

Wydano 11 września 1943

C 026 1/22

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 31971

Kl. 85 b, 1/01

Magno-Syn-Werk Oskar Ritschel, Duisburg

Sposób usuwania węglanów z wody do picia i wody użytkowej przy jednoczesnym usuwaniu krzemianów za pomocą dołomitu uwodnionego

Zgłoszono 17 kwietnia 1941

Udzielono 1 lipca 1943

Pierwszeństwo: 18 kwietnia 1940 (Niemcy)

Znane jest wydzielanie wolnego lub związanego dwutlenku węgla oraz połączonych z nim substancji wytwarzających twardość, jak wapna i magnezji, przez dodawanie rozcieńczonej lub nasyconej wody wapiennej, mleka wapiennego albo stałego wodorotlenku wapnia na zimno lub na ciepło, przy czym następuje wytrącanie głównie jednowęglanu wapnia względnie wodorotlenku magnezu w postaci osadów trudnorozpuszczalnych.

Przy użyciu wodorotlenku wapnia przy wlewaniu do odtwardzanej wody następuje najpierw bardzo duże rozcieńczenie. Wskutek tego opóźnia się pożądana reakcja. Rozpuszczony wodorotlenek wapnia dysocjuje i konieczne jest połączenie po-

wstałych jonów z zawartymi w wodzie jonami wapnia względnie dwuwęglanu itd. w celu asocjacji na węglan wapnia itd. Przebieg ten jest powodowany tym, że jony wymagają pewnego okresu czasu, aby wskutek dyfuzji i ruchu mechanicznego utworzył się jednowęglan. Powstałe cząsteczki jednowęglanu osadzają się stopniowo w postaci większych cząstek koloidalnych i osiągają wreszcie taką wielkość, że umożliwiające jest powstawanie zawiesiny. Także wytwarzanie się zawiesiny cząstek w wielkości ponad koloidalnej wymaga pewnego czasu, wynoszącego na ciepło 1,5 do 2 godzin, na zimno zaś — 2 do 4 godzin i więcej. Z tego powodu usuwanie węglanów za pomocą wodorotlenku wap-

nia wymaga dużych zbiorników reakcyjnych. Dalej trzeba dodawać wodorotlenku wapnia dokładnie odpowiednio do ilości i składu wody. Nadmiar wodorotlenku wapnia, który działa wprawdzie skutecznie na usuwanie węglanów, nie jest jednak pożądany przy dalszym użyciu wody jako wody do picia, do innego użytku i jako wody kotłowej.

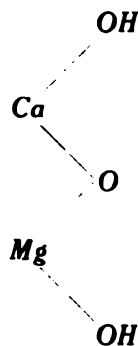
Dalej znane jest usuwanie rozpuszczonego w wodzie dwutlenku krzemowego w ten sposób, że wodę wprowadza się w zetknięcie z żelami wodorotlenku magnezu w postaci zawiesiny lub stałych mas ziarnistych, albo też przez dodawanie przed lub po odtwardzeniu wody szczególnie aktywnego tlenku magnezowego w postaci sproszkowanej lub mlecznej zawiesiny lub przez przepuszczanie wody przez mieszaninę papki z tlenku względnie wodorotlenku magnezowego. Stosowanie stałych żeli tlenków magnezowych ma tę wadę, że powierzchnia aktywna zostaje zbyt szybko wypełniona wskutek tworzenia się krzemianów lub z innych powodów, wskutek czego ustaje usuwanie krzemianów. Także przy użyciu roztworów tlenku magnezowego konieczny jest pewien okres czasu do rozpoczęcia skutecznego działania i pewna wielkość przepływanej warstwy papki. Nawet bardzo czysty strącony tlenek magnezowy wymaga dłuższego czasu do przemiany na wodorotlenek, mogący sam reagować.

W sposobie według wynalazku niniejszego zamiast jednoczesnego lub kolejnego użycia wodorotlenku wapnia lub tlenku względnie wodorotlenku magnezu stosuje się dolomit uwodniony, wytwarzany przez wypalanie dolomitu naturalnego i późniejsze gaszenie go. Ten dolomit uwodniony zawiera wapń w postaci wodorotlenku, magnez zaś jako tlenek.

Skład dolomitu np.	
$SiO_2 + Fe_2O_3 + Al_2O_3$	6,9%
CO_2	4,5%
Zawartość wody	12,1%
CaO	48,5%
MgO	28,8%
	100,8%
strata przy wypalaniu	16,6%

W substancji wolnej od $H_2O + CO_2$ znajduje się $CaO = 58,0\%$
 $MgO = 34,2\%$

Na podstawie rozpuszczalności i innych przemian chemicznych tego produktu należy przyjąć, że chodzi w tym przypadku o wodorotlenek mieszanego tlenku wapniowo-magnezowego:



Dolomit uwodniony rozpuszcza się tylko powoli w wodzie. Najpierw powstaje luźna, dość gruba papka, z której stopniowo powstają wodorotlenek wapnia i magnezu. Przy dodaniu do wody, zawierającej dwuwęglany, dolomitu uwodnionego w postaci roztworu, jego cząsteczki są otoczone nasyconym roztworem wodorotlenku wapnia i zawierają także wodorotlenek magnezu w ilości znacznie przekraczającej zwykłą rozpuszczalność $Mg(OH)_2$. Przy rozrobieniu np. 500 mg dolomitu uwodnionego w 1000 cm³ wody 140 mg CaO i 79,2 MgO rozpuszczają się w postaci wodorotlenków. Przy rozrobieniu 25 g dolomitu uwodnionego w 1000 cm³ wody po 3 godzinnym mocnym mieszaniu rozpuszczają się 1316 mg

CaO i 20 mg MgO w postaci wodorotlenków.

Reakcja jonów wapniowych i dwuwęglanowych następuje więc bezpośrednio na powierzchni cząsteczek zawieszonych, ponieważ tutaj znajdują się stężone roztwory środków strącających. Jednowęglan wapnia wydziela się natychmiast w stanie stałym nie przechodząc przez stan koloidalny. Dalsze wydzielania odbywają się zawsze na poprzednich, służących jako ośrodki krystalizacji. Cząsteczka dolomitu uwodnionego dostarcza stale do roztworu nowych stężonych wodorotlenków do nowych strąceń. Usuwanie węglanów i wydzielanie ich przy użyciu dolomitu uwodnionego zachodzi znacznie szybciej niż przy użyciu wodorotlenku wapnia. Ponieważ rozpuszczanie dolomitu uwodnionego zachodzi stopniowo, nie potrzeba dodawać go dokładnie w ilościach stechiometrycznych, lecz można wprowadzać go w nadmiarze, a nadmiar ten może być używany w znany sposób przez dodawanie wydzielonej papki do świeżej wody (przenoszenie papki za pomocą wtryskiwacza lub pompy).

Wodorotlenek magnezu wydzielający się z dolomitu uwodnionego do roztworu może szybko i całkowicie wiązać dwutlenek krzemowy, zawarty w wodzie, a mianowicie następuje to wiązanie bezpośrednio przy dodaniu i przy zetknięciu z rozpuszczonym dolomit, przy czym nie potrzebne są dłuższe okresy oddziaływania.

Woda oczyszczona w zbiorniku reakcyjnym przepływa następnie przez filtr „Magno”, to znaczy filtr naładowany częściowo wypalonym materiałem dolomitowym. Tu następuje mechaniczna dokładna filtracja i wytrącanie pozostałych soli wytwarzających twardość oraz koloidalnego krzemianu magnezowego. Oczyszczona woda jest zupełnie przezroczysta, bezbarwna, nie zawiera żelaza, związków manganu i posiada tylko około 1—2° niemieckich stopni twardości węglanowej bez większych nad-

miarów wodorotlenku wapnia. Ponadto jej zawartość dwutlenku krzemowego wynosi poniżej 1 mg/l, a zwykle poniżej 0,5 mg/l.

Sposób według wynalazku może być przeprowadzany w każdym istniejącym urządzeniu do odtwardzania, wobec czego w urządzeniach nie przygotowanych do usuwania krzemianów można to osiągnąć, a prócz tego zwiększyć sprawność tych urządzeń dzięki większej szybkości reakcji.

Sposób według wynalazku może być każdej chwili odtworzony laboratoryjnie. Przeprowadzono przez szereg tygodni próby praktyczne z ilością wody 50 m³/h z dobrym wynikiem. Woda o twardości dwuwęglanowej 7° niemieckich wymagała do odtwardzenia 70 g CaO . Użyty dolomit uwodniony zawierał 35% czynnego CaO , wobec czego do odtwardzania użyto 200 g dolomitu uwodnionego na 1 m³ wody. Ponieważ zawartość MgO w dolomicie uwodnionym wynosiła 25%, dodano tym samym 50 g MgO na 1 m³ wody. Zawartość dwutlenku krzemowego w wodzie surowej wynosiła 9 mg/l. Wodę surową ogrzano do 90°C. Po dodaniu dolomitu uwodnionego, zawartość SiO_2 maleje po krótkim czasie reakcji, wynoszącym kilka minut, do 5 mg/l. W zbiorniku reakcyjnym maleje zawartość SiO_2 do 2—3 mg/l, po przefiltrowaniu zaś przez filtr „Magno” — do 0,5—0,8 mg/l. Przez dalsze filtrowanie przez trwale na działanie ciepła środki wymieniające zasady można całkowicie usunąć twardość pozostałą, wobec czego oczyszczona woda może być użyta bezpośrednio do zasilania kotłów na najwyższe ciśnienia (powyżej 100 atm).

Związki magnezowe, zawarte w wodzie surowej, wskutek zasadowości wodorotlenku wapnia są przeprowadzane w wodorotlenek magnezu, który się łatwo wydziela, ponieważ roztwór zawiera już wodorotlenek magnezu z dolomitu uwodnionego.

Gdy woda surowa prócz twardości spowodowanej węglanami posiada także twardość spowodowaną niewęglanami, można ją

usunąć w znany sposób przez jednoczesne dodawanie sody.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób usuwania węglanów z wody do picia i wody użytkowej przy jednoczesnym usuwaniu krzemianów za pomocą dolomitu uwodnionego, znamienny tym, że do oczyszczanej wody dodaje się roztworu dolomitu uwodnionego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że przed dodaniem dolomitu uwodnionego wodę ogrzewa się do 90°C.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że ogrzewanie wody do 90°C usku-

tecznia się po dodaniu dolomitu uwodnionego.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że w celu usunięcia twardości spowodowanej niewęglanami dodaje się jednocześnie sody.

5. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że wodę zarobioną dolomitem uwodnionym filtruje się przez filtr naładowany znaną masą filtrową.

M a g n o - S y n - W e r k
O s k a r R i t s c h e l
Zastępca: inż. **F. Winnicki**
rzecznik patentowy