

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

602.61/58

Nr 32349

Kl. 85 b, 1/15

Permutit Aktiengesellschaft, Berlin

Sposób przeprowadzania anionowych reakcji wymiany w cieczach wodnych

Zgłoszono 29 lipca 1941

Udzielono 9 listopada 1943

Pierwszeństwo: 30 lipca 1940 (Niemcy)

Przedmiotem wynalazku jest sposób przeprowadzania anionowych reakcji wymiany w cieczach wodnych przy pomocy organicznych wymienników anionów, zawierających grupy wodorotlenowe.

Do odsalania wody i innych roztworów wodnych soli w coraz to większym stopniu stosuje się substancje, z których jedne mogą zatrzymywać z cieczy wodnych kationy, a drugie aniony. Postępuje się przy tym w ten sposób, że z traktowanej cieczy wodnej przy pomocy wymiennika kationów, który zawiera wodór jako dający się wymieniać kation, osiąga się kationy przy tworzeniu się wolnych kwasów, a następnie przy pomocy wymiennika anionów, który zawiera grupę wodorotlenową jako

zdolny do wymiany anion, usuwa się aniony z wytwarzaniem wody.

W obu zabiegach prawie wyłącznie stosuje się do wymiany substancje natury organicznej, a mianowicie do ostatniego zabiegu — organiczne wymienniki anionów, zawierające zasadowe grupy wodorotlenowe, lub wymienniki tworzące takie grupy, jak w szczególności dające się regenerować organiczne barwniki zasadowe, nie rozpuszczalne w wodzie, w słabo zasadowych lub kwaśnych roztworach, jak czerń anilinową, produkty pośrednie grupy czerni anilinowej, np. emeraldynę, nigranilinę i podobne, jak również żywice wymieniające aniony, które zostały wytworzone przez kondensację z aromatycznych amin

lub aldehydów, zwłaszcza *m*-fenylenodwuminy i formaldehydu.

Przy pracy z takimi organicznymi wymiennikami anionów, zawierającymi grupy wodorotlenowe, okazało się, że po dłuższym czasie pracy działanie wymienników anionów słabnie, to jest ich zdolność do przyjmowania anionów staje się mniejsza i często obniża się do połowy uprzedniej wysokości. Zjawisko to jest nadzwyczaj niepożądane, gdyż wskutek tego ilość wymienników i przynależne do tego aparaty trzeba obliczać już z góry na taką pojemność zmniejszoną.

Okazało się rzeczą niespodziewaną, że tlen, rozpuszczony w cieczach wodnych, stosowanych do obróbki, powoduje oczywiście szkodliwą zmianę substancji organicznych, zastosowanych jako wymienniki anionów i zawierających grupy wodorotlenowe, względnie daje powód do szkodliwych zjawisk wspomnianych na wstępie. Obniżaniu się pojemności wymienników anionowych udaje się zapobiegać przy bardzo długiej pracy, jeżeli według wynalazku zwróci się uwagę, aby w cieczy, doprowadzanej do wymienników, zawartość tlenu nie przekraczała około 1 mg/litr.

O ile ciecz wodna, stosowana do obróbki, już ze swej natury wykazuje zawartość tlenu nie przekraczającą 1 mg/litr, wówczas wystarcza postarać się o to, aby aż do zakończenia się reakcji wymiany anionów ciecz nie przyjmowała dodatkowych ilości tlenu. W przeciwnym razie należy postarać się o wydalenie tlenu względnie zmniejszanie zawartości tlenu do nie więcej niż około 1 mg/litr. Odnosnie powyższego istnieją liczne sposoby, znane z techniki oczyszczania wody, przy których stosuje się bądź odpędzanie tlenu, to jest odgazowywanie, bądź chemiczne wiązanie tlenu z metalami lub związkami, które w danych warunkach przechodzą z niższych w wyższe stopnie utlenienia.

W celu zmniejszenia zawartości tlenu

w cieczy względnie usuwania go szczególnie korzystne jest stosowanie środków, które przy współdziałaniu tlenu, rozpuszczonego w cieczy, prowadzą do tworzenia się wodorotlenków metali, zdolnych do wiązania kwasu krzemowego. W tym przypadku z tworzeniem się wodorotlenków metali jest jednocześnie związane również zmniejszanie się ilości kwasu krzemowego, rozpuszczonego przeważnie również w wodzie. Jako takie związki wchodzi w rachubę, np. związki żelaza, jak siarczan żelazowy, a zwłaszcza jednak takie, jakie nie wprowadzają do cieczy anionów przeskadzających, jak wodorotlenek-2-żelazowy lub związki -2-żelazowe słabych kwasów, jak kwasu węglowego, lub metale, jak np. najlepiej aktywowane żelazo metaliczne lub również aluminium, cynk, magnez lub stopy. O ile przy tym odkrzemianie wodorotlenkami powstającymi przy odkwaszaniu nie następowałoby bez trudności, aż do każdorazowo pożądanego stopnia, wówczas można również przewidzieć jeszcze zastosowanie dodatkowe względnie wytwarzanie takich wodorotlenków metali.

Z korzyścią można postępować również w ten sposób, że część strumienia wody kwaśnej, doprowadzanej do wymiennika anionów, która może pochodzić np. z wymiennika wodoru, przepuszcza się nad metalicznym żelazem, obciążając ją w ten sposób solami -2-żelazowymi oraz ten strumień częściowy ponownie doprowadza się do wody surowej. Przy tym zakłada się, że rozporządza się wodą surową o zasadowości niezbędnej do zubożniania lub tę zasadowość wytwarza się w tej wodzie. W tym ostatnio podanym przypadku trzeba ewentualnie wziąć w rachubę pewien wzrost ilości kationów w wodzie w razie doprowadzania do wody surowej np. wapna. Wodę mieszaną po oddzieleniu wydzielonych wodorotlenków metali doprowadza się następnie do wymiennika wo-

doru po ewentualnie całkowitym odkrzemieniu w opisanym wyżej sposób.

Wielkość strumienia częściowego, doprowadzanego do żelaza metalicznego, zależy od zawartości w wodzie anionów rozpuszczających żelazo, jak kwasu węglowego, solnego lub siarkowego, i od ilości związanego tlenu, przy czym ilość żelaza, konieczna do dalszego pożądanego odkrzemienia, może być jeszcze dodatkowo wprowadzona do roztworu. Przy tym może zachodzić ten przypadek, że całą ilość wody trzeba będzie przepuszczać nad metalem. Zresztą we wszystkich przypadkach następnie trzeba dołączyć drugi filtr, usuwający kationy. Po ustaleniu bowiem wymaganego stężenia jonów wodoru przez dodanie np. wapna, węglanu wapnia i innych substancji, które służą do strącania wodorotlenków metali w celu odkrzemiania, znów są wprowadzane kationy. Jednak również i tu pozostaje utrzymana zaleta niewprowadzania do wody dodatkowych anionów. Można również postępować w ten sposób, że przy pomocy żelaza metalicznego wytwarza się tylko taką ilość jonów żelaza, jaka jest niezbędna do odkwaszania, i przy pomocy innych metali do roztworu wprowadza się dodatkowe jony metali. Sposób ten wchodzi w rachubę tylko wówczas, jeżeli nie używa się wszystkich anionów do wytwarzania jonów żelaza, potrzebnych do związania tlenu. Trzeba wyraźnie ponadto zaznaczyć, że tlen zostaje związany również przy rozpuszczaniu innych metali.

Korzystne doprowadzanie jonów żelaza do cieczy może być dokonywane również przy pomocy elektrolitycznego nażelazowywania jej. W tym celu nażelazowaną wodę przepuszcza się przez urządzenie wyposażone w anody żelazne, przy czym dobierając liczbę anod i zastosowaną ilość prądu można ustalić oddawaną ilość jonów żelaza. Pomijając zaletę wolnego od soli dozowania żelaza taki spo-

sób postępowania ma tę zaletę, że nażelazowywanie wody daje się przy tym bardzo dobrze regulować niezależnie od mocy.

W celu bliższego wyjaśnienia sposobu według wynalazku przytacza się tytułem przykładu następującą próbę porównawczą.

Zdolność do przyjmowania nie używanego jeszcze organicznego wymiennika anionów v (emerald/ny), zawierającego grupy wodorotlenowe, lub wymiennika, tworzącego takie grupy, dla kwasu w wymianie filtracyjnej była równoważna ilości 6—8 g CaO na 1 litr wymiennika. Po dłuższym stosowaniu wymiennika do odkwaszania tlenu w ilości wody, zawierającej 7—9 mg/litr, zdolność do przyjmowania cofała się do około 4 g CaO /litr. Jeżeli natomiast w jeden z opisanych wyżej sposobów postarać się o to, aby do wymiennika woda nie była doprowadzana z zawartością tlenu przekraczającą około 1 mg/litr, wówczas w skąd inąd tych samych warunkach nie występowało nawet po bardzo długim przebiegu pracy żadne zmniejszanie się zdolności do przyjmowania. Podobne warunki otrzymuje się również przy użyciu innych takich wymienników anionów, np. wymienników w rodzaju żywicy, które zostały wytworzone przy pomocy kondensacji amin aromatycznych z aldehydami.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przeprowadzania anionowych reakcji wymiany w cieczach wodnych przy pomocy organicznych wymienników anionów, zawierających grupy wodorotlenowe lub tworzących takie grupy, znamienny tym, że zawartość tlenu w cieczy, doprowadzanej do wymienników, utrzymuje się w ilości nie przekraczającej około 1 mg/litr.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w celu zmniejszenia zawartości

tlenu w cieczy względnie usunięcia go stosuje się środki, które tak jak związki żelaza prowadzą przy współdziałaniu utleniającym tlenu, rozpuszczonego w cieczy, do tworzenia się wodorotlenków metali, wiążących kwas krzemowy, ewentualnie przy dodawaniu dalszych ilości takich wodorotlenków lub substancji zdolnych do tworzenia ich.

3. Sposób według zastrz. 1—2, znamienny tym, że jony żelaza doprowadza się do cieczy przez traktowanie cieczy lub jej części wymiennikami obciążonymi jo-

nami *H*, po czym ciecz doprowadza się do zetknięcia się z żelazem metalicznym, a następnie ewentualną pewną ilość częściową cieczy ponownie łączy się wraz z jej ilością pozostałą.

4. Sposób według zastrz. 1—2, znamienny tym, że doprowadzanie jonów żelaza do cieczy przeprowadza się przez nażelazowywanie elektrolityczne.

P e r m u t i t A k t i e n g e s e l l s c h a f t

Zastępca: inż. J. Wyganowski

rzecznik patentowy