(19) URZĄD PATENTOWY RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

(10) **PL 243936 B1**

(12) # Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **426720**
(22) Data zgłoszenia: **2018.08.20**
(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2020.02.24 BUP 05/2020**
(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.11.06 WUP 45/2023**

(51) MKP:
C02F 5/02 *(2023.01)*

(73) Uprawniony z patentu:
NANTES SYSTEMY NANOTECHNOLOGII SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Bolesławiec, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:
DAMIAN KULAWIK, Częstochowa, PL
WOJCIECH CIESIELSKI, Częstochowa, PL
PIOTR TOMASIK, Kraków, PL
ZDZISŁAW OSZCZEDA, Mierzwin, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Paweł Miniuk, Białystok, PL

(54) Tytuł:
Sposób usuwania twardości przemijającej i trwałej wody przy użyciu niskociśnieniowej, niskotemperaturowej plazmy jarzeniowej o niskiej częstości

PL 243936 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania twardości przemijającej i trwałej wody przy użyciu niskociśnieniowej, niskotemperaturowej plazmy jarzeniowej o niskiej częstości.

Woda stosowana w ciepłownictwie jest zazwyczaj wodą twardą i zmineralizowaną.

Twardością ogólną wody nazywa się sumę zawartości jonów wapnia i magnezu występujących we wszystkich możliwych połączeniach. Twardość ogólną dzieli się na wapniową – powodowaną obecnością jonów wapnia, twardość magnezową – powodowaną przez jony magnezu. Ponadto rozróżnia się twardość węglanową wody, wywołaną przez wodorowęglany, węglany i wodorotlenki wapnia i magnezu oraz twardość niewęglanową, powodowaną przez inne związki wapnia i magnezu (siarczany, chlorki, azotany).

Woda twarda zawdzięcza swoją nazwę rozpuszczonym w niej wodorowęglanom wapnia, magnezu i żelaza (stanowią one o tzw. twardości przemijającej) oraz siarczanom tych pierwiastków (stanowią one o twardości trwałej). O mineralizacji wody decydują wszystkie inne sole metali, które są w niej rozpuszczone.

Ze względów ekonomicznych i bezpieczeństwa pracy szczególnie kłopotliwe są składniki wody stanowiące o twardości, zwłaszcza twardości przemijającej, gdyż w trakcie obróbki wody (ogrzewanie, przesyłanie), z różnych przyczyn dochodzi do rozkładu obecnych wodorowęglanów na nierozpuszczalne w wodzie węglany i CO_2.

Duża, nietrwała twardość wody kotłowej stanowi często poważny techniczny problem, gdyż w trakcie wielu procesów technologicznych związanych z podgrzewaniem wody następuje wtedy osadzanie się tzw. kamienia kotłowego.

Twarda woda powoduje straty energii cieplnej, trzeba dostarczyć więcej energii, by ogrzać taką samą porcję cieczy, niż wtedy, gdy kamień kotłowy nie występuje. Lokalne niedogrzania (lub przegrzania), mogą spowodować awarię instalacji grzewczej lub chłodzącej.

Wiązanie jonów m.in. wapnia i magnezu w dłuższej perspektywie powoduje zatkanie się rur (średnica staje się coraz mniejsza, a w końcu następuje całkowita blokada przepływu), a złogi kamienia mogą stanowić idealne środowisko rozwoju dla różnych bakterii (m.in. Legionella). Zarastające instalacje będą sprzyjały rozwojowi biofilmu, co może spowodować zakażenie instalacji bakteriami. Warstwa wapiennego osadu o grubości zaledwie 3 mm może spowodować straty energii sięgające nawet do około 30%.

Największą rolę w tworzeniu kamienia kotłowego i największe problemy stwarza węglan wapnia. To przede wszystkim on przyczynia się do twardości przemijającej.

Z chemicznego punktu widzenia, krystalizacja węglanu wapnia przebiega zgodnie z poniższym równaniem:

$$Ca(HCO_3)_2 \leftrightarrow CaCO_3 + H_2O + CO_2$$

Reakcja opisująca tworzenie kamienia może zachodzić w dwie strony. W przypadku reakcji odwrotnej kamień może się rozpuszczać. Reakcja tworzenia kamienia lub jego rozpuszczania, zależy od tego, w którą stronę zachwiana została równowaga węglanowo-wapniowa. W przypadku dużej ilości CO_2, kamień jest rozpuszczany, w przeciwnym wypadku, odkładany. Zachodzenie tych procesów zależy także od ciśnienia i temperatury.

W momencie wytrącania się ma krystalograficzną postać rombową zwaną aragonitem. Ta postać nie wykazuje tendencji do zbrylania się, tworząc jedynie mulisty osad dający się usunąć strumieniem wody lub pary. Usuwanie to musi się odbywać często, gdyż aragonit jest nietrwałą postacią krystalograficzną węglanu wapnia. Przechodzi on w kalcyt, który tworzy zwartą skorupę znaną jako kamień kotłowy.

Struktury krystaliczne aragonitu i kalcytu są różne, ale powiązane ze sobą. O warunkach krystalizacji węglanu wapnia decyduje ciśnienie, ale głownie temperatura. W temperaturze do 15°C zjawisko wytrącania się osadów w przewodach zachodzi bardzo powoli, jednak nasila się wraz ze wzrostem temperatury. W temperaturach, które panują w instalacji z wody miękkiej, kamień kotłowy wytrąca się po około jednej dobie, ale z wody twardej już w pierwszej godzinie, a w temperaturze 60°C nawet już w pierwszej minucie. Jeśli kryształy mogą wzrastać w warunkach niezakłóconych, to krystalizują w formy przypominające igły. Jeśli prędkość wzrostu jest taka sama we wszystkich osiach, krystalizują wówczas w formy kuliste. W sieci krystalicznej kalcytu krystalizują także $MgCO_3$ i $FeCO_3$ w związku z występowaniem jonów magnezu i żelaza w wodzie. Stąd ich obecność w kamieniu kotłowym.

Znanych jest szereg sposobów zapobiegania wytrącania się kamienia kotłowego z twardej wody jak np. wdmuchiwanie CO_2 do ogrzewanej wody, dodatek polifosforanów, stosowanie pola magnetycznego,

usuwanie mineralnych składników z wody przepuszczając ją przez kolumny z wymieniaczami jonowymi oraz innowacyjnych np. Hydropath – za pomocą pulsacyjnego sygnału fali elektrycznej, indukowanej w wodzie.

Znane jest urządzenie i sposób obróbki plazmowej wody składający się z opisanej w patencie polskim PL.216025 komory próżniowej z elektrodami anodą i katodą, w pobliżu której umieszczono w odległości nie większej niż 5 cm, wewnątrz lub na zewnątrz, przepływowy pojemnik wody, pompy próżniowej, zasilacza prądu elektrycznego i generatora impulsów, który poprzez sondę zmienia częstotliwość pulsacji pola elektrycznego w komorze próżniowej. Sposób charakteryzuje się tym, że ciecz znajduje się w pojemniku lub przepływa przez przepływowy pojemnik cieczy umieszczony wewnątrz lub na zewnątrz komory próżniowej, w której to komorze utrzymywane jest ciśnienie pomiędzy 10^{-1}–10^{-3} hPa, wytwarza się impulsowe pole elektryczne, w wyniku czego, pod wpływem plazmy, na skutek przekazywanej energii kinetycznej jonów resztkowych gazów, zachodzą przemiany własności fizyko-chemicznych cieczy. Urządzenie do obróbki plazmowej cieczy charakteryzuje się tym, że składa się z komory próżniowej z elektrodami anodą i katodą, w pobliżu której umieszczono w odległości nie większej niż 5 cm, wewnątrz lub na zewnątrz, przepływowy pojemnik cieczy, pompy próżniowej, zasilacza prądu elektrycznego i generatora impulsów, który poprzez sondę zmienia częstotliwość pulsacji pola elektrycznego w komorze próżniowej.

Istotą wynalazku jest sposób usuwania twardości przemijającej i trwałej wody przy użyciu niskociśnieniowej, niskotemperaturowej plazmy jarzeniowej o niskiej częstości w taki sposób, że do wody wodociągowej dodaje się co najmniej 10% stężonego wodorotlenku amonu, a powstały roztwór poddaje się działaniu niskociśnieniowej, niskotemperaturowej plazmy jarzeniowej o niskiej częstości.

Przedmiotem wynalazku jest sposób obróbki plazmowej wody wodociągowej przy wykorzystaniu plazmy niskotemperaturowej. Sposób charakteryzuje się tym, że woda wodociągowa znajduje się w pojemniku lub przepływa przez przepływowy pojemnik cieczy umieszczony wewnątrz lub na zewnątrz komory próżniowej, w której to komorze utrzymywane jest ciśnienie pomiędzy 10^{-1}–10^{-3} hPa, wytwarza się impulsowe pole elektryczne, w wyniku czego, pod wpływem plazmy, na skutek przekazywanej energii kinetycznej jonów resztkowych gazów zmieniają się własności fizyko-chemiczne.

Po ogrzaniu, wytrąca się nieosiadający drobnokrystaliczny osad niewykazujący w trakcie kilku dni żadnej tendencji do osiadania i zbrylania się. Analiza chemiczna osadu wykazała, że jest to mieszanina soli stanowiących o twardości przemijającej oraz stałej, a także pewna ilość soli stanowiących o mineralizacji wody.

Skład osadu opisany jest wzorem: $\mathbf{Ca_{0.85}Mg_{0.10}Fe_{0.05}[CO_3]}$

Struktura krystaliczna wytrąconego osadu:

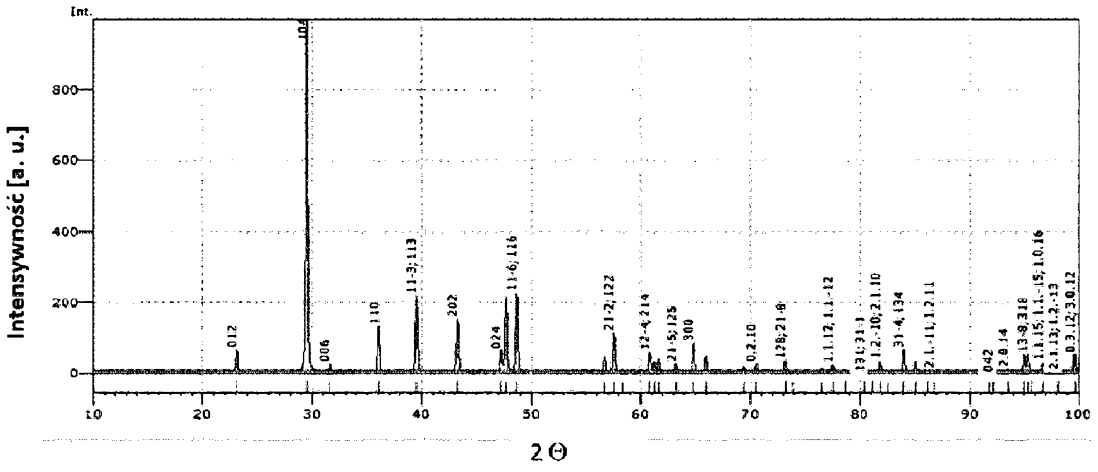
Układ krystalograficzny ***romboedryczny***

Grupa przestrzenna ***R-3c*** *(167)*

Stałe sieciowe ***a = 0.4985 nm, c = 1.6994 nm, V = 0.3646 nm^3***

Współrzędne atomów

Pierwiastki	**Pozycja krystalogr.**	**x**	**y**	**z**
O	*18e*	0.2577	0	1/4
0.85Ca+0.10Mg+0.05Fe	*6b*	0	0	0
C	*6a*	0	0	1/4



Podczas ekspozycji osadu na działanie roztworu znajdującego się nad nim struktura się nieznacznie zmienia, jednakże nie ma to znaczącego wypływu na skład i właściwości osadu.

Skład osadu opisany jest wzorem: $Ca_{0.83}Mg_{0.12}Fe_{0.05}[CO_3]$

Struktura krystaliczna osadu:

Układ krystalograficzny ***romboedryczny***

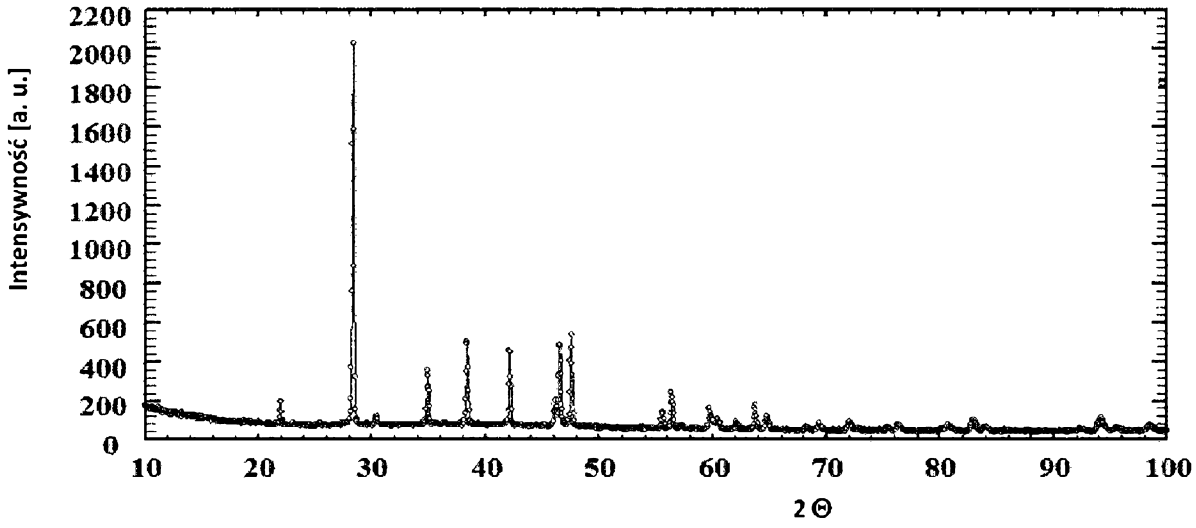
Grupa przestrzenna ***R-3c*** *(167)*

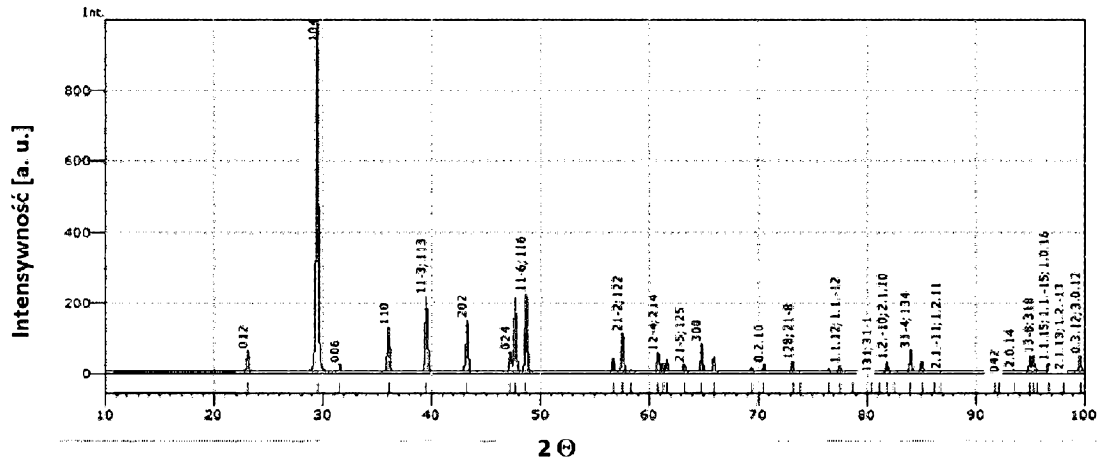
Stałe sieciowe ***a = 0.4979 nm, c = 1.6989 nm,***

Współrzędne atomów

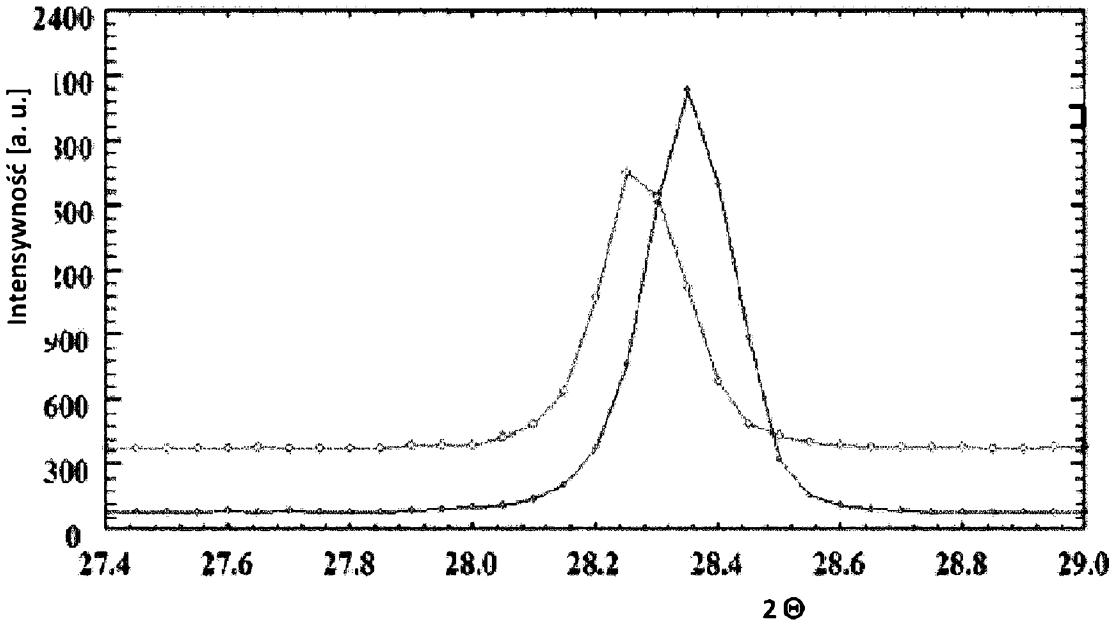
Pierwiastki	**Pozycja krystalogr.**	**x**	**y**	**z**
O	*18e*	0.2577	0	1/4
0.83Ca+0.12Mg+0.05Fe	*6b*	0	0	0
C	*6a*	0	0	1/4

Dyfraktogram doświadczalny osadu oraz obliczony po 3 dniach przetrzymywania osadu nad roztworem.



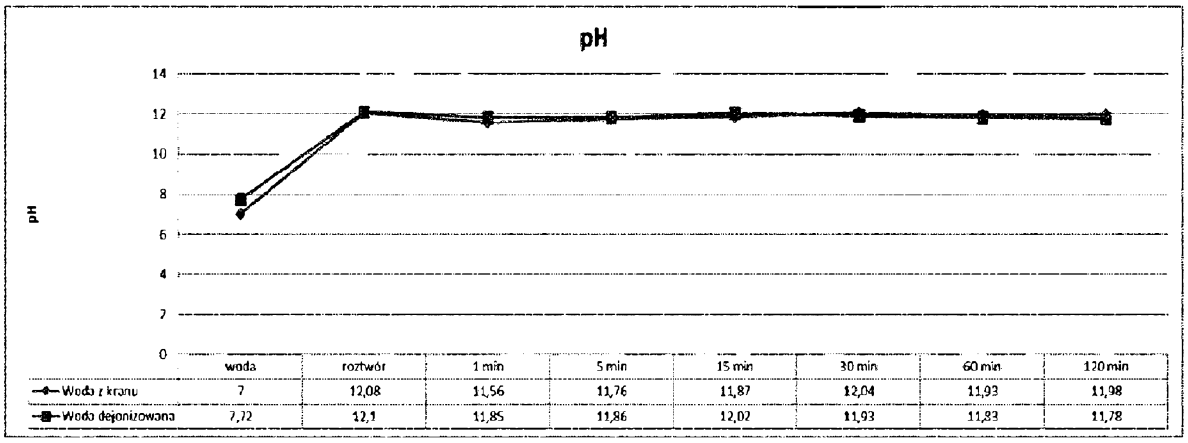


Przesunięcie refleksów dyfrakcyjnych dla układu po 3 dniach przetrzymywania osadu nad roztworem w stronę większych kątów 2θ świadczy o zmniejszeniu stałych sieciowych wskutek zmniejszenia zawartości wapna i wzrostu zawartości magnezu.



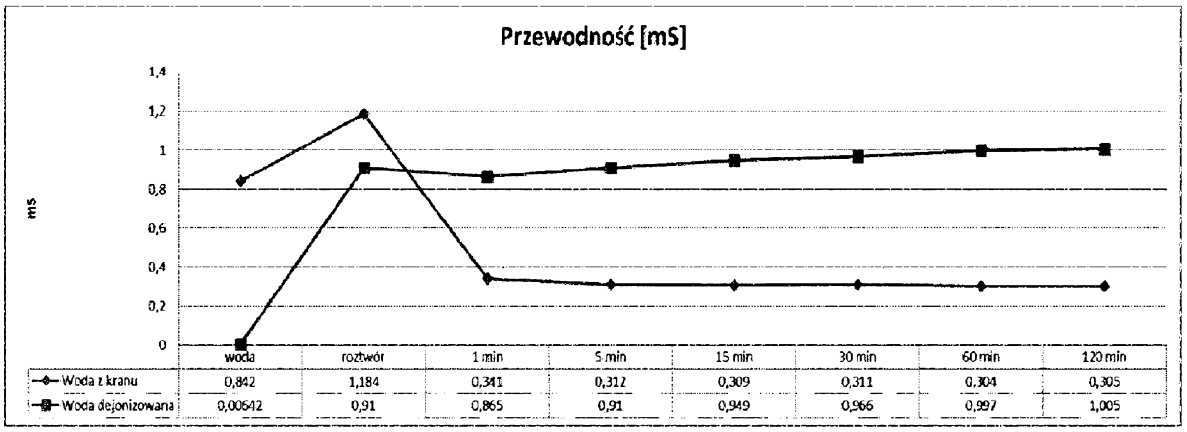
Taka obróbka wody przed podaniem jej do kotła powoduje pozbawienie tej wody twardości przemijającej i trwałej i równocześnie obniża stopień zmineralizowania wody, co pokazują zmiany pH oraz przewodności układu.

Dodatek wodorotlenku amonu powoduje powstanie odczynu zasadowego, co zapobiega także korozji instalacji. Czas ekspozycji roztworu na działanie niskociśnieniowej, niskotemperaturowej plazmy jarzeniowej o niskiej częstości nie powoduje zmian pH układu.



	woda	roztwór	1 min	5 min	15 min	30 min	60 min	120 min
Woda z kranu	7	12,08	11,56	11,76	11,87	12,04	11,93	11,98
Woda dejonizowana	7,22	12,1	11,85	11,86	12,02	11,93	11,83	11,78

Dodatek wodorotlenku amonu do wody powoduje już po 1 minucie ekspozycji na działanie niskociśnieniowej, niskotemperaturowej plazmy jarzeniowej o niskiej częstości spadek ilości jonów w roztworze, co wiąże się z powstaniem osadu omówionego powyżej. Dalsza ekspozycja na działanie plazmy nie powoduje dalszego spadku przewodnictwa, co świadczy o tym, że proces tworzenia osadu nastąpił w momencie ekspozycji na działanie plazmy oraz o tym, że powstały osad nie ulega rozpuszczeniu.



	woda	roztwór	1 min	5 min	15 min	30 min	60 min	120 min
Woda z kranu	0,842	1,184	0,341	0,312	0,309	0,311	0,304	0,305
Woda dejonizowana	0,00642	0,91	0,865	0,91	0,949	0,966	0,997	1,005

Opisany efekt jest możliwy dzięki nadaniu wody poprzez działanie plazmy struktury klatratowej. Powstające klatraty wodne zmieniają sposób hydratowania jonów w roztworze, a dodatek amoniaku umożliwia budowanie soli kompleksowych, które nie mają skłonności do agregacji, pozostając w wodzie jako subtelna zawiesina.

Przykład

Do 100 ml wody wodociągowej dodano 10 ml (10% objętościowych) stężonego wodorotlenku amonu (25%). Powstałe roztwory poddano działaniu niskociśnieniowej, niskotemperaturowej plazmy jarzeniowej o niskiej częstości przez okres 1, 5, 15, 30, 60, 90 i 120 minut. Po tym czasie zawiesina została przesączona na lejku szklanym pokrytym bibułą filtracyjną i poddana analizie rentgenograficznej. Roztwory zostały poddane analizie przewodności oraz pH.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób usuwania twardości przemijającej i trwałej wody przy użyciu niskociśnieniowej, niskotemperaturowej plazmy jarzeniowej o niskiej częstości **znamienny tym**, że do wody wodociągowej dodaje się co najmniej 10% stężonego wodorotlenku amonu, a powstały roztwór poddaje się działaniu niskociśnieniowej, niskotemperaturowej plazmy jarzeniowej o niskiej częstości.