

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

02 61/24

Nr 32306

Kl. 85 b, 1/01

Permutit Aktiengesellschaft, Berlin

Sposób odkrzemiania wody

Zgłoszono 10 sierpnia 1940

Udzielono 21 października 1943

Pierwszeństwo: 16 sierpnia 1939 dla zastrz. 1, 2, 3 i 15;
31 sierpnia 1939 dla zastrz. 4, 5, 6, 12; 22 listopada 1939
dla zastrz. 16--27; 20 marca 1940 dla zastrz. 10, 11 i 14;
29 lipca 1940 dla zastrz. 7, 8 (Niemcy)

Przedmiotem wynalazku jest sposób odkrzemiania wody.

Jest rzeczą znaną, że zawartość SiO_2 w wodzie prowadzi do tworzenia się kamienia kotłowego, który już przy nieznacznej grubości może stanowić przyczynę silnego przegrzewania. Jest przeto rzeczą konieczną bądź utrzymywać wodę w stanie zasadowym, aby SiO_2 nie mogło wydziełać się, bądź SiO_2 usuwać całkowicie, bądź wreszcie zawartość SiO_2 zmniejszyć do wartości praktycznie biorąc dającej się pominąć.

W celu usuwania SiO_2 czyniono już różne propozycje. Proponowano wodę traktować nierozpuszczalnymi w wodzie żelami

tlenków metali i następnie ponownie regenerować zastosowane żele. Inną tego rodzaju propozycją polega na wytwarzaniu potrzebnych żelów w wodzie traktowanej lub przy pomocy takiej wody w ten sposób, że do traktowanej wody lub do jej części dodaje się soli metali i zasad lub substancji działających zasadowo, jak amoniaku, lub substancji, które, jak np. tlenki lub wodorotlenki magnezu, cynku, kadmu, miedzi, manganu lub podobne, w zetknięciu się z wodą tworzą odpowiednie żele.

Następnie do odkwaszania wody zamiast ładunków filtrowych z marmuru, dolomitu lub magnezji proponowano stosować

wać ładunki z magnezu metalicznego, przy czym przy pracy z takimi filtrami ustalono, że po oddziaływaniu dwutlenku węgla na magnez metaliczny przy dalszym oddziaływaniu wody na magnez powstaje następnie wodorotlenek magnezu, nadający wodzie odczyn zasadowy.

Jednak wszystkie te propozycje bądź nie prowadzą do rzeczywiście wystarczającego odkrzemiania, bądź też użyte odczynniki nie mogą być regenerowane.

Według wynalazku w prosty sposób udaje się bardzo znacznie odkrzemiać wodę przy wielokrotnym stosowaniu odczynnika z jednoczesnym zachowaniem zdolności pochłaniania SiO_2 dzięki temu, że wodę doprowadza się do zetknięcia się ze zziarnowanym magnezytem wyprażonym, który po wyczerpaniu zostaje zregenerowany. Pod magnezytem prażonym należy rozumieć magnezyt, który został nagrany do tak wysokiej temperatury, iż w większym lub mniejszym stopniu przeszedł w stan stopiony, a przede wszystkim została w znacznej mierze zmniejszona jego rozpuszczalność w rozcieńczonych, zwłaszcza silnych kwasach.

Okazało się mianowicie, że magnezyt prażony nie tylko posiada w znacznej mierze właściwość pochłaniania SiO_2 z wody, lecz również może być ponownie uwalniany od SiO_2 przy pomocy kwasu mineralnego, nie tracąc przy tym swej zdolności do ponownego pochłaniania SiO_2 .

Nawet własna zawartość SiO_2 w magnezycie prażonym nie może pogorszyć jego właściwości, wyzyskiwanych według wynalazku, jeżeli oczywiście może być również stosowany magnezyt prażony bez SiO_2 lub z małą tylko zawartością SiO_2 .

Było wprawdzie już znane stosowanie magnezytu, zwłaszcza magnezytu kaustycznego i magnezytu prażonego do odkrzemiania wody względnie wiązania dwutlenku węgla, zawartego w tej wodzie. Jednak przy tym z jednej strony chodziło o wią-

zanie dwutlenku węgla na węglany lub dwuwęglany i odpowiednio do tego odczynnik mógł być praktycznie biorąc dowolnie długo używany bez potrzeby regenerowania go, a z drugiej strony do takich celów mógł być stosowany również magnezyt kaustyczny, który nie nadaje się do zabiegu przeprowadzanego według wynalazku niniejszego.

Wodę najlepiej jest w stanie nagrzanym poddawać odkrzemianiu przy pomocy zziarnowanego magnezytu prażonego, gdyż w podwyższonej temperaturze pochłanianie SiO_2 jest szybsze i na ogół zachodzi w większym stopniu.

Najodpowiedniejszą każdorazowo wielkość ziarn magnezytu prażonego można łatwo określić przy pomocy odpowiednich prób. Na ogół najlepiej zachowują się ziarna o średnicy około 0,2—0,5 mm.

Magnezyt poddaje się regeneracji najlepiej wówczas, gdy wyczerpał się już w takim stopniu, iż zawartość SiO_2 w odpływającej wodzie osiąga, w zależności od przeznaczenia wody, największą wartość graniczną, dającą się w praktyce przyjąć. Regenerację przeprowadza się korzystnie rozcieńczonym kwasem mineralnym, np. solnym. Jednak z takim samym skutkiem mogą być stosowane również inne kwasy mineralne, jak np. azotowy, siarkowy, dwutlenek węgla lub octowy, mleczny lub podobne kwasy organiczne, najlepiej rozcieńczone.

Regenerację zaleca się przeprowadzać w taki sposób, że kwas mineralny prowadzi się od dołu ku górze przez wyczerpany, zziarnowany magnezyt prażony, przez co zostaje ułatwione uchodzenie tworzącego się dwutlenku węgla. Poza tym regeneracja może być uskuteczniata zewnątrz filtra lub innego zbiornika roboczego.

Na ogół zapotrzebowanie kwasu do ponownego ożywienia magnezytu względnie do usunięcia pochłoniętego przezeń SiO_2 jest bardzo małe. Objętość, stężenie i szyb-

kość przepływu kwasu reguluje się tak, aby odpływająca ciecz zawierała jeszcze przynajmniej ślady wolnego kwasu. Jeżeli postępuje się w ten sposób, wówczas ma się pewność, że z regenerowanymi cząsteczkami magnezytu styka się zawsze ciecz kwaśna, a zatem cząsteczki te w całości ulegają zamierzonemu traktowaniu.

W jak znacznym stopniu woda może być odkrzemiana przy pomocy sposobu niniejszego i jak mało przy tym potrzeba kwasu do regeneracji magnezytu, wynika np. z doświadczenia następującego:

300 litrów ziarnistego magnezytu prążonego, który był już niejednokrotnie w użyciu i został zregenerowany, o średnicy ziarn od 0,2 do 0,5 mm, odkrzemiło około 90 m³ wody o temperaturze od 80 do 87°C, której zawartość SiO₂ wynosiła od 12 do 15 mg/litr, przy ogólnej twardości od 10 do 12°, z której 2/3 twardości pochodziło od węglanu, a 1/3 twardości od niewęglanów. Przy przepływie z szybkością około 4 do 5 m³ na godzinę woda była odkrzemiana całkowicie, przy czym przy końcu przepływu wody zawartość SiO₂ w wodzie wynosiła tylko 1 mg/litr lub mniej. Magnezyt prążony był traktowany 900 litrami roztworu kwasu solnego, który zawierał 17 kg HCl i który został otrzymany przez rozcieńczenie surowego kwasu solnego. Przebieg doświadczenia jest widoczny z następującej tabeli:

Po m ³	mg/litr SiO ₂	na 100 cm ³ wody cm ³ n/10 HCl- (fenolofta- leina)	cm ³ n/10 HCl (oranż metylowy)	Razem
19	0,5	0,5	1,6	2,1
32	0,5	0,5	1,7	2,2
38	0,5	0,5	1,6	2,1
52	0,5	0,45	1,65	2,1
62	0,7	0,45	1,65	2,1
71	0,7	0,5	1,65	2,15
81	0,8	0,5	1,6	2,10
86	0,8	0,5	1,65	2,15

Liczby w 3 szeregu pionowym oznaczają zasadowość względem fenoloftaleiny, a liczby w 4 szeregu — oznaczają pozostałą jeszcze zasadowość względem oranżu metylowego, podczas gdy w 5 szeregu pionowym podano sumę obu tych wartości. Ponieważ uprzednio woda wymagała ogólnego zużycia kwasu 3—3,2 cm³ n/10 kwasu solnego na 100 cm³, przeto z rezultatów doświadczenia wynika, że jednocześnie z odkrzemianiem szasło odwęglanie o około 1/3 zawartości węglanu. Twardość odpływającej wody wynosiła więc jeszcze około 8° i pochodziła głównie od magnezytu.

Do regeneracji magnezytu prążonego zastosowano podaną wyżej ilość kwasu solnego. W przypadku, gdy przy końcu regeneracji tworzą się znaczne ilości dwutlenku węgla, zaleca się zwiększyć jeszcze bardziej ilość kwasu solnego. Po wymyciu filtr może być ponownie użyty do dalszego odkrzemiania.

Zamiast kwasu solnego można stosować również inne kwasy, jak kwas azotowy i kwas siarkowy lub również kwas octowy i inne podane wyżej kwasy. Oczywiście, że stężenie kwasu nie jest związane z podanym wyżej przykładem.

Jak dotychczas można było ustalić, zużycie magnezytu, łącznie z ilościami, użytymi na odwęglanie, zdaje się odpowiadać SiO₂ związanemu w postać krzemianu magnezu. Magnezyt prążony, który był stosowany do przytoczonych wyżej doświadczeń, miał skład następujący:

nierozpuszczalnego SiO ₂ i krzemianów	
Fe ₂ O ₃	5,5%
Al ₂ O ₃	5,1%
CaO	1,5%
MgO	3,7%
Strata przy żarzeniu (CO ₂ +H ₂ O)	85,0%
	0,2%

W celu zmniejszenia zużycia magnezytu do odwęglania jest rzeczą korzystną stosować wodę już pozbawioną dwutlenku

węgla, gdyż wówczas nie wchodzi w rachubę zużycie magnezytu do innych zachodzących reakcji. Również można stosować wodę odtwardzoną całkowicie lub w znacznej mierze przez wymianę kationową lub przez strącanie.

W sposobie według wynalazku rozluźnianie materiału filtrowego można przeprowadzać w znany sposób przez wsteczne płukanie od czasu do czasu i ewentualnie również za pomocą środków mechanicznych.

Próby z zimną wodą doprowadziły zasadniczo do tego samego wyniku, jaki powyżej został opisany w odniesieniu do gorącej wody, jednak przy pracy z zimną wodą jest rzeczą korzystną zmniejszyć jej szybkość przepływu we wspomnianych wyżej warunkach prób do około 1 do 1,5 m³ na godzinę. Przebieg takiej próby z zimną wodą o wspomnianym wyżej składzie wynika z następującej tabeli, z której widać również wpływ szybkości przepływu wody.

Po m ³	SiO ₂ mg/litr	na 100cm ³ wody cm ³ n/10 HCl- (fenolo- ftaleina)	cm ³ n/10 HCl- (oranż me- tylowy)	Razem	Ilość prze- pły- wu m ³ /go- dzinę
63	0,15	1,75	1,8	3,55	0,9
72,5	0,5	1,65	2,0	3,65	1,5
76,5	0,9	1,65	2,0	3,65	2,0
116	3,25	1,5	1,85	3,35	2,0
118	2,5	1,4	1,8	3,20	1,2
122	1,25	1,4	1,75	3,15	0,9
124	1,25	1,45	1,80	3,25	0,9

Sposób według wynalazku może być przeprowadzany również w ten sposób, że stosuje się dwa lub większą liczbę filtrów, które mogą być regenerowane na przemian. Taki układ może być korzystny przy wytwarzaniu wody odkrzemionej bez przerwy lub tylko z nieznacznymi przerwami.

Sposób według wynalazku może być kojarzony również z innymi sposobami odkrzemiania, np. w taki sposób, że wodę częściowo odkrzemioną znanymi sposobami

poddaje się traktowaniu w myśl wynalazku lub że postępuje się w odwróconym porządku. Następnie można również postępować w ten sposób, że odkrzemioną wodę zaprawia się środkami strącającymi lub wiążącymi SiO₂, np. wodorotlenkami metali, jak żelaza i aluminium lub aluminium, lub wytwarza się w niej te środki i następnie w ich obecności doprowadza się ją do zetknięcia się ze zziarnowanym magnezylem prażonym. Przy pracy według zasady przepływu magnezylem ten działa jednocześnie jako materiał filtrujący środek strącający lub wiążący oraz może być następnie uwolniony od nich przez wsteczne płukanie kwasem itd., a to (lub) w związku z jego dawniejszą regeneracją.

Jako dalszy przykład traktowania wstępnego wody, zanim zostanie ona doprowadzona do filtru magnezylowego, można doprowadzać związki magnezowe, jak MgO i Mg(OH)₂, np. rozbełtane w postaci mleka lub węglanu magnezu. Do właściwego filtru do odkrzemiania może być dołączony filtr magnezylowy, którego głównym zadaniem jest zubożenie wody.

Następnie zauważono, że po powtórnych zregenerowaniu może wzrosnąć aktywność materiału filtrującego. Zresztą jest rzeczą korzystną uzupełniać od czasu do czasu magnezylem, który chociaż w ograniczonym stopniu, jednak zużywa się. To zjawisko wzrostu aktywności można wyzyskiwać również do wytwarzania magnezylem o określonym stopniu aktywności i taki magnezylem prażony stosować w sposobie według wynalazku. Takie aktywowanie magnezylem można przeprowadzać przez traktowanie kwasem. Do traktowania, przez które magnezylem jest nagryzany lub aktywowany, mogą być stosowane kwasy wspomnianego wyżej rodzaju, świeże kwasy lub kwasy już używane lub też mieszaniny kwasów świeżych i używanych. Również woda, zawierająca dwutlenek węgla, może być stosowana do takich celów.

Traktowanie to może być przeprowadzane w temperaturze zwykłej lub podwyższonej. Kwasy stosuje się najlepiej w silnym rozcieńczeniu biorąc przy tym pod uwagę z jednej strony rodzaj kwasu i jego stężenie, a z drugiej strony, tak samo jak i przy poniżej wymienionych dalszych możliwościach aktywowania, każdorazowo dobrane czynniki, jak pracę z nieruchomym lub przepływającym ośrodkiem traktującym, taką lub inną jego regenerację, temperaturę itd.; kwasem można przy tym również oddziaływać wielokrotnie na magnezyt prażony, uprzednio rozdrobniony na ziarna odpowiedniej wielkości, względnie kwas ten przez taki magnezyt przepuszczać tak, iż ilości tego ośrodka traktującego można odpowiednio znacznie ograniczyć. Więc np. można używać 40—45 g *HCl* w postaci 1%-owego roztworu na każdy litr ziarnowanego magnezytu prażonego o wielkości ziarn 0,25—0,7 mm przepuszczając ten kwas wielokrotnie. Można również zarówno prażony magnezyt, jak i kwas mieszać np. według zasady działania pompy mamutowej.

Aktywowanie można również powodować przez wprowadzanie magnezytu prażonego na dłuższy czas w zetknięcie się z wodą przed pierwszym zastosowaniem go i następną regeneracją, np. w ten sposób, że pozostawia się go w odpowiednim zbiorniku, np. na jeden dzień lub na kilka dni pod wodą. Przy tym jest rzeczą korzystną zmieniać wodę częściej, gdyż ma to również dodatni wpływ na zamierzony proces aktywowania. W podobnym sensie z korzyścią można również postępować w ten sposób, że wodę przepuszcza się ciągłym strumieniem przez magnezyt oraz stale wprowadza się go w zetknięcie ze świeżą wodą. Ewentualnie można jednak również postępować w ten sposób, że wodzie pozwala się przepływać całkowicie lub częściowo w obiegu kołowym przez magnezyt prażony.

Jeżeli całą ilość lub część wody przeprowadza się strumieniem ciągłym lub przerywanym przez magnezyt prażony, wówczas najlepiej jest szybkość przepływu wody dobrać taką, aby na magnezycie prażonym nie odkładały się znaczne ilości węglanów, zwłaszcza węglanu wapnia, gdyż mogłoby to opóźnić względnie zaszkodzić zamierzonemu aktywowaniu. W tym samym sensie można również ewentualnie stosować do aktywowania magnezytu przy pomocy wody wodę pozbawioną dwutlenku węgla.

Ponieważ przy wspomnianym wyżej traktowaniu wodą na magnezycie prażonym mogą odkładać się zawiesiny lub inne wydzielające się osady, więc zaleca się przynajmniej w pewnych odstępach czasu prowadzić wodę stosunkowo szybkim strumieniem od dołu ku górze, dzięki czemu cząstki magnezytu, które całkowicie lub częściowo przeszły w stan zawiesiny, zostają przemieszane oraz opłukane, a obce substancje odprowadzone przez wodę odpływającą.

Oczywiście długość czasu, w ciągu którego magnezyt traktuje się wodą w celu aktywowania, można odpowiednio dobrać w zależności od rodzaju stosowanego magnezytu oraz pożądanego stopnia aktywowania i określać przez przeprowadzanie próby wstępnej.

Regenerowanie magnezytu prażonego może być dokonywane według jakiegokolwiek sposobu, np. przy użyciu rozcieńczonych roztworów kwasów.

O działaniu takiego aktywowania przez dłuższe oddziaływanie wodą z końcową regeneracją mogą dać bliższe pojęcie następujące próby porównawcze.

Magnezyt surowy o ziarnach 0,2—0,5 mm przy przepływie wody, która zawiera 12 mg/litr SiO_2 , umożliwia zmniejszenie zawartości SiO_2 do 6 mg, podczas gdy ten sam magnezyt prażony, traktowany według wynalazku w ciągu dwóch dni świeżą wo-

da i wreszcie zregenerowany, dał początkowo wodę, która zawierała mniej niż 1 mg/litr SiO_2 .

Po przepływie 300-krotnej ilości wody w stosunku do zastosowanej objętości magnezytu prażonego zawartość pochłoniętego SiO_2 wzrosła do 3,5 mg.

Również i w tym przypadku okazało się, że jeszcze bardziej wzrosła zdolność magnezytu prażonego do pochłaniania SiO_2 już po pierwszym użyciu i końcowej regeneracji, jak również po dalszym użyciu i regeneracji, jak to podano już wyżej.

Inna możliwość takiego uprzedniego aktywowania magnezytu polega na tym, że w ciągu dłuższego czasu, np. od pół do 2 godzin, traktuje się go gorącą, nagrzaną ewentualnie do punktu wrzenia wodą lub parą wodną. Traktowanie to najlepiej jest przy tym przeprowadzać przez zastosowanie przepływu wody, przy czym wodę lub parę można przepuszczać stale w obiegu kołowym przez zziarnowany magnezyt prażony względnie przez naczynie zawierające ten magnezyt. Jednak szczególnie korzystnym okazało się, gdy wodę lub parę zmienia się, to jest każdorazowo doprowadza się odpowiednio świeże ilości.

Traktować wodą można i w temperaturze zwykłej, przy czym czas traktowania powinien być dość długi, np. 1—3 tygodni, a nawet ewentualnie dłuższy.

Jak okazało się następnie, takie traktowanie aktywujące można ponadto uzupełnić przez prowadzenie traktowania wodą gorącą lub parą łącznie z traktowaniem kwasem, np. solnym, octowym lub wodą zawierającą dwutlenek węgla, gdyż takie traktowanie ułatwia aktywowanie. W szczególności traktowanie kwasem przeprowadza się oddzielnie od traktowania wodą gorącą lub parą bądź przed tym traktowaniem bądź po nim.

Poza tym okazało się również rzeczą korzystną przeprowadzać wspomniane

traktowanie powtórnie z jednej strony wodą gorącą lub parą względnie wodą o zwykłej temperaturze, a z drugiej strony kwasem, np. dwa lub trzy razy oddziaływać wodą gorącą i potem kwasem lub odwrotnie.

Można oczywiście postępować tak, że np. powtarza się szereg razy jeden tylko zabieg aktywowania albo też stosuje się szereg różnych zabiegów zmieniając ich kolejność.

Czas trwania i natężenie traktowania aktywującego, np. jego temperaturę, stężenie kwasu lub liczbę powtórzeń, dobiera się w zależności od każdorazowego gatunku magnezytu wyjściowego, który z kolei zależy od surowca i rodzaju prażenia. W związku z tym silnie prażony magnezyt wymaga silniejszego aktywowania niż słabiej prażony magnezyt.

Przeprowadzanie takiego aktywowania wyjaśnia następujący przykład wykonania.

Jako materiał wyjściowy zastosowano magnezyt otrzymany przez prażenie magnezytu austriackiego w temperaturze około 1750°C . Do aktywowania tego magnezytu użyto cieczy otrzymanej z technicznego kwasu solnego, rozcieńczonego wodą gorącą, mianowicie z 17 kg HCl i 900 litrów wody. Ta ciecz odczynnikowa o temperaturze około 90°C była przepuszczana w ciągu pół godziny przez 300 litrów magnezytu zziarnowanego do 0,2—0,6 mm i traktowanie to było powtórzone trzykrotnie przy użyciu każdorazowo świeżej lub odświeżonej cieczy odczynnikowej, to jest trwało łącznie 2 godziny. Po traktowaniu magnezyt aktywowany wykazał 2,7-krotny wzrost swej początkowej zdolności pochłaniania SiO_2 w stosunku do zdolności nie aktywowanego magnezytu oraz 5-krotny wzrost czasu, w ciągu którego może być on stosowany bez znacznego obniżenia jego zdolności pochłaniania, w stosunku do czasu potrzebnego przy użyciu magnezytu nie aktywowanego

Jak powiedziano już wyżej, doświadczenia z zimną wodą doprowadziły zasadniczo do tego samego wyniku. Niekiedy jednak mogą powstać pewne trudności przy odkrzemianiu, jeżeli woda, przepływająca tuż po regeneracji przez magnezytową masę filtrującą w celu odkrzemiania, będzie w pewnych okolicznościach bardzo bogata w SiO_2 i nawet będzie wykazywała o wiele większą zawartość SiO_2 niż woda surowa. Dopiero po pewnym czasie zawartość SiO_2 zmniejsza się do pożądanego stopnia.

Trudności te można jednak usunąć przez zastosowanie po regeneracji, zwłaszcza przy stosowaniu wody o zwykłej temperaturze, środków dodatkowych do skoagulowania SiO_2 lub krzemianu. Ustalono, że dłuższy czas spokoju po regeneracji sprzyja już znacznemu usunięciu tego stanu wadliwego i filtr, który wieczorem został zregenerowany przepuszcza rano wodę, która odpowiada wymaganiom odnośnie małej zawartości SiO_2 . Jest więc rzeczą wskazaną, aby filtr po regeneracji pozostawiać samemu sobie w ciągu dłuższego czasu. Ten sposób pracy daje się łatwo przeprowadzać w ruchu nie wymagającym nieprzerwanie wody odkrzemionej. Gdy ma się do rozporządzenia 2 filtry, można nawet przy bieżącym zapotrzebowaniu wody odkrzemionej pracować w myśl powyższego, gdyż wówczas zawsze jeden filtr może być w ruchu. Oczywiście, że odkrzemioną wodę można również gromadzić w zbiorniku zapasowym na czas spoczynku filtru.

Oprócz powyższego również i inne środki do koagulacji SiO_2 lub krzemianów w krótszym czasie zezwalają na przeprowadzanie filtru magnezytowego w taki stan, przy którym dostarcza on wody odkrzemionej.

Jeżeli magnezyt regeneruje się kwasem, a następnie kwas wypłukuje się wodą, wówczas do filtru wprowadza się roz-

twór soli, za pomocą którego skoagulowane zostają krzemiany. Do tego celu okazały się na ogół korzystne roztwory soli metali jedno- i dwuwartościowych, np. roztwór soli kuchennej o stężeniu około 5 lub 10%, roztwór siarczanu magnezu mniej więcej o tym samym stężeniu. W tym przypadku chodzi zasadniczo o obojętne roztwory soli. Najlepiej nadają się takie sole, których roztwór przy hydrolizie reaguje kwaśno i które zatem są rozkładane magnezylem. Na przykład dobrze działają sole metali trójwartościowych, zwłaszcza aluminium i żelaza. Roztwory tych soli mogą być również znacznie rozcieńczone niż roztwory soli obojętnych, tak iż przy ich użyciu stężenia już o około 1 lub $\frac{1}{2}\%$ wywołują wymagane działanie. Ilość soli może być również o wiele mniejsza, np. wystarcza 10 g siarczanu glinu na 1 litr magnezylu. Oczywiście, że przy użyciu tych soli zachodzi nie tylko koagulacja wskutek działania elektrolitycznego, lecz również wskutek działania wodorotlenków metali, powstających przy ich przepływaniu przez filtr magnezytowy. Również mogą być stosowane inne sole trójwartościowe, np. sole chromowe. Jednak wchodzi w rachubę przede wszystkim sole glinowe i żelazne, zwłaszcza dzięki ich taniości, jak również dzięki ich wybitnemu działaniu. Również mogą być stosowane sole metali o innych wartościowościach, np. sole cynku, cyny lub miedzi. Przy tym można również dobrać tak dużą ilość soli, reagującej kwaśno przy hydrolizie, że staje się zbyteczną uprzednią regeneracja kwasem, gdyż roztwory soli rozkładają węglany itd. Wydzielające się wodorotlenki są usuwane w takim stopniu, jak to jest potrzebne, przez wypłukiwanie.

Koagulacja krzemianów może być powodowana również przez nagrzewanie, najprościej w ten sposób, że po regeneracji kwasem przez filtr przepuszcza się pewną ilość gorącej wody, najlepiej o tempe-

raturnie wrzenia, względnie, o ile stosuje się ciśnienie, ewentualnie o temperaturę wrzenia odpowiadającą temu ciśnieniu, dzięki czemu woda gorąca nagrzewa wystarczająco masę filtru. Do tego celu na jedną objętość masy filtrującej wystarcza na ogół zastosować 2,5 do 4 objętości wody gorącej. Jednak można również zastosować większą ilość wody, np. 8 objętości. Działanie gorącej wody zostaje wzmożone, gdy jak wspomniano wyżej, rozpuści się w niej elektrolit. Nagrzewanie może być również dokonywane w inny sposób, np. przy pomocy płaszcza grzejnego, który otacza filtr i przez który przepuszcza się wodę gorącą lub parę. Woda gorąca, która jest stosowana do koagulacji, zawiera przeważnie tylko tak małą ilość SiO_2 , że bez szkody może być doprowadzana do obiegu.

Następnie okazało się, że zamierzoną koagulację można powodować przez traktowanie masy odkrzemiającej amoniakiem, korzystnie w postaci roztworu wodnego.

Ponieważ regeneracja kwasem z następującym po tym wymywaniem kwasu oraz koagulacja przez nagrzewanie i (lub) za pomocą specjalnych materiałów dodatkowych wymagają stosunkowo krótkiego czasu (na ogół na cały przebieg potrzeba tylko około $1-1\frac{1}{2}$ godziny), przeto te rodzaje traktowania wykazują dużą zaletę w stosunku do koagulacji wymagającej dłuższego pozostawienia w spokoju, gdyż dzięki temu występuje krótka przerwa w pracy filtru na doprowadzenie wody z małą zawartością SiO_2 .

W istocie okazało się rzeczą korzystną zastosować krótszą pauzę spoczynkową, np. jednogodzinną, również i przy stosowaniu tych szybko działających sposobów koagulacji, tak iż regeneracja wymaga łącznie około 2 do 2,2 godzin czasu wliczając w to tę pauzę spoczynku.

Następnie okazało się, że sposoby koagulacji SiO_2 lub krzemianów przynajmniej

częściowo mogą zastępować regenerację masy odkrzemiającej przy pomocy kwasu. Więc np. jest rzeczą możliwą przeprowadzić ponownie masę odkrzemiającą w stan taki, aby było możliwe odbieranie wody z małą zawartością SiO_2 , przez traktowanie masy odkrzemiającej w ciągu krótkiego czasu gorącą wodą w opisany wyżej sposób. Masę odkrzemiającą, która również i w podwyższonej temperaturze nie daje już wystarczającego odkrzemienia, można również ożywić przez traktowanie innymi środkami koagulującymi niż gorącą wodą. Więc np. przy napełnieniu filtra 2,5 litrami magnezytu, stosowanego już kilkakrotnie do odkrzemiania, za pomocą którego po regeneracji przy odkrzemianiu w zwykłej temperaturze otrzymywano przy końcu wodę o 4 mg/litr SiO_2 , podczas gdy surowa woda wykazywała 14 mg/litr SiO_2 , można było otrzymywać przez proste traktowanie 10-cioma litrami wody wrzącej od 400 do 500 litrów lub więcej wody odkrzemionej, jeżeli po każdych 55—80 litrach wody przerywano pracę na kilka godzin lub gdy częściej powtarzało się traktowanie gorącą wodą.

Jak już wynika z ostatnich przykładów, kilka takich sposobów można stosować wspólnie. Szczególnie zaleca się, na co zwrócono wyżej uwagę już niejednokrotnie, łączyć regenerację w jakiejkolwiek postaci z pewną przerwą pracy nawet wówczas, gdy przy regeneracji zastosowano podwyższoną temperaturę i (lub) osobne materiały dodatkowe. Jeżeli w przypadku regeneracji samą gorącą wodą, opisany wyczerpująco powyżej, po tej powtórzonej regeneracji nie uzyska się wody odkrzemionej dostatecznie lub nie uzyska się odpowiedniej ilości tej wody odkrzemionej, wówczas należy przystąpić do regeneracji kwasem, aby następnie można było znów częściej regenerować wodą gorącą.

Jest rzeczą zrozumiałą, że przeprowadzanie koagulacji krzemianów, np. przez

traktowanie wody odkrzemiającej parą lub wodą gorącą po oddziaływaniu kwasem lub zamiast tego oddziaływania, przynajmniej częściowo może być stosowane i do traktowania mas, które przed użyciem ich po raz pierwszy zostały zaktywowane.

O tym, że koloidowanie krzemianów powoduje występowanie SiO_2 po regeneracji, można się przekonać z faktu, że przy stosowaniu magnezytu, który wykazuje bardzo małe ilości krzemianów, np. tylko 1—2% wobec 5,5%, nieznaczna ilość SiO_2 występuje również w filtracie już przed zastosowaniem środków koagulujących. Wskutek tego zaleca się stosowanie magnezji wolnej lub prawie wolnej od SiO_2 .

Przy tych próbach zaobserwowano również, że po powtórzonej regeneracji aktywność magnezji wzrasta w stosunku do odkrzemiania.

Jeżeli do odkrzemiania zastosuje się wodę zawierającą węglan wapniowy w ilości odpowiadającej równowadze roztworu, wówczas przy stosowaniu odczynników mniej czynnych, np. kwasu octowego i (lub) gorącej wody, lub innych środków koagulujących można zastosować magnezyt, który nie jest tak mocno wypalony, który zaferm nie odpowiada magnezytowi prażonemu, lecz mniej więcej zwykłemu magnezytowi kaustycznemu. Stosowanie odkrzemionej wody jest w tym przypadku korzystne z tego względu, że w znacznym stopniu zapobiega przechodzeniu magnezytu w tym stanie, w jakim został on otrzymany przez prażenie w niższej temperaturze, w węglan magnezu. W tym przypadku nie można zasadniczo stosować wody odkrzemionej.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób odkrzemiania wody, znamien-ny tym, że wodę, zwłaszcza podgrzaną, doprowadza się do zetknięcia się ze zziarnowanym magnezylem prażonym, który po

wyczerpaniu się w stosunku do pochłaniania SiO_2 ożywia się ponownie najlepiej rozcieńczonym kwasem mineralnym, zwłaszcza kwasem solnym, a następnie ponownie się go stosuje.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tym, że przed traktowaniem odkrzemiającym wodę poddaje się odwęglaniu lub odtwardzaniu.

3. Sposób według zastrz. 1—2, znamien-ny tym, że traktowanie zziarnowanym magnezylem prażonym łączy się z innym znanym sposobem odkrzemiania.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamien-ny tym, że właściwy filtr do odkrzemiania łączy się z filtrem naładowanym magnezylem wyprażonym.

5. Sposób według zastrz. 1—4, znamien-ny tym, że stosuje się magnezyt prażony, który przed użyciem go po raz pierwszy został zaktywowany.

6. Sposób według zastrz. 5, znamien-ny tym, że stosuje się magnezyt zaktywowany przez- uprzednie, ewentualnie wielokrotne traktowanie kwasem, najlepiej rozcieńczonym, w temperaturze zwykłej lub podwyższonej.

7. Sposób według zastrz. 5, znamien-ny tym, że stosuje się magnezyt prażony, który w ciągu dłuższego czasu, np. jednego lub kilku dni, był traktowany wodą, korzystnie często odnawianą lub przepuszczaną ciągłym strumieniem przez magnezyt, przy czym stosuje się przepływ wody tak szybki, aby na magnezycie prażonym nie odkładały się znaczne ilości węglanów, zwłaszcza węglanu wapnia.

8. Sposób według zastrz. 7, znamien-ny tym, że przynajmniej w odstępach stosuje się płukanie wsteczne lub podobne traktowanie wodą.

9. Sposób według zastrz. 5, znamien-ny tym, że stosuje się magnezyt prażony, traktowany przez czas dłuższy, np. 1—3 tygodni lub dłużej, wodą o temperaturze zwykłej.

10. Sposób według zastrz. 5, znamien-ny tym, że stosuje się magnezyt prażony, który w ciągu dłuższego czasu, np. w cią-gu $\frac{1}{2}$ —2 godzin, był traktowany gorącą wodą, nagrzaną do punktu wrzenia, lub pa-rą wodną, najlepiej według zasady prze-lotu i przy stałej zmianie wody lub pary.

11. Sposób według zastrz. 5—10, zna-mienny tym, że stosuje się magnezyt prażony, którego traktowanie wodą gorącą lub parą względnie wodą o zwykłej temperatu-rze łączy się z traktowaniem kwasem przez łączne lub kolejne działanie, przy czym traktowania te najlepiej jest powtarzać w kolejności.

12. Sposób według zastrz. 1—11, zna-mienny tym, że ponowne ożywianie usku-tecznia się rozcieńczonym kwasem octo-wym.

13. Sposób według zastrz. 8, znamien-ny tym, że powtarza się szereg razy jeden tylko zabieg aktywowania albo też stosuje się szereg zabiegów zmieniając ich kolej-ność.

14. Sposób według zastrz. 1—6 i 9—13, znamienny tym, że ponowne ożywianie przeprowadza się przy pomocy kwasu, któ-rego objętość, stężenie i szybkość przepły-wu reguluje się tak, aby odpływająca ciecz zawierała jeszcze przynajmniej ślady wol-nego kwasu.

15. Sposób według zastrz. 1—14, zna-mienny tym, że zziarnowany magnezyt prażony ponownie ożywia się przez przepusz-czanie przezeń kwasu w kierunku od dołu ku górze.

16. Sposób według zastrz. 1—15, zna-mienny tym, że po regeneracji, zwłaszcza za pomocą wody o zwykłej temperaturze, przeprowadza się koagulowanie SiO_2 lub krzemianów.

17. Sposób według zastrz. 15, znamien-ny tym, że masę odkrzemiającą po rege-neracji pozostawia się na dłuższy czas, np. na jedną godzinę lub na kilka godzin, w spokoju.

18. Sposób według zastrz. 15, znamien-ny tym, że masę odkrzemiającą po rege-neracji traktuje się roztworami soli.

19. Sposób według zastrz. 17, znamien-ny tym, że stosuje się sole, których roz-twory reagują kwaśno, np. sole metali trój-wartościowych, takich jak żelazo i alumi-nium.

20. Sposób według zastrz. 15, znamien-ny tym, że po regeneracji masę odkrze-miającą nagrzewa się, np. gorącą wodą.

21. Sposób według zastrz. 15, znamien-ny tym, że po regeneracji masę odkrze-miającą traktuje się amoniakiem, korzyst-nie w postaci roztworu wodnego.

22. Sposób według zastrz. 15—20, zna-mienny tym, że masę odkrzemiającą trak-tuje się gorącymi roztworami środków ko-agulujących.

23. Sposób według zastrz. 15—21, zna-mienny tym, że wspólnie stosuje się kilka sposobów koagulowania SiO_2 lub krzemia-nów.

24. Sposób według zastrz. 15—22, zna-mienny tym, że do pośredniego regenero-wania masy odkrzemiającej stosuje się je-den lub kilka sposobów koagulowania SiO_2 lub krzemianów.

25. Sposób według zastrz. 1—24 w przypadku użycia magnezytu prażonego, który był aktywowany przed użyciem go po raz pierwszy, znamienny tym, że sto-suje się zabiegi i środki w celu koagulowa-nia kwasu krzemowego lub krzemianów.

26. Sposób według zastrz. 15—23, zna-mienny tym, że stosuje się magnezję wol-ną od SiO_2 lub zawierającą SiO_2 w bar-dzo małej ilości.

27. Sposób według zastrz. 15—24, w zastosowaniu do wody odwęglonej, zna-mienny tym, że stosuje się magnezyt słabo wyprażony.

P e r m u t i t
A k t i e n g e s e l l s c h a f t
Zastępca: inż. J. Wyganowski
rzecznik patentowy