



Patent dodatkowy

do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 23.05.1972 (P. 155 547)

Pierwszeństwo: 25.05.1971 Republika Federalna Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 15.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1977

MPK B01j 1/22

Int. Cl.<sup>2</sup> B01J 1/22

**CZYTELNIA**

Urząd Patentowy  
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu: Norddeutsche Affinerie, Hamburg (Republika Federalna Niemiec)

**Sposób wiązania subtelnie rozdrobnionych cząstek czynnej substancji stałej z nośnikiem**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wiązania subtelnie rozdrobnionych cząstek czynnej substancji stałej, stanowiącej kwas cynowy z cząstkami nośnika, który nie wykazuje żadnej albo bardzo słabą zdolność wiązania cząstek substancji czynnej. Wynalazek dotyczy zwłaszcza nanoszenia porowatych warstw środków chemisorpcyjnych, katalizatorów lub innych substancji tego rodzaju na ziarniste lub złożone z bryłek, niereaktywne podłoże.

Substancje stałe o powierzchniach biorących udział w zachodzących reakcjach powinny dla uzyskiwania dużych prędkości lub stopnia przemiany być silnie rozdrobnione.

Znane sposoby unikania ustawicznego, z reguły bardzo kosztownego mieszania i ponownego oddzielania roztworu reakcyjnego i substancji stałej polegają np. na nanoszeniu substancji stałych na nośniki o silnie rozwiniętej powierzchni przez wytrącanie z roztworów lub drogą formowania ciał porowatych. Uwzględnia się przy tym drobne straty efektywności.

Znane sposoby nie mogą częstokroć znajdować zastosowania, jeżeli powierzchnie czynne stałych substancji są wrażliwe na straty wody lub działanie powietrza. Dotyczy to zwłaszcza takich substancji, jak niektóre wodziany tlenków, które w postaci czynnej mają konsystencję śluzową, a tracąc wodę ulegają nieodwracalnej przemianie w postać nieaktywną.

Proces oddzielania tych silnie rozdrobnionych

2

substancji przebiega łatwiej w obecności flokulatorów, lecz proces sedymentacji cieczy wymaga odpowiednio dużych odstożników w stosunku do przerabianych ilości, ponieważ osady są trudne do filtracji.

Wprawdzie wirówkowe urządzenia do rozdzielania substancji stałych od cieczy umożliwiają szybsze wytrącanie, lecz przerób dużych objętości cieczy tą metodą wymaga znacznych nakładów technicznych.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie wad znanych sposobów przez opracowanie sposobu wiązania z podłożem również tych subtelnie rozdrobnionych substancji w postaci czynnej, a zwłaszcza z ziarnistymi i złożonymi z bryłek materiałami podłoża.

Cel ten osiągnięto przez opracowanie sposobu polegającego na tym, że dla wytworzenia porowatych warstw czynnych substancji stałych na nośniku proces osadzania prowadzi się w obecności czynników flokulujących.

Zgodnie z wynalazkiem sposób wiązania subtelnie rozdrobnionych cząstek czynnej substancji stałej stanowiącej kwas cynowy, z cząstkami nośnika, który nie wykazuje żadnej albo bardzo słabą zdolność wiązania cząstek substancji czynnej, polega na tym, że osadza się cząstki czynnej substancji stałej na cząstkach nośnika w środowisku wodnym w obecności układu flokulacyjnego złożonego z wprowadzanych kolejno dwóch czynników floku-

lujących określonych ogólnymi wzorami R-A i R'-B, gdzie R i R' oznaczają grupy homopolimeru, kopolimeru lub mieszanego polimeru, zawierające powtarzające się elementy jednostki maleinowe, winylowe, akrylowe lub styrenowe a symbole A i B odpowiednio oznaczają grupy kwasową lub grupę zasadową, z których to czynników co najmniej jeden wykazuje powinowactwo do cząstek wymienionej czynnej substancji stałej, podczas gdy drugi z tych czynników wykazuje zdolność reagowania i wytworzenia wiążącej substancji przyczepnej do cząstek nośnika, odkładającej się w porowatej warstwie na nośniku, stanowiącym pył koksowy, krzemionkę, tlenek glinu, krzemian glinu lub glinokrzemiany i otrzymany nośnik z osadzoną na nim substancją czynną ewentualnie traktuje się czynnikiem tworzącym porowatą błonę zapobiegającą wiązaniu się cząstek nośnika.

Układ flokulujący stanowią więc dwie rozpuszczalne w wodzie substancje, z których przynajmniej jedna wykazuje powinowactwo do czynnej substancji stałej i które po połączeniu w roztworze wodnym tworzą kleistą, nie rozpuszczalną w wodzie masę przylegającą trwale do podłoża i wiążącą z nim stałą substancję czynną, a następnie gdy to jest żądane po wytworzeniu osadu wprowadza się ponadto zawiesiny nierozpuszczalnych w wodzie substancji tworzących niekleiste porowate powłoki.

Powinowactwo jednej lub obu tworzących flokulator rozpuszczalnych w wodzie substancji do czynnej substancji stałej może znajdować wyraz w adsorpcji na substancji stałej.

Przyczepność i lepkość dynamiczna utworzonej masy zależy od rodzaju i proporcji obu rozpuszczalnych w wodzie substancji.

Przyczepność od strony zewnętrznej likwiduje się przez dodanie dalszej korzystnie nierozpuszczalnej w wodzie, substancji, wykazującej powinowactwo do przynajmniej jednej z wyżej wymienionych substancji. Zabieg taki polega na dodaniu tej substancji w postaci lateksu, w wyniku czego na warstwie klejącej osadzona zostaje powłoka o dużych porach.

Niezwiązany nadmiar tej trzeciej substancji pozostaje rozproszony w lateksie. W pewnych przypadkach zawiesinę można rozłożyć drogą zmiany wartości pH, dzięki czemu na dany materiał można nanosić jeszcze dodatkową ilość substancji.

Taka obróbka końcowa może być niekiedy korzystna ze względu na trwałość mechaniczną. W innych przypadkach, gdy kleistość zewnętrznej warstwy jest mała i nie przeszkadza późniejszym zastosowaniom można zrezygnować ze stosowania trzeciej, nierozpuszczalnej substancji.

W charakterze rozpuszczalnych w wodzie substancji, które wzajemnie koagulują się można stosować polielektrolity. Są to substancje wielocząsteczkowe o kwaśnym lub zasadowym charakterze. Odpowiednie związki nierozpuszczalne z zasadowymi polielektrolitami dają również substancje praktycznie niejonotwórcze, jak np. wielocząsteczkowe amidy kwasowe.

Omawianym związkom nadają charakter kwasowy np. grupy karboksylowe, grupy pochodne kwa-

sów sulfonowych i fosforowych, a zasadowy — zazwyczaj grupy zawierające azot.

Liczba wchodzących w grę substancji jest bardzo duża, gdyż muszą one posiadać jedynie kwasowe lub zasadowe grupy funkcyjne. Odpowiednikami są np. polimery pojedyncze i mieszane, maleinowe, winylowe, akrylowe, metakrylowe, styrenowe itd. oraz produkty powstające drogą częściowej lub całkowitej odbudowy lub zmydlenia, np. estrów lub amidów. Do szczególnie korzystnych substancji zasadowych zaliczają się przede wszystkim polietylenoiminy. Sposób wywarzania i właściwości tych substancji są dobrze znane.

Trzecia, powodująca likwidację powierzchniowych właściwości klejących substancja winna w zasadzie spełniać analogiczne wymagania pod względem właściwości elektrolitycznych, poza tym, że korzystnie jest, aby tego rodzaju substancje były nierozpuszczalne w wodzie. Substancje te muszą być stosowane w postaci zawiesiny, mleczka lateksowego.

Niekiedy korzystnie jest wstępnie traktować podłoże jednym z czynników koagulujących. Można tego dokonywać np. przez wysuszanie rozcieńczonego roztworu, który w przypadku polietylenoiminy lub innych zasad zawierających azot może zawierać utwardzacz taki, jak np. epichlorohydryna.

Dalszą możliwością stanowi wytwarzanie cienkiej warstewki na podłożach przez uprzednie naniesienie niewielkich ilości obu rozpuszczalnych w wodzie substancji stałych.

W charakterze podłoża można w zasadzie stosować wszystkie substancje, które są odporne na działanie czynników roboczych.

Dla lepszego zwilżania podłoża można do roztworów dodawać znane środki powierzchniowocenne.

Dzięki omówionej w przykładzie obróbce kwas cynowy występuje w wysoce aktywnej, ziarnistej postaci, nadającej się zwłaszcza do stosowania w kolumnach adsorpcyjnych o dużym natężeniu przepływu cieczy.

Połączenie między kwasem cynowym i ziarnami podłoża jest również odporne na działanie gorących kwasów o wysokim stężeniu co umożliwia również adsorpcyjną obróbkę mającą na celu usuwanie łatwym sposobem pęczniejących szlamów i rozpuszczonego arsenu, antymonu i bizmutu, między innymi z ługów do elektrolitycznego wytwarzania miedzi.

Proporcje ilościowe materiałów podłoża, czynnych substancji stałych i substancji tworzących lepiszcze nie są parametrem krytycznym. To samo dotyczy uziarnienia materiału podłoża. Dane te mogą wahać się w szerokim zakresie. Z przyczyn praktycznych zazwyczaj dąży się do możliwie jak najbardziej zwartej ułożenia substancji stałej, co wskazane jest w przytoczonych przykładach.

Wynalazek objaśniają bliżej następujące przykłady.

Przykład I. Do zawiesiny 400 kg kwasu cynowego o 30% zawartości suchej substancji i 500 kg drobnodziarnistego piasku morskiego w 1,5 m<sup>3</sup> wody dodaje się mieszając oklejno roztwory 1 kg flokulatora z poliakryloamidu i 5 kg flokulatora z polietylenoiminy o ciężarze równoważnikowym równym 320, w postaci produktu handlowego. Każ-

de ziarenko podłoża powleka się przy tym mikroporowatą kleistą masą, zawierającą całkowitą ilość kwasu cynowego. Przez dodanie 40 kg 5% zawiesiny aminoaktywnego mieszanego polimeru akrylanowego wytwarza się gruboporowatą powłokę zamykającą ziarna.

Przykład II. Do zawiesiny wytworzonej ze 100 kg drobnodziarnistego podłoża z mialu kokso-  
wego o uziarnieniu 0,5—1 mm w 1,5 m<sup>3</sup> wody do-  
daje się mieszając kolejno roztwory 250 kg koa-  
gulatora poliakryloamidowego i 50 kg flokulatora  
polietylenoiminowego o ciężarze równoważnikowym  
120, w odniesieniu do handlowej postaci. Mieszani-  
nę miesza się przez 10 minut a następnie dodaje  
kolejno 400 kg kwasu cynowego o 30% zawartości  
suchej masy i trzykrotne ilości określonego w przy-  
kładzie I czynnika koagulującego, to znaczy 750 g  
poliakryloamidu i 1500 g polietylenoiminy. Każde  
ziarenko podłoża powleka się przy tym mikropo-  
rowatą, kleistą, szczególnie mocno przyczepną  
wskutek wstępnej obróbki masą, zawierającą wszy-  
stek kwas cynowy. Obróbka końcowa przy użyciu  
określonej w przykładzie I zawiesiny nie jest tutaj  
konieczna.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wiązania subtelnie rozdrobnionych  
cząstek czynnej substancji stałej stanowiącej kwas  
cynowy, z cząstkami nośnika, który nie wykazuje  
żadnej albo bardzo słabą zdolność wiązania cząstek  
substancji czynnej, **znamienny tym**, że osadza się  
cząstki czynnej substancji stałej na cząstkach no-  
śnika w środowisku wodnym w obecności układu  
flokulacyjnego złożonego z wprowadzonych kolejno  
dwóch czynników flokulujących określonych ogólnymi wzorami R-A i R'-B, gdzie R i R' oznaczają

grupy homopolimeru, kopolimeru lub mieszanego  
polimeru, zawierające powtarzające się elementar-  
ne jednostki maleinowe, winylowe, akrylowe, meta-  
krylowe lub styrenowe, a symbole A i B odpowie-  
dnio oznaczają grupę kwasową lub grupę zasadową,  
z których to czynników co najmniej jeden wyka-  
zuje powinowactwo do cząstek wymienionej czyn-  
nej stałej, podczas gdy drugi z tych czynników wy-  
kazuje zdolność reagowania i wytworzenia wiążą-  
cej substancji przyczepnej do cząstek nośnika, od-  
kładającej się w porowatej warstwie na nośniku sta-  
nowiącym pył kokso-  
wy, krzemionkę, tlenek glinu,  
krzemian glinu lub glinokrzemiany i otrzymany  
nośnik z osadzoną na nim substancją czynną ewen-  
tualnie traktuje się czynnikiem tworzącym poro-  
watą błonę zapobiegającą wiązaniu cząstek nośnika.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że  
jako jeden ze składników układu flokulującego  
stosuje się amid kwasu o wysokim ciężarze czą-  
steczkowym.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że  
jako układ flokulujący stosuje się układ złożony z  
kwasu poliakrylowego i polietylenoiminy.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że  
cząstki nośnika traktuje się najpierw jednym z  
czynników układu flokulującego, a następnie pod-  
daje obróbce w środowisku wodnym zawierającym  
drugi składnik układu flokulującego i substancję  
aktywną.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że  
stosuje się układ flokulujący, w którym jeden  
składnik stanowi poliakryloamid, a drugim czynni-  
kiem jest polietylenoimina reagująca z poliakrylo-  
amidem według reakcji typu kwas — zasada.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że  
jako nośnik stosuje się piasek morski.

