



УКРАЇНА

(19) UA (11) 27694 (13) C2

(51) 6 C02F1/42

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) ІОНООБМІННА СМОЛА ДЛЯ АДСОРБУВАННЯ І ВИДАЛЕННЯ СУСПЕНДОВАНИХ НАЙДРІБНІШИХ ЧАСТОК ОКСИДІВ МЕТАЛІВ ІЗ УЛЬТРАЧИСТОЇ І КОНДЕНСАТНОЇ ВОДИ І СПОСІБ АДСОРБУВАННЯ ТА ВИДАЛЕННЯ СУСПЕНДОВАНИХ НАЙДРІБНІШИХ ЧАСТОК ОКСИДІВ МЕТАЛІВ ІЗ УЛЬТРАЧИСТОЇ І КОНДЕНСАТНОЇ ВОДИ

(20) 93003636, 28.10.1993

(21) 4831667, SU

(22) 19.10.1990

(24) 16.10.2000

(31) 271466/1989

(32) 20.10.1989

(33) JP

(46) 16.10.2000, Бюл. № 5, 2000 р

(72) Кавазу Хідео, JP, Харівава Масахіро, JP, Ізумі
Такесі, JP

(73) Ібара Корпорейшн, JP

(56) Japanese Patent Public Disclosure №
18705/1984

(57) 1. Ионнообменная смола для адсорбирования и удаления - взвешенных мельчайших частиц оксидов металлов из ультрачистой и конденсатной воды полимерным адсорбентом, отличающаяся тем, что в качестве ионнообменной смолы используют катионообменную смолу, которая в Н-форме содержит частицы правильной сферической формы диаметром 0,2-1,2 мкм с эффективной удельной поверхностью в 0,02-0,20 м²/г сухой смолы и имеет такую структуру поверхностного слоя, что единичные гранулы размером 0,1-1,0 мкм при исследовании с помощью сканирующего электронного микроскопа в поле зрения с увеличением от 50 до 200000 предпочтительно от 1000 до 10000, видны, как связанные друг с другом или в виде пчелиных сот и/или чешуйчатой структуры поверхности, при этом площадь поверхности единичных элементов сот и/или чешуек составляет 1-50 мкм² и они агломерированы вместе с образованием неправильной поверхностной структуры и морфологии, причем эта поверхность такова, что индивидуальные единичные элементы сот и/или чешуек сопрягаются друг с другом, через канавки, имеющие ширину 0,1-5,0 мкм и глубину 0,1-5,0 мкм, общая длина которых достигает 100-1000 мм/мм², или имеют двойную структуру, предполагающую наличие поверхностного слоя до глубины, по меньшей мере, 0,1-10 мкм от поверхности, смола имеет поверхностный показатель pH во влажном состоянии, характеризующий концентрацию ионов водорода на твердой поверхности равный 1,50-1,90, и электрокинетический потенциал на поверхности раздела/зета-потенциал/в порошкообразном состоянии, достигаемом посредством

измельчения указанной смолы, равной (-20) - (-40) мВ или анионообменную смолу в ОН-форме, которая содержит частицы правильной сферической формы, диаметром 0,2-1,2 мкм, имеющие эффективную удельную площадь поверхности в 0,02-0,10 м²/г сухой смолы, измеренную на основе адсорбции криптона и/или газа, эквивалентного криптону, имеет поверхностный показатель pH, характеризующий концентрацию ионов водорода на твердой поверхности, равный 11,50-13,80 во влажном состоянии и электрокинетический потенциал /зета-потенциал/от +20 до +45 мВ в порошкообразном состоянии, полученном путем измельчения указанной смолы, или смесь катионообменной смолы с анионообменной смолой при объемном соотношении 0,50-2,0.

2. Способ адсорбирования и удаления взвешенных мельчайших частиц оксидов металлов из ультрачистой и конденсатной воды,

полимерным адсорбентом, отличающийся тем, что катионообменную смолу в Н-форме смешивают с анионообменной смолой в ОН-форме в объемном соотношении 0,5-2,0 соответственно с образованием смешанного ионнообменного слоя, через который пропускают конденсатную воду с линейной скоростью 60-130 м/ч.

3. Способ по п. 2, отличающийся тем, что линейная скорость составляет 80-120 м/ч.

4. Способ по п. 2, отличающийся тем, что линейная скорость составляет 100-115 м/ч.

5. Способ адсорбирования и удаления взвешенных мельчайших частиц оксидов металлов из ультрачистой и конденсатной воды полимерным адсорбентом, отличающийся тем, что порошкообразную катионообменную смолу формы Н, смешивают с порошкообразной анионообменной смолой в ОН-форме в весовом соотношении, равном 1/2-6/1 и суспендируют и диспергируют смесь в воде с образованием взвеси в растворе.

6. Способ по пп.2,5, отличающийся тем, что предварительно покрывают перегородки фильтра суспензией вода/смола для образования предварительного покрытия, которое играет роль деминерализующего/фильтрующего слоя, количество покрываемого материала составляет 0,5-2,0 кг (в сухом состоянии) в расчете на 1 м² поверхности

(19) UA (11) 27694 (13) C2

предварительного покрытия, которое играет роль деми-нерализующего/фильтрующего слоя, количество покрывающего материала составляет 0,5-2,0 кг (в сухом состоянии) в расчете на 1 м² поверхности фильтра (FA), обычно 1 кг сухой смеси смол на 1 м² FA.

7. Способ по п. 6, отличающийся тем, что пропускают конденсатную воду через колонку фильтрации/деминерализации с предварительно нанесенным фильтрующим покрытием с линейной скоростью (LV) 1,0-13,0 м/ч для обеспечения

контакта между конденсатной водой и указанным фильтрующим слоем.

8. Способ по п.5, отличающийся тем, что весовое соотношение катионообменной смолы Н-формы и анионообменной смолы ОН-формы составляет 2/1-3/1.

9. Способ по п. 7, отличающийся тем, что линейная скорость составляет 5-8 м/ч.

Данное изобретение относится к материалам для удаления находящихся во взвешенном состоянии загрязнений. В частности, это изобретение относится к органическому полимерному адсорбенту в виде ионообменной смолы или адсорбирующему материалу, имеющему уникальную поверхность, структуру поверхностного слоя и морфологию, предназначенные для удаления из воды взвешенных загрязнений, состоящих в основном из оксидов металлов и присутствующих в ней следовых количествах для получения сверхчистой воды, при этом обеспечивается значительное улучшение эффективности очистки. Вообще говоря, оксиды металлов в конденсатной воде представлены в основном оксидами железа, которые называют "сырое железо".

Это изобретение относится к использованию данного полимерного адсорбента или адсорбирующего материала и способу удаления находящихся во взвешенном состоянии загрязнений с его помощью.

Для обеспечения чистоты внутренней поверхности котлов, используемых в парогенерирующих установках, конденсатную воду, возвращаемую с конденсирующей турбины в котел, подвергают тщательной очистке с помощью конденсатного деминерализатора. Этот процесс осуществляют перед подачей воды в качестве охлаждающего агента назад в паровой котел.

Конденсатный деминерализатор представляет собой устройство "со смешанным слоем", в котором катионообменная и ионообменная смолы находятся в виде смеси. Загрязнения, находящиеся в конденсированной воде, например, ионные и взвешенные твердые компоненты (главным образом, состоящие из мельчайших частиц оксидов металлов) отделяются посредством ионного обмена, адсорбции и фильтрования. В связи с этим ионообменные смолы могут классифицироваться как органические полимерные адсорбенты. Смешанные слои катионо-анионообменных смол обычно получали за счет использования этих смол в виде геля и/или пористых и/или макро сетчатых материалов.

В соответствии с этим традиционным способом, основанным на использовании частиц ионообменных смол, адсорбированные или захваченные ими загрязнения, такие, как ионные компоненты и оксиды металлов, удаляют с

помощью периодически проводимых процессов химической регенерации или посредством механических промывок обратным потоком, что позволяет поддерживать конденсатный деминерализатор в чистом состоянии.

Несмотря на то, что улучшение эффективности удаления загрязнений в виде ионных компонентов и оксидов металлов из конденсатной воды является весьма важной задачей, в последнее время все большую значимость приобретают устранение оксидов металлов, таких, как сырое железо, из кипящей воды, используемой в парогенерирующей системе атомных электростанций (АЭС). Отделение осадков металлов осуществляют с целью снижения дозы радиации, которую могут получить операторы при проведении периодических инспекций на выходе установки. В результате этого происходит уменьшение количества оксидов металлов, которые переносятся с охлаждающей водой в ядерный реактор. Было, однако, обнаружено, что этот процесс невозможно осуществить с помощью известных способов, основанных на использовании традиционных гранулированных ионообменных смол, поскольку они отличаются малой эффективностью в отношении удаления оксидов металлов.

Известна ионообменная смола в качестве полимерного адсорбента для удаления взвешенных мельчайших частиц оксидов металла из ультрачистой и конденсатной воды (см. Japanese Patent Public Disclosure № 18705/1984).

Указанная смола, как наиболее близкая по совокупности признаков к предлагаемой, выбрана в качестве прототипа.

В ходе использования известного полимерного адсорбента, особенно катионообменной смолы с течением времени происходит увеличение его способности адсорбировать коллоидные вещества за счет более легкого их внедрения в адсорбент через его поверхность. Такой адсорбент сначала обеспечивает эффективное удаление находящихся в коллоидном состоянии веществ, но его эффективность быстро уменьшается, поскольку поры адсорбента в течение достаточно короткого срока времени забиваются коллоидными частицами.

В основу изобретения поставлена задача создать такую ионообменную смолу в качестве полимерного адсорбента, которая путем

повышения эффективности удаления взвешенных загрязнений в виде мельчайших частиц коллоидных соединений оксидов металлов, присутствующих в следовых количествах в ультрачистой и конденсатной воде, обрабатываемой в конденсатном деминерализаторе, позволяет получить сверхчистую воду

Поставленная задача решается тем, что в ионообменной смоле в качестве полимерного адсорбента для удаления взвешенных мельчайших частиц оксидов металла из ультрачистой и конденсатной воды катионообменная смола в Н-форме содержит частицы правильной сферической формы диаметром 0,2-1,2 мкм с эффективной удельной поверхностью в 0,02-0,20 м²/г сухой смолы и имеет такую структуру поверхностного слоя, что единичные гранулы размером 0,1-1,0 мкм при исследовании с помощью сканирующего электронного микроскопа в поле зрения с увеличением от 50 до 200000, предпочтительно от 1000 до 10000, видны, как связанные друг с другом или в виде пчелиных сот и/или чешуйчатой структуры поверхности, при этом площадь поверхности единичных элементов сот и/или чешуек составляет 1-50 мкм² и они агломерированы вместе с образованием неправильной поверхностной структуры и морфологии, причем эта поверхность такова, что индивидуальные единичные элементы сот и/или чешуек сопрягаются друг с другом через канавки, имеющие ширину 0,1-5,0 мкм и глубину 0,1-5,0 мкм, общая длина которых достигает 100-1000 мм/мм², или имеют двойную структуру, предполагающую наличие поверхностного слоя до глубины, по меньшей мере, 0,1-10 мкм от поверхности, смола имеет поверхностный показатель pH во влажном состоянии характеризующий концентрацию ионов водорода на твердой поверхности равный 1,50-1,90, и электрокинетический потенциал на поверхности раздела зета-потенциал в порошкообразном состоянии, достигаемом посредством измельчения указанной смолы, равной (-20) - (-40) мВ или анионообменную смолу в ОН-форме, которая содержит частицы правильной сферической формы, диаметром 0,2-1,2 мкм, имеющие эффективную удельную площадь поверхности в 0,02-0,10 м²/г сухой смолы, измеренную на основе адсорбции криптона и/или газа, эквивалентного криптону, имеет поверхностный показатель pH, характеризующий концентрацию ионов водорода на твердой поверхности, равный 11,50-13,80 во влажном состоянии и электрокинетический потенциал зета-потенциал от +20 до +45 мВ в порошкообразном состоянии, полученном путем измельчения указанной смолы, или смесь катионообменной смолы с анионообменной смолой при объемном соотношении 0,5-2,0.

Для осуществления этой задачи используют органический полимерный адсорбент, предлагаемый в данном изобретении, который обеспечивает адсорбирование и удаление находящихся во взвешенном состоянии и присутствующих в следовых количествах

загрязнений (главным образом, состоящих из таких коллоидных соединений, как оксиды металлов), из воды, подвергающейся обработке в аппаратах, предназначенных для ее сверхтонкой очистки, например, при производстве полупроводников, или в устройствах очистки конденсата на парогенерирующих установках. Этот адсорбент состоит из частиц катионообменных и/или анионообменных смол и имеет такую структуру поверхностного слоя и морфологию, в которой гранулы при изучении под сканирующим электронным микроскопом, дающим увеличение в зоне обзора в 50-200000 раз, выглядят, как связанные между собой.

Предлагаемый адсорбент состоит из частиц правильной сферической формы, в которые единичные гранулы, имеющие размеры 0,1-1,0 мкм, соединены вместе, в силу чего диаметр частиц достигает 0,2-1,2 мкм. Размеры частиц правильной сферической формы в этом адсорбенте необязательно должны соответствовать непрерывному ряду величины, для получения распределения Гаусса, а могут иметь дискретные или одинаковые значения.

Для получения адсорбента в порошкообразном виде можно тонко измельчить адсорбент в виде частиц правильной сферической формы.

В соответствии с предлагаемым изобретением вышеупомянутый материал может использоваться для удаления взвешенных загрязнений из воды различных типов, например, ультрачистой воды применяемой при производстве полупроводников, или конденсатной воды образующейся на парогенерирующих установках.

Предлагаемый адсорбент имеет такую поверхность и/или структуру поверхности, и/или морфологию, которая способна обеспечить селективное адсорбирование и удаление оксидов металлов. Однако, по сравнению с ионообменными адсорбентами, используемыми в традиционных деминерализаторах со "смешанным слоем", предлагаемый адсорбент обладает большим сродством к оксидам металлов и способен отделять и удалять их с большей эффективностью. Соответственно, при использовании в процессе деминерализации предлагаемый адсорбент обладает преимуществом, заключающимся в получении воды более высокой чистоты с меньшим содержанием оксидов металлов.

Известен способ адсорбирования и удаления загрязнений, находящихся во взвешенном состоянии в виде мельчайших частиц оксидов металла из конденсатной воды (см. Japanese Patent Public Disclosure № 18705/1984).

Указанный способ, как наиболее близкий к предлагаемому по совокупности признаков, выбран в качестве прототипа.

Однако известный способ, основанный на использовании традиционных гранулированных ионообменных смол, не позволяет эффективно удалять взвешенные загрязнения в виде мельчайших частиц оксидов металлов, присутствующих в следовых количествах в

ультрачистой и конденсатной воде, что дает возможность получать сверхчистую воду.

В основу изобретения поставлена задача создать также способ адсорбирования и удаления загрязнений, который путем повышения эффективности удаления взвешенных загрязнений в виде мельчайших частиц коллоидных соединений оксидов металлов, присутствующих в следовых количествах в ультрачистой и конденсатной воде, обрабатываемой в конденсатном деминерализаторе, позволит получить сверхчистую воду.

Поставленная задача решается тем, что в способе адсорбирования и удаления загрязнений, находящихся во взвешенном состоянии в виде мельчайших частиц оксидов металлов из конденсатной воды, катионообменную смолу в Н-форме смешивают с анионообменной смолой в ОН-форме в объемном соотношении 0,5-2,0 соответственно с образованием смешанного ионообменного слоя, через который пропускают конденсатную воду с линейной скоростью 60-130 м/ч.

Кроме того, линейная скорость составляет 80-120 м/ч.

Кроме того, линейная скорость составляет 100-115 м/ч.

Кроме того, в способе адсорбирования и удаления загрязнений, находящихся во взвешенном состоянии в виде мельчайших частиц оксидов металлов из конденсатной воды, порошкообразную катионообменную смолу формы Н смешивают с порошкообразной анионообменной смолой в ОН-форме в весовом соотношении, равном 1/2-6/1 и суспендируют и диспергируют смесь в воде с образованием взвеси в растворе.

Кроме того, в способе предварительно покрывают перегородки фильтра суспензией вода/смола для образования предварительного покрытия, которое играет роль деминерализующего/фильтрующего слоя. количество покрывающего материала, составляет 0,5-2,0 кг (в сухом состоянии) в расчете на 1 м² поверхности фильтра (FA), обычно 1 кг сухой смеси смол на 1 м² FA.

Кроме того, в способе конденсатную воду пропускают через колонку фильтрации/деминерализации с предварительно нанесенным фильтрующим покрытием с линейной скоростью (LV) 1,0-13,0 м/ч для обеспечения контакта между конденсатной водой и указанным фильтрующим слоем.

Кроме того, в способе весовое соотношение катионообменной смолы Н-формы и анионообменной смолы ОН-формы составляет 2/1-3/1. Кроме того, в способе линейная скорость составляет 5-8 м/ч.

На фиг. 1 приведена полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа фотография, показывающая состояние поверхности различных полимерных адсорбентов, представляющих собой катионо-обменные смолы.

На фиг. 2 приведен график, отражающий зависимость между степенью поперечного связывания двух полимерных адсорбентов

(катионообменные смолы) и концентраций оксидов металлов (в ррв. в расчете на Fe) в обрабатываемой с их (адсорбентов) помощью воды.

На фиг. 3 приведен график, показывающий зависимость между относительной удельной площадью поверхности полимерного адсорбента (катионообменная смола) и относительной эффективностью удаления оксидов металлов с помощью этого адсорбента.

На фиг. 4 приведена схема потоков аппарата, использованного в испытаниях с помощью колонки со "смешанным слоем", проводившихся для демонстрации эффективности предлагаемого изобретения.

На фиг. 5 показан график, на котором представлен ряд пробойных кривых, полученных при удалении оксидов металлов с помощью различных ионообменных смол в тестах с колонками со "смешанным слоем".

На фиг. 6 показан график, отражающий зависимость между удельной площадью поверхности катионообменных смол и эффективностью удаления оксидов железа

На фиг. 7 показан график, отражающий зависимость между удельной площадью поверхности катионообменной смолы и степенью удаления оксида железа, адсорбированного на поверхности катионообменной смолы (в %).

На фиг. 8 показана поточная схема фильтрации и деминерализации, использовавшаяся при испытаниях, в которых применялся предварительно окрашенный порошок из ионообменной смолы

Способы получения ионообменной смолы, используемой в данном изобретении в качестве полимерного адсорбента, известны и описаны в ряде источников, включая Japanese Patent Public Disclosure № 13705/1984. Среди различных ионообменных смол, получаемых этими способами, особой эффективностью по отношению к удалению взвешенных загрязнений в виде мельчайших частиц оксидов металлов, присутствующих в следовых количествах в ультрачистой и конденсатной воде, отличаются те, которые обладают вышеописанными физическими и/или химическими свойствами.

Авторы данного изобретения выбрали 14 катионообменных и 6 анионообменных смол, оказавшихся особенно эффективными при удалении мельчайших частиц оксидов металлов из конденсатной воды и исследовали их физические и химические свойства. Типичные результаты анализов показаны в таблице 1. Пять параметров, перечисленных в таблице 1, а именно: способность к задержанию воды /содержание воды/, объемная плотность во влажном состоянии, удельный вес, способность к разложению нейтральных солей и прочность на раздавливание - являются обычными показателями, определенными в качестве характеристик ионообменных смол. Например, измеряли способность удерживать воду по методу ASTM D 2187-82 Method B, плотность во влажном состоянии определяли, как плотность в промытом и насыщенном состоянии по способу ASTM D 2187-82 Method C, удельный вес во влажном

состоянии определяли способом, предложенным компанией Mitsubishi Kasei Corporation (Япония), и описанным в Diaion Manual Y.I P. 141, 2nd edition, July 1, 1990; способность к расщеплению солей определялась, в случае катионообменных смол способом Method E, или в случае анионообменных смол, способом Method H, в соответствии с приведенным в ASTM D 2187-82 описанием, прочность при раздавливании определялась, как хрупкость по Dowex Resin Method №. 25 (Jan 3, 1973), показатель "рН поверхности смолы" измеряли с помощью компактного рН - метра модели C-1 компании "Авантек Хориба Лтд.", удельную площадь поверхности - с помощью прибора OVANTASORB фирмы "Квантахром Инк." по методу BET с использованием криптона в качестве адсорбируемого газа, зета-потенциал измеряли с помощью прибора для микроэлектрофореза частиц модели Mark II, который обеспечивал электрофорез мельчайших частиц образца смолы, диспергированных и суспендированных в чистой воде.

На фиг.1 показана полученная с помощью электронного сканирующего микроскопа фотография поверхностных структур различных полимерных адсорбентов, образованных из катионообменных смол. На фото (фиг. 1а) показано состояние поверхности традиционного адсорбента гелеобразного типа (не бывший в употреблении DIAION "SKI B"). Видно, что этот адсорбент имеет очень гладкую поверхность в свежем состоянии. На фото (фиг. 1б) показано состояние поверхности этого адсорбента ("постаревший DIAION SKI B") при изъятии его из деминерализатора после продолжительного использования. Ранее проводившиеся авторами изобретения исследования позволили установить, что эффективность удаления оксидов металлов, находящихся во взвешенном состоянии в виде коллоидных частиц, причем, в следовых количествах в чистой воде с помощью полимерных адсорбентов остается низкой до тех пор, пока последние являются свежими и постепенно возрастает с ростом времени их использования. Одна из причин этого явления заключается в том, что в ходе использования полимерного адсорбента, особенно катионообменной смолы с течением времени происходит увеличение его способности адсорбировать коллоидные вещества за счет более легкого их внедрения в адсорбент через его поверхность. Это явление обычно объясняется изменением основы полимерного адсорбента в результате его окислительной деградации, приводящей к необратимому набуханию. В результате этого явления гладкая поверхность, показанная на фото (фиг.1 а) меняется, превращаясь в чешуйчатую и/или напоминающую пчелиные соты, структуру с канавками, изображенную на фото (фиг. 1б). На фото (фиг. 1с) показано состояние поверхности традиционного макропористого катионообменного адсорбента (свежего) DIAION PK 216. Очевидно, что этот адсорбент имеет пористую поверхность. Этот адсорбент сначала обеспечивает эффективное удаление находящихся в коллоидном состоянии веществ, но его

эффективность быстро уменьшается, поскольку поры адсорбента в течение достаточного короткого времени забиваются коллоидными частицами. На фото (фиг. 1д) показано состояние поверхности нового полимерного адсорбента, предлагаемого в данной заявке на изобретение (свежего). Очевидно, что этот адсорбент имеет поверхность, в корне отличающуюся от поверхностей, которые наблюдались у традиционных гелеобразного и макропористого адсорбентов в свежем состоянии, и сильно напоминающую структуру, изображенную на фото (фиг. 1е).

Таким образом, видно, что полимерный адсорбент, предлагаемый авторами данного изобретения, будет демонстрировать высокую эффективность адсорбирования и удаления коллоидных частиц с самого начала его использования.

На фиг. 2 показаны типичные результаты, полученные при исследовании эффективности удаления оксидов металлов из воды с помощью различных полимерных адсорбентов и ее взаимосвязи со степенью поперечного связывания этих адсорбентов. На графике, приведенном на фиг. 2, на горизонтальной оси указаны величины, соответствующие степени поперечного связывания адсорбентов, а на вертикальной - концентрация оксидов металлов (например, оксидов железа), которые остались в обработанной воде. В этом опыте средняя концентрация сырого железа на входе составила примерно 17,5 ррм (в виде Fe). Согласно ранее проводившимся авторами изобретения исследованиям, способность полимерных адсорбентов удалять оксиды металлов из чистой воды зависит от степени поперечного связывания этих адсорбентов. Их способность к удалению оксидов металлов возрастает по мере уменьшения степени поперечного связывания. В процессе своих исследований авторы данной заявки также установили, что даже полимерные адсорбенты, используемые при реализации предлагаемого изобретения и имеющие сравнимые по величине степени поперечного связывания существенно отличаются друг от друга по способности к удалению оксидов металлов, которая зависит от состояния их поверхностей и/или морфологии поверхностного слоя. На фиг. 2 видно, что предлагаемый в данном изобретении полимерный адсорбент обладает заметно лучшей способностью удалять оксиды металлов по сравнению с традиционным гелеобразным адсорбентом.

На фиг. 3 показаны результаты изучения взаимосвязи между эффективностью удаления оксидов металлов с помощью предлагаемого полимерного адсорбента и его эффективной удельной площадью поверхности, измеренной по количеству адсорбированного криптона (эту технологию обычно называют "Методом BET" и часто используют в качестве способа количественной оценки состояния поверхности полимерных адсорбентов. Результаты включают данные, приведенные на фиг. 2, и отражены в относительных величинах, при этом за единицу

приняты данные, соответствующие традиционному адсорбенту гелеобразного типа.

Фиг. 3 также показывает, что предлагаемый полимерный адсорбент превосходит по своей способности удалять оксиды металлов традиционный адсорбент гелеобразного типа.

Далее приводится способ получения заявленных смол.

Затравочные частицы однородного размера - 0,3% затравку на основе сетчатого сополимера стирола и дивинилбензола с размером частиц 150-300 мкм получают просеиванием затравочных частиц, либо указанные частицы затравки получают в соответствии со способом, позволяющим получать полимерные частицы однородного размера.

В 3-литровый реактор, оснащенный мешалкой, загружают 35 вес. частей затравки на основе сополимера и достаточное количество воды для суспендирования затравочных частиц. Затем при перемешивании прибавляют исходную мономерную смесь, содержащую 1,9 частей дивинилбензола (ДВБ), 63 части стирола, 0,036 части трет-бутилпероктоата (ТБПО) (в расчете на общий вес всех используемых мономеров), 0,025 части трет-бутилпербензоата (ТБПБ) (в расчете на общий вес всех используемых мономеров), 0,15 частей карбокси метилметилцеллюлозы (КММЦ) и 0,15 - 0,3 части бихромата натрия. Затем прибавляют воду в таком количестве, чтобы после прибавления исходного мономерного материала весовое фазовое соотношение составляло 1,0. Полученную реакционную смесь затем нагревают до температуры 70-80° С в течение 3 часов и в это время начинают вводить мономерную смесь, содержащую 98,5 % стирола и 1,5 % дивинилбензола. Указанную мономерную смесь подают в реактор при постоянной скорости в течение 8-10 часов, пока указанная мономерная смесь не будет составлять 71,4 % вес. от общего веса исходного сырья и загружаемой мономерной смеси. Полученную реакционную смесь затем нагревают при температуре 90-100°С в течение 2-3 часов.

Миниатюрный скелет полученного адсорбента образуется в результате операций, осуществляемых на последней стадии вышеуказанного процесса. Поверхностное состояние, площадь поверхности и внутреннее строение полученного адсорбента все подвергаются изменениям в зависимости от соотношения стирола и дивинилбензола, времени введения мономеров и используемого режима нагревания.

100 г полученных в результате зерен (бусинок) сополимера подвергают реакции хлорметилирования путем взаимодействия указанных бусинок с избыточным количеством хлорметилметилового эфира в присутствии хлористого Fe. Затем полученные хлорметилированные бусинки подвергают взаимодействию с тиметиламином с образованием анионообменной смолы на основе сильного основания, несущей множество ионов четвертичного аммониевого основания.

Затем 100 г бусинок сополимера, полученных вышеуказанным способом, превращают в

катионообменные смолы на основе сильных кислот в результате реакции сульфонирования указанных бусинок с использованием 98-100 вес. серной кислоты.

Полученные в результате этого анионообменные смолы на основе сильного основания и катионообменные смолы на основе сильной кислоты отбирают для подбора эффективных материалов (продуктов), которые удовлетворяли бы основным требованиям, например, как изображение их структуры поверхностного слоя, полученного сканирующим электронным микроскопом, эффективная удельная поверхность, определенная на основе адсорбируемости криптона, а также степень их сшивания, которые указаны в пункте 1 формулы изобретения.

Пример.

Следующий пример приводится в целях иллюстрации предлагаемого изобретения и не должен рассматриваться, как ограничивающий его объем.

Пример 1.

С целью подтверждения эффективности предлагаемого изобретения были проведены описанные ниже испытания в колонке со "смешанным слоем".

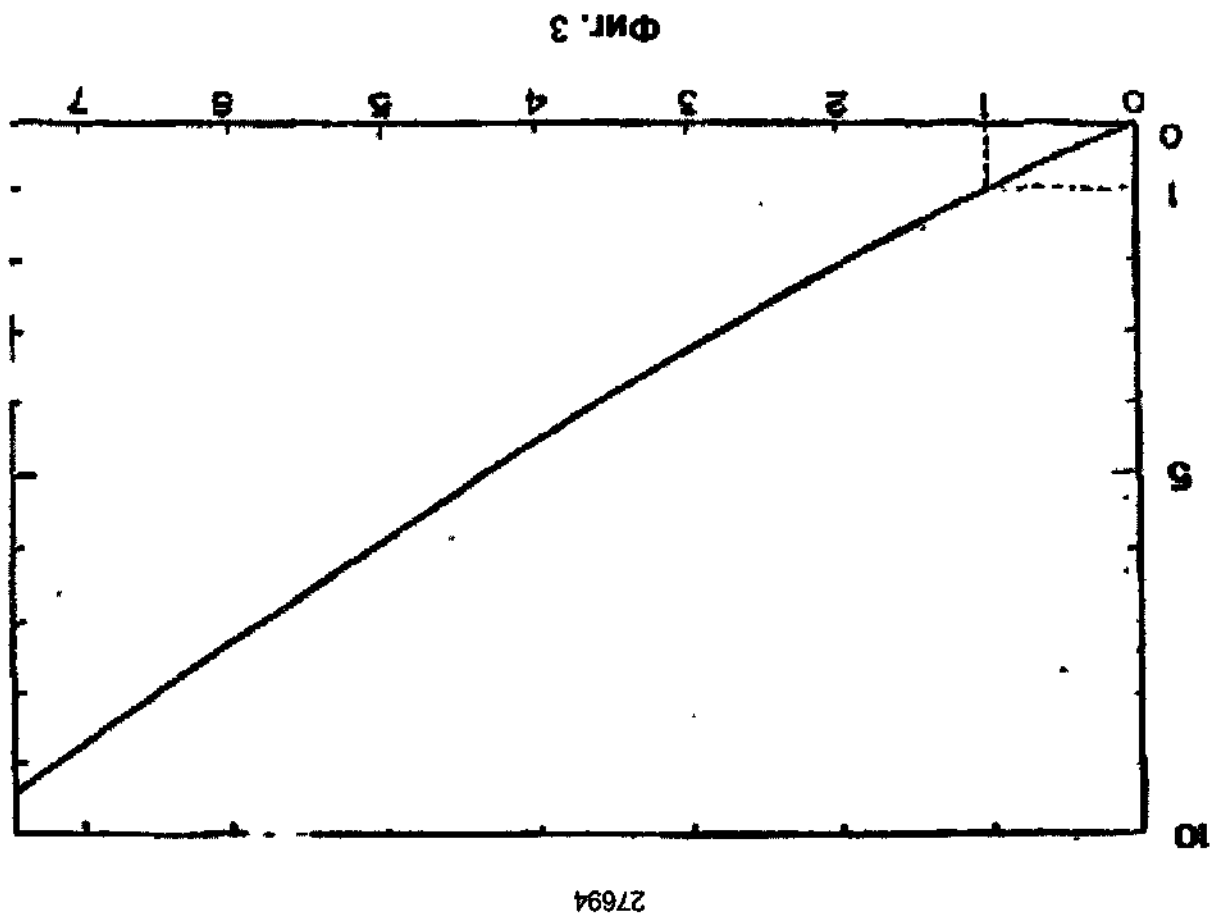
Испытания в колонке со смешанным слоем:

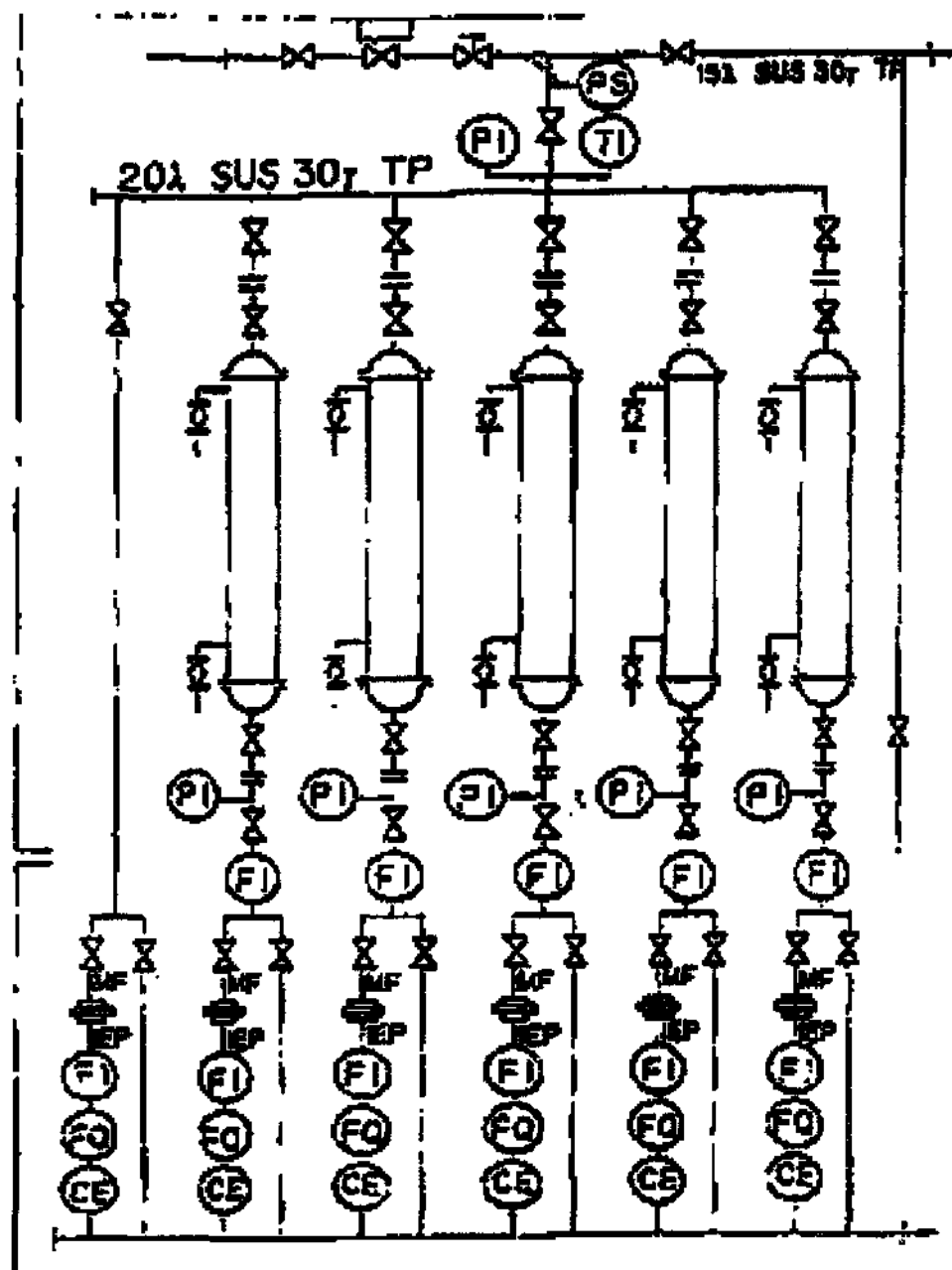
(1) Условия испытания

Тест в колонке со смешанным слоем проводили, используя испытательную систему, конструкция которой показана на CpT4 , при следующих условиях:

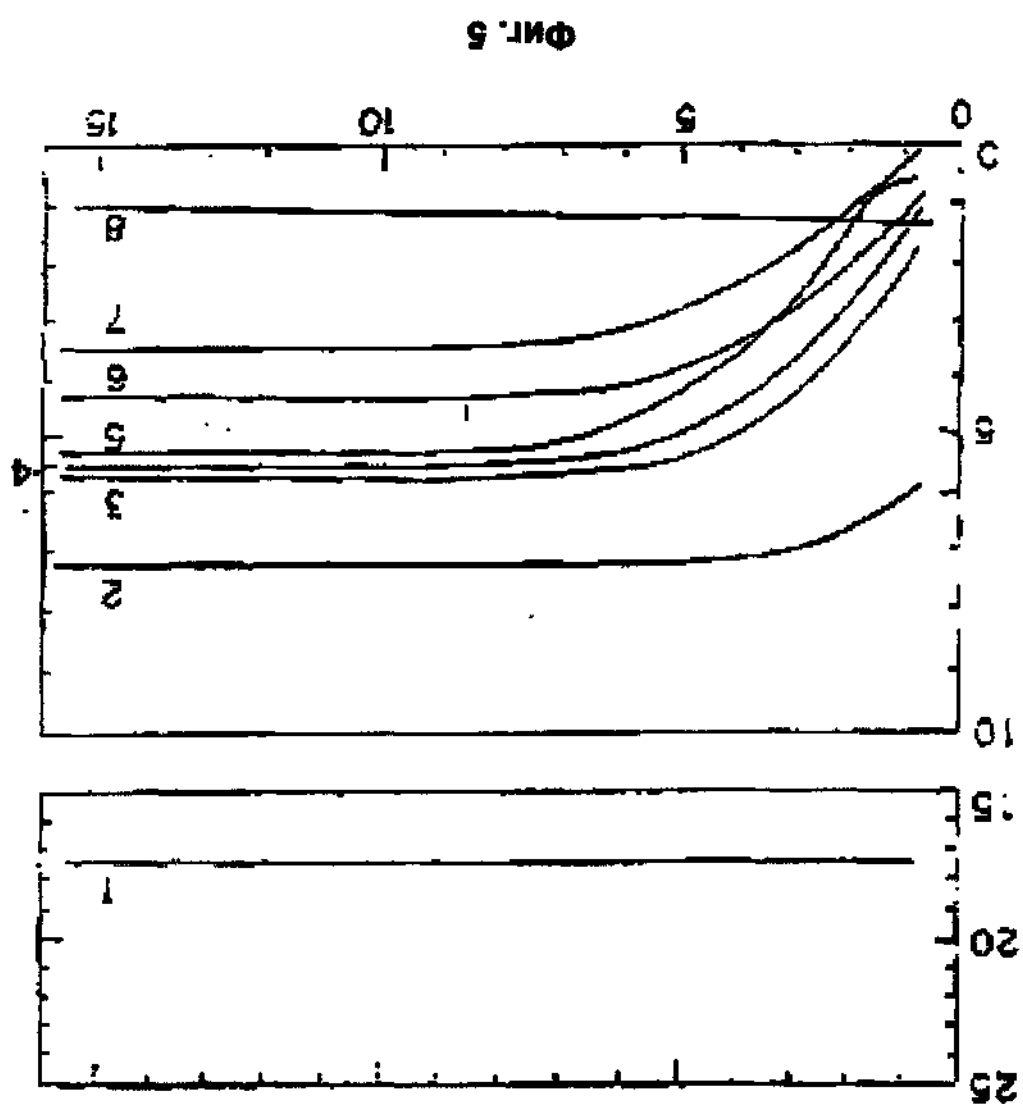
Спецификации на полимерные адсорбенты (из ионообменных смол).

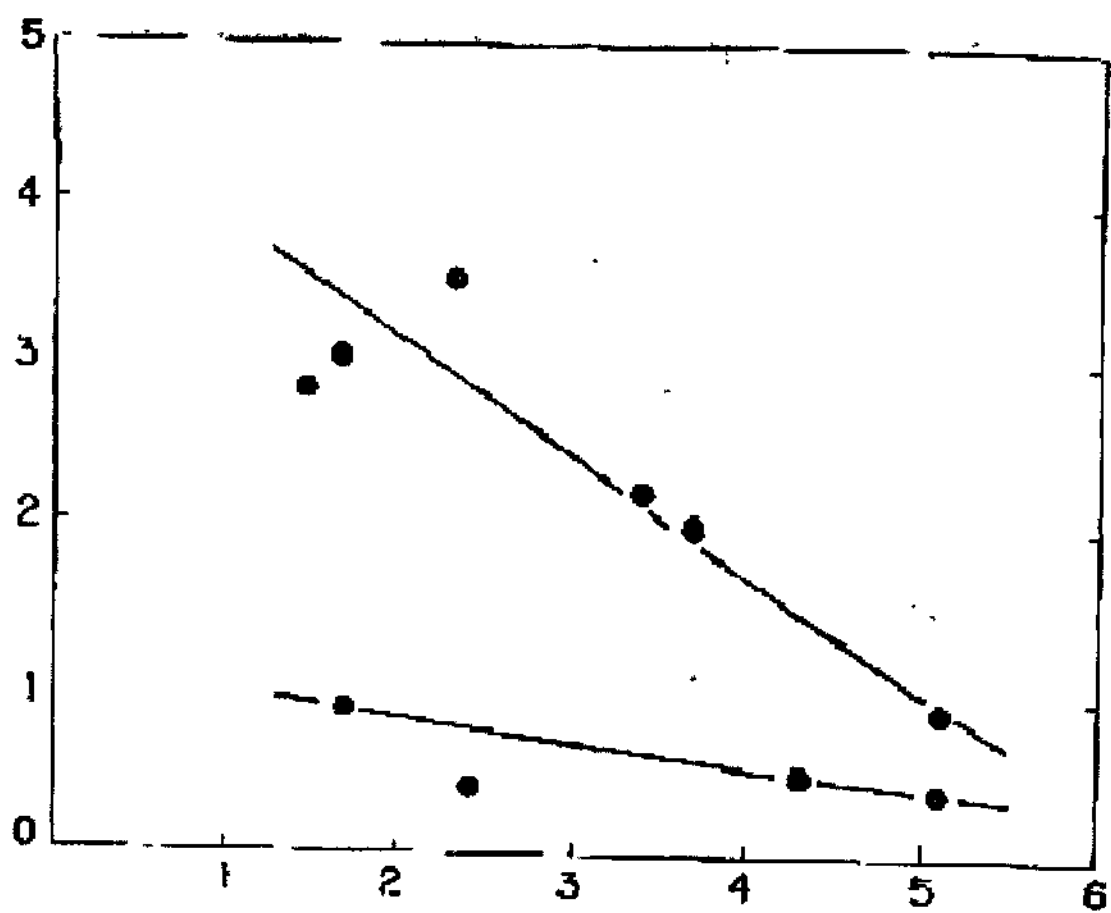
Комбинация традиционной гелеобразной катионообменной смолы на основе сильной кислоты (форма H), имеющей степень поперечного связывания (XL %) 6 (DIAION SK 106), или 8% DIAION SK 1B) с традиционной анионообменной смолой на основе сильного основания (тип OH) (DIAION SA 10B), комбинация традиционной катионообменной гелеобразной смолы на основе сильной кислоты (XL=8%)(DIAION SK 1B) и стандартной традиционной анионообменной смолы гелеобразного типа на основе сильного основания (DIAION SA 10B) (анионообменные смолы) были изъяты из деминерализатора после продолжительного использования, степень поперечного связывания в катионообменной смоле в момент изъятия оценивалась по результатам измерения способности удерживать воду в 7% (XL=7%) комбинация традиционной макропористой катионообменной смолы на основе сильной кислоты (XL=8%) (DIAION PK 216) со стандартной традиционной макропористой анионообменной смолой на основе сильного основания (DIAION PA 316) и комбинация трех адсорбентов нового типа, предлагаемых в данном изобретении, например, катионообменной смолы на основе сильной кислоты (XL=6,8 или 10%) и анионообменной смолы на основе сильного основания. Эти ионообменные смолы использовали в виде смесей для образования "смешанных слоев." (ii) Количество использованных смол.



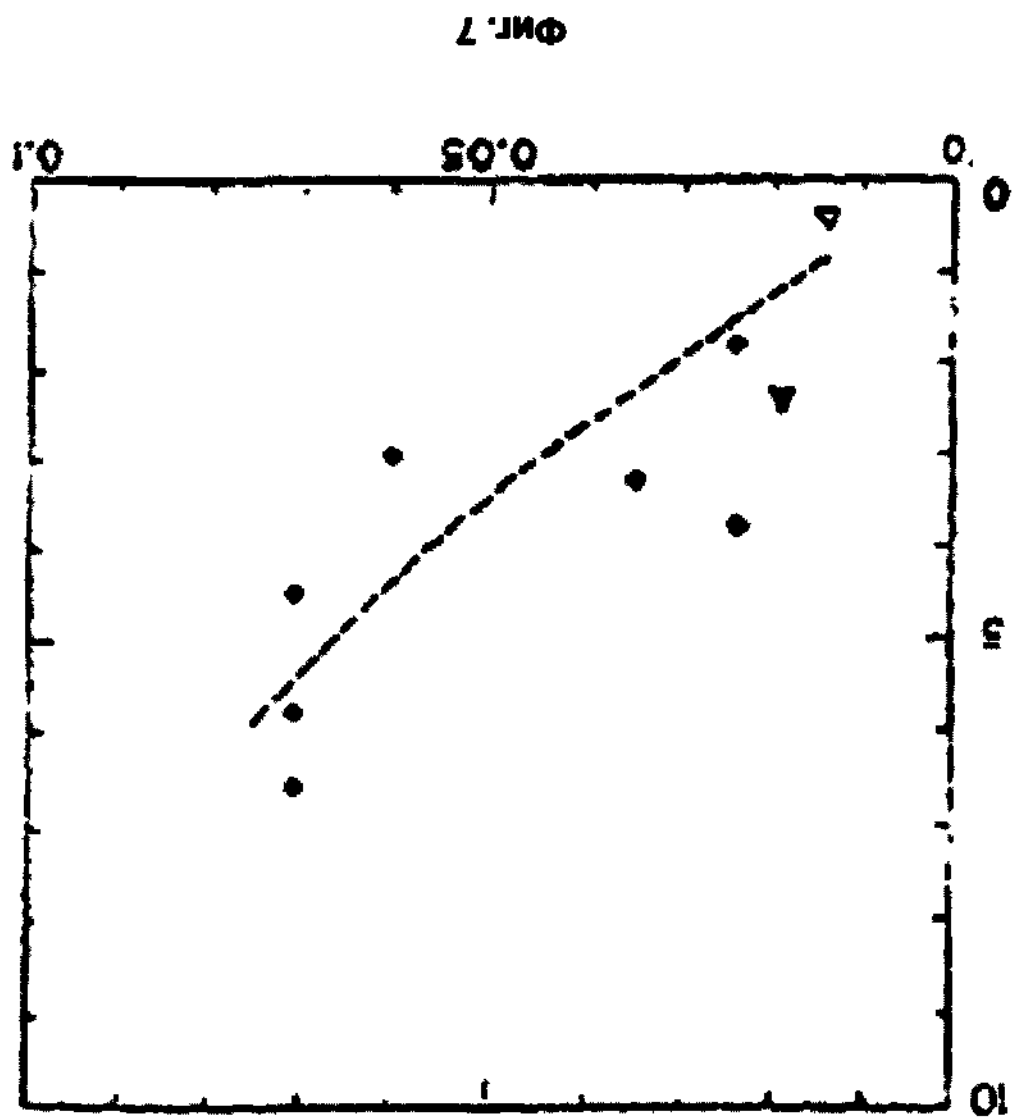


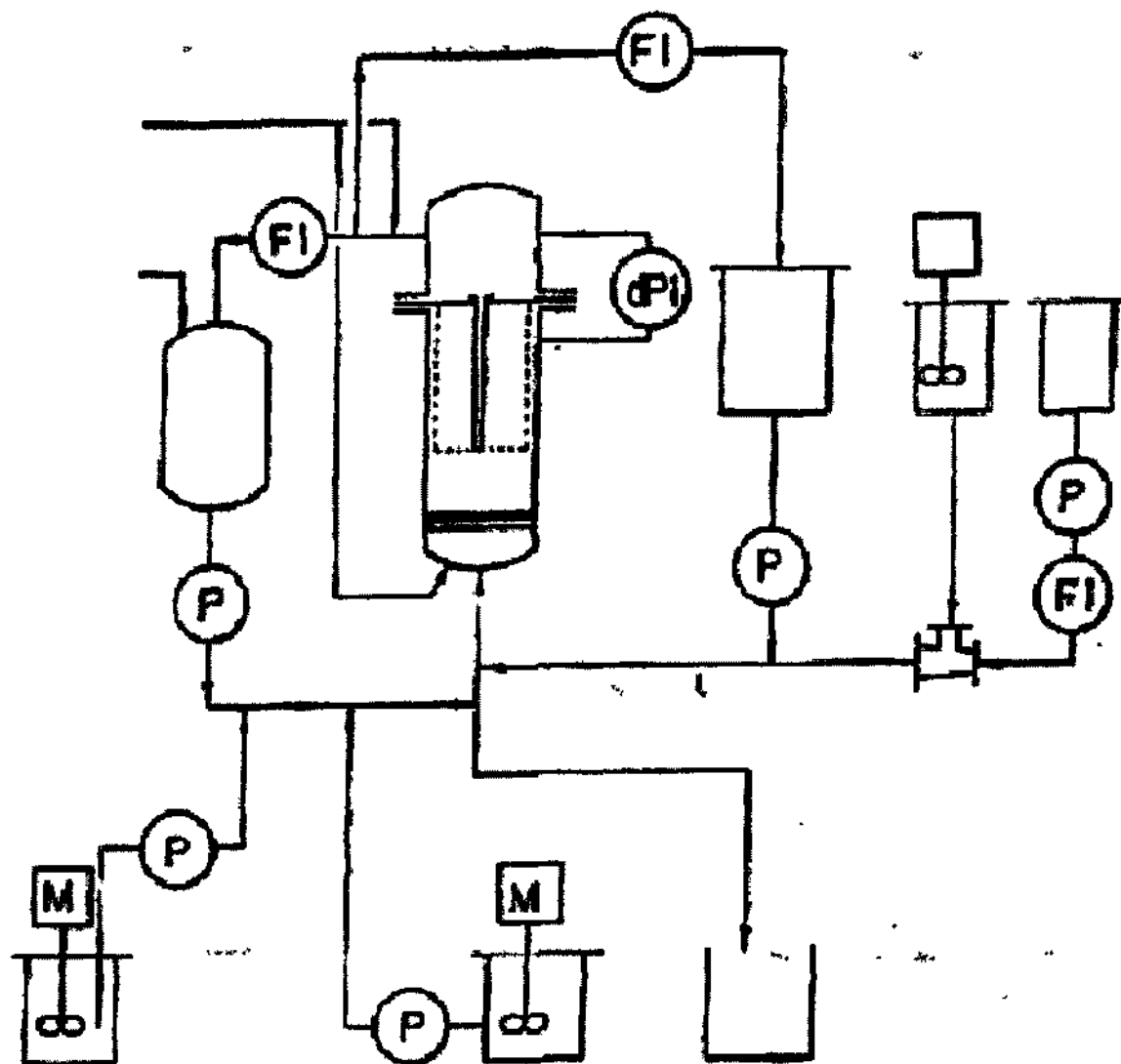
Фиг. 4





Фиг. 6





Фиг. 8

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
 Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
 (044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку 5 04, 2001 р. Формат 60x84 1/8.
 Обсяг 1,95 обл.-вид арк. Тираж 50 прим. Зам 257

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
 (044) 268-25-22



УКРАЇНА

(19) UA (11) 27694 (13) C2

(51) 6 C02F1/42

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) ІОНООБМІННА СМОЛА ДЛЯ АДСОРБУВАННЯ І ВИДАЛЕННЯ СУСПЕНДОВАНИХ НАЙДРІБНІШИХ ЧАСТОК ОКСИДІВ МЕТАЛІВ ІЗ УЛЬТРАЧИСТОЇ І КОНДЕНСАТНОЇ ВОДИ І СПОСІБ АДСОРБУВАННЯ ТА ВИДАЛЕННЯ СУСПЕНДОВАНИХ НАЙДРІБНІШИХ ЧАСТОК ОКСИДІВ МЕТАЛІВ ІЗ УЛЬТРАЧИСТОЇ І КОНДЕНСАТНОЇ ВОДИ

(20) 93003636, 28.10.1993

(21) 4831667, SU

(22) 19.10.1990

(24) 16.10.2000

(31) 271466/1989

(32) 20.10.1989

(33) JP

(46) 16.10.2000, Бюл. № 5, 2000 р

(72) Кавазу Хідео, JP, Харігара Масахіро, JP, Ізумі Такесі, JP

(73) Ібара Корпорейшн, JP

(56) Japanese Patent Public Disclosure № 18705/1984

(57) 1. Ионнообменная смола для адсорбирования и удаления - взвешенных мельчайших частиц оксидов металлов из ультрачистой и конденсатной воды полимерным адсорбентом, отличающаяся тем, что в качестве ионнообменной смолы используют катионообменную смолу, которая в Н-форме содержит частицы правильной сферической формы диаметром 0,2-1,2 мм с эффективной удельной поверхностью в 0,02-0,20 м²/г сухой смолы и имеет такую структуру поверхностного слоя, что единичные гранулы размером 0,1-1,0 мкм при исследовании с помощью сканирующего электронного микроскопа в поле зрения с увеличением от 50 до 200000 предпочтительно от 1000 до 10000, видны, как связанные друг с другом или в виде пчелиных сот и/или чешуйчатой структуры поверхности, при этом площадь поверхности единичных элементов сот и/или чешуек составляет 1-50 мкм² и они агломерированы вместе с образованием неправильной поверхностной структуры и морфологии, причем эта поверхность такова, что индивидуальные единичные элементы сот и/или чешуек сопрягаются друг с другом, через канавки, имеющие ширину 0,1-5,0 мкм и глубину 0,1-5,0 мкм, общая длина которых достигает 100-1000 мм/мм², или имеют двойную структуру, предполагающую наличие поверхностного слоя до глубины, по меньшей мере, 0,1-10 мкм от поверхности, смола имеет поверхностный показатель pH во влажном состоянии, характеризующий концентрацию ионов водорода на твердой поверхности равный 1,50-1,90, и электрокинетический потенциал на поверхности раздела/зета-потенциал/в порошкообразном состоянии, достигаемом посредством

измельчения указанной смолы, равной (-20) - (-40) мВ или анионообменную смолу в ОН-форме, которая содержит частицы правильной сферической формы, диаметром 0,2-1,2 мм, имеющие эффективную удельную площадь поверхности в 0,02-0,10 м²/г сухой смолы, измеренную на основе адсорбции криптона и/или газа, эквивалентного криптону, имеет поверхностный показатель pH, характеризующий концентрацию ионов водорода на твердой поверхности, равный 11,50-13,80 во влажном состоянии и электрокинетический потенциал /зета-потенциал/от +20 до +45 мВ в порошкообразном состоянии, полученном путем измельчения указанной смолы, или смесь катионообменной смолы с анионообменной смолой при объемном соотношении 0,50-2,0.

2. Способ адсорбирования и удаления взвешенных мельчайших частиц оксидов металлов из ультрачистой и конденсатной воды,

полимерным адсорбентом, отличающийся тем, что катионообменную смолу в Н-форме смешивают с анионообменной смолой в ОН-форме в объемном соотношении 0,5-2,0 соответственно с образованием смешанного ионнообменного слоя, через который пропускают конденсатную воду с линейной скоростью 60-130 м/ч.

3. Способ по п. 2, отличающийся тем, что линейная скорость составляет 80-120 м/ч.

4. Способ по п. 2, отличающийся тем, что линейная скорость составляет 100-115 м/ч.

5. Способ адсорбирования и удаления взвешенных мельчайших частиц оксидов металлов из ультрачистой и конденсатной воды полимерным адсорбентом, отличающийся тем, что порошкообразную катионообменную смолу формы Н, смешивают с порошкообразной анионообменной смолой в ОН-форме в весовом соотношении, равном 1/2-8/1 и суспендируют и диспергируют смесь в воде с образованием взвеси в растворе.

6. Способ по пп.2,5, отличающийся тем, что предварительно покрывают перегородки фильтра суспензией вода/смола для образования предварительного покрытия, которое играет роль деминерализующего/фильтрующего слоя, количество покрывающего материала составляет 0,5-2,0 кг (в сухом состоянии) в расчете на 1 м² поверхности

(19) UA (11) 27694 (13) C2

предварительного покрытия, которое играет роль деминерализующего/фильтрующего слоя, количество покрывающего материала составляет 0,5-2,0 кг (в сухом состоянии) в расчете на 1 м² поверхности фильтра (FA), обычно 1 кг сухой смеси смол на 1 м² FA.

7. Способ по п. 6, отличающийся тем, что пропускают конденсатную воду через колонку филь грации/деминерализации с предварительно нанесенным фильтрующим покрытием с линейной скоростью (LV) 1,0-13,0 м/ч для обеспечения

контакта между конденсатной водой и указанным фильтрующим слоем.

8. Способ по п.5, отличающийся тем, что весовое соотношение катионообменной смолы H-формы и анионообменной смолы OH-формы составляет 2/1-3/1.

9. Способ по п. 7, отличающийся тем, что линейная скорость составляет 5-8 м/ч.

Данное изобретение относится к материалам для удаления находящихся во взвешенном состоянии загрязнений. В частности, это изобретение относится к органическому полимерному адсорбенту в виде ионообменной смолы или адсорбирующему материалу, имеющему уникальные поверхность, структуру поверхностного слоя и морфологию, предназначенные для удаления из воды взвешенных загрязнений, состоящих в основном из оксидов металлов и присутствующих в ней следовых количествах для получения сверхчистой воды, при этом обеспечивается значительное улучшение эффективности очистки. Вообще говоря, оксиды металлов в конденсатной воде представлены в основном оксидами железа, которые называют "сырое железо".

Это изобретение относится к использованию данного полимерного адсорбента или адсорбирующего материала и способу удаления находящихся во взвешенном состоянии загрязнений с его помощью.

Для обеспечения чистоты внутренней поверхности котлов, используемых в парогенерирующих установках, конденсатную воду, возвращаемую с конденсирующей турбины в котел, подвергают тщательной очистке с помощью конденсатного деминерализатора. Этот процесс осуществляют перед подачей воды в качестве охлаждающего агента назад в паровой котел.

Конденсатный деминерализатор представляет собой устройство "со смешанным слоем", в котором катионообменная и ионообменная смолы находятся в виде смеси. Загрязнения, находящиеся в конденсированной воде, например, ионные и взвешенные твердые компоненты (главным образом, состоящие из мельчайших частиц оксидов металлов) отделяются посредством ионного обмена, адсорбции и фильтрования. В связи с этим ионообменные смолы могут классифицироваться как органические полимерные адсорбенты. Смешанные слои катионо-анионообменных смол обычно получали за счет использования этих смол в виде геля и/или пористых и/или макро сетчатых материалов.

В соответствии с этим традиционным способом, основанным на использовании частиц ионообменных смол, адсорбированные или захваченные ими загрязнения, такие, как ионные компоненты и оксиды металлов, удаляют с

помощью периодически проводимых процессов химической регенерации или посредством механических промывок обратным потоком, что позволяет поддерживать конденсатный деминерализатор в чистом состоянии.

Несмотря на то, что улучшение эффективности удаления загрязнений в виде ионных компонентов и оксидов металлов из конденсатной воды является весьма важной задачей, в последнее время все большую значимость приобретают устранение оксидов металлов, таких, как сырое железо, из кипящей воды, используемой в парогенерирующей системе атомных электростанций (АЭС). Отделение осадков металлов осуществляют с целью снижения дозы радиации, которую могут получить операторы при проведении периодических инспекций на выходе установки. В результате этого происходит уменьшение количества оксидов металлов, которые переносятся с охлаждающей водой в ядерный реактор. Было, однако, обнаружено, что этот процесс невозможно осуществить с помощью известных способов, основанных на использовании традиционных гранулированных ионообменных смол, поскольку они отличаются малой эффективностью в отношении удаления оксидов металлов.

Известна ионообменная смола в качестве полимерного адсорбента для удаления взвешенных мельчайших частиц оксидов металла из ультрачистой и конденсатной воды (см. Japanese Patent Public Disclosure № 18705/1984).

Указанная смола, как наиболее близкая по совокупности признаков к предлагаемой, выбрана в качестве прототипа.

В ходе использования известного полимерного адсорбента, особенно катионообменной смолы с течением времени происходит увеличение его способности адсорбировать коллоидные вещества за счет более легкого их внедрения в адсорбент через его поверхность. Такой адсорбент сначала обеспечивает эффективное удаление находящихся в коллоидном состоянии веществ, но его эффективность быстро уменьшается, поскольку поры адсорбента в течение достаточно короткого срока времени забиваются коллоидными частицами.

В основу изобретения поставлена задача создать такую ионообменную смолу в качестве полимерного адсорбента, которая путем

повышения эффективности удаления взвешенных загрязнений в виде мельчайших частиц коллоидных соединений оксидов металлов, присутствующих в следовых количествах в ультрачистой и конденсатной воде, обрабатываемой в конденсатном деминерализаторе, позволяет получить сверхчистую воду.

Поставленная задача решается тем, что в ионообменной смоле в качестве полимерного адсорбента для удаления взвешенных мельчайших частиц оксидов металла из ультрачистой и конденсатной воды катионообменная смола в Н-форме содержит частицы правильной сферической формы диаметром 0,2-1,2 мкм с эффективной удельной поверхностью в 0,02-0,20 м² сухой смолы и имеет такую структуру поверхностного слоя, что единичные гранулы размером 0,1-1,0 мкм при исследовании с помощью сканирующего электронного микроскопа в поле зрения с увеличением от 50 до 200000, предпочтительно от 1000 до 10000, видны, как связанные друг с другом или в виде пчелиных сот и/или чешуйчатой структуры поверхности, при этом площадь поверхности единичных элементов сот и/или чешуек составляет 1-50 мкм² и они агломерированы вместе с образованием неправильной поверхностной структуры и морфологии, причем эта поверхность такова, что индивидуальные единичные элементы сот и/или чешуек сопрягаются друг с другом через канавки, имеющие ширину 0,1-5,0 мкм и глубину 0,1-5,0 мкм, общая длина которых достигает 100-1000 мм/мм², или имеют двойную структуру, предполагающую наличие поверхностного слоя до глубины, по меньшей мере, 0,1-10 мкм от поверхности, смола имеет поверхностный показатель pH во влажном состоянии характеризующий концентрацию ионов водорода на твердой поверхности равный 1,50-1,90, и электрокинетический потенциал на поверхности раздела зета-потенциал в порошкообразном состоянии, достигаемом посредством измельчения указанной смолы, равной (-20) - (-40) мВ или анионообменную смолу в ОН-форме, которая содержит частицы правильной сферической формы, диаметром 0,2-1,2 мкм, имеющие эффективную удельную площадь поверхности в 0,02-0,10 м² сухой смолы, измеренную на основе адсорбции криптона и/или газа, эквивалентного криптону, имеет поверхностный показатель pH, характеризующий концентрацию ионов водорода на твердой поверхности, равный 11,50-13,80 во влажном состоянии и электрокинетический потенциал зета-потенциал от +20 до +45 мВ в порошкообразном состоянии, полученном путем измельчения указанной смолы, или смесь катионообменной смолы с анионообменной смолой при объемном соотношении 0,5-2,0.

Для осуществления этой задачи используют органический полимерный адсорбент, предлагаемый в данном изобретении, который обеспечивает адсорбирование и удаление находящихся во взвешенном состоянии и присутствующих в следовых количествах

загрязнений (главным образом, состоящих из таких коллоидных соединений, как оксиды металлов), из воды, подвергающейся обработке в аппаратах, предназначенных для ее сверхтонкой очистки, например, при производстве полупроводников, или в устройствах очистки конденсата на парогенерирующих установках. Этот адсорбент состоит из частиц катионообменных и/или анионообменных смол и имеет такую структуру поверхностного слоя и морфологию, в которой гранулы при изучении под сканирующим электронным микроскопом, дающим увеличение в зоне обзора в 50-200000 раз, выглядят, как связанные между собой.

Предлагаемый адсорбент состоит из частиц правильной сферической формы, в которые единичные гранулы, имеющие размеры 0,1-1,0 мкм, соединены вместе, в силу чего диаметр частиц достигает 0,2-1,2 мкм. Размеры частиц правильной сферической формы в этом адсорбенте необязательно должны соответствовать непрерывному ряду величины, для получения распределения Гаусса, а могут иметь дискретные или одинаковые значения.

Для получения адсорбента в порошкообразном виде можно тонко измельчить адсорбент в виде частиц правильной сферической формы.

В соответствии с предлагаемым изобретением вышеупомянутый материал может использоваться для удаления взвешенных загрязнений из воды различных типов, например, ультрачистой воды, применяемой при производстве полупроводников, или конденсатной воды, образующейся на парогенерирующих установках.

Предлагаемый адсорбент имеет такую поверхность и/или структуру поверхности, и/или морфологию, которая способна обеспечить селективное адсорбирование и удаление оксидов металлов. Однако, по сравнению с ионообменными адсорбентами, используемыми в традиционных деминерализаторах со "смешанным слоем", предлагаемый адсорбент обладает большим сродством к оксидам металлов и способен отделять и удалять их с большей эффективностью. Соответственно, при использовании в процессе деминерализации предлагаемый адсорбент обладает преимуществом, заключающимся в получении воды более высокой чистоты с меньшим содержанием оксидов металлов.

Известен способ адсорбирования и удаления загрязнений, находящихся во взвешенном состоянии в виде мельчайших частиц оксидов металла из конденсатной воды (см. Japanese Patent Public Disclosure № 18705/1984).

Указанный способ, как наиболее близкий к предлагаемому по совокупности признаков, выбран в качестве прототипа.

Однако известный способ, основанный на использовании традиционных гранулированных ионообменных смол, не позволяет эффективно удалять взвешенные загрязнения в виде мельчайших частиц оксидов металлов, присутствующих в следовых количествах в

ультрачистой и конденсатной воде, что дает возможность получать сверхчистую воду.

В основу изобретения поставлена задача создать также способ адсорбирования и удаления загрязнений, который путем повышения эффективности удаления взвешенных загрязнений в виде мельчайших частиц коллоидных соединений оксидов металлов, присутствующих в следовых количествах в ультрачистой и конденсатной воде, обрабатываемой в конденсатном деминерализаторе, позволит получить сверхчистую воду.

Поставленная задача решается тем, что в способе адсорбирования и удаления загрязнений, находящихся во взвешенном состоянии в виде мельчайших частиц оксидов металлов из конденсатной воды, катионообменную смолу в Н-форме смешивают с анионообменной смолой в ОН-форме в объемном соотношении 0,5-2,0 соответственно с образованием смешанного ионообменного слоя, через который пропускают конденсатную воду с линейной скоростью 60-130 м/ч.

Кроме того, линейная скорость составляет 80-120 м/ч.

Кроме того, линейная скорость составляет 100-115 м/ч.

Кроме того, в способе адсорбирования и удаления загрязнений, находящихся во взвешенном состоянии в виде мельчайших частиц оксидов металлов из конденсатной воды, порошкообразную катионообменную смолу формы Н смешивают с порошкообразной анионообменной смолой в ОН-форме в весовом соотношении, равном 1/2-6/1 и суспендируют и диспергируют смесь в воде с образованием взвеси в растворе.

Кроме того, в способе предварительно покрывают перегородки фильтра суспензией вода/смола для образования предварительного покрытия, которое играет роль деминерализующего/фильтрующего слоя. количество покрывающего материала составляет 0,5-2,0 кг (в сухом состоянии) в расчете на 1 м² поверхности фильтра (FA), обычно 1 кг сухой смеси смол на 1 м² FA.

Кроме того, в способе конденсатную воду пропускают через колонку фильтрации/деминерализации с предварительно нанесенным фильтрующим покрытием с линейной скоростью (LV) 1,0-13,0 м/ч для обеспечения контакта между конденсатной водой и указанным фильтрующим слоем.

Кроме того, в способе весовое соотношение катионообменной смолы Н-формы и анионообменной смолы ОН-формы составляет 2/1-3/1. Кроме того, в способе линейная скорость составляет 5-8 м/ч.

На фиг. 1 приведена полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа фотография, показывающая состояние поверхности различных полимерных адсорбентов, представляющих собой катионо-обменные смолы.

На фиг. 2 приведен график, отражающий зависимость между степенью поперечного связывания двух полимерных адсорбентов

(катионообменные смолы) и концентраций оксидов металлов (в ррв. в расчете на Fe) в обрабатываемой с их (адсорбентов) помощью воды.

На фиг. 3 приведен график, показывающий зависимость между относительной удельной площадью поверхности полимерного адсорбента (катионообменная смола) и относительной эффективностью удаления оксидов металлов с помощью этого адсорбента.

На фиг. 4 приведена схема потоков аппарата, использованного в испытаниях с помощью колонки со "смешанным слоем", проводившихся для демонстрации эффективности предлагаемого изобретения.

На фиг. 5 показан график, на котором представлен ряд пробных кривых, полученных при удалении оксидов металлов с помощью различных ионообменных смол в тестах с колонками со "смешанным слоем".

На фиг. 6 показан график, отражающий зависимость между удельной площадью поверхности катионообменных смол и эффективностью удаления оксидов железа.

На фиг. 7 показан график, отражающий зависимость между удельной площадью поверхности катионообменной смолы и степенью удаления оксида железа, адсорбированного на поверхности катионообменной смолы (в %).

На фиг. 8 показана поточная схема фильтрации и деминерализации, использовавшаяся при испытаниях, в которых применялся предварительно окрашенный порошок из ионообменной смолы.

Способы получения ионообменной смолы, используемой в данном изобретении в качестве полимерного адсорбента, известны и описаны в ряде источников, включая Japanese Patent Public Disclosure № 13705/1984. Среди различных ионообменных смол, получаемых этими способами, особой эффективностью по отношению к удалению взвешенных загрязнений в виде мельчайших частиц оксидов металлов, присутствующих в следовых количествах в ультрачистой и конденсатной воде, отличаются те, которые обладают вышеописанными физическими и/или химическими свойствами.

Авторы данного изобретения выбрали 14 катионообменных и 6 анионообменных смол, оказавшихся особенно эффективными при удалении мельчайших частиц оксидов металлов из конденсатной воды и исследовали их физические и химические свойства. Типичные результаты анализов показаны в таблице 1. Пять параметров, перечисленных в таблице 1, а именно: способность к задержанию воды /содержание воды/, объемная плотность во влажном состоянии, удельный вес, способность к разложению нейтральных солей и прочность на раздавливание - являются обычными показателями, определенными в качестве характеристик ионообменных смол. Например, измеряли способность удерживать воду по методу ASTM D 2187-82 Method B, плотность во влажном состоянии определяли, как плотность в промытом и насыщенном состоянии по способу ASTM D 2187-82 Method C, удельный вес во влажном

состоянии определяли способом, предложенным компанией Mitsubishi Kasei Corporation (Япония), и описанным в Diaion Manual Y.I P. 141, 2nd edition, July 1, 1990; способность к расщеплению солей определялась, в случае катионообменных смол способом Method E, или в случае анионообменных смол, способом Method H, в соответствии с приведенным в ASTM D 2187-82 описанием, прочность при раздавливании определялась, как хрупкость по Dowex Resin Method No. 25 (Jan. 3, 1973), показатель "рН поверхности смолы" измеряли с помощью компактного рН - метра модели C-1 компании "Авантек Хориба Лтд.", удельную площадь поверхности - с помощью прибора OVANTASORB фирмы "Квантахром Инк." по методу BET с использованием криптона в качестве адсорбируемого газа, зета-потенциал измеряли с помощью прибора для микроэлектрофореза частиц модели Mark II, который обеспечивал электрофорез мельчайших частиц образца смолы, диспергированных и суспендированных в чистой воде.

На фиг.1 показана полученная с помощью электронного сканирующего микроскопа фотография поверхностных структур различных полимерных адсорбентов, образованных из катионообменных смол. На фото (фиг. 1а) показано состояние поверхности традиционного адсорбента гелеобразного типа (не бывший в употреблении DIAION "SKI B"). Видно, что этот адсорбент имеет очень гладкую поверхность в свежем состоянии. На фото (фиг. 1б) показано состояние поверхности этого адсорбента ("постаревший DIAION SKI B") при изъятии его из деминерализатора после продолжительного использования. Ранее проводившиеся авторами изобретения исследования позволили установить, что эффективность удаления оксидов металлов, находящихся во взвешенном состоянии в виде коллоидных частиц, причем, в следовых количествах в чистой воде с помощью полимерных адсорбентов остается низкой до тех пор, пока последние являются свежими и постепенно возрастает с ростом времени их использования. Одна из причин этого явления заключается в том, что в ходе использования полимерного адсорбента, особенно катионообменной смолы с течением времени происходит увеличение его способности адсорбировать коллоидные вещества за счет более легкого их внедрения в адсорбент через его поверхность. Это явление обычно объясняется изменением основы полимерного адсорбента в результате его окислительной деградации, приводящей к необратимому набуханию. В результате этого явления гладкая поверхность, показанная на фото (фиг.1 а) меняется, превращаясь в чешуйчатую и/или напоминающую пчелиные соты, структуру с канавками, изображенную на фото (фиг. 1б). На фото (фиг. 1с) показано состояние поверхности традиционного макропористого катионообменного адсорбента (свежего) DIAION PK 216. Очевидно, что этот адсорбент имеет пористую поверхность. Этот адсорбент сначала обеспечивает эффективное удаление находящихся в коллоидном состоянии веществ, но его

эффективность быстро уменьшается, поскольку поры адсорбента в течение достаточного короткого времени забиваются коллоидными частицами. На фото (фиг. 1д) показано состояние поверхности нового полимерного адсорбента, предлагаемого в данной заявке на изобретение (свежего). Очевидно, что этот адсорбент имеет поверхность, в корне отличающуюся от поверхностей, которые наблюдались у традиционных гелеобразного и макропористого адсорбентов в свежем состоянии, и сильно напоминающую структуру, изображенную на фото (фиг. 1е).

Таким образом, видно, что полимерный адсорбент, предлагаемый авторами данного изобретения, будет демонстрировать высокую эффективность адсорбирования и удаления коллоидных частиц с самого начала его использования.

На фиг. 2 показаны типичные результаты, полученные при исследовании эффективности удаления оксидов металлов из воды с помощью различных полимерных адсорбентов и ее взаимосвязи со степенью поперечного связывания этих адсорбентов. На графике, приведенном на фиг. 2, на горизонтальной оси указаны величины, соответствующие степени поперечного связывания адсорбентов, а на вертикальной - концентрация оксидов металлов (например, оксидов железа), которые остались в обработанной воде. В этом опыте средняя концентрация сырого железа на входе составила примерно 17,5 ррв (в виде Fe). Согласно ранее проводившимся авторами изобретения исследованиям, способность полимерных адсорбентов удалять оксиды металлов из чистой воды зависит от степени поперечного связывания этих адсорбентов. Их способность к удалению оксидов металлов возрастает по мере уменьшения степени поперечного связывания. В процессе своих исследований авторы данной заявки также установили, что даже полимерные адсорбенты, используемые при реализации предлагаемого изобретения и имеющие сравнимые по величине степени поперечного связывания существенно отличаются друг от друга по способности к удалению оксидов металлов, которая зависит от состояния их поверхностей и/или морфологии поверхностного слоя. На фиг. 2 видно, что предлагаемый в данном изобретении полимерный адсорбент обладает заметно лучшей способностью удалять оксиды металлов по сравнению с традиционным гелеобразным адсорбентом.

На фиг. 3 показаны результаты изучения взаимосвязи между эффективностью удаления оксидов металлов с помощью предлагаемого полимерного адсорбента и его эффективной удельной площадью поверхности, измеренной по количеству адсорбированного криптона (эту технологию обычно называют "Методом BET" и часто используют в качестве способа количественной оценки состояния поверхности полимерных адсорбентов. Результаты включают данные, приведенные на фиг. 2, и отражены в относительных величинах, при этом за единицу

приняты данные, соответствующие традиционному адсорбенту гелеобразного типа.

Фиг. 3 также показывает, что предлагаемый полимерный адсорбент превосходит по своей способности удалять оксиды металлов традиционный адсорбент гелеобразного типа.

Далее приводится способ получения заявленных смол.

Затравочные частицы однородного размера - 0,3% затравку на основе сетчатого сополимера стирола и дивинилбензола с размером частиц 150-300 мкм получают просеиванием затравочных частиц, либо указанные частицы затравки получают в соответствии со способом, позволяющим получать полимерные частицы однородного размера.

В 3-литровый реактор, оснащенный мешалкой, загружают 35 вес. частей затравки на основе сополимера и достаточное количество воды для суспендирования затравочных частиц. Затем при перемешивании прибавляют исходную мономерную смесь, содержащую 1,9 частей дивинилбензола (ДВБ), 63 части стирола, 0,038 части трет-бутилпероктоата (ТБПО) (в расчете на общий вес всех используемых мономеров), 0,025 части трет-бутилпербензоата (ТБПБ) (в расчете на общий вес всех используемых мономеров), 0,15 частей карбокси метилметилцеллюлозы (КММЦ) и 0,15 - 0,3 части бихромата натрия. Затем прибавляют воду в таком количестве, чтобы после прибавления исходного мономерного материала весовое фазовое соотношение составляло 1,0. Полученную реакционную смесь затем нагревают до температуры 70-80°С в течение 3 часов и в это время начинают вводить мономерную смесь, содержащую 98,5 % стирола и 1,5 % дивинилбензола. Указанную мономерную смесь подают в реактор при постоянной скорости в течение 6-10 часов, пока указанная мономерная смесь не будет составлять 71,4 % вес. от общего веса исходного сырья и загружаемой мономерной смеси. Полученную реакционную смесь затем нагревают при температуре 90-100°С в течение 2-3 часов.

Миниатурный скелет полученного адсорбента образуется в результате операций, осуществляемых на последней стадии вышеуказанного процесса. Поверхностное состояние, площадь поверхности и внутреннее строение полученного адсорбента все подвергаются изменениям в зависимости от соотношения стирола и дивинилбензола, времени введения мономеров и используемого режима нагревания.

100 г полученных в результате зерен (бусинок) сополимера подвергают реакции хлорметилирования путем взаимодействия указанных бусинок с избыточным количеством хлорметилметилового эфира в присутствии хлористого Fe. Затем полученные хлорметилированные бусинки подвергают взаимодействию с тметиламином с образованием анионообменной смолы на основе сильного основания, несущей множество ионов четвертичного аммониевого основания.

Затем 100 г бусинок сополимера, полученных вышеуказанным способом, превращают в

катионообменные смолы на основе сильных кислот в результате реакции сульфонирования указанных бусинок с использованием 98-100 вес. серной кислоты.

Полученные в результате этого анионообменные смолы на основе сильного основания и катионообменные смолы на основе сильной кислоты отбирают для подбора эффективных материалов (продуктов), которые удовлетворяли бы основным требованиям, например, как изображение их структуры поверхностного слоя, полученного сканирующим электронным микроскопом, эффективная удельная поверхность, определенная на основе адсорбируемости криптона, а также степень их сшивания, которые указаны в пункте 1 формулы изобретения.

Пример.

Следующий пример приводится в целях иллюстрации предлагаемого изобретения и не должен рассматриваться, как ограничивающий его объем.

Пример 1.

С целью подтверждения эффективности предлагаемого изобретения были проведены описанные ниже испытания в колонке со "смешанным слоем".

Испытания в колонке со смешанным слоем:

(1) Условия испытания

Тест в колонке со смешанным слоем проводили, используя испытательную систему, конструкция которой показана на рис. 4, при следующих условиях:

Спецификации на полимерные адсорбенты (из ионообменных смол),

Комбинация традиционной гелеобразной катионообменной смолы на основе сильной кислоты (форма H), имеющей степень поперечного связывания (XL %) 6 (DIAION SK 10B), или 8% DIAION SK 1B) с традиционной анионообменной смолой на основе сильного основания (тип OH) (DIAION SA 10B), комбинация традиционной катионообменной гелеобразной смолы на основе сильной кислоты (XL=8%)(DIAION SK 1B) и стандартной традиционной анионообменной смолы гелеобразного типа на основе сильного основания (DIAION SA 10B) (анионообменные смолы) были изъяты из деминерализатора после продолжительного использования, степень поперечного связывания в катионообменной смоле в момент изъятия оценивалась по результатам измерения способности удерживать воду в 7% (XL=7%) комбинация традиционной макропористой катионообменной смолы на основе сильной кислоты (XL=8%) (DIAION PK 216) со стандартной традиционной макропористой анионообменной смолой на основе сильного основания (DIAION PA 316) и комбинация трех адсорбентов нового типа, предлагаемых в данном изобретении, например, катионообменной смолы на основе сильной кислоты (XL=6,8 или 10%) и анионообменной смолы на основе сильного основания. Эти ионообменные смолы использовали в виде смесей для образования "смешанных слоев." (ii) Количество использованных смол.

Колонки были заполнены катионо- и анионообменными смолами, смешанными в объемном соотношении 1,66/1,0 для получения слоя высотой 90 см (общее количество смешанных смол составило примерно 1,8 литра на каждую колонку), затем через них пропускали чистую воду, содержащую ионные оксиды (далее называемые "сырым железом" *crude*) во взвешенном состоянии в следовых количествах (примерно 17,5 ppm в виде Fe) (iii) Линейная скорость подаваемой воды:

$$LV=108\text{M/g}$$

(IV) Время подачи:

По крайней мере, три цикла, при этом один цикл заканчивается примерно за 16 дней.

(V) Взятие проб "сырого железа" во входящем и выходящем потоках.

Для определения концентрации сырого железа, находящегося во взвешенном состоянии во входящем и выходящем потоках, его собирали каждый день на фильтры Millipore Filters AN-типа диаметром 47 мм и номинальным размером пор 0,45 мкм (VI) Измерение и определение концентрации сырого железа:

Измеряли и количественно определяли сырое железо, собранное на микропористых фильтрах с помощью неразрушающего метода рентгеновской флуоресцентной спектроскопии. Для этого использовали установку Simultix System 3530 фирмы Rigaku Denki Inc., снабженную микрокомпьютерной системой для автоматической обработки данных.

(2) Результаты испытаний.

Примером результатов испытаний могут служить данные, показанные на рис.5. На горизонтальной оси графика, приведенного на фиг. 5, указаны величины, соответствующие числу дней, в течение которых через колонку пропускали воду, а на вертикальной оси - значения концентрации оксидов железа (в ppm как Fe) на входе и выходе. Кривые, обозначенные цифрами 1-8 на правой стороне графика соответствуют:

1 - концентрации оксидов железа в воде на входе в колонку, 2 - концентрации оксидов железа в воде на выходе из колонки, заполненной традиционным ионообменником гелеобразного типа (X=8%) (DIAION SK1B/SA 10B);

3 - концентрации оксидов железа в воде на выходе из колонки, заполненной предлагаемым полимерным адсорбентом (X=10%), 4 - концентрации оксидов железа в воде на выходе из колонки, заполненной традиционным макропористым ионообменником (X=8%) (DIAION PK 216/ PA 316), 5 - концентрация оксидов железа в воде на выходе из колонки, заполненной отработанным традиционным ионообменником гелеобразного типа (X эквивалентно 7%), (старый DIAION SK 1B/SA 10B). 6 - концентрации оксидов железа в воде на выходе из колонки, заполненной традиционным гелеобразным ионообменником (X=6%) (DIAION SK 106/SA 10B), 7 - концентрации оксидов железа в воде на выходе из колонки, заполненной предлагаемым полимерным адсорбентом (X=8%) и 8 - концентрации оксидов железа в воде на выходе из колонки, заполненной предлагаемым полимерным адсорбентом (X=6%).

Результаты испытаний в колонке со "смешанным слоем" свидетельствуют о следующем: при данной степени поперечного связывания катионообменных смол предлагаемый полимерный адсорбент оказывается более эффективным с точки зрения удаления взвешенных оксидов железа, чем свежая или отработавшие традиционные гелеобразные ионообменные смолы или традиционные макропористые ионообменные смолы, эффективность удаления оксидов железа возрастает с уменьшением степени поперечного связывания катионообменных смол на основе сильной кислоты, особенно хорошие эксплуатационные характеристики продемонстрировал предлагаемый адсорбент, имеющий степень поперечного связывания (X) в 6%.

В соответствии с результатами ранее проводившихся авторами изобретения исследований в случае, когда степень поперечного связывания катионообменной смолы оказывается слишком маленькой, происходит снижение прочности на разрыв матрицы смолы и общей обменной емкости до такого уровня, что затрудняется ее практическое использование. Низкий уровень степени поперечного связывания катионообменной смолы, при котором еще возможно практическое применение смол, составляет 3%.

На фиг.2 приведены результаты сравнения предлагаемого полимерного адсорбента с традиционной гелеобразной ионообменной смолой на базе данных, полученных в вышеописанном тексте, при этом на горизонтальной оси графика указаны значения степени поперечного связывания катионообменной смолы или полимерного адсорбента, на вертикальной - концентрации оксидов металла в обрабатываемой воде. В следующий раз тест проводили, используя комбинацию новых гелеобразных катионно- и анионообменных смол, предлагаемых авторами данного изобретения, с целью оценки их способности удалять *crude iron* ("сырое железо"). Конструкция испытательной системы показана на фиг. 4. Условия проведения испытаний были аналогичны использовавшимся в тесте с колонкой, содержащей смешанный слой, которые описаны в примере 1.

Результаты этого теста показаны на фиг. 6, где по горизонтальной оси отложены относительные значения площади поверхности катионообменной смолы из смешанного слоя, при этом за единицу принята площадь поверхности традиционной свежей гелеобразной катионообменной смолы, а по вертикальной оси - величины концентрации оксидов железа (*crude iron*) (ppm, в расчете на Fe) на выходе из колонки. Из фиг. 6 следует, что с увеличением площади поверхности катионообменной смолы, концентрация этих оксидов железа на выходе из колонки имеет тенденцию к снижению, при этом наблюдаются флуктуации, что свидетельствует об эффективном удалении оксидов железа этими ионообменными смолами. Это явление позволяет предположить, что удельная площадь

падающего в воду из радиоактивной плакировки, в установке для полирования со смешанным слоем, является изменение окружающих условий, в которых происходит внедрение частиц железа вглубь индивидуальных частиц катионообменной смолы через их поверхности.

Было показано, что новая ионообменная смола, выступающая в соответствии с данным изобретением, в роли полимерного адсорбента, является весьма эффективным средством обработки ультрачистой или конденсатной воды, обеспечивая достижение высокой степени чистоты за счет удаления следовых количеств коллоидных оксидов металлов, типичным представителем которых является железо в форме оксидов.

Пример 2.

Испытание фильтрации/деминерализации с использованием предварительного покрытия порошком из смол (1) Условия проведения испытания

Испытание по удалению железа проводили с использованием фильтрационной системы деминерализации эффективная площадь фильтрации 6 м^2 , снабженной 53 решетчатыми элементами из нержавеющей стальной проволоки (размер отверстий 32 мкм), диаметр перегородок 25,1 мм (1 дюйм), эффективная длина которых составляла 1,372 м. Испытательная система в виде схемы потоков показана на фиг. 8.

Катионо- и ионообменные смолы, показанные в табл. 1, подвергали механическому измельчению (например, с помощью молотковой мельницы во влажном состоянии) и полученные порошки из смолы загружали в резервуар для хранения материала, предназначенного для предварительного покрытия, где их смешивали с водой для образования суспензии вода/смола с концентрацией примерно 8%. Затем эту суспензию загружали через эжектор в фильтр (деминерализатор для осуществления предварительного покрытия его фильтрующим слоем, процесс продолжался в течение 40 мин, при концентрации покрывающего материала в 0,04%.

(i) Пропорции смешения смол

Катионо-анионообменная смола = 3/1 (в расчете на сухой вес)

(ii) Вес фильтрующего покрытия:

1,0 кг сухой смеси смол (1 м^2 площади фильтра) общий вес предварительно наносимого фильтрующего покрытия = 6,0 кг сухой смеси смол

(iii) Скорость нанесения фильтрующего покрытия:

Линейная скорость (LV) = $3,7\text{ м/час}$ (объемная скорость = $22\text{ м}^3/\text{ч}$).

Циркуляцию проводили с линейной скоростью LV = $7,8\text{ м/ч}$ (объемная скорость = $47\text{ м}^3/\text{ч}$) с исполь-

зованием циркуляционного насоса, при этом непрерывно подавали аморфный оксид железа в качестве материала, имитирующего частицы crude iron из резервуара для сбора последнего с помощью дозированного насоса. В процессе циркуляции концентрацию оксидов железа на входе в фильтр/деминерализатор поддерживали на уровне 200-300 ppv (в виде Fe). Концу процесса соответствовал момент, когда перепад давления на фильтре/деминерализаторе достигал $1,75\text{ кг/см}^2$ (25 фунтов/кв. дюйм).

Для сравнения провели также испытание при таких же условиях, но с использованием порошков из доступной катионообменной смолы промышленного производства (РД-3) и анионообменной смолы (РД-1), выпускаемых фирмой "Эпикор"

(2) Результаты испытаний

Количество оксидов железа, которое было задержано в расчете на единицу площади фильтра (FA), составляло 60-70 г Fe/ м^2 в случае использования порошков из смол, предлагаемых авторами изобретения, и 40-45 г Fe/ м^2 - для порошков из доступных смол промышленного производства. Это подтверждает тот факт, что предлагаемые порошки из смол являются более эффективными, чем традиционные, с точки зрения задерживания оксидов железа.

При использовании предлагаемого полимерного адсорбента для извлечения следовых примесей, находящихся в чистой воде во взвешенном состоянии, в устройствах для фильтрования и деминерализации со "смешанным слоем", оксиды металлов (в частности, оксиды железа) могут быть извлечены в достаточно больших количествах. В одном из вариантов применения предлагаемый адсорбент можно использовать для обработки конденсатной воды, полученной в парогенерирующих установках, в частности, для обработки воды, используемой при охлаждении первичного контура атомных реакторов, причем он может обеспечить высокоэффективную адсорбцию и удаление присутствующих в охлаждающих первичный контур водах следовых оксидов железа, что способствует снижению дозы радиоактивности, которой подвергаются операторы при периодической проверке на выходе. Также потенциальной областью применения предлагаемого адсорбента является производство сверхчистой воды, предназначенной для производства полупроводников. Суспендированные примеси, которые в основном, представляют собой оксиды металлов, содержащиеся в сверхчистой воде в следовых количествах, могут быть эффективно адсорбированы и удалены с помощью предлагаемых адсорбентов, что в большой степени повышает выход полупроводниковой продукции.

Продолжение таблицы 1.								
Номер образца	способность к задерживанию (%вес.)	объемная плотность во влажном состоянии /г/смолы/	удельный вес (-)	способность к расщеплению солей (миллиэквивалент) МО смолы	прочность на раздавливание			зета-потенциал (мВ)
						рН поверхности смолы	удельная площадь поверхности сухой смолы (м ² г)	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
C-10	63,3	719	1,15	1,51	523	1,57	0,052	-31,3
C-11	61,1	718	1,16	1,59	811	1,82	0,041	-30,3
C-12	61,2	713	1,16	1,62	983	1,85	0,036	-32,8
C-13	60,8	720	1,16	1,60	726	1,86	0,024	-25,9
C-14	69,8	726	1,16	1,65	1209	1,84	0,035	-26,9
Анион								
A-1	54,0	659	1,08	1,05	634	13,7	0,030	+23,7
B-2	55,3	665	1,08	1,06	569	13,5	0,040	+24,6
A-3	57,0	663	1,08	0,96	570	12,6	0,038	+23,9
A-4	62,7	659	1,07	1,24	956	12,9	0,044	+35,7
A-5	60,7	657	1,07	1,30	1223	12,9	0,016	+38,9
A-6	61,6	655	1,08	1,45	525	11,6	0,045	+40,5

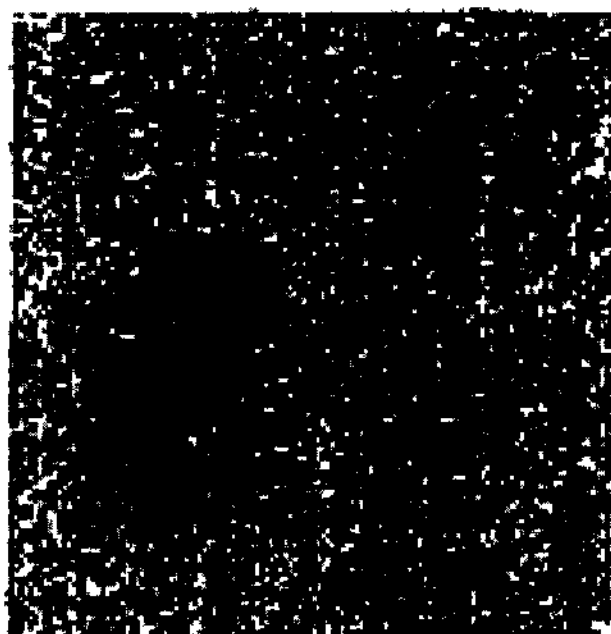


Фиг. 16.



Фиг. 1а.

Фиг. 16.



Фиг. 1а.



27694

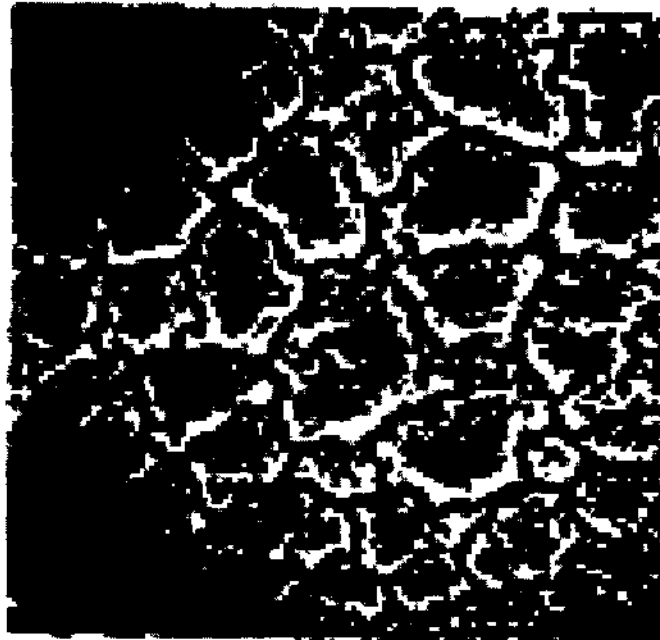
Аналитические результаты исследования новых гелеобразных ионообменных смол

Таблица 1

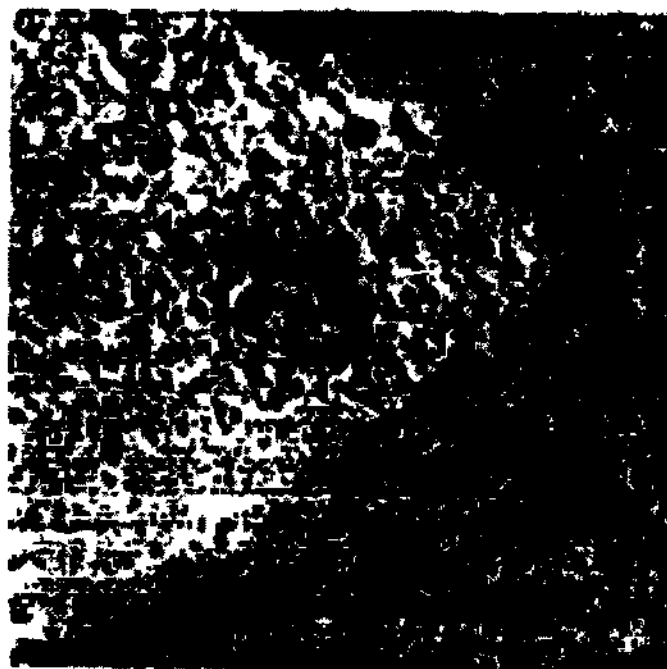
Номер образца	способность к задерживанию (%вес)	объемная плотность во влажном состоянии /г/смолы/	удельный вес (-)	способность к расщеплению солей (миллиэквивалент) МО смолы	прочность на раздавливание			зета-потенциал (мВ)
						рН поверхности смолы	удельная площадь поверхности сухой смолы (м ² /г)	
					(г)гранулы)			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Катион 1	62,3	730	1,16	1,55	640	1,64	/НИ/	/НИ/
С-2	62,0	732	1,15	1,53	628	1,74	0,071	-30,1
С-3	62,4	730	1,17	1,58	683	1,78	0,048	-29,8
С-4	67,5	714	1,13	1,40	318	1,64	0,060	-28,0
С-5	62,7	719	1,15	1,55	630	1,63	0,071	-30,6
С-7	62,7	718	1,16	1,56	632	1,70	0,033	-26,7
С-8	64,3	714	1,14	1,44	346	1,51	0,053	-30,1
С-9	65,0	707	1,14	1,41	390	1,55	0,016	-33,7

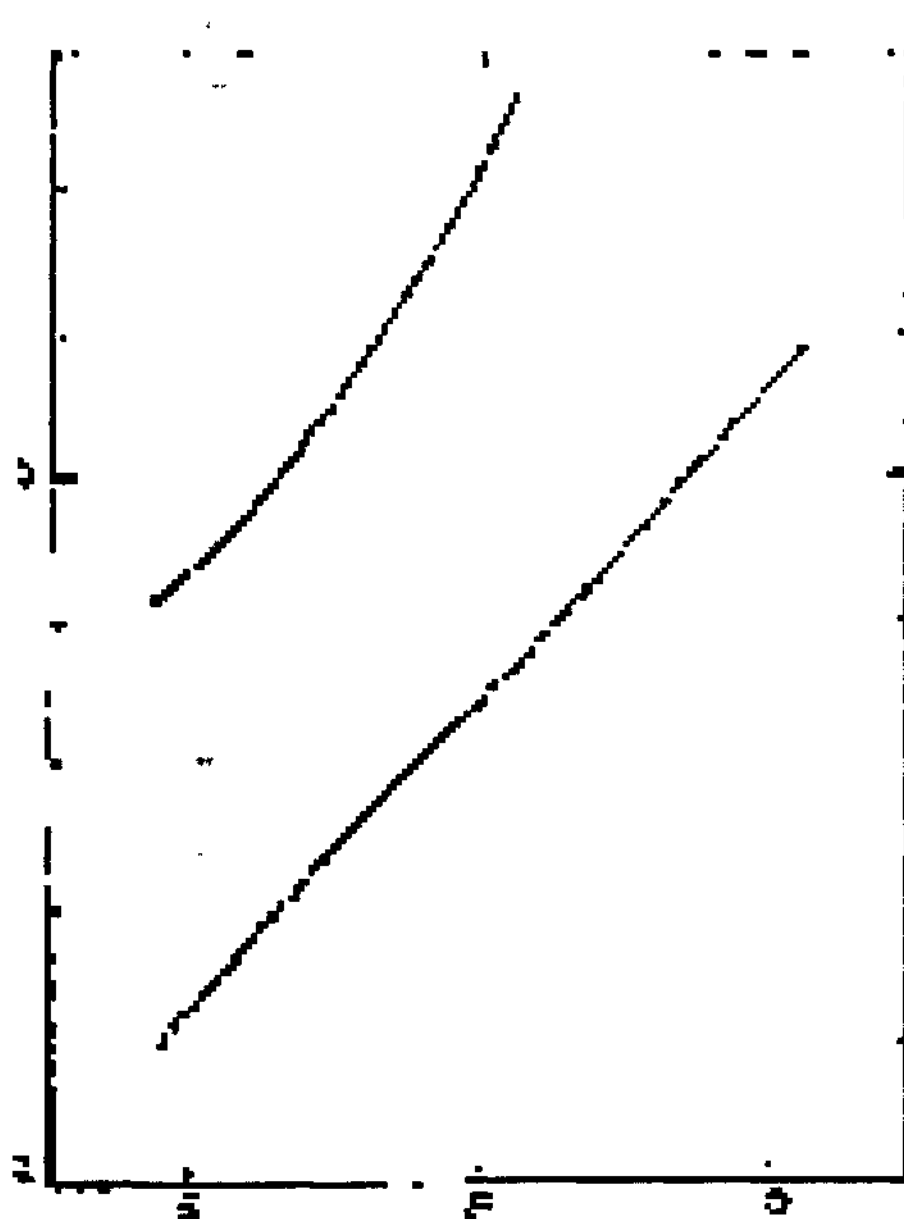
27694

ΦΠΤ. 12.

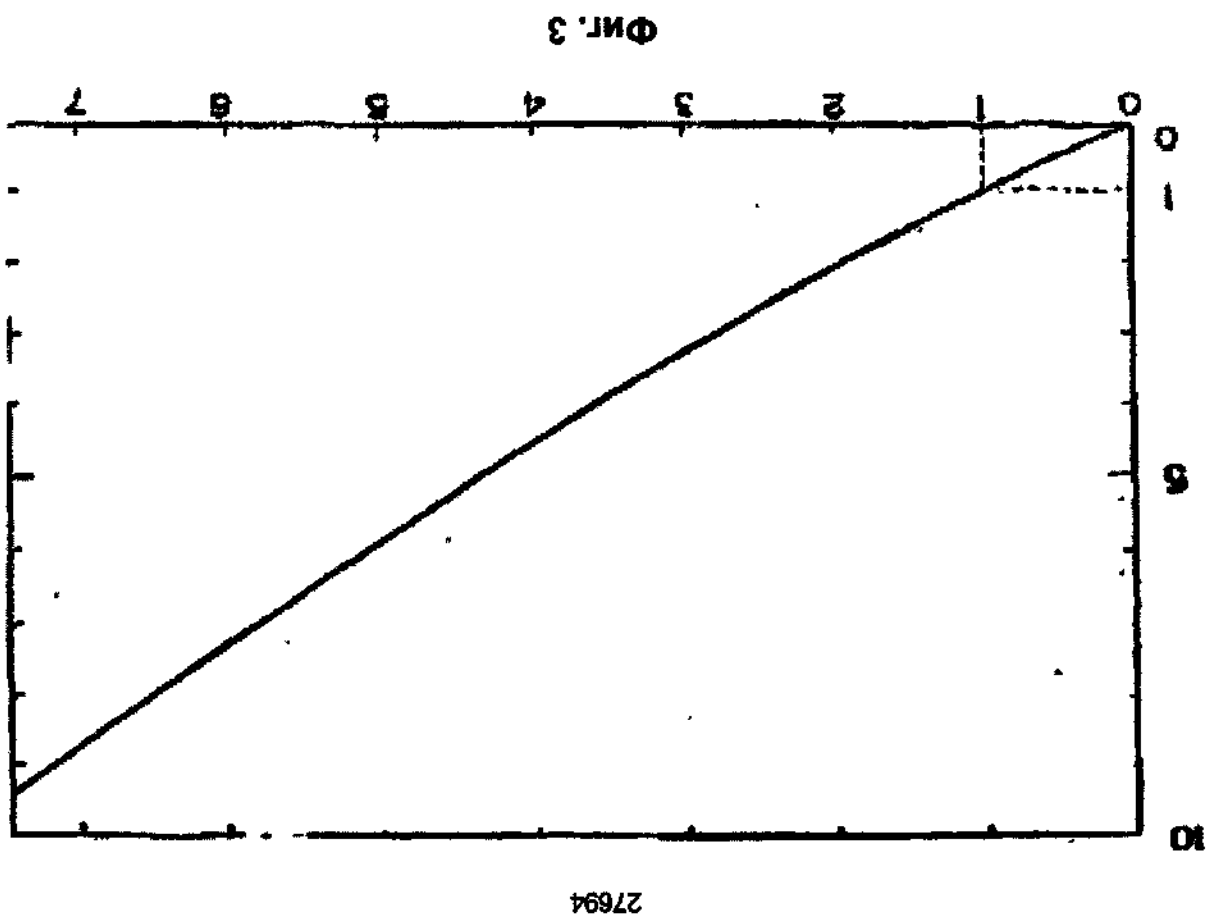


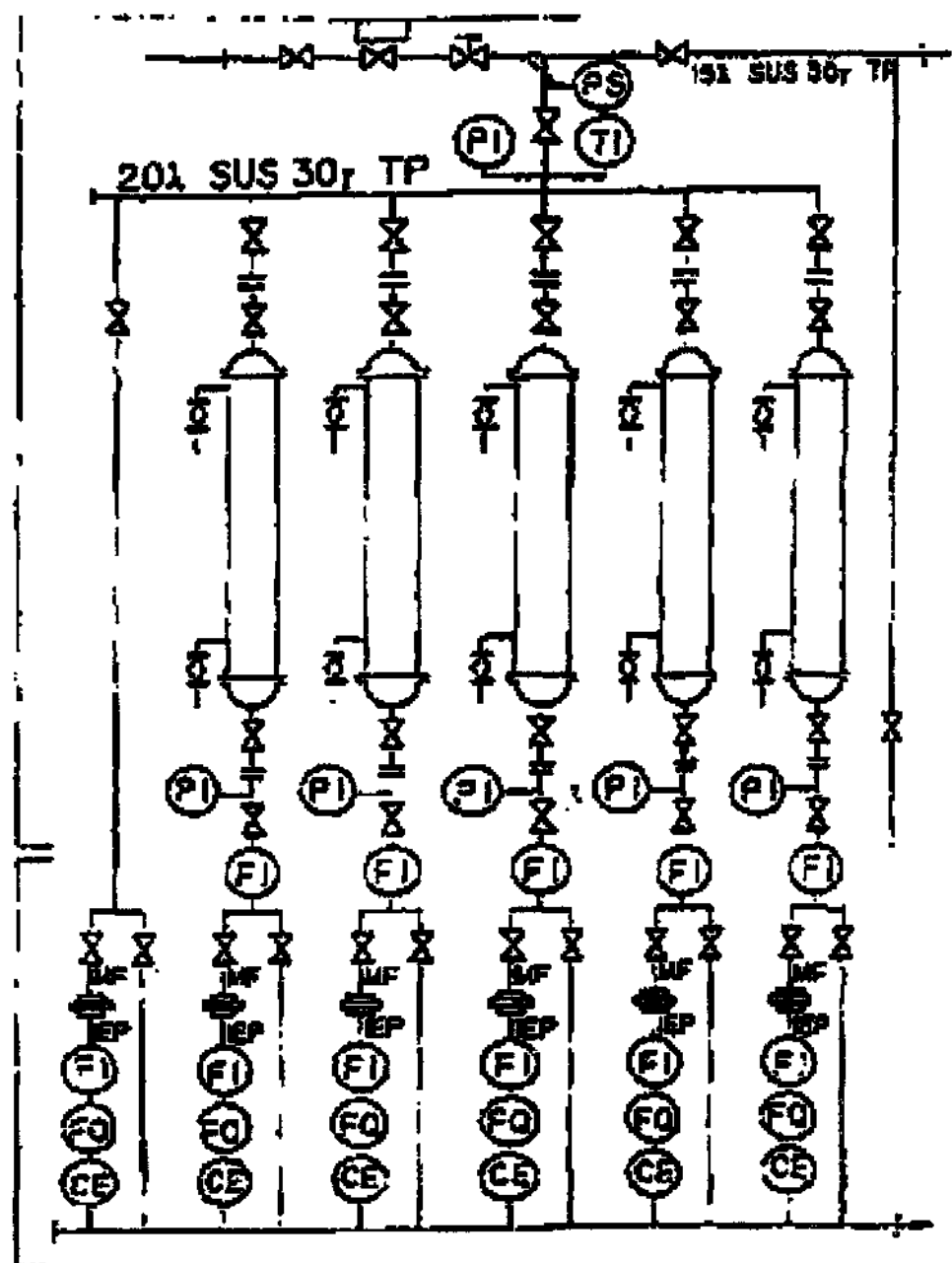
ΦΠΤ. 11.



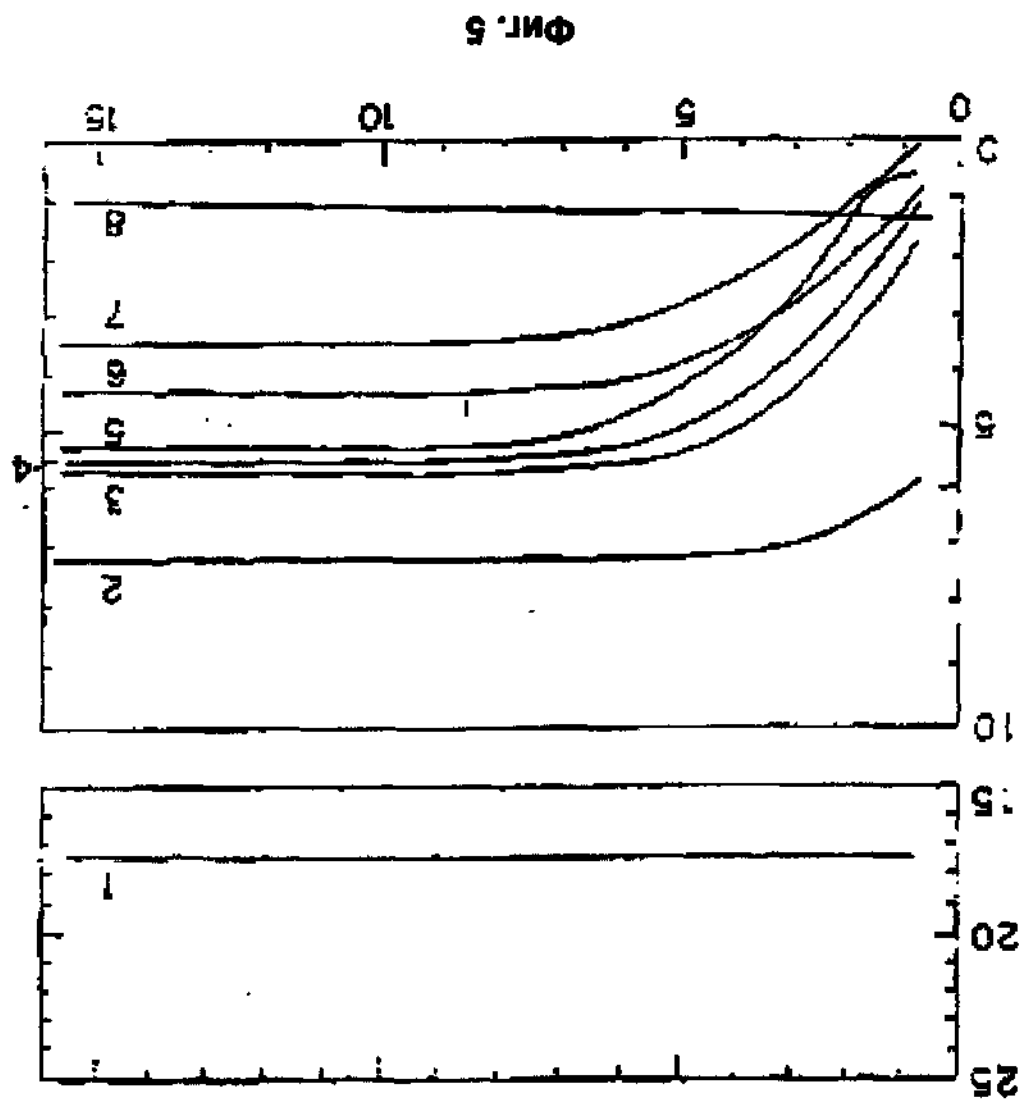


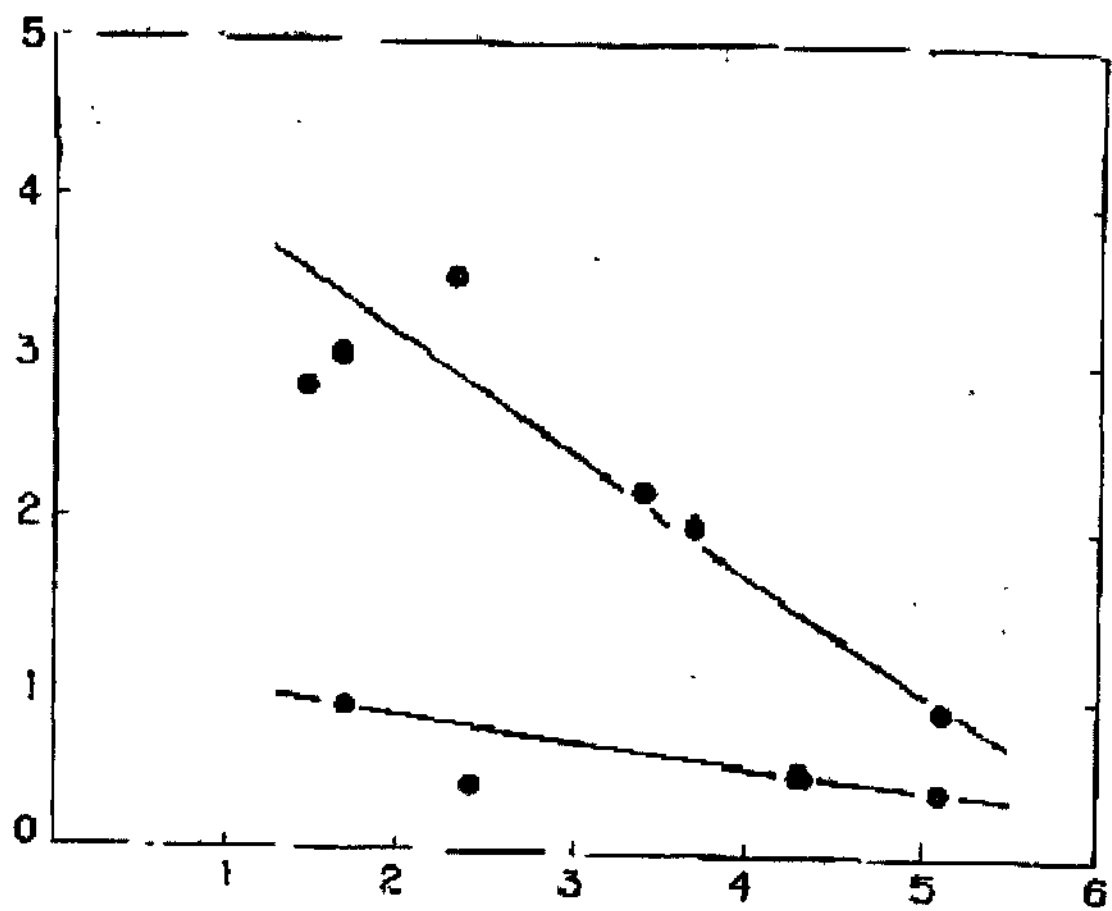
Фиг. 2



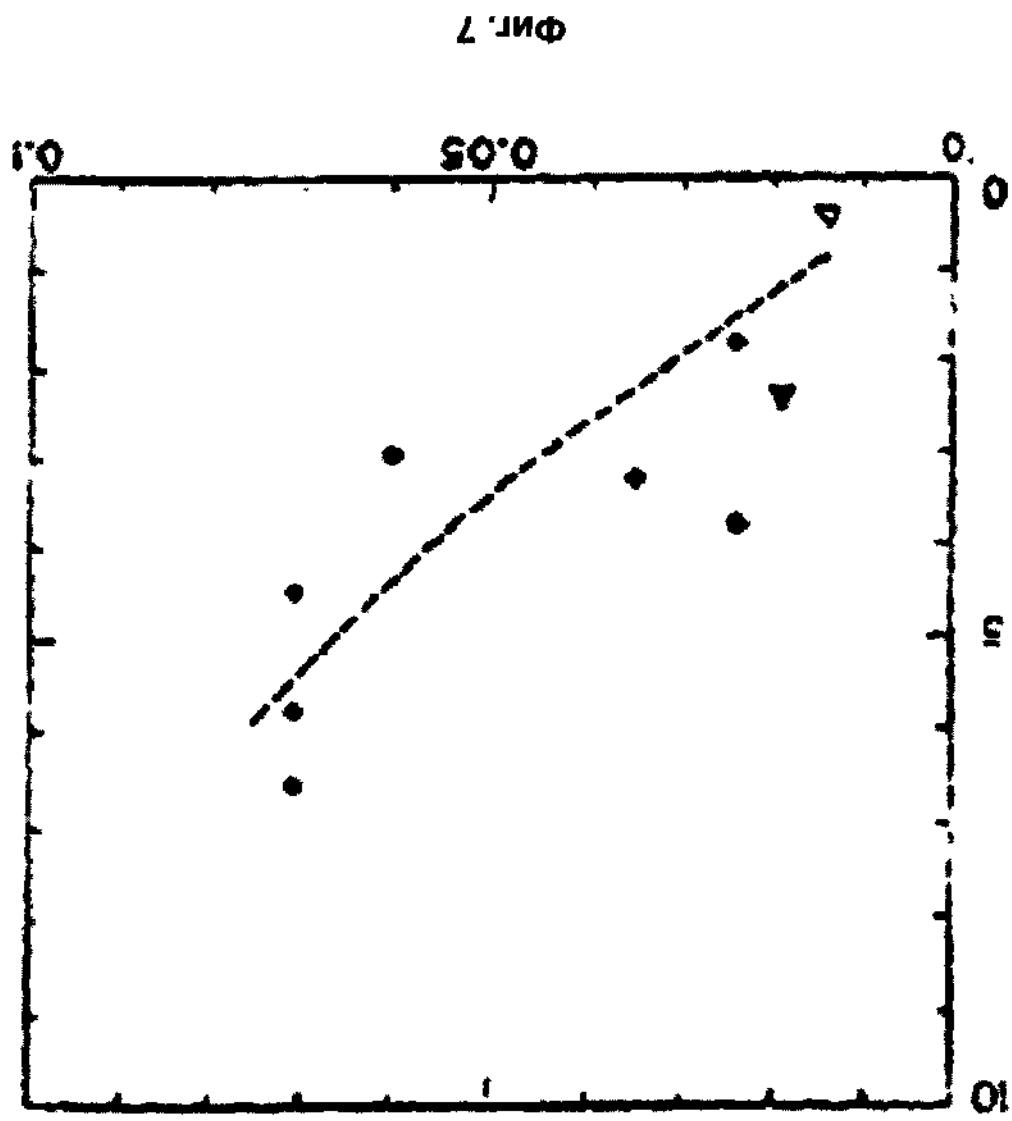


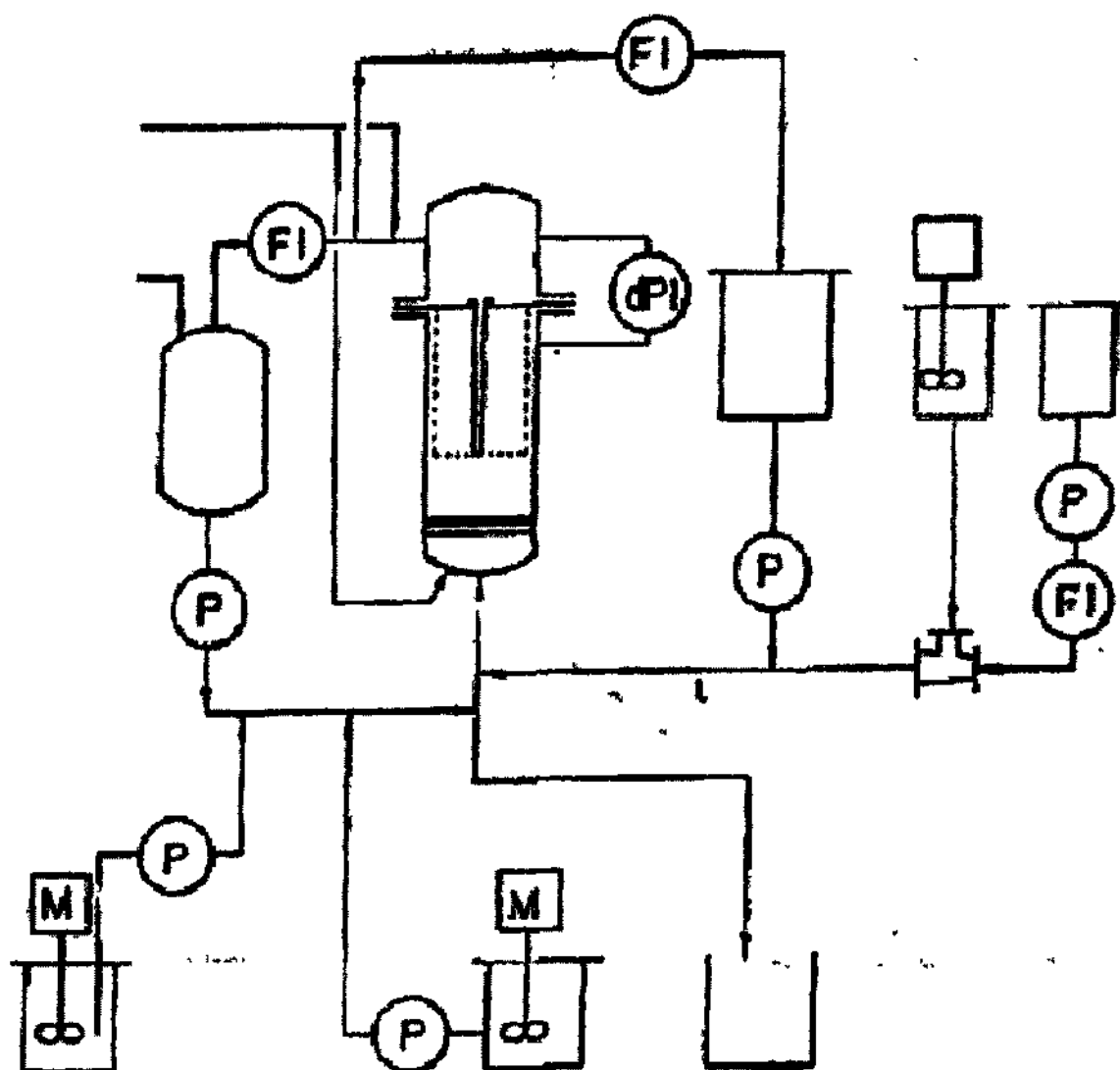
Фиг. 4





Фиг. 6





Фиг. 8

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку 5 04, 2001 р. Формат 60x84 1/8.
Обсяг 1,95 обл.-вид арк. Тираж 50 прим. Зам. 257

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22