

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

67 335

Patent dodatkowy
do patentu 64 961

Zgłoszono: 31.V.1969 (P 133 926)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20.II.1973

Kl. 12h,3

MKP B01k 3/10

UKD

Współtwórcy wynalazku: Jan Dubik, Aleksander Kobyliczyk

Właściciel patentu: Instytut Chemii Nieorganicznej, Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania nieorganicznych membran jonowymiennych

1

Przedmiotem patentu nr 64 961 jest sposób wytwarzania nieorganicznych membran jonowymiennych zawierających fosforany jako substancję aktywną. Istota wynalazku chronionego tym patentem polega na doborze podłoża na którym osadza się substancję aktywną. Mianowicie za podłoże to służy tkanina lub folia azbestowa, którą po odłuszczeniu i wytrawieniu kwasem nasycy się roztworem wodnym soli danych metali, a następnie działaniem kwasu fosforowego wytrąca się wewnątrz niej fosforany. Dzięki temu tkanina lub folia azbestowa staje się membraną kationoselektywną.

Znane jest preparowanie sprasowanych fosforanów cyrkonu i tytanu za pomocą stężonego ługu potasowego i otrzymywanie w ten sposób membran jonowymiennych.

Wadą tych membran jest ich sztywna budowa i słaba wytrzymałość mechaniczna wynikająca z natury prasowanych substancji nieorganicznych. Niedostatki techniczne prasowanych kształtek wzmagają się przy ich preparowaniu wodorotlenkiem potasowym, gdyż następuje wymywanie części substancji szkieletowej czego rezultatem jest dalsze osłabienie wytrzymałości mechanicznej wykonanych elementów. Dalszą wadą w ten sposób otrzymanych membran jest ich duży opór elektryczny, która to właściwość znacznie ogranicza ich zastosowanie.

Celem wynalazku było opracowanie metody zapewniającej usunięcie tych wad i otrzymanie mem-

2

bran jonowymiennych o polepszonych właściwościach użytkowych.

Cel ten zrealizowano przez preparowanie tkaniny lub folii azbestowej, odłuszczonej i wytrawionej kwasem solnym, za pomocą roztworu co najmniej jednej ze soli toru, ceru, uranu, magnezu, cyrkonu i tytanu, a następnie poddanie działaniu wodnego roztworu amoniaku. Otrzymaną folię poddawano suszeniu w ciągu kilkudziesięciu godzin otrzymując membranę o żądanych właściwościach.

Membrany wykonane sposobem według wynalazku nie tylko nie zmniejszają swej wytrzymałości mechanicznej jak to było w przypadku bezpośredniego traktowania ługiem potasowym prasowanych kształtek nieorganicznych, ale wytrzymałość ich zwiększa się około dziesięciokrotnie, przy zapewnieniu dużej elastyczności. Stwierdzono także, iż oporność wytworzonych w ten sposób membran jest znacznie niższa, zwiększając zakres ich zastosowania. Jak wiadomo z literatury, mały opór właściwy membran (duże przewodnictwo) jest podstawowym warunkiem ich praktycznego zastosowania. Badania doświadczalne wykazały, że zmieniając pH środowiska mogą one uzyskiwać właściwości aniono lub kationowymiennych.

Przykład I. Folię azbestową o grubości 0,45 mm odłuszczone eterem i wytrawiono kwasem solnym, po czym zanurzono ją w podgrzanym do temperatury około 80°C roztworze czterochloru tytanu i cyrkonu w kwasie solnym, o stężeniu

około 100 g Ti i około 100 g Zr oraz około 443 g jonu Cl w litrze.

Po odcieknięciu roztworu z folii zanurzono ją na okres 5 minut w 30% roztworze amoniaku. Tak potraktowaną folię suszono w ciągu 24 godzin w temperaturze 50°C i w ciągu następnych 24 godzin w temperaturze 60°C. Otrzymano membranę wykazującą właściwości anionoselektywne przy pH poniżej 7 oraz kationoselektywne przy pH powyżej 11. Oporność 1 cm² wynosiła 7 omów/cm² i 1 g membrany zawierał około 0,04 g wodorotlenków wymienionych metali.

Przykład II. Folię jak w przykładzie 1 po wstępnym przygotowaniu jak wyżej, zanurzono po kolei w następujących trzech roztworach podgrzanych do około 80°C:

roztwór zawierający 250 g azotanu torowego w litrze,

roztwór zawierający 250 g azotanu cerowego w litrze,

i roztwór zawierający 125 g chlorku cynowego w litrze,

a następnie potraktowano ją jak wyżej roztworem amoniaku i suszono. Otrzymana membrana wykazała właściwości anionoselektywne. Oporność membrany wynosiła 2,2 oma/cm², liczba przenoszenia jonów w roztworach 0,1 — 0,05 mol KCl miała wartość $t_m = 0,92$. Wytrzymałość na rozciąganie 0,6 kg/mm².

Przykład III. Folię jak w przykładzie 1, po wstępnym przygotowaniu zanurzono po kolei w czterech następujących roztworach podgrzanych do temperatury 80°C:

5 roztwór zawierający 250 g azotanu torowego w litrze,

roztwór zawierający 250 g azotanu cerowego w litrze,

10 roztwór zawierający 100 g chlorku uranylu w litrze,

roztwór zawierający 250 g chlorku magnezowego oraz wykończono jak w przykładzie 1. Otrzymana

15 membrana wykazała właściwości anionoselektywne. Oporność membrany wynosiła 2 oma/cm². Liczba przenoszenia w roztworach 0,1—0,05 mol KCl miała wartość $t_m = 0,90$, wytrzymałość na rozciąganie 0,7 kg/mm².

Zastrzeżenie patentowe

20 Sposób wytwarzania nieorganicznych membran jonowymiennych przez impregnację aktywnym osadem związków metali tkaniny lub folii azbestowej, uprzednio odtłuszczonej i wytrawianej kwasem mineralnym według patentu 64 961, **znamienny tym**,
25 że tkaninę lub folię azbestową impregnuje się wodnym roztworem co najmniej jednej z soli toru, ceru, uranu, magnezu, cyrkonu lub tytanu, po czym działa się na nią wodnym roztworem amoniaku.