

Warszawa, 16 października 1933 r.

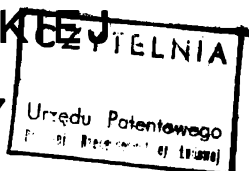
URZĄD PATENTOWY



C02b 1/44

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY



Nr 18535.

Kl. 85 b, 1/05.

Permutit Aktiengesellschaft
(Berlin, Niemcy).

Sposób zmiękczenia wody i usuwania z niej soli za pomocą zeolitów.

Zgłoszono 10 czerwca 1931 r.

Udzielono 31 maja 1933 r.

Pierwszeństwo: 14 czerwca 1930 r. dla zastrz. 1 — 4; 7 lutego 1931 r. dla zastrz. 5 — 7 (Niemcy).

Wynalazek dotyczy sposobu wymiany zasad w roztworach i polega na tem, że stosuje się zeolity lub związki o charakterze zeolitów, zdolne do wymiany zasad, a posiadające wodór jako jon wymienny. Tego rodzaju środki do wymiany zasad otrzymuje się z łatwością, wymieniając zasady zeolitów lub podobnych związków na wodór przez traktowanie ich rozcieńczonymi kwasami.

Znany sposób zmiękczenia wody polega na tem, że zawarte w wodzie jony wapniowe i magnezowe wymienia się na równoważne ilości jonów metali alkalicznych, zwłaszcza jonów sodowych. Stosuje się do tego zeolity, zawierające metale alkaliczne, jako jon wymienny, przechodzące w

czasie procesu zmiękczenia wody w związki, które zawierają zamiast jonów alkaliów jony wapniowe i magnezowe. Zużyte zeolity można, jak wiadomo, regenerować; w tym celu traktuje się je roztworem soli kuchennej, przyczem wprowadzone do tych związków, w czasie procesu zmiękczenia wody, jony wapniowe i magnezowe zostają znów wymienione na jony sodowe. Przy tego rodzaju wymianie zasad w celu zmiękczenia wody ilość cząsteczek zawartych w wodzie soli pozostaje równoważnikowo stała, gdyż np. zamiast mola CaSO_4 powstaje w wodzie mol Na_2SO_4 , a zamiast mola $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ powstają dwa mole NaHCO_3 . W ten sposób sole wapniowe i magnezowe ulegają przemianie na sole me-

tali alkalicznych, które już nie powodują twardości wody, lecz nagromadzają się, oczywiście, w kotle przy stężaniu wody.

Niniejszy wynalazek usuwa tę ostatnią niedogodność, gdyż przy zastosowaniu zeolitów, posiadających wodór, jako jon wymienny, otrzymuje się zmiękczoną wodę, niezawierającą już soli, a tylko wolne kwasy, powstałe z wodoru i anjonu tej soli, która była przyczyną twardości wody. Stężenia tych kwasów są jednak tak małe, że praktycznie nie posiadają żadnego znaczenia.

Całkowicie lub częściowo zużyte zeolity, posiadające zamiast wodoru inne kationy, regeneruje się według wynalazku w ten sposób, że traktuje się je bardzo rozcieńczonymi kwasami, a zwłaszcza takimi kwasami, które z usuwanymi zasadami tworzą rozpuszczalne w wodzie sole. Stężenie stosowanych do regeneracji kwasów dobiera się tak, aby związek, użyty jako środek do wymiany zasad, nie uległ daleko idącemu rozkładowi. Temu warunkowi odpowiadają naogół bardzo rozcieńczone kwasy. Ponieważ koszt regeneracji przede wszystkim decyduje o ogólnych kosztach zmiękczenia wody zapomocą zeolitów dobiera się do tego celu możliwie tańsze kwasy. Takimi kwasami są przede wszystkim kwas solny i siarkowy, z których pierwszy lepiej się nadaje, gdyż tworzy z wapniem sól łatworozpuszczalną w wodzie. Stężenie kwasu solnego, używanego do regeneracji, nie przekracza naogół 0,3%. W pewnych przypadkach, np. przy stosowaniu sztucznych zeolitów, stężenie to jest jeszcze niższe i wynosi np. 0,1+0,05%. Ilość kwasu solnego, niezbędna do regeneracji, może nie przekraczać znacznie ilości teoretycznej, np. wystarcza już ilość 1½ lub 2 razy większa od równoważnej. W tem zaznacza się wybitna korzyść stosowania sposobu według wynalazku, gdyż przy regeneracji zeolitów metali alkalicznych zapomocą soli kuchennej należy sto-

sować 4-5-ciokrotną ilość chlorku sodowego w stosunku do ilości teoretycznej. Do regeneracji można stosować zamiast kwasu solnego i siarkowego również i inne kwasy, np. kwas mrówkowy, mlekowy lub tym podobne, a nawet kwas węglowy w wodnym roztworze, o ile stosuje się go w nadmiarze oraz pod ciśnieniem.

Zapomocą zeolitów, których jon wymienny stanowi wodór, można z łatwością usuwać twardość przemijającą wody. Jednocześnie w zależności od rodzaju wody usuwa się przynajmniej częściowo twardość stałą. Do roztworu wodnego przechodzi przytem nie tylko kwas węglowy, lecz również kwas siarkowy, powstający skutkiem wymiany siarczanów, zawartych w wodzie. Po ukończonym procesie wymiany woda reaguje słabo kwaśno i posiada p_H poniżej 7. Wolny kwas węglowy, można usuwać przez ogrzewanie, podczas gdy wolne kwasy mineralne zubożają się w razie potrzeby substancjami, reagującymi alkalicznie, np. sodą. Najlepiej stosować tego rodzaju substancje zasadowe, które z kwasami lub z obecnymi jeszcze solami tworzą związki nierozpuszczalne; np. w przypadku kwasu siarkowego stosuje się węglan baru lub wodorotlenek baru.

Zapomocą zeolitu, otrzymanego np. przez traktowanie glaukonitu rozcieńczonym kwasem solnym i posiadającego wodór, jako jon wymienny, można obniżyć twardość berlińskiej wody wodociągowej, wynoszącą 12° (8° twardości przemijającej i 4° twardości stałej), do 1° twardości ogólnej. Twardości przemijającej w tej wodzie wogóle nie można było już wykryć. 300 cm³ zmiękczonej wody dały reakcję na metyloranż już po dodaniu 1 kropli ½ normalnego kwasu siarkowego, podczas gdy 300 cm³ wody pierwotnej dały reakcję na metyloranż dopiero po dodaniu 1,7 cm³ ½ normalnego kwasu siarkowego.

W celu całkowitego zmiękczenia wody można po obniżeniu jej twardości ogólnej

do 1^o zapomocą glaukonitu wodorowego poddać ją dalszemu zmiękczeniu zapomocą normalnego glaukonitu sodowego. Zużyty glaukonit wodorowy, zawierający obecnie zamiast jonów wodorowych jony wapniowe i magnezowe, można przemienić, przez traktowanie roztworem soli kuchennej, w glaukonit sodowy, który stosuje się następnie do ostatecznego i całkowitego zmiękczenia wody. Przy tego rodzaju regeneracji glaukonitu zapomocą soli kuchennej dobrze jest obok tej ostatniej stosować również traktowanie roztworami alkalicznymi, np. sodą, dwuwęglanem sodowym, szkłem wodnym lub tym podobnymi, w celu zobojętnienia niewielkich ilości kwasów, które glaukonit adsorbuje z kwaśnej wody, powstającej w pierwszej fazie traktowania. Wodę całkowicie zmiękczoną można ewentualnie jeszcze raz przeprowadzić przez glaukonit wodorowy, przez co można usunąć zawarte jeszcze w wodzie, niewielkie ilości, jonów sodowych, które ulegają wymianie z wodorem glaukonitu. Zeolity wodorowe wymieniają zasady nie tylko z solami metali ziem alkalicznych, lecz również z solami metali alkalicznych.

Okazało się, że przy stosowaniu zeolitów wodorowych do zmiękczenia wody można, regulując odpowiednio szybkość przepływu wody przez filtr ze środkiem do wymiany zasad, usunąć tylko twardość przemijającą wody. Związki, powodujące twardość stałą, można następnie usunąć przez użycie drugiego filtra z zeolitem wodorowym lub drogą powtórnego przepuszczenia wody, pozbawionej twardości przemijającej, przez uprzednio użyty filtr.

Można wreszcie do zmiękczenia wody używać zeolitów lub tym podobnych związków, posiadających jako jony wymienne jednocześnie wodór i metale alkaliczne. Tego rodzaju środki do wymiany zasad otrzymuje się np. przez częściową wymianę jonów metali alkalicznych na wodór lub przez mieszaną regenerację zużytego środ-

ka do wymiany zasad, zapomocą kwaśnego roztworu soli. Proces zmiękczenia można w ten sposób uregulować, aby jony metali ziem alkalicznych ze związków, powodujących twardość przemijającą, ulegały wymianie na wodór, podczas gdy kationy związków, powodujących twardość stałą, ulegałyby wymianie na jony metali alkalicznych. W celu przeprowadzenia tego rodzaju mieszanej regeneracji zużytych zeolitów należy oczywiście znać dokładnie wodę, która ma być zmiękczone, aby w otrzymanym mieszanym zeolicie stosunek wodoru do alkaliów odpowiadał stosunkowi twardości przemijającej do twardości stałej.

Aby uniknąć konieczności regeneracji zeolitów zapomocą soli kuchennej, można proces zmiękczenia wody przeprowadzić jeszcze w inny sposób. Stosuje się mianowicie dwa filtry ze środkami do wymiany zasad, z których jeden zawiera glaukonit alkaliczny, a drugi glaukonit wodorowy. Woda twarda przepływa najpierw przez filtr z glaukonitem alkalicznym, przyczem traci ona sole wapniowe i magnezowe, powodujące jej twardość i wzbogaca się w odpowiednie ilości soli metali alkalicznych. Tę zmiękczoną wodę przepuszcza się przez drugi filtr, zawierający glaukonit wodorowy i wymienia jony metali alkalicznych, zawarte w wodzie, na jony wodorowe. Dzięki temu woda zostaje pozbawiona soli, a glaukonit wodorowy przemienia się na glaukonit alkaliczny.

Ten drugi filtr, zawierający obecnie glaukonit alkaliczny, zostaje użyty do zmiękczenia wody twardej, podczas gdy pierwszy filtr, który zawierał początkowo glaukonit alkaliczny, zamieniony podczas procesu zmiękczenia na glaukonit wapniowy lub magnezowy, regeneruje się rozcieńczonym kwasem, celem otrzymania glaukonitu wodorowego. Teraz można go ponownie stosować do usuwania soli ze zmiękczonej wody. W ten sposób zamienia

się stale oba filtry. Pierwszy filtr, zawierający początkowo glaukonit alkaliczny, służy obecnie do zmiękczenia wody; następnie przez regenerację kwasem przemienia się go w glaukonit wodorowy, służący do usuwania soli, podczas gdy początkowy drugi filtr przemienia się podczas procesu usuwania soli w filtr, zawierający glaukonit sodowy i służy następnie jako pierwszy do zmiękczenia świeżej wody.

Procesy te można powtarzać dowolną ilość razy.

Sposób taki posiada tę zaletę, że unika się, praktycznie całkowicie, regenerowania solą kuchenną, oraz, że otrzymuje się nie tylko wodę zmiękczoną, lecz również niezawierającą soli. W przypadku, gdyby woda, zmiękczone po przeprowadzeniu przez pierwszy filtr, nie zawierała soli metali alkalicznych w ilości dostatecznej dla całkowitej przemiany glaukonitu wodorowego w drugim filtrze w glaukonit alkaliczny, wówczas po przejściu wody zmiękczonej, można dodatkowo potraktować filtr roztworem soli kuchennej, roztworem sody lub roztworem sody, zawierającym sól kuchenną. Można w tym celu również stosować roztwory wolnych zasad albo takich soli, jak borany, fosforany lub tym podobne, które wskutek hydrolizy reagują alkalicznie.

Wynalazek nie ogranicza się do stosowania opisanego glaukonitu. Obejmuje on w równej mierze zastosowanie innych naturalnych lub sztucznych zeolitów i związków pokrewnych, takich, jak tufy, natrolit lub tym podobne.

Własność zeolitów wodorowych wymienia jonu wodorowego na inne jony może być z korzyścią zastosowana do otrzymywania cennych soli z roztworów, zwłaszcza wówczas, gdy chodzi o bardzo rozcieńczone roztwory cennych soli, np. węglanu litu.

Należy jeszcze raz podkreślić, że istota wynalazku polega na otrzymywaniu zdol-

nych do wymiany zasad zeolitów lub związków pokrewnych drogą wymiany ich jonów metali alkalicznych na jony wodorowe, które następnie mogą ulegać wymianie nie tylko na jony metali ziem alkalicznych, lecz również na jony metali alkalicznych. W ten sposób zakres stosowania zeolitów ulega znacznemu rozszerzeniu, gdyż dotychczas stosowano wyłącznie zeolity alkaliów lub ziem alkalicznych. Obecnie zastosowano trzecią grupę zdolnych do wymiany zeolitów, mianowicie grupę zeolitów wodorowych, których wymienny jon wodorowy można wymieniać na jony zarówno metali alkalicznych, jak i metali ziem alkalicznych.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób zmiękczenia wody i usuwania z niej soli zapomocą zeolitów, znamienny tem, że stosuje się zeolity, lub związki o charakterze zeolitów, zawierające wymienny jon wodorowy.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że zużyte zeolity regeneruje się, częściowo lub całkowicie, przez traktowanie ich bardzo rozcieńczonymi kwasami, zwłaszcza takimi, których anjony tworzą z wymienianymi kationami sole rozpuszczalne w wodzie.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że stosuje się zeolity mieszane, zawierające wymienne jony wodorowe w ilości, odpowiadającej twardości przemijającej wody, oraz wymienne jony metali alkalicznych w ilości, odpowiadającej twardości stałej, których regenerację uskutecznia się przez jednoczesne lub kolejne traktowanie odpowiedniami ilościami rozcieńczonych kwasów i roztworów soli metali alkalicznych, zwłaszcza roztworem soli kuchennej.

4. Sposób według zastrz. 1 ÷ 3, znamienny tem, że otrzymaną przy zmiękczeniu zapomocą zeolitu wodorowego kwaśno

reagującą wodę uwalnia się od wolnego kwasu węglowego zapomocą ogrzewania i zubożenia częściowo lub całkowicie przez traktowanie alkalicznymi lub solami, dającymi z obecnymi kwasami nierozpuszczalne osady.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tem, że wodę uwalnia się najpierw znany sposób zapomocą zeolitów o wymiennym jonie sodowym od związków, powodujących jej twardość, a następnie w ten sposób zmiękczoną wodę uwalnia całkowicie lub częściowo zapomocą zeolitów o wymiennym jonie wodorowym od soli metali alkalicznych.

6. Sposób według zastrz. 5, znamienny tem, że otrzymane w pierwszym proce-

sie zeolity wapniowe i magnezowe przemienia się, przez traktowanie ich rozcieńczonymi kwasami, w zeolity wodorowe, stosowane następnie do drugiego procesu, powstające zaś przy tym procesie zeolity alkaliczne używa ponownie do pierwszego procesu zmiękczenia wody surowej.

7. Sposób według zastrz. 6, znamienny tem, że stosuje się dwa filtry wymienne, których używa się naprzemiennie jako filtru z zeolitem alkalicznym oraz jako filtru z zeolitem wodorowym.

Permutit Aktiengesellschaft.

Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.