

Warszawa, 30 kwietnia 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 24685.

Kl. 6 f, 2.

Henkel & Cie., G. m. b. H.
(Düsseldorf, Niemcy).

**Sposób usuwania osadu za pomocą azotanów lub wolnego kwasu azotowego,
z naczyń i aparatów stosowanych w przemyśle rolnym oraz przy wyrobie środków
spożywczych i odżywczych.**

Zgłoszono 28 maja 1935 r.

Udzielono 15 marca 1937 r.

Pierwszeństwo: 23 czerwca 1934 r. dla zastrz. 1 i 2; 25 kwietnia 1935 r. dla zastrz. 3—6 (Niemcy).

Na ściankach zbiorników i aparatów stosowanych w przemyśle spożywczym i fermentacyjnym powstają często wskutek przemian substancji organicznych osady kamieniejące, które trudno usunąć; takie osady tworzy piwo, mleko i wyparowywane roztwory w przemyśle cukrowniczym. Znane sposoby usuwania tych osadów posiadają liczne wady. Kwas azotowy stosowany zwykle do oczyszczania zbiorników browarnianych jest szkodliwy dla zdrowia, głównie wskutek wytwarzających się przy tym tlenków azotu. Alkalia stosowane do usuwania osadów z mleka niszczą powłoki cynowe ścianek zbiorników.

Sposób według wynalazku niniejszego usuwa te niedogodności. Według wynalazku usuwa się takie osady traktując je roztworami kwaśno reagujących soli kwasu azotowego i zasad organicznych zawierających grupę NH_2 , które to zasady z tlenkami azotu tworzą tylko nieszkodliwe gazy, jak azot i bezwodnik węglowy.

Takimi kwaśnymi solami organicznych zasad są azotany mocznika, tiomocznika i innych połączeń amidowych kwasu węglowego. Takie zasady organiczne tworzą z kwasem azotowym kwaśno reagujące trwałe sole i wiążą tlenki azotu powstające podczas procesu oczyszczania zbiorników

tworząc azot i bezwodnik węglowy. Środki stosowane w sposobie według wynalazku są dla robotników zupełnie bezpieczne i nie niszczą glinu, cyny lub podobnych metali względnie stopów, przy zachowaniu odpowiednich warunków, natomiast powodują pęcznienie osadów, dzięki czemu można je łatwo usunąć.

Do wspomnianych azotanów można w celu polepszenia ich działania dodawać kwasoodpornych środków zwilżających, jak sulfokwasów alkiłowanych połączeń aromatycznych, jak np. kwasu alkiło-naftaleno - sulfonowego i kwasu alkiło - czterohydronaftaleno - sulfonowego, jak również innych obojętnych lub kwaśno reagujących substancji, np. siarczanu potasu. Do środków według wynalazku można dodawać również obojętnie lub słabo kwaśno reagujących środków zapobiegających nagryzaniu metali mało odpornych na działanie kwasów.

Stosowane według wynalazku niniejszego kwaśne organiczne azotany dają się łatwo przechowywać, nie żółcą rąk robotników i są wygodne w użyciu najlepiej w postaci wodnistych past.

Usuwanie osadów sposobem według wynalazku uskutecznia się najlepiej w zwykłej temperaturze i przy pomocy rozcieńczonych roztworów, przy czym jako dodatek stosuje się chemicznie obojętne środki zagęszczające zapobiegające przedwczesnemu ociekaniu roztworów ze ścian oczyszczanych zbiorników, np. mieloną ziemię okrzemkową, pył krzemionkowy. Czas trwania oczyszczania zależy od stężenia roztworu i grubości osadów.

Stwierdzono także, że można również zapobiec powstawaniu tlenków azotu przy usuwaniu osadów za pomocą kwasu azotowego, jeżeli osady te potraktuje się mieszaniną kwasu azotowego i takich organicznych związków, które zawierają jedną grupę NH_2 wolną lub zobojętnioną.

Grupa NH_2 może być połączona bezpo-

średnio z łańcuchem lub pierścieniem węglowym. Można stosować pierwszorzędowe aminy alifatyczne, cykloalifatyczne i heterocykliczne. Spośród amin alifatycznych należy wymienić metyloaminę, etyloaminę, propyloaminę, izopropyloaminę, butyloaminę, undecyloaminę, dodecyloaminę i t. d. Nie ma znaczenia czy aminy są zupełnie czyste, wobec czego można stosować pierwszorzędowe aminy w obecności amin drugorzędowych i trzeciorzędowych, co ma najczęściej miejsce, ponieważ wytwarzanie czystych amin napotyka w technice na trudności. Można również stosować z dobrym skutkiem substancje z kilkoma aminogrupami, np. etylodwuaminę. Stosowane substancje organiczne mogą oprócz grupy NH_2 zawierać inne grupy. Można też do kwasu azotowego dodać kwasów aminowych, np. glikokolu, alaniny, leucyny, tauryny, a dalej aminowych połączeń kwasów dwukarbonowych, np. kwasu asparaginowego. Można stosować również aminy aromatyczne, jak np. anilinę i jej pochodne oraz naftyloaminy, dalej aminy heterocykliczne, jak np. 2 - amino - tiofen. Przy użyciu tych ostatnich połączeń należy jednak zważać na to, że przy dużym stężeniu kwasu azotowego nie tylko unieszkodliwiają one tlenki azotu, lecz również w pewnych warunkach rozkładają także kwas azotowy tworząc połączenia nitrowe. Jako przykład cykloalifatycznych połączeń aminowych należy wymienić cykloheksyloaminę.

Z dobrym skutkiem można stosować również związki, w których grupa NH_2 jest połączona z rodnikiem kwasowym. Można stosować amidy kwasowe, jak np. formamid, acetamid, propionamid, butyramid i amidy połączeń aromatycznych, jak amid kwasu benzoowego, dalej amidy sulfonowe, jak np. amid benzenosulfonowy i amid toluenosulfonowy. Należy również w związku z tym wymienić amidy bezwodnika węglowego, a więc mocznik, tiomocznik i guanidynę.

Stosując kwas azotowy razem z takimi produktami unika się powstawania tlenków azotu (gazów nitrozowych) z kwasu azotowego. Te mieszaniny substancji stosuje się z dobrym skutkiem w tych wszystkich przypadkach, w których w technice użycie kwasu azotowego daje dobre wyniki, lecz kwas ten powoduje, wskutek jego redukcji organicznymi lub nieorganicznymi materiałami, tworzenie się trujących tlenków azotu. Te lotne tlenki już w nieznacznym stężeniu oddziałują ujemnie na organizm, przy czym objawy zatrucia dostrzega się często dopiero po wielu godzinach, co nierzadko powoduje wypadki śmiertelne. Opisane powyżej połączenia organiczne reagują z produktami tworzącymi się z osadu pod działaniem kwasu azotowego tworząc ciała nieszkodliwe, jak np. wolny azot. Przy stosowaniu amin aromatycznych następuje pośrednie tworzenie się połączeń dwuazotowych.

Ilość tych amidowych i aminowych połączeń dodawanych do kwasu azotowego jest zależna od charakteru osadu; gdy zachodzi prawdopodobieństwo tworzenia się małych ilości tlenków azotu dodaje się ich niewiele. Jeżeli należy spodziewać się powstawania gazów szkodliwych w większych ilościach lub gdy zamierza się zapobiec temu całkowicie, dodaje się tych środków wiążących w ilości równej ilości kwasu azotowego lub nawet większej.

Środek ten można wprowadzać do kwasu azotowego przed jego użyciem lub też dopiero podczas użycia go. Dodawane materiały mogą być użyte w stanie stałym lub ciekłym; nie jest również rzeczą konieczną, aby były one rozpuszczalne w kwasie azotowym, ponieważ odpowiednią rozproszynę można osiągnąć w inny sposób.

Można również użyć metyloaminy lub podobnych środków w postaci gazu.

Sposób według wynalazku niniejszego należy stosować w tych przypadkach, w

których jest niezbędne stosowanie kwasu azotowego ze względu na jego silne działanie utleniające i rozpuszczające, a jest niebezpieczeństwo tworzenia się tlenków azotu wskutek redukującego działania materiałów organicznych lub nieorganicznych zawartych w osadach na kwas azotowy.

Do kwasu azotowego użytego nie z materiałami zawierającymi grupę NH_2 również można dodać środków zwilżających, np. kwasów sulfonaftalenowych, i zagęszczających (do konsystencji past), np. pyłu krzemionkowego lub ziemi okrzemkowej.

Przykład I. Na powierzchnię wewnętrzną wykonanego z glinu zbiornika do piwa pokrytą grubym osadem z piwa nakłada się za pomocą pędzla pastę otrzymaną z 16%-owego wodnego roztworu azotanu mocznikowego z dodatkiem 40% mielonej ziemi okrzemkowej. Po upływie jednej godziny zmywa się w zwykłej temperaturze wewnątrz zbiornika wodą przy użyciu szczotki.

Przykład II. 62 części wagowe 50%-owego kwasu azotowego, 16 części wagowych mocznika i 22 części wagowe pyłu krzemionkowego zarabia się na pastę. Pastę tę nakłada się na wewnętrzną powierzchnię zbiornika pokrytą osadem z piwa. Po upływie pół godziny osad da się łatwo usunąć przez szorowanie i zmycie.

Przykład III. 250 części wagowych tauiryny wprowadza się chłodząc do 630 części wagowych 20%-owego kwasu azotowego. Tę mieszaninę zadaje się mieszając 130 częściami wagowymi ziemi okrzemkowej; otrzymuje się w ten sposób ciało maziste, dobrze przylegające do powierzchni oczyszczanych.

Preparat nadaje się dobrze do usuwania osadu z piwa i innych osadów.

Przykład IV. 300 części wagowych glikokolu miesza się chłodząc z 720 częściami wagowymi 35%-owego kwasu azotowego zawierającego 20 części wagowych kwasu

sulfonowego izopropylonaftalenowego, a następnie mieszając dodaje się 180 części wagowych pyłu krzemionkowego wytwarzając w ten sposób masę ciastowatą.

Zastosowanie takie samo jak w przykładzie III.

Przykład V. 12 części wagowych acetamidu miesza się z 25 częściami wagowymi 50%-owego kwasu azotowego. Mieszanina reaguje bardzo kwaśno i nadaje się dobrze do usuwania osadów różnego rodzaju.

Przykład VI. 10 części wagowych 33%-owego roztworu metyloaminy miesza się chłodząc z 32 częściami wagowymi 25%-owego kwasu azotowego. Otrzymuje się mocno kwaśny roztwór dobrze usuwający osady.

Przykład VII. 20 części wagowych benzenosulfamidu miesza się chłodząc z 45 częściami wagowymi 30%-owego kwasu azotowego. Otrzymuje się bardzo kwaśny produkt o wartości użytkowej zbliżonej do produktu według przykładu VI.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób usuwania osadu za pomocą azotanów lub wolnego kwasu azotowego, z naczyń i aparatów stosowanych w przemyśle rolnym oraz przy wyrobie środków spożywczych i odżywczych, znamienne tym, że osad traktuje się roztworami azotanów słabych zasad organicznych jak mocz-

nika, tiomocznika i podobnych związków amidowych bezwodnika węglowego tworzących z kwasem azotowym trwale, kwaśno reagujące sole, a z produktami reakcji kwasu azotowego — tylko gazy nieszkodliwe dla zdrowia.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienne tym, że oprócz azotanów stosuje się inne obojętne lub słabo kwaśno reagujące środki działające zwilżająco lub zagęszczająco.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienne tym, że osady traktuje się mieszaniną kwasu azotowego i takich związków organicznych, które zawierają wolną lub zubożoną grupę NH_2 .

4. Odmiana sposobu według zastrz. 1 i 3, znamienne tym, że kwas azotowy stosuje się razem z aminami pierwszorzędownymi, ich solami, związkami addycyjnymi lub pochodnymi.

5. Odmiana sposobu według zastrz. 1 i 3, znamienne tym, że kwas azotowy stosuje się razem z kwasami amidowymi, ich solami, związkami addycyjnymi lub pochodnymi.

6. Odmiana sposobu według zastrz. 1 i 3, znamienne tym, że kwas azotowy stosuje się razem z sulfamidami, ich solami, związkami addycyjnymi lub pochodnymi.

Henkel & Cie., G. m. b. H.

Zastępca: Inż. F. Winnicki,
rzecznik patentowy.

