymi anionami, przyłączonymi do wspomnianych substancji organicznych.

Stwierdzono również, że substancje białkowe pochodzenia zwierzęcego, zawierające grupy aminowe lub zasadowe, a zwłaszcza substancje zawierające tegumen lub keratynę, dają się przerabiać w skali przemysłowej, o ile powiększy się liczbę ich naturalnych grup aminowych względnie ich zasadowość.

Zdolność wymiany, przyłączania lub w ogóle utrwalań anionów jest odwracalna, tak iż wszystkie te substancje mogą oddawać przyłączone do nich aniony przy traktowaniu ich cieczą zasadowo reagującą, wskutek czego powracają do pierwotnego ich stanu; w ten sposób wzmiankowane produkty umożliwiają używanie ich do wymiany lub przyłączania anionów nieskończoną teoretycznie liczbę razy.

Reakcja przyłączania lub wymiany anionów jest tym wydawniejsza i odbywa się tym lepiej i szybciej, im zasadowość

zastosowanych ciał wymiermych jest silniejsza, nawet wtenczas, gdy aniony te znajdują się w roztworach rozcieńczonych, które w drodze hydrolizy mogłyby spowodować niestałość substancji zasadowych i anionu względnie anionów uprzednio przyłączonych. Stwierdzono, że przez powiększenie zasadowości grup aminowych, zawartych w zastosowanych substancjach, lub przez powiększenie liczby wzmiankowanych grup można polepszyć skuteczność wymiany lub związania anionów.

W ten sposób można powiększyć wymiennosć anionów wełny o 60%, a szybkość reakcji o 25% przez estryfikację, zobojętniając tym samym grupę kwasową, która w stanie wolnym wpływała ujemnie na zasadowość grupy aminowej wełny, stanowiącej aminokwas.

Zdolność wymiany można prawie podwoić dwuazując włókna wełny i łącząc otrzymany w ten sposób produkt z dwuaminami aromatycznymi lub wieloaminami.

W dalszym ciągu stwierdzono, że zjawisko wymiany lub przyłączania anionów można powodować przy pomocy substancji organicznych, które pierwotnie nie zawierały grup zasadowych, lecz zostały nimi nasycone sztucznie, pod warunkiem, że uzyskany produkt jest sam nierozpuszczalny, tak samo jak jego sole lub związki z kwasami. Można więc barwić włókna bawełniane bezpośrednio działającymi barwnikami, dwuazować te barwniki na włóknie i połączyć z wywoływaczami, zawierającymi grupy aminowe, aby uzyskać substancje służące do wymiany anionów.

W tym samym celu można posługiwać się syntetycznymi produktami kondensacji, jak np. glyptalami i (lub) wielostyrolenami, przeprowadzając kondensację produktów nitrowanych, które następnie ulegają redukcji.

Niektóre włókna sztuczne, zawierające oksycelulozę i zdolne wskutek tego do

utrwalania podstawionych arylohydrazyn w postaci arylohydrazonów lub oksazonów, a przede wszystkim w postaci ich pochodnych nitrowanych lub pochodnych nitrowanych i podstawionych, mogą również przyciągać aniony po redukcji nitrogrupy. Do przyciągania lub wymiany anionów nadają się również sama oksyceluloza oraz węglowodany nierozpuszczalne, np. krochmal lub aldehydy i ketony, dające nierozpuszczalne arylohydrazony lub oksazony bądź w stanie czystym, bądź też w postaci ich nitropochodnych lub pochodnych podstawionych grupą nitro i innymi grupami, a następnie zredukowanych.

W tym samym celu można stosować nierozpuszczalne pochodne kwasu pruskiego. Do tego rodzaju pochodnych należą przede wszystkim pochodne dwucyjanuryloamin (melamin), jak np. melam $[(CN)_3(NH_2)_2]_2NH$, mellem i jego pochodne podstawione, bądź w rdzeniu cyjanku, bądź w grupach aminowych, tak samo jak ich produkty kondensacji lub polimeryzacji. Produkty te uzyskuje się odpowiednim sposobem bądź z dwucyjanodwuaminy i jej pochodnych, bądź z sulfocyjanku amonu i jego pochodnych; w wodzie produkty te są nierozpuszczalne lub mało rozpuszczalne zarówno w postaci zasadowej, jak i w postaci soli, i posiadają zdolność przyłączania i wymiany anionów w zależności od zawartych w nich grup aminowych i iminowych.

Tego rodzaju reakcje wymiany lub przyłączania anionów za pomocą substancji, dających się regenerować, mogą służyć do rozwiązywania całego szeregu zadań przemysłowych; nadają się one między innymi do wytwarzania soli, wydzielania lub oczyszczania soli, do oczyszczania wód przemysłowych, zwłaszcza do odkwaszania wód oczyszczonych i odwęglonych przy pomocy substancji zdolnych do wymiany kationów wodoru, gdyż wzmiankowane substancje, wymieniające aniony, przytrzymu-

ją aniony kwasów stałych wody, których kationy zostały wymienione na wodór za pomocą środka do wymiany kationu wodoru, pozwalając tym samym w drodze zwykłego przesączania na uzyskiwanie wody, zbliżonej do składu wody destylowanej.

Wzmiankowane substancje mogą również służyć do adsorpcji lub pochłaniania gazów, par i dymów, reagujących kwaśno.

Przykład. Przeprowadza się estryfikację wełny w ciągu 10 godzin w 1%-owym roztworze HCl w alkoholu czystym ogrzewając wszystko pod chłodnicą zwrotną. (Można też posługiwać się siarczanem metylowym). Produkt ten płucze się aż do zobojętnienia, a następnie przepłukuje 300 cm³ 1%-owego roztworu sody, następnie wymywa się znowu aż do zobojętnienia i suszy się na wolnym powietrzu w ciągu 2 dni.

20 gramów potraktowanej w ten sposób wełny nabija się do rurki, np. o średnicy 14 mm i długości 30 cm, po czym przeprowadza się przez tę rurkę roztwór kwasu solnego o mocy $n/20$ z szybkością kontaktową od 3 do 4 minut. Uzyskuje się nieco więcej jak 200 cm³ cieczy, zupełnie obojętnej i wolnej od chloru, oraz mniej więcej 150 cm³ cieczy, zawierającej jeszcze nieco chloru; kwas odzyskuje z powrotem swoje stężenie początkowe przy króćcu spustowym dopiero wtedy, gdy 380 cm³ cieczy przepłynie przez rurkę; z ilości tej odchlorowano więcej niż połowę zupełnie, a resztę częściowo.

Po regeneracji zawartości rurki za pomocą 150 cm³ 3%-owego roztworu sody i przepłukaniu aż do zupełnego zobojętnienia może ona na nowo służyć do dalszego odchlorowywania dając również 210 cm³ zupełnie odchlorowanego kwasu o mocy $n/20$.

Ta sama rurka, zawierająca 20 gramów wełny, po traktowaniu wody z wodociągu paryskiego, wstępnie oczyszczonej przy pomocy środka do wymiany kationów wodo-

ru, dostarczyła 2½ litra wody, zupełnie obojętnej i wolnej od soli. Do regeneracji wełny zużyto mniej więcej 600 cm³ roztworu sodowego i wody płuczającej. Po uskutecznionej regeneracji, rurka ta znowu dała w sposób ciągły 2,6 litrów wody, zupełnie obojętnej i wolnej od soli.

Zaznacza się, że wynalazek niniejszy nie obejmuje stosowania barwników zasadowych lub ich soli nierozpuszczalnych ani w wodzie, ani w rozcieńczonych kwasach i zasadach, jak np. czarnych farb anilinowych, jako substancji powodujących wymianę anionów.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób traktowania cieczy, gazów lub par w celu wydzielenia niektórych lub wszystkich anionów, zawartych w nich w stanie wolnym lub w postaci soli, jak również w celu dowolnego powodowania wymiany wzmiankowanych anionów na inne aniony, znamieny tym, że do traktowania stosuje się substancje organiczne, nierozpuszczalne w wodzie i w rozcieńczonych

roztworach kwasowych, zasadowych lub solnych, posiadające pierwotnie lub po traktowaniu jedną lub kilka grup aminowych lub w ogóle jedną lub kilka odpowiednich grup zasadowych, przy czym wspomniane substancje styka się z materiałem obrabianym przez wstrząsanie lub wskutek przepływania.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się substancje organiczne o zasadowości zwiększonej przy pomocy zabiegów chemicznych, fizycznych lub chemiczno-fizycznych.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się substancje organiczne o zasadowości zwiększonej przez wprowadzenie grup aminowych lub innych odpowiednich grup zasadowych.

L'Auxiliaire
des Chemins de Fer
et de L'Industrie
Dr. Géza Victor Austerweil
Zastępca: M. Skrzypkowski
rzecznik patentowy