

15 października 1928 r.

URZĄD PATENTOWY



BO1j

1/100

## RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 8733.

Arthur Rosenheim  
(Berlin-Charlottenburg, Niemcy).

Kl. 12 g 1.

MKP BO1j 1/100

### Sposób otrzymywania i podniesienia zdolności wymiennej zasad.

Zgłoszono 21 kwietnia 1927 r.

Udzielono 21 kwietnia 1928 r.

Pierwszeństwo: 10 maja 1926 r. dla zastrz. 5; 1 września 1926 r. dla zastrz. 6; 16 października 1926 r. dla zastrz. 7, 8 (Niemcy).

Znamy materiały posiadające wprowadzone zdolność wymiany zasad, ale w nieznacznym stopniu, tak że po krótkim użyciu niezbędną jest regeneracja. Materiałem tego rodzaju jest glaukonit lub minerały o podobnym składzie, względnie materiały zawierające glaukonit. Aby podwyższyć dla tego rodzaju ciał zdolność wymiany zasad jak na przykład w celu zmiękczenia wody poddaje się wzajemnemu oddziaływaniu roztwory soli, w szczególności alkaliów oraz amonjaku, najdogodniej przytem w temperaturach ponad 70°, przy zwykłym lub też podwyższonym ciśnieniu. Czas, temperaturę oraz stężenie roztworów soli dobiera się w zależności od rodzaju danej soli oraz wysokości żądane-

go stopnia wymiany zasad; warunki te pozostają między sobą w zależności wzajemnej i tak np. wyższa temperatura warunkuje naogół wzięwszy krótszy czas.

Przykład I. Można zastosować stężenie 10—30% soli, ale nadają się tu też i stężenia większe. Szczególnie skutecznymi okazały się takie sole, które wykazują alkaliczną reakcję, jak np. węglan, krzemian, boran, fosforan i t. d. sodu, potasu lub amonjaku.

Osiąga się jednak też dobre rezultaty przez działanie soli obojętnych, jak np. soli kuchennej, chlorku potasowego, azotanów, mleczanów oraz octanów, w szczególności, gdy stosuje się temperatury ponad 90°, oraz także wtedy, gdy skuteczność

działania tych soli zdaje się być wogóle mniejszą od działania soli alkalicznych. W wypadku gdy stosujemy temperatury wyższe od temperatur wrzenia, pracować należy pod ciśnieniem, co jest jednocześnie nowym pomysłem.

Wykonanie może być uskutecznione za pomocą przepuszczania roztworów przez materiał przy zachowaniu kierunku zgóry nadół, lub zdołu do góry, albo wreszcie zmieniając kierunki, przyczem można samemu przeprowadzić działanie także i wewnątrz filtru.

Można także poddawać materiał wstrząsaniu z roztworem soli i pozostawiać następnie do osadzenia się, a następnie oddzielić osad od roztworu soli przez np. odwirowywanie.

Można też stosować kilka soli zmieszanych razem lub wprowadzać je kolejno jedną po drugiej. Po traktowaniu i po zlanii lub innem podobnem oddzieleniu roztworów przemycia się substancje, które wymieniły owe zasady.

Osiągnięty przytem skutek jest taki, że w filtrze piaskowym zawierającym glaukonit zmiękcza się 2,8 m<sup>3</sup> wody. Po potraktowaniu tego piasku roztworem krzemianu w cieple, w 90°, może być przezeń jeszcze zmiękczone 5 m<sup>3</sup> wody.

Podniesienie zdolności wymiany zachodzi także i wtedy gdy materiały zawierające glaukonit, lub też minerały o podobnym składzie, poddać przeróbce jak np. ogrzewaniu do temperatury 150—250°C i wtedy dopiero przerabiać dalej. Można też poddać materiały przeróbce najsamprzód według przedłożonego sposobu, a następnie stosować ogrzewanie np. do 150—250°.

Szczególniej korzystnymi okazują się określone rodzaje krzemianów jak np. alkaliczne roztwory szkła wodnego w których zachodzi stosunek:  $R:SiO_2=1 < 1$ , gdzie R oznacza tlenek alkaliczny jak np.  $Na_2O$ . Szczególnie wygodnym jest przytem krze-

mian o możliwie dużej zawartości kwasu krzemowego.

Przykład II. Ogrzewa się np. 50 części objętościowych glaukonitu ziarnistego z około 40—75 części objętościowych roztworu szkła wodnego (np. potasowo-sodowego) w autoklawach w ciągu 2½ godzin przy zachowaniu temperatury 200° i około 16 atmosfer. Po przemyciu otrzymuje się produkt ziarnisty o objętości mniej więcej 75 części objętościowych. Podczas gdy produkt pierwotny był barwy czarno-zielonej, nowy produkt posiada barwę jasno-zieloną. Temperatura ciśnienia, czas trwania przeróbki jak też i stosunki ilościowe mogą tu wahać się w zależności od fizycznych właściwości (wielkość ziarn, stosunek ilości ziarn najrozmaitszych wielkości i tym podobnych), przytem optimum musi być w każdym wypadku ściśle wyznaczone podług tych własności fizycznych.

Otrzymany nowy produkt posiada np. mniej więcej podwójnie większą zdolność wymiany niż ilość glaukonitu z której został on wytworzony. Tak samo, gdy przeliczymy w stosunku do objętości, okaże się, że zdolność wymiany została zwiększona. Produkt ten znajduje zastosowanie tak samo do zmiękczenia zimnej wody, jak i gorącej. Produkt przemity jak najstaranniej i wysuszony można jeszcze udoskonalić przez ogrzewanie do temperatur ponad 100°, najlepiej do około 100—350°.

Przy materiałach, które nie posiadają żadnej zdolności wymiennej, np. minerały i ciała, które wskutek braku pewnych określonych części składowych, lub też wogóle niezdatne są do wymiany wskutek swej mechanicznej względnie cząsteczkowej budowy, lub wreszcie materiałach niewymieniających zasad. Osiąga się zdolność wymiany zasad przez przyswojenie materiałom brakujących im części składowych na drodze chemicznej lub molekularnej. Można to też uskutecznić przez odciążenie części składowych będących w nadmiarze,

lub też zmieniając strukturę przynajmniej powierzchniowo w stan zdolności do reakcji względnie w stan koloidalny, przyczem materiał winien być odpowiednio rozdrobniony do wielkości ziarn zdatnej do przeróbki. Wprowadza się więc do materiału np. kwas krzemowy i alkalja lub inne substancje brakujące zapomocą hydratyacji lub zwiększa się powierzchnię zewnętrzną, przystosowując ją do zdolności reakcyjnej.

Przedłożony sposób pozwala zastosować np. minerały zawierające żelazo jak turyngit, szamozyt oraz inne materiały, zawierające zamiast żelaza, częściowo lub całkowicie glinę względnie jej pokrewne związki jak np. leucyt. Można też użyć minerałów, praktycznie niezawierających kwasu krzemowego, którym przyswaja się ten ostatni obok innych niezbędnych substancyj jak alkaliów, glin i tym podobnych; przykładem może być tutaj żelaziak brunatny, ruda darniowa lub bauksyt. W wypadku żelaziaka brunatnego wprowadza się doń kwas krzemowy, alkalja, glinę, zaś w wypadku bauksytu — kwas krzemowy i alkalja. Wprowadzenie np. kwasu krzemowego i zmiana budowy, mianowicie struktury powierzchniowej minerałów może zachodzić rozmaitemi sposobami. Można np. mieszać minerały z roztworami krzemianów jak szkło wodne i przez dłuższy czas poddawać je skłócaniu, stosując np. wstrząsanie. Można też stosować przesączanie krzemianów przez ewentualnie rozdrobniony minerał i użyć do tego zamiast krzemianów rozpuszczalnych w wodzie roztworów, które zawierają kwas krzemowy w postaci rozpuszczonej, rozpuszczalnej, albo też w postaci zdolnej do reakcji. Można naprzykład meta-krzemiany, które mogą być także same użyte do tego celu, wzbogacić zapomocą kwasu krzemowego. Można przytem zamiast krzemianów użyć alkaliów lub ciał oddających swe alkalja, względnie ciał reagujących zasadowo jak np. glinianów, fo-

sforanów, przytem albo samych, albo też we wzajemnych mieszaninach, lub wreszcie w mieszaninach z krzemianami. Można też przedsiębrać albo najprzód traktowanie alkaliami lub ciałami wywierającymi działanie alkaliczne, a następnie poddawać działaniu cieczy zawierających kwas krzemowy względnie krzemianów albo też stosować postępowanie odwrotne. Sposób postępowania może być przeprowadzony przy zwykłej lub podwyższonej temperaturze i przy zwykłym, zmniejszonym lub podwyższonym ciśnieniu. Sposób ten i zastosowanie najrozmaitszych substancyj dobiera się według składu chemicznego i mechanicznych własności przerabianych materiałów, np. czy możliwe jest przenikanie przez próżnię lub pod ciśnieniem. I tak naprzykład udało się przez traktowanie w odpowiedni sposób rozdrobnionego szamozytu zapomocą technicznego roztworu szkła wodnego przy 200°C pod ciśnieniem, otrzymać materiał, który posiada nie tylko technicznie wystarczającą zdolność wymiany, ale znakomicie wyróżnia się przez swe własności mechaniczne.

Ledwie potrzebną staje się tu hydratacja, która może być uskutecznią przez traktowanie na gorąco ogrzanych materiałów zapomocą wody lub pary wodnej. Można też prażyć suche materiały przed lub po właściwym traktowaniu, bez dopływu powietrza, lub przy dostępie powietrza, wreszcie przy zwykłym, zmniejszonym lub zwiększonym ciśnieniu. Sposób według wynalazku dotyczy przemiany materiałów nieposiadających zdolności wymiany zasad, lub też posiadających takowe w niewystarczającym stopniu, ale nie dotyczy regeneracji materiałów już wymieniających zasady.

Pomiędzy materiałami, które mogą być użyte przy niniejszym sposobie, najkorzystniejszymi są te, które występują w naturze całkowicie lub częściowo w stanie szklistym względnie które mogą być otrzy-

mane w takim stanie. Mianowicie odpowiedniami tutaj są materiały eruptywnego lub wulkanicznego pochodzenia oraz kamienie odlewne jak również i inne kamienie występujące razem z niemi z natury geologicznej względnie petrograficznej. Przykładem może być tu lawa, bazalty, szlaka, tras. Szczególnie dogodnymi okazały się te materiały wtedy, gdy występują już w naturze w stanie porowatym, jak np. zlepieniec, pumeks (zlepieniec pumeksowy, bazaltowy, fonolitowy), albo też mogą być przeprowadzone w stan porowaty (np. przez wdmuchiwanie powietrza, pary, mieszaniny tych ostatnich i t. d.). I tak naprzykład udało się otrzymać doskonały środek wymieniający zasady, nadający się zarówno do zmiekczenia wody, jak do innych tego rodzaju celów przez traktowanie pumeksu rozdrobnionego do odpowiedniej wielkości ziarna zapomocą roztworów krzemianów alkaliów, jak naprzykład roztworów szkła wodnego sodowego (potasowego lub potasowo-sodowego szkła wodnego) przy jednoczesnem celowem zastosowaniu podwyższonej temperatury oraz ciśnienia.

Przykład III. Ogrzewa się naprzykład 50 części objętościowych pumeksu zmielnego na ziarna wielkości 1—0,3 mm wraz z około 50—100 częściami objętościowymi technicznego roztworu szkła wodnego o ciężarze gatunkowym 1,35 w autoklawie do 15 atmosfer (około 200°C) w ciągu 2 godzin; po przemyciu otrzymuje się produkt, mogący zmiekczyć 40—80 razy większą ilość wody około 10<sup>0</sup> twardości. Gdy użyte materiały okażą się krystalicznymi lub krystalizującymi, lub bezpostaciowymi, względnie przezroczystymi, to mogą one wymieniać zasady niedostatecznie lub też czasami wymiana ta może wcale nie zachodzić. Wymiana wynosi naprzykład 0,1%, nawet gdy zostaną one poddane przeróbce wprowadzenia niezbędnych grup. W takich wypadkach można przeprowadzić traktowanie

materiałów na gorąco, aż do chwili gdy zajdzie całkowite lub częściowe zeszklenie budowy (przez stapianie względnie zcieczenie), przyczem przyśpiesza się zdolność wymiany zasad. Można przedsięwziąć też powyżej opisane traktowanie na gorąco w obecności innych materiałów, które ułatwiają stopienie, względnie przygotować materiał do późniejszej przeróbki. Otrzymane w ten sposób masy mogą być w całości lub też według wyboru największej ilości szklistych części składowych użyte do wymiany zasad, przyczem poddaje się je w danym razie działaniu podanego wyżej sposobu dla wprowadzenia brakujących grup.

Odpowiednie wykryształizowane lub krystaliczne materiały są pod postacią: leucytu, spatu polnego, nefelinu, ortoklazu i plagioklazu, adularu, nikroklinu, sodalitu, noseanu, hauinu, lazuruowego kamienia, analsimu, natrolitu, chabazytu, harmotonu, fillipsitu, krzyżowca, desminu, apofilitu. Materiały te można naprzykład ogrzewać w piecu elektrycznym lub jakim innym piecu posiadającym dość wysoką temperaturę, aż do chwili zniknięcia stanu krystalicznego i bezpostaciowego, a stop przy krzepnięciu winien być całkowicie lub też częściowo pod postacią szklistą. Osiąga się to przez pobieranie prób i ich ochładzanie, przyczem naprzykład poddaje się badaniu pod mikroskopem skrzepniętą próbę, aby skonstatować czy zawiera ona dostateczną ilość zeszkłonej substancji.

Można też do powyższych materiałów domieszać materiały ułatwiające zeszklenie, które pomagają do stopienia, względnie doprowadzenie do stanu ciekłego np. węglany alkaliów jak węgiel sodu, siarczan, jak siarczan sodu, wapień, szkło wodne i tym podobne. Potrzeba przytem wogóle tylko tyle tych dodatków, aby przeprowadzić zeszklenie lub też ułatwić takowe; nie należy jednak dopuszczać do

możliwości znacznego hydrolitycznego rozpadania się.

Przykład IV. Można ogrzewać naprzykład 100 części spatu polnego, lub jakiegokolwiek innego materiału należącego do wyżej wymienionej kategorii z 1—10 częściami sody lub też innego topnika odpowiedniego w danym razie, aż do chwili dostatecznego zeszklenia. Można też stapiać rudy żelazne z krzemianami np. ze stałym szkłem wodnym. I tak naprzykład otrzymuje się przez stopienie 1 części szamozytu lub spatu żelaznego, turyngitu z 1—2 częściami stałego szkła wodnego aż do zeszklenia materiału odpowiedni do późniejszej przeróbki pod ciśnieniem np. zapomocą roztworów szkła wodnego.

Można też użyć do tych celów już ciekłych lub stopionych materiałów np. zwykłe szkło szybowe lub lustrzane i tym podobne, przyczem przetapia się lub zamienia w ciecz takowe powtórnie, jeżeli nie są odpowiednie lub też niedostatecznie zdadne do użycia; czasami dodaje się topników, ułatwiających te procesy, a dopiero potem poddaje się przeróbce mającej na celu wprowadzenie brakujących grup.

Przykład V. Jako przykład jak masy winny być przystosowane do wymiany zasad, służyć może następujący przykład: 100 części wagowych przetopionego spatu polnego potasowo-sodowego rozdrobnionego na odpowiedniej wielkości ziarna przerabia się ze 150 częściami wagowymi szkła wodnego o gęstości 30—35% pod ciśnieniem 16 atmosfer i w podwyższonej temperaturze około 200° w ciągu 2—3 godzin. Zamiast szkła wodnego można tu też używać jak to jest wyżej wskazane innych sposobów do wprowadzenia brakujących grup. Dla otrzymania zdolności wymiany zasad dla naszych materiałów, lub też dla zwiększenia tej zdolności wymiennej możemy skutecznie wprowadzenie brakujących grup przy zastosowaniu ciśnienia.

Traktowanie według niniejszego sposo-

bu polega na stosowaniu kwasów, kwaśnych soli, zasad, soli reagujących zasadowo, lub wreszcie soli obojętnych. Można traktować kwasami materiały rozkładające się pod wpływem tych ostatnich jak np. szkło, zlepienie trachitowe, palagoninowe, fonolitowe, szkła bogate w alkalia i wogóle te materiały, które z powodu za wysokiej zawartości alkaliów posiadają za małą zdolność wymiany zasad, lub też takowej nie posiadają wcale. W niektórych wypadkach może polegać działanie na wydzielaniu się kwasu krzemowego, lub związków bogatych w kwas krzemowy.

I tak naprzykład można postępować w taki sposób:

Przykład VI. 100 części wagowych zlepienia trachitowego (lub innych doprowadzonych materiałów) traktuje się 100—200 części wagowych kwasu siarkowego 1—5% w ciągu około 1 godziny pod ciśnieniem 10—15 atmosfer, przyczem proces ten przeprowadza się w autoklawach ołowianych lub tym podobnych, ogrzewając do około 170—200°C. Po dokonaniu traktowania przemiywa się nadmiar kwasu.

Przykład VII. 100 części wagowych wypalonego lub też niewypalonego kaolinu ogrzewa się z wodorotlenkiem alkalicznym, jak wodorotlenek sodu 10% (ciężar właściwy 1,15) w ilości 10—20 części wagowych. Proces ten prowadzi się w ciągu mniej więcej 1 godziny pod ciśnieniem 10—15 atmosfer ogrzewając do 170—200°C. Potem wymywa się nadmiar alkaliów.

Przykład VIII. Kwas siarkowy w przykładzie VI może być zastąpiony przez 2—10% roztwór kwaśnego siarczanu, przyczem postępuje się w identyczny sposób.

Przykład IX. 100 części wagowych wypalonego lub niewypalonego kaolinu przerabia się tak jak w przykładzie VII, zastępuje się tu jedynie wodorotlenek alkaliczny przez wodorotlenek ziem alkalicznych jak np. wodorotlenek barowy lub wodorotlenek wapniowy.

Przykład X. 100 części wagowych glaukonitu ogrzewa się z 200 częściami wagowymi 20%-owego roztworu soli kuchennej (lub azotanu sodu, albo chlorku potasu, albo azotanu potasu, albo fosforanu sodu, albo chlorku amonowego, lub tym podobnych), pod ciśnieniem 2 atmosfer oraz w ciągu 3 godzin.

Przykład XI. Łupek, który nie wykazuje żadnej zdolności wymiany zasad, przeprowadza się w ten sposób w ciało obdarzone tą zdolnością, że ogrzewa go się z dajmy na to 1½ razy większą ilością szkła wodnego 30—35° Bé (może być mniejsza gęstość, np. 10—25° Bé) przyczem postępuje się tutaj także pod ciśnieniem np. 16 atmosfer.

Sposób niniejszy może być w dalszym ciągu przeprowadzony i w tym sensie, że działa się najrozmaitszymi materiałami wykazującymi reakcję jednakową lub też odmienną, kolejno jedne za drugimi, na materiały przygotowane do tego traktowania. I tak na przykład można materiał który ma być dostosowany do wymiany zasad, lub też którego zdolność wymiany zasad ma zostać podwyższoną, traktować kwasem w tym rodzaju jak kwas siarkowy lub solny. Następnie dopiero prowadzi się traktowanie solami reagującymi zasadowo jak np. żrące alkalia, węglany alkaliów, krzemiany, fosforany, gliniany. Osiąga się przytem w wielu wypadkach znaczne podwyższenie zdolności wymiany zasad w porównaniu do wypadku traktowania tylko jednym z kategorii tych związków. W szczególnych wypadkach można wprowadzić do ciał wyjściowych materiały brakujące im do możności wymieniania zasad w ilościach znacznie większych i silniej przez to samo działających. Działanie rozmaitych materiałów można przeprowadzić pod zwiększonym ciśnieniem, stosując je wszystkie razem, poza tem można też stosować działanie jednego z tych materiałów pod zwykłym ciśnieniem albo też w zwykłej lub

podwyższonej temperaturze. Koniecznem jest jednak aby jeden z tych materiałów wywierał swe działanie pod ciśnieniem.

Przykład XII. 100 części wagowych wypalanej cegły, cegły holenderskiej czy też wogóle wypalanej glinki ogrzewa się z 50 częściami wagowymi 1—10%-owego kwasu solnego pod ciśnieniem około 5 atmosfer. Zlewa się kwas i przemywa następnie wodą. Traktowanie kwasem może trwać około ½ godziny. Można też stosować gotowanie przy zwykłym ciśnieniu, lub też dać się odstać w zimnie, najkorzystniej przy jednoczesnem mieszaniu w ciągu 3-ch godzin. Następnie traktuje się 150 częściami wagowymi roztworu krzemianu alkalicznego pod ciśnieniem. Jeżeli pierwsze traktowanie zostało wykonane zapomocą kwasu pod ciśnieniem, to działanie krzemianem alkalicznym może być przeprowadzone przy zwykłym ciśnieniu. Można jednak pracować pod zmniejszonym ciśnieniem, przyczem może być osiągnięte głębsze przenikanie roztworu do środka ziaren, w szczególności przy użyciu materiałów porowatych, potem natomiast poddaje się działaniu zwiększonego ciśnienia. Taki sposób przeróbki daje się zastosować i dla kwasu solnego czy też innej substancji mogącej w danym razie wchodzić w grę. W tych wszystkich wypadkach musi jednak jedna z przeróbek być wykonana pod zwiększonym ciśnieniem. W przykładzie niniejszym można użyć zamiast krzemianu alkalicznego 5—10%-owy roztwór wodorotlenku sodowego, lub też 10%-owy roztwór węglanu alkalicznego, albo fosforanu, względnie glinianu.

Zamiast wypalanej glinki mogą być użyte minerały jak spat polny, leucyt, fonolit, kamienie krystaliczne lub zeszklenie jak wyżej wymienione pumeksy, zlepieńce, bazalty, zwały, szlaki jak lawa, szkła tak samo naturalne jak i sztuczne, np. zwykłe szkło w kawałkach lub w stanie porowatym, w postaci proszku mianowicie po jego

spaleniu, w podobny sposób nadają się tu ziemie lub mieszaniny ziem jak zwykła glina, ziemia orna i tym podobne. Można też stosować mieszaniny rozmaitych materiałów, np. szkła ze szlakami, mieszaniny szlak, szkła ze zlepieńcami lub spatem polnym, ze szlakami lub szklami, z niewypaloną glinką lub wypaloną glinką wreszcie z ziemią orną.

We wszystkich wypadkach można stosować mieszaniny rozmaitych materiałów wykazujących jednakowe reakcje, np. mieszaniny rozmaitych kwasów lub mieszaniny kwasów z kwaśnymi solami, np. mieszaniny kwasu siarkowego oraz kwaśnego siarczanu, lub mieszaniny rozmaitych zasad lub soli zasadowych np. wodorotlenku alkaliów z węglanem alkaliów. Można też używać mieszanin kwasów lub zasad, kwaśnych materiałów i zasadowych z solami obojętnymi, na przykład kwas solny z chlorem sodu, lub wodorotlenek sodu z chlorem sodu. Jeżeli użyje się alkaliów ziem, lub soli alkaliów ziem alkalicznych jak chlorków: strontu, wapnia, baru i magnezu, to należy we wszystkich wypadkach stosować wtórne traktowanie zapomocą chlorków alkaliów lub też innych soli alkalicznych, najdogodniej takich, które z alkaliami ziem nie przechodzą w sole nierozpuszczalne, jeżeli już podczas biegu procesu alkalia ziem nie zostały zastąpione przez alkalia.

Działanie najrozmaitszych materiałów, zarówno gdy użyje się różnych lub tych samych materiałów, może być przeprowadzane kilkakrotnie, przyczem tylko jedną z przeróbek, najdogodniej ostatnią uskutecznia się przy zastosowaniu ciśnienia. I tak na przykład, biorąc pod uwagę przykład I, można pracować z początku 5% kwasem siarkowym (kwas może być też 10%), a następnie dopiero przeprowadzić powtórne traktowanie zapomocą kwasu siarkowego o takiej samej procentowości, względnie o procentowości niższej lub wyższej. I

tutaj tak samo tylko ostatnie traktowanie winno być przeprowadzone pod ciśnieniem. Można też jednak przeprowadzić pod ciśnieniem i łączne traktowania, a więc można pracować najpierw z kwasem siarkowym, potem zaś z kwaśnym siarczanem jak to jest wykazane w przykładzie II. Dopuszczalnym jest jednak kilkakrotne przeprowadzenie wszystkich tych traktowań, zawsze stosownie do zdolności reakcyjnej traktowanych materiałów.

Czas trwania działania, oraz sposób jego przeprowadzenia, zagadnienie, czy proces ma zachodzić w zwykłej lub podwyższonej temperaturze, stężenie materiałów użytych do działania, jak i wreszcie rodzaj materiałów użytych do działania, wszystkie te punkty normuje się w zależności od materiału, użytego do przeróbki. Jeżeli mamy materiały, które kwasy atakują z trudnością, to stosuje się wyższe temperatury i odpowiadające im wyższe ciśnienia oraz większe stężenia niż w wypadku materiałów, które kwasy mogą atakować z łatwością. W poprzednio przytoczonych przykładach wchodzi w grę materiały częściowo łatwo podlegające wpływom kwasu; jako przykłady materiałów trudno rozkładających się zapomocą kwasu służyć mogą: granit, bazalt i inne kamienie lub mieszaniny tychże. W wypadku przeróbki takich materiałów, przeprowadza się wszystkie powyżej wspomniane operacje, najskuteczniej pod ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze.

Przykład XIII. 100 części wagowych granitu rozdrobnionego na ziarna wielkości 0,3—0,5 mm traktuje się 200 częściami wagowymi 15% kwasu solnego pod ciśnieniem 16 atmosfer i w temperaturze 200°. Nagryziony w ten sposób granit traktuje się krzemianem alkaliów (roztworem szkła wodnego) pod ciśnieniem 10 atmosfer i w temperaturze 150°; uprzednio jednak trzeba go pozbawić resztek kwasu solnego.

Można też postępować w ten sposób, że

materiały które chcemy uczynić zdolnymi do wymiany zasad, względnie których zdolność wymiany zasad chcemy podwyższyć, traktuje się materiałami lub roztworami takowych, które przez następne zadanie środkami wytrącającymi wytrącają się na tych materiałach, służących wtedy do dalszej przeróbki. Jeżeli użyjemy materiałów porowatych, to osad wytrąci się w ich wnętrzu. I tak na przykład można wytrącić na powierzchni, lub też wewnątrz materiałów użytych do tej przeróbki następujące tlenki: tlenek żelazowy, tlenek cyrkonu, tlenek tytanu oraz następujące związki: glinę, kwas krzemowy i inne. Uskutecznia się to na drodze traktowania tych materiałów solami żelaza, solami glinowymi, krzemianami alkaliów i tym podobnymi, a następnie wydziela się tlenki zapomocą związków reagujących alkalicznie lub kwaśno.

Podobne impregnowanie może być z powodzeniem powtarzane większą ilością razy. Można też postępować naodwrot, t. j. dajmy na to pokryć materiały warstwą reagującą alkalicznie lub kwaśno, a potem poddać je działaniu odpowiednich wyżej wymienionych soli.

Powyższe impregnowanie może mieć miejsce przy zastosowaniu próżni, lub w zwykłym ciśnieniu i temperaturze, poczem można ten proces przeprowadzić powtórnie. Można też stosować najprzód zmniejszone ciśnienie, a następnie dopiero zwykłe lub podwyższone. Po takiej wstępnej przeróbce materiały poddaje się traktowaniu środkiem wytrącającym, postępując identycznie pod zmniejszonym zwykłym lub podwyższonym ciśnieniem, względnie temperaturze. Do tego rodzaju wytwarzania materiałów posiadających zdolność wymiany zasad nadają się tak samo związki organiczne przytem najodpowiedniejszymi są tu materiały porowate. I tak na przykład można impregnować rozdrobniony na odpowiedniej wielkości ziarna koks używając do tego celu siarczanu glinowego. Przerob-

biony w ten sposób koks traktuje się roztworami krzemianu alkaliów (roztwory szkła wodnego). Obydwie te przeróbki, lub jedna z tych przeróbek, może być dokonana pod ciśnieniem. Po takim traktowaniu można stosować dalsze oddziaływanie zapomocą innych materiałów, np. zapomocą soli kuchennej.

Przykład XIV. 100 części szamozytu zawierającego węglany przetapia się ze 100 wagowymi częściami szkła wodnego. Do stopionej masy wprowadza się celowo parę lub dwutlenek węgla czyniąc ją w ten sposób porowatą, po ostygnięciu miele na odpowiedniej wielkości ziarna średnicy około 0,3—0,8 mm. Każde 100 części wagowych w ten sposób przerobionego stopu ogrzewa się mieszając z roztworami szkła wodnego o 20—30° Bé pod ciśnieniem 16 atmosfer w temperaturze 200° i w ciągu 2—5 godzin.

Po oddzieleniu oziębionego produktu reakcji od nadmiaru roztworu szkła wodnego oraz po przemyciu wodą aż do reakcji obojętnej i wreszcie po zregenerowaniu zapomocą roztworu soli kuchennej, otrzymuje się materiał bardzo dobrze wymieniający zasady.

Przykład XV. Spat żelazny przetapia się z taką lub do trzykrotnie większą ilością szkła wodnego. Dalsza przeróbka według przykładu XIV.

Przykład XVI. Przetapia się np. szamozyt lub pumeks względnie podobne materiały z jedną do czterokrotną ilością szkła wodnego, a potem ogrzewa z wodą pod ciśnieniem np. 10 do 20 atmosfer. Otrzymuje się wtedy zupełnie dostateczne uwodnienie dające nam materiał posiadający zdolność wymiany zasad i nadający się wysmienienie do użytku.

W wypadku wielokrotności przeróbek niezbędnych dla otrzymania materiałów wymieniających zasady, względnie dla podwyższenia ich zdolności wymiennych, można w pewnych wypadkach pominąć całkowicie zastosowanie ciśnienia. I tak na przy-

kład można poddać pumeks nagryzaniu za pomocą kwasów a potem traktować roztworem krzemianu alkaliów w temperaturze 100°C w ciągu 8 godzin. Wogóle jednak i w takich wypadkach korzystnym jest stosowanie ciśnienia.

### Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób osiągnięcia i podwyższenia zdolności wymiany zasad, znamienny tem, że w wypadku glaukonitu i podobnych minerałów można stosować traktowanie solami obojętnymi lub zasadowymi, np. chlorkami, azotanami, octanami, węglanami, krzemianami, fosforanami, boranami alkaliów w temperaturach przewyższających 70°C, przyczem może być stosowane ogrzewanie minerału do wyższej temperatury, uskutecznione po lub też przed traktowaniem.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że stosuje się ciśnienie, np. przy podwyższonych temperaturach, przyczem mogą być także użyte wolne zasady.

3. Sposób według zastrz. 1—2, znamienny tem, że stosuje się krzemiany, mianowicie bogate w kwas krzemowy najkorzystniej w ilościach 1—2 części objętościowych na 1 część objętościową glaukonitu, pod ciśnieniem najodpowiedniejszym 16 atmosfer.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tem, że wprowadza się grupy niezbędne dla wymiany, w roztworach wolnych w podwyższonej temperaturze, pod zwykłym lub zmniejszonym ciśnieniem, przyczem grupy te wprowadza się do materiałów nieposiadających lub posiadających za niską zdolność wymiany zasad.

5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tem, że stosuje się naturalne lub sztuczne, całkowicie lub też częściowo zeszkłone materiały, szlaki sztuczne lub naturalne takiego samego erupcyjnego lub wulkanicznego pochodzenia, porowate lub homogeniczne jak np. pumeks lub zlepienie w sta-

nie ziarnistym, przyczem te ostatnie mogą być ogrzewane z roztworami krzemianów alkaliów pod ciśnieniem do temperatur ponad 100°.

6. Sposób według zastrz. 5, znamienny tem, że materiały krystaliczne, skryształizowane lub bezpostaciowe, które nie posiadają zdolności wymiany wskutek nieobecności grup niezbędnych do wymiany, poddaje się zeszkleniu, do czego dodaje się materiałów ułatwiających topienie względnie późniejszą przeróbkę, przyczem przy użyciu materiałów znajdujących się już w stanie zeszkłonym, poddaje się je ponownemu zeszkleniu tak, że po oddzieleniu od części, które nie uległy zeszkleniu można uskutecznić wprowadzenie grup brakujących, stosując zwykłe, zmniejszone lub też podwyższone ciśnienie powietrza oraz zwykłą lub podwyższoną temperaturę.

7. Sposób według zastrz. 1—6, znamienny tem, że traktuje się związkami kwaśnymi, obojętnymi lub alkalicznymi, jednymi z nich lub kolejno kilkoma pod ciśnieniem, poza tem w podwyższonej temperaturze, przyczem przy prowadzeniu wielokrotnego traktowania, tylko jedno z traktowań winno zachodzić pod ciśnieniem, a traktowanie jednakowymi związkami może być stosowane wielokrotnie, co daje możność użycia jednocześnie lub w kolejności jednych za drugimi materiałów kwaśnych, obojętnych lub też alkalicznych.

8. Sposób według zastrz. 1—7, znamienny tem, że materiały użyte do przeróbki impregnuje się roztworami i poddaje się je następnie działaniu substancji wytrącających pod ciśnieniem zmniejszonym, zwykłym lub podwyższonym lub (oraz) temperatury, poczem można stosować jeszcze jedno lub więcej działań materiałów według zastrz. 1—7.

Arthur Rosenheim.  
Zastępca: Inż. Cz. Raczyński,  
rzecznik patentowy.