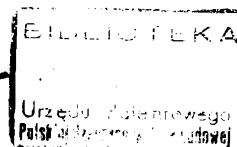


10 września 1929 r.

CO2 b 1/24

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIIS PATENTOWY

Nr 10394.

Kl. 85 b 1.

Arthur Rosenheim
(Berlin-Charlottenburg, Niemcy).

Sposób usuwania rozpuszczonego kwasu krzemowego z cieczy w szczególności z wody użytkowej.

Zgłoszono 4 maja 1928 r.

Udzielono 30 kwietnia 1929 r.

Pierwszeństwo: 4 czerwca 1927 r. dla zastrz. 1—5, 8, 10—12; 9 sierpnia 1927 r.
dla zastrz. 6, 7, 9, 13—17 (Niemcy).

Wynalazek dotyczy sposobu usuwania kwasu krzemowego z cieczy, a w szczególności z wody użytkowej, względnie z wodnych roztworów (także z roztworów zawierających sole).

Jak wiadomo zgodnie z dzisiejszymi poglądami kwas krzemowy, zawarty w wodzie w rozpuszczalnej postaci koloidalnej, przyczynia się znacznie do tworzenia się kamienia kotłowego. Również i przy stosowaniu wody do innych celów rozpuszczony w niej kwas krzemowy okazał się szkodliwy. Zawartość rozpuszczonego kwasu krzemowego w rozmaitych gatunkach wody surowej waha się i wynosi przeważnie 20—30 mg, a nawet i więcej w litrze.

Wykryto, że kwas krzemowy koloidalny rozpuszczony w cieczach, np. w wodzie użytkowej, daje się w bardzo prosty sposób usunąć albo całkowicie albo w takim stopniu, że pozostałe jego resztki nie są już szkodliwe; wystarcza w tym celu pozostawić takie ciecze w przeciągu czasu odpowiednio do ilości zawartego w nich kwasu krzemowego w zetknięciu z nierozpuszczalnymi w wodzie żelami tlenków metali. Żelami zdatnymi do stosowania w myśl wynalazku są żele tlenków metali, odznaczających się tem, że z wodnych roztworów ich soli można stracić koloidalne wodorotlenki. Warunkom tym odpowiadają żele: tlenku żelaza tlenku chromu, tlen-

ku glinowego, cynkowego, kadmowego, tlenku miedzi; żele kwasów: tytanowego, cynowego, żele dwutlenku cyrkonu, tlenku toru, kwasu wolframowego i t. d. Wszystkie te żele, które można stosować w myśl wynalazku, tworzą z kolooidalnie rozpuszczonym w cieczy kwasem krzemowym praktycznie nierozpuszczalne, albo trudno rozpuszczalne związki adsorbcyjne kwasu krzemowego, wielokrzemiany lub krzemiany podwójne.

Zgodnie z wynalazkiem można również stosować mechaniczne mieszaniny żelów tlenków metali. W pewnych warunkach można także używać związków, albo mieszanin w rodzaju związków tych żelów tlenków metali, można np. stosować mieszaninę (strąconych osadów) żelu kwasu tytanowego i żelu tlenku żelaza, strąconych z roztworów chlorków zapomocą amonjaku, albo podobnych materiałów. W taki sam sposób można stosować hydrożelowe związki kwasu cynowego z gliną albo kwasu tytanowego z tlenkiem toru. Stosunek pomiędzy poszczególnymi hydrożelowymi składnikami w mieszaninach żelowych o charakterze związku chemicznego może być stechiometryczny, niższy od niego, albo wyższy. Tak więc np. można stosować mieszaniny z zawartością 90% żelu kwasu tytanowego i 10% żelu kwasu cynowego, albo odwrotnie, lub 90% żelu tlenku cynkowego i 10% żelu tlenku żelaza lub odwrotnie i t. d. Również można stosować mieszaniny z trzech lub więcej żelów tlenków metali w dowolnym stosunku, w celu usunięcia rozpuszczonego kwasu krzemowego z cieczy.

Celowe okazało się stosowanie wysuszonych i przed użyciem rozdzielonych na drobne ziarna żelów albo ich mieszanin. Można także żele (albo ich mieszaniny) stosować osadzone na materiałach obojętnych, organicznych albo nieorganicznych. Materiałami takimi są np. koks i węgiel aktywny, uwolnione od rozpuszczalnego kwasu krzemowego, tkaniny włókniste, trociny, ce-

luloza, skały, najlepiej porowate i niemożące oddawać zawartego w nich kwasu krzemowego, albo takie których kwas krzemowy dzięki obróbce stał się nierozpuszczalny, jak np. kreda, marmur, pumeks, glinaka palona lub podobne. Powyżej wymienione materiały, ogólnie stosowane z żelami albo z ich mieszaninami, mogą również służyć jako podłoże, na które osadza się żele lub ich mieszaniny.

Zamiast gotowych żelów lub ich mieszanin w celu usuwania kwasu krzemowego z cieczy, można te żele lub ich mieszaniny częściowo lub całkowicie wytwarzać przy pomocy cieczy, przeznaczonej do oczyszczenia. Wykonywa się to w sposób poniższy: do cieczy przeznaczonej do oczyszczania, albo do części tej cieczy, dodaje się obliczone ilości substancyj niezbędnych do otrzymania żelów, albo ich mieszanin, a mianowicie sól, albo sole metali, oraz alkalja lub materiały w odczynie alkalicznym, jak amonjak. Jeżeli ciecz przeznaczona do obróbki zawierają substancje potrzebne do wytworzenia żelu, to należy fakt ten uwzględnić przy dobieraniu dodatków. Wytwarzanie żelów w przeznaczonych do oczyszczenia wodnych roztworach może się również odbywać zapomocą stosowania tlenków metali, lub wodorotlenków w mieszaninie z żelami, albo mieszaninami tlenków i wodorotlenków, tworzącymi żel w zetknięciu z wodą. Materiałami takimi są np. tlenki i wodorotlenki magnezu, cynku, kadmu, miedzi, manganu i t. d. Jednakże stosowanie substancyj, które dopiero tworzą żel z płynem podlegającym oczyszczeniu nie jest tak korzystne, jak stosowanie żelów uprzednio przygotowanych. Te ostatnie bowiem są bardziej czynne niż żele wytworzone w oczyszczanej cieczy; a prócz tego żele takie mogą być uwolnione od soli, tworzących się przy ich otrzymywaniu, skutkiem czego sole te nie przechodzą do oczyszczanej cieczy.

Okazało się dalej, że przy usuwaniu

kwasu krzemowego z wody sposobem stanowiącym niniejszy wynalazek zapomocą żelów albo ich mieszanin, można jednocześnie osiągnąć zmiękczenie wody. Ciała nadające wodzie twardość zostają z niej całkowicie lub częściowo usunięte, przyczem przy wymianie zasad żadne inne aniony nie przechodzą do roztworu, jak to ma miejsce przy zwykłej wymianie zasad. Szczególnie skuteczne jest to zmiękczenie wody przy użyciu żelów albo mieszanin żelów, zawierających zasady, albo związki działające zasadowo, jak np. wodorotlenki, borany, fosforany, gliniany alkaliów lub podobne ciała. Zasady albo związki reagujące zasadowo usuwają przytem nietylko rozpuszczony kwas krzemowy, lecz także składniki nadające wodzie twardość, a mianowicie wapno i sole magnezu, jak również żelazo i mangan, zawarte w wodzie. Żele zawierające zasady albo związki reagujące zasadowo otrzymuje się np. przez strącenie tych żelów nadmiarem alkaliów z roztworów soli metalu, przyczem nie usuwa się później alkaliów całkowicie.

Użyte do wytwarzania żelów materiały i mieszaniny mogą w pewnych warunkach zawierać obok zwykłych zanieczyszczeń nieco kwasu krzemowego. Ilość tego kwasu nie powinna być jednakże zbyt duża, ponieważ wpływa to ujemnie na zdolność wchłaniania kwasu krzemowego przez żel. Wskazane również okazało się usunięcie z żelów albo ich mieszanin czynników nadających twardość wodzie, jeszcze przed zastosowaniem tych żelów do usunięcia kwasu krzemowego, ponieważ wymienione czynniki osłabiają usuwające kwas krzemowy działanie żelów albo ich mieszanin. Usuwanie tych czynników skutecznia się wogóle zapomocą tych samych środków, jak przy wymianie zasad, a mianowicie zapomocą rozpuszczalnych w wodzie soli alkaliów, np. chlorków alkaliów, azotanów alkaliów i t. d. Dopiero po usunięciu związków, nadających wodzie twardość, przystępuje się

do usuwania kwasu krzemowego. Można jednak oba te procesy połączyć, jeżeli się ma do rozporządzenia dostateczną ilość żelu w stosunku do czynników nadających wodzie twardość.

Zamiast usuwać z wody wymienione czynniki w taki sam sposób, jak rozpuszczony kwas krzemowy można je uprzednio usunąć w inny sposób dowolny, np. stosując naturalne albo sztuczne materiały posiadające zdolności do wymiany zasad, jak zeolity. Usuwanie kwasu krzemowego skutecznia się następnie według wynalazku przez zetknięcie wody z żelami albo ich mieszaninami.

Zgodnie z wynalazkiem usuwanie rozpuszczonego kwasu krzemowego z cieczy skutecznia się najlepiej w filtrach o złożach żelów, albo mieszaninach żelów tlenków metali, przez które ciecz się filtruje. W takim filtrze można zastosować rozmaite warstwy różnych żelów, albo mieszanin żelów jedna na drugiej. Można również otrzymywać zapomocą mieszania te żele w wodzie w postaci zawiesiny, aby po osadzeniu się i odciągnięciu lub odfiltrowaniu wody otrzymać roztwory wolne od kwasu krzemowego albo zawierające nieznaczną jego ilość. Można także stosować filtry, w których woda styka się najprzód z ciałami posiadającymi zdolność do wymiany zasad, w celu usunięcia związków, nadających jej twardość, a dopiero potem przechodzi przez warstwy złożone z żelów, albo ich mieszanin. Możliwe jest również postępowanie odwrotne, a mianowicie oczyszczenie wody zapomocą żelów albo ich mieszanin, przed przepuszczeniem jej przez związki, mające zdolność do wymiany zasad, chociaż przy takim postępowaniu część związków nadających wodzie twardość, zostaje wchłonięta przez żele, oraz istnieje niebezpieczeństwo że z zawierającego kwas krzemowy związku wymieniającego zasady kwas ten znowu dostanie się do wody.

Żele albo ich mieszaniny, które straci-

ły swą zdolność pochłaniania kwasu krzemowego, dają się regenerować. Uskutecznia się to np. wprowadzając te żele w zetknięcie z ługiem potasowym 1—5% -owym w stanie ciepłym zapomocą mieszania albo przefiltrowania przez filtr dla żelu, dopóty, aż dostateczna ilość kwasu krzemowego zostanie związana przez ług. Żele rozpuszczalne w alkaliach, jak np. żel glinowy oraz inne żele, można regenerować zapomocą roztworów potażu i sody, trójfosforanu sodowego i podobnych alkalicznych lub oddzielających alkalia związków. Następnie alkalia wypłukuje się dopóty, dopóki odpływająca woda nie stanie się obojętna i żele można stosować ponownie do usuwania kwasu krzemowego. Usuwanie kwasu krzemowego wchłoniętego przez żele może się odbywać zapomocą innych substancyj, które, jak np. molibdeniany, tworzą z kwasem krzemowym rozpuszczalne złożone krzemiany. Tak więc można wyczerpane żele lub ich mieszaniny przepłukać np. 1—5% -owym roztworem molibdenianu amonowego, filtrując ten roztwór przez żele. Również i przez ogrzewanie, np. zapomocą obróbki gorącą wodą, albo zapomocą przeprowadzania lub doprowadzania nagrzaney pary wodnej, można uskutecznić regenerację żelów. To samo osiąga się, działając na wyczerpane żele wodą, zawierającą wolny kwas węglowy, najlepiej pod ciśnieniem. Usunięte zostają przytem w postaci dwuwęglanów nietylko czynniki nadające wodzie twardość, lecz także zostają wydzielone duże ilości kwasu krzemowego.

Na wyczerpane żele albo ich mieszaniny można działać poszczególnymi środkami regeneracyjnymi po kolei albo wszystkimi środkami jednocześnie. Wchłonięte zasady dadzą się wyługować z żelów zapomocą rozcieńczonych wodnych roztworów kwasów, jako to około $\frac{1}{2}$ — 1% -owym roztworem kwasu octowego, mrówkowego, solnego. W pewnych warunkach przecho-

dzi przytem do roztworu i część kwasu krzemowego. Roztwory użyte do regeneracji można stosować powtórnie aż do całkowitej ich nieczynności, przyczem można niemi działać kilkakrotnie na ten sam materiał albo stosować je kolejno do regeneracji coraz to innych wyczerpanych żelów lub ich mieszanin. Dzięki obróbce wody zapomocą żelów lub innych mieszanin zostaje z niej usunięty nietylko rozpuszczony kwas krzemowy, lecz także substancje humusowe, siarkowodór i szereg innych zanieczyszczeń obok związków nadających wodzie twardość.

Przykład I. Żel tlenku żelaza wytrącony na zimno, np. zapomocą amonjaku, przemywa się i suszy przy temperaturze około 80 — 90°C. Wysuszony żel (przemywanie może się odbywać również dopiero w tem stadjum) rozdrabnia się na ziarna odpowiedniej wielkości i umieszcza się w filtrze. Ciecz podlegającą uwolnieniu od rozpuszczonego kwasu krzemowego przepuszcza się z taką szybkością przez taki filtr z żelu tlenku żelaza, aby przefiltrowana ciecz zawierała jeszcze potrzebną ilość kwasu krzemowego. Regulując szybkość przepływu cieczy zawierającej kwas krzemowy przez filtr, można odpowiednio otrzymać żądany stopień zawartości kwasu krzemowego w przefiltrowanej cieczy. Zawartość kwasu krzemowego w surowej i w oczyszczonej wodzie oznacza się metodą Wincklera (Zeitschr. f. angew. Chemie 1914. Str. 511).

W wodzie surowej, np. zawierającej 17 mg kwasu krzemowego w litrze, można tę zawartość obniżyć do 3 mg na litr, stosując szybkość filtrowania 100 części objętościowych wody przez 50 części żelu w ciągu czterech minut. Przy dalszem filtrowaniu zawartość kwasu krzemowego w wodzie przefiltrowanej powoli wzrasta. Po przefiltrowaniu 80 000 części objętościowych wody przez ten sam filtr filtrat zawiera około 7,5 — 9 mg kwasu krzemowego.

Jeśli szybkość sączenia obniżyć czterokrotnie, to zawartość kwasu krzemowego w wodzie przefiltrowanej spada znowu do 5 mg. Po zregenerowaniu materiału filtrującego otrzymuje się ponownie stosunki pierwotne.

Przykład II. Żel tlenku glinowego stracony z technicznego roztworu chlorku glinowego niewielkim nadmiarem amoniaku na zimno, przemity i wysuszony przy temperaturze około 80 — 90°C działa tak samo, jak żel tlenku żelaza w przykładzie I. Regenerację żelu tlenku glinowego uskutecznia się zapomocą ¼ % roztworu sodowego, który można również stosować do regeneracji żelu tlenku żelaza w przykładzie I.

Przykład III. Tlenek cyrkonu stracony na zimno z roztworu chlorku cyrkonu amoniakiem, a następnie przemity i wysuszony przy temperaturze około 70° — 90°C daje doskonały żel, zdolny do wiązania dużych ilości kwasu krzemowego. Regeneracja odbywa się tak samo, jak w przykładzie I i II.

Przykład IV. Żel tlenku tytanowego otrzymany z chlorku tytanowego w taki sam sposób, jak żel tlenku żelaza, wiąże również znaczne ilości rozpuszczonego w wodzie kwasu krzemowego. Regeneracja jak w przykładach od I do III.

Przykład V. Stwierdzony albo wyprażony tlenek manganu w postaci ziarnistej przy zetknięciu z wodą przechodzi w żel wodorotlenku manganowego, zdolnego do wiązania znacznych ilości kwasu krzemowego. Przed przefiltrowaniem jednak rozpuszcza się część wodorotlenku manganowego. Dlatego też przed dalszym myciem należy wodę jeszcze raz przesaczyć.

Przykład VI. Podobnie jak tlenek manganu działa tlenek cynku. Również i tutaj celowe jest ponowne przesaczenie, aby uwolnić wodę od zawieszonego tlenku cynkowego, względnie cząstek wodorotlenku.

Przykład VII. Kwas cynowy stracony na zimno z podwójnej soli chlorku cynko-

wego i sodowego daje po wysuszeniu produkt hydrożelowy, pochłaniający kwas krzemowy z wody.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób usuwania rozpuszczonego kwasu krzemowego z cieczy, szczególnie z wody użytkowej, znamienny tem, że ciecz tę wprowadza się w zetknięcie z nierozpuszczalnymi w wodzie żelami tlenków metali.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że się stosuje nierozpuszczalne w wodzie żele tlenków takich metali, których roztwory soli przez strącenie alkalicznymi dają koloidalny wodorotlenek.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że stosuje się żele tlenków żelaza, glinu, manganu, cyrkonu, cyny i t. d.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że się stosuje mieszaniny żelów.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tem, że się stosuje żele wysuszone, przy czem najlepiej jest je stosować w postaci ziarn.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tem, że się stosuje żele, albo mieszaniny żelów zmieszane z materiałami obojętnymi organicznymi albo nieorganicznymi.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamienny tem, że się stosuje żele albo mieszaniny żelów osadzone na obojętnym podłożu.

8. Odmiana sposobu według zastrz. 1 — 7, znamienna tem, że zamiast żelów tlenków metali stosuje się częściowo lub wyłącznie takie żele albo ich mieszaniny, które zawierają substancje reagujące zasadowo.

9. Odmiana sposobu według zastrz. 1 — 8, znamienna tem, że stosuje się zamiast żelów lub ich mieszanin, albo łącznie z nimi, nierozpuszczalne w wodzie tlenki albo

wodorotlenki metali lub mieszaniny tylko tlenków albo tylko wodorotlenków metali, lub wreszcie mieszaniny tlenków metali z wodorotlenkami metali, które przy zetknięciu z wodą wytwarzają żele.

10. Sposób według zastrz. 1 — 9, znamienny tem, że ciecz, a w szczególności wodę przeznaczoną do użytku, przepuszcza się przez warstwę żelów albo ich mieszanin albo przefiltrowuje się przez substancje tworzące z wodą żele.

11. Sposób według zastrz. 1 — 10, znamienny tem, że przed lub podczas usuwania kwasu krzemowego uskutecznia się usuwanie związków, nadających wodzie twardość.

12. Sposób regeneracji żelów, ich mieszanin albo substancyj tworzących żele, stosowanych w sposobach według zastrz. 1 — 11, znamienny tem, że się do tego celu stosuje wodne roztwory alkaliów albo substancyj, działających alkalicznie, skutkiem hydrolizy.

13. Sposób regeneracji żelów, ich mieszanin albo substancyj tworzących żele, stosowanych w sposobach według zastrz. 1 — 11, znamienny tem, że użyte żele lub ich mieszaniny obrabia się wodnemi roztworami materjałów, które, jak np. molibdeniany, tworzą z kwasem krzemowym rozpuszczalne w wodzie krzemiany złożone.

14. Sposób regeneracji żelów, ich mieszanin albo substancyj, tworzących żele,

stosowanych w sposobach według zastrz. 1 — 11, znamienny tem, że zużyte żele lub ich mieszaniny obrabia się gorącą wodą albo parą wodną.

15. Sposób regeneracji żelów, ich mieszanin albo substancyj tworzących żele, stosowanych w sposobach według zastrz. 1 — 11, znamienny tem, że zużyte żele lub ich mieszaniny obrabia się wodnemi roztworami kwasów, np. wodą, zawierającą kwas węglowy, octowy lub mrówkowy i tym podobne kwasy, pod ciśnieniem zwykłym lub zwiększonym.

16. Sposób regeneracji żelów, ich mieszanin albo substancyj tworzących żele, stosowanych w sposobach według zastrz. 1 — 11, znamienny tem, że się stosuje jednocześnie albo po kolei kilka rodzajów regeneracji, wymienionych w zastrz. 12—15.

17. Sposób regeneracji żelów, ich mieszanin albo substancyj tworzących żele, stosowanych w sposobach według zastrz. 1 — 16, znamienny tem, że pochłonięte przez żele lub ich mieszaniny związki nadające wodzie twardość usuwa się zapomocą wodnych roztworów soli alkaliów, w szczególności zapomocą wodnego roztworu soli kuchennej.

Arthur Rosenheim.
Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.

