

URZĄD PATENTOWY
w WARSZAWIE
OPIS PATENTOWY

Co2 b1/40

Nr 30304

Kl. 85 b, 1/05

Permutit Aktiengesellschaft, Berlin

**Sposób usuwania soli i kwasów, prócz kwasu krzemowego, z cieczy,
zwłaszcza wody**

Zgłoszono 11 lipca 1936

Udzielono 9 stycznia 1942

Pierwszeństwo: 27 lipca 1935 (Niemcy)

Znane są liczne sposoby oczyszczania wody do celów przemysłowych i do użytku domowego, zwłaszcza zaś do zasilania kotłów parowych. Sposoby te polegają częściowo na strącaniu chemicznym lub adsorpcji substancji rozpuszczonych w wodzie oraz na usuwaniu ich, zwłaszcza zaś na usuwaniu przez wymianę zasad związków powodujących twardość wody. Wszystkie te sposoby posiadają tę niedogodność, że otrzymywana woda zawiera mniejsze lub większe ilości soli potasowców, powstałych wskutek przemiany soli wapniowców, a więc ze związków powodujących twardość wody. Prócz tego należy tu również uwzględnić te ilości soli pota-

sowców, jakie się znajdują prawie we wszystkich wodach obok soli wywołujących twardość i nie dają się usunąć za pomocą żadnego z powyższych sposobów.

Przez wymianę jonów wodorowych osiąga się całkowite lub prawie całkowite usunięcie z wody jej kationów. Jednakże aniony pozostają przy tym zasadniczo w roztworze, wskutek czego otrzymuje się wodę zawierającą wolny kwas węglowy, pochodzący z twardości węglanowej, i wolny kwas mineralny, pochodzący z twardości siarczanowej lub twardości niewęglanowej. Wolny kwas węglowy można z łatwością usunąć np. przez przewietrzanie, stosowanie zmniejszonego ciśnienia,

ogrzewanie lub w podobny sposób. Inaczej jednak przedstawia się sprawa w przypadku obecności kwasów mineralnych, ponieważ są one bądź zupełnie nielotne, bądź też wskutek rozcieńczenia nie dają się odpędzić nawet wówczas, gdy są lotne. Ponieważ jednak wody, zawierającej kwas mineralny, w większości przypadków, nie można stosować do użytku, zwłaszcza zaś do zasilania kotłów, więc te kwasy mineralne należało ponownie zobojętniać względnie proces wymiany przeprowadzać w taki sposób, aby już podczas samego procesu wymiany następowało zobojętnienie kwasów mineralnych. W tych wszystkich przypadkach do wody wprowadza się dodatkowo co najmniej taką ilość soli, jaka odpowiada twardości siarczanowej. Wodę można co prawda pozbawić tej soli przez strącenie kwasu siarkowego za pomocą zasad, które tworzą z nim sole trudno rozpuszczalne, albo też za pomocą soli takich zasad, których anion daje się z łatwością usunąć, np. za pomocą wodorotlenku baru lub węglanu baru, jednakże proces ten przebiega stosunkowo wolno i niecałkowicie, zwłaszcza przy użyciu węglanu baru. Ponadto bardzo drobny osad osiada w ciągu dość długiego okresu czasu, a prócz tego występują trudności przy dozowaniu, ponieważ należy stosować ściśle równoważne ilości substancji, a niezależnie od tego, przy użyciu węglanu baru, dzięki zraszaniu, do cieczy przedostają się zawsze pewne ilości węglanu baru. Wreszcie należy zaznaczyć, że sposób ten nie nadaje się zupełnie do usuwania kwasu solnego.

Wodę wolną od soli lub też ubogą w sól otrzymuje się według wynalazku w ten sposób, że wodę, która przez wymianę jonów wodorowych utraciła swe kationy metalowe i zawiera przy tym pewną ilość jonów wodorowych, styka się z takimi substancjami, które wiążą kwasy nie oddając przy tym wodzie składników szkodliwych.

Jako tego rodzaju substancje okazały się korzystnymi zwłaszcza tlenki względnie wodorotlenki takich metali, które tworzą nierozpuszczalne związki zasadowe, np. tlenki względnie wodorotlenki żelaza, glinu, cynku, cyny i podobne, nie wywierające szkodliwego działania fizjologicznego. Można jednak również stosować i inne tlenki lub wodorotlenki metali, np. odpowiednie związki miedzi, ołowiu oraz inne o takim samym lub podobnym działaniu.

Sposób według wynalazku może być przeprowadzany rozmaicie.

Wodę kwaśną można mieszać z nadmiarem np. szlamowatego wodorotlenku żelaza, który się otrzymuje z soli żelaza trójwartościowego przez strącanie za pomocą substancji zasadowych na ciepło lub zimno. Wodę zmieszaną z tym wodorotlenkiem filtruje się następnie w celu otrzymania wody obojętnej, zawierającej zaledwie nieznaczne ilości soli i mało różniącej się od wody destylowanej, tym bardziej, że wskutek odkrzemiającego działania wodorotlenku żelaza z wody tej zostaje prawie całkowicie usunięty kwas krzemowy.

Inny przykład wykonania sposobu polega na tym, że sprasowane i wypłukane wodorotlenki metali suszy się, przy czym proces suszenia przeprowadza się w taki sposób, aby odpędzenie wody konstytucyjnej nie było całkowite. Otrzymane produkty, zawierające jeszcze np. od 10% do 20% wody dającej się odpędzić przez żarzenie, poddaje się odpowiedniemu ziarnowaniu, po czym napełnia się nimi filtr, przez który filtruje się wodę kwaśną. Filtrowanie można przeprowadzać zarówno na zimno, jak i na ciepło, jednakże wydaje się, że na zimno można uzyskać lepsze wyniki.

Nieco odmienny przykład wykonania sposobu polega na tym, że wodę kwaśną przepuszcza się przez kawałki samych metali, którym nadano celowo znaczną po-

wierzchnię, względnie w inny sposób styka ją z nimi, przy czym w przypadku zastosowania metalu, tworzącego odmianę dwuwartościową, jak np. żelaza, należy spowodować, aby nastąpiło całkowite wytworzenie się wyższego stopnia utlenienia przez odpowiednie doprowadzenie powietrza lub innych środków utleniających, np. nadmanganianu albo kwasu nadmanganowego, braunsztynu lub kwasu nadsiarkowego, ich soli i produktów przemiany, takich jak nadtlenek wodoru, lub też przez doprowadzenie ozonu, chloru albo podobnych substancji, albo wreszcie przez utlenienie anodowe. W wyniku powyższego następuje wytworzenie się tlenków względnie wodorotlenków z samych metali. Można przy tym stosować wszelkie czynności służące do przyspieszania powstawania wodorotlenków. Zamiast czystych metali można stosować stopy metali, np. stopy cynku i aluminium; można również przez użycie kilku metali, które się mieszczą ze sobą, np. miedzi i żelaza, wytworzyć wewnątrz metalowego filtra ogniwa z tych metali.

Można również stosować materiały pochodzenia naturalnego o tych samych właściwościach, np. bauksyt, braunsztyn lub rudy ławkowe, albo też rudę szpatową. Przy użyciu rudy ostatnio wymienionej konieczne jest dodatkowe traktowanie użytego materiału środkami utleniającymi, wymienionymi powyżej, w celu przemiany żelaza dwuwartościowego na trójwartościowe. Jeżeli nie usunięto już uprzednio kwasu węglowego, wówczas działa on również na węgiel żelazawy i ta sól żelaza dwuwartościowego pod działaniem środków utleniających zostaje również przeprowadzona w postać trójwartościową.

Jeżeli wskutek zbyt dużego stężenia jonów wodorowych (przy kwasowości odpowiadającej prawie punktowi obojętności) nie następuje utlenienie żelaza, wówczas przez dodanie nieznacznej ilości zasad na-

daje się wodzie mniejsze stężenie jonów wodorowych, a więc nadaje się jej słaby odczyn zasadowy, po czym już utlenianie, np. również za pomocą powietrza, przebiega szybko.

Skoro poddaje się obróbce bardziej stężone roztwory soli, np. wodę morską, wówczas na ogół nie udaje się usunąć soli przez jednorazowe traktowanie takiej wody wymiennikami jonów wodorowych i środka absorbującego kwasy. W celu osiągnięcia w tym przypadku dostatecznie dobrego wyniku roztwór należy przeprowadzić przez układ filtrów, które są wypełnione na przemian wymiennikiem jonów wodorowych i środkiem absorbującym kwasy, przy czym filtrów takich może być np. trzy lub dziesięć albo jeszcze większa liczba, aby uchodząca z nich woda była pozbawiona soli w stopniu żądanym, to jest częściowo lub całkowicie. Kolejność włączenia poszczególnych par filtrów z wymiennikiem jonów wodorowych i środkiem absorbującym kwasy może się zmieniać, tak że ostatnie pary filtrów mogą wypaść np. na pierwszym miejscu itd.

Jak podano powyżej, przy traktowaniu wód kwaśnych następuje nie tylko usunięcie kwasu przez związanie go, lecz również usunięcie kwasu krzemowego przez adsorpcję. Należy przy tym podkreślić, że przez obróbkę wody za pomocą tlenków lub wodorotlenków metali zostają jednocześnie usunięte inne zanieczyszczenia wody, np. substancje humusowe, o ile nie usunięto ich uprzednio.

Do obróbki w celu wymiany jonów można stosować wodę, którą uprzednio odkrzemiono, np. wodę potraktowaną odpowiednimi związkami magnezu albo tlenkami względnie wodorotlenkami lub żelami metali. Można również wodę przed wymianą jonów potraktować innymi środkami zmiękczającymi, powodującymi częściowe zmiękczenie, podczas gdy ostateczne zmiękczenie przeprowadza się przez wy-

mianę jonów. We wszystkich wymienionych sposobach należy postępować tak, aby sole potasowców nie dostały się do wody zupełnie lub też dostały się w możliwie małej ilości.

Sposób niniejszy może być stosowany nie tylko przy traktowaniu wody zawierającej substancje, które powodują jej twardość, lecz również i przy traktowaniu takich wód, które zawierają inne sole, np. sole potasowców, ewentualnie obok substancji, które powodują twardość; a więc na ogół biorąc sposób ten można stosować w przypadku rozcieńczonych roztworów soli, które obok np. węglanów lub dwuwęglanów zawierają również sole kwasów mineralnych lub innych.

Regenerację wymienników przeprowadza się za pomocą kwasów, podczas gdy związki metali w przypadkach, gdy jest to opłacalne, regeneruje się za pomocą roztworów zasadowych, np. amoniaku, ługu sodowego, węglanu, sodu i podobnych związków, przy czym związki zasadowe przemienia się ponownie na wodorotlenki.

Przykład. Traktowaniu sposobem według wynalazku poddano wodę, która przy ogólnej twardości 10,5 stopni (niemieckich) wykazywała twardość węglanową = 7,6^o oraz twardość niewęglanową = 2,9^o, przy czym woda ta zawierała również sole potasowców w ilości ściśle równoważnej twardości 3^o, a ponadto — 16 mg SiO_2 w litrze.

Wodę tę przeprowadzono początkowo przez zasadowy wymiennik węglowy, zregenerowany za pomocą kwasu solnego, a następnie przez wysuszony, drobno zziarnowany żel tlenku żelaza. Zastosowano przy tym dwie części objętościowe wymiennika na jedną część objętościową żelu tlenku żelaza, przy czym przez ten ładunek przeprowadzono dwieście części objętościowych wody z szybkością 10 części objętościowych na godzinę. Całkowita ilość

wody, która opuszczała ostatni filtr, miała odczyn obojętny.

Pierwsza połowa ilości użytej wody, a więc 100 części objętościowych, zawierała średnio 15,5 mg Na_2SO_4 i 1,3 mg SiO_2 w litrze, a druga połowa, a więc również 100 części objętościowych, zawierała średnio 70 mg Na_2SO_4 i 5,2 mg SiO_2 w litrze. Woda zaś w całej swej masie nie wykazywała żadnej twardości.

Powyższy przykład wykazuje, że z pierwszej połowy całkowitej ilości wody poddanej obróbce zatrzymana została prawie całkowita ilość soli, znajdująca się w surowej wodzie pod postacią soli potasowcowych, podczas gdy z drugiej połowy — pozostała ilość soli odpowiadająca zawartości soli potasowcowych w wodzie surowej.

Traktowaniu według wynalazku można poddawać nie tylko roztwory wodne, lecz również roztwory w sensie wymiany jonów substancji nieczynne, np. roztwory cukru, które mają być pozbawione zawartych w nich soli wapniowych lub soli potasowców. Wiadomo, że obecność tych soli bardzo utrudnia krystalizację cukru. Powyżej opisany sposób usuwa całkowicie tę niedogodność, gdyż umożliwia uzyskiwanie roztworów cukru całkowicie lub prawie całkowicie wolnych od soli.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób usuwania soli i kwasów, prócz kwasu krzemowego, z cieczy, zwłaszcza wody, oraz z roztworów cukru, zawierających sole wapniowe lub potasowcowe, znamienny tym, że najpierw z cieczy takiej usuwa się w znany sposób prawie całkowicie lub praktycznie biorąc całkowicie kationy metali, przy czym do cieczy przechodzą wówczas jony wodorowe, a następnie tak otrzymaną ciecz kwaśną styka się tak długo z substancjami, które wiążą kwasy, a mianowicie ze sztucznymi

lub naturalnymi tlenkami albo wodorotlenkami lub podobnie działającymi związkami metali, tworzącymi nierozpuszczalne związki zasadowe, aż zaczną się tworzyć normalne sole rozpuszczalne, po czym zasadowe związki względnie zużyte środki wiążące kwas mogą być regenerowane przez traktowanie cieczami zasadowymi.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że do odkwaszania cieczy stosuje się tlenki lub wodorotlenki metali w postaci szlamowatej.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamieny tym, że wodę kwaśną filtruje się przez suszone żele o odpowiedniej wielkości ziarna.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że odkwaszanie wody przeprowadza się za pomocą wodorotlenków metali lub stopów metali albo ich mieszanin, które otrzymuje się bezpośrednio podczas obróbki wody kwaśnej przez stykanie tej wody z dużymi powierzchniami samych metali, ewentualnie w obecności

powietrza albo innych środków utleniających względnie powietrza i innych środków utleniających.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tym, że przed traktowaniem wody substancjami wiążącymi kwasy usuwa się z niej kwas węglowy.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, w przypadku gdy obróbce poddaje się bardziej stężone roztwory soli, znamieny tym, że przeprowadza się kilka kolejnych zabiegów obróbki za pomocą substancji wiążących kationy i aniony.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamieny tym, że jako produkt wyjściowy stosuje się wodę odkrzemioną (lub zmiękczoną, lecz nie przez wymianę jonów), przy czym należy baczyć, aby do wody nie dostały się żadne zbędne sole potasowe.

Permutit Aktiengesellschaft
Zastępca: inż. J. Wyganowski
rzecznik patentowy