



УКРАЇНА

(19) UA (11) 37354 (13) A

(51) 6 C02F1/42

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ ВОДЕНЬ-КАТІОНУВАННЯ ВОДИ

(21) 98031387

(22) 19.03.1998

(24) 15.05.2001

(33) UA

(46) 15.05.2001, Бюл. № 4, 2001 р.

(72) Мамченко Олексій Володимирович, Паулі Віктор Карлович, RU, Сердюк Сергій Дмитрович, Даниленко Микола Платонович, Захарук Валерій Петрович, Новоженюк Марія Станіславівна

(73) Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського Національної академії наук України

(57) Спосіб водень-катіонування води, який включає обробку води катіонітом, сильнолужним аніонітом і фінішне водень-катіонування води на сульфокатіоніті, регенерацію катіонітів і аніонітів, який **відрізняється** тим, що вихідну воду послідовно обробляють сильнолужним аніонітом, потім катіонітом, причому як катіоніт використовують слабо-кислотний катіоніт.

Винахід відноситься до області обробки води, зокрема, до обезсолення води іонами і може бути використаний в енергетиці, хімічній, нафтопереробній і інших галузях промисловості.

Відомий спосіб водень-катіонування води (СНП 2.04.02.-84. Водоснабжение. Наружные сети и сооружение. Госстрой СССР. - М.: Стройиздат, 1985. - С. 13.) [1], згідно якого вихідна вода обробляється сильнокислотним водень-катіонітом, який регенерується кислотою. Вміст нейтральних солей в воді, обробленій по способу [1] складає до 20 мг/кг, а питомі витрати сірчаної кислоти 50-200 г/г-екв робочої обмінної ємкості, що відповідає величинам 1,02-4,08 г-екв/г-екв. Спосіб [1] не знижує вміст сполук кремнію у воді.

Недоліками способу [1] являються низька якість обробленої води обумовлена як значним вмістом нейтральних солей так і сполук кремнію, висока питома витрата кислоти, і як наслідок цього, значні скиди кислоти зі стічними водами.

Найбільш близьким до винаходи по технічній суті і досягнутому результату являється спосіб водень-катіонування води (А.с. СССР № 1673207, МКИ В 01 J 49/00 Опубл. 30.08.91. Бюл. № 32) [2], який складається з обробки води катіонітом в Н-фільтрі, завантаженому сульфокатіонітом (НІ), а потім ОН-іонування води в фільтрі, завантаженому сильнолужним аніонітом і заключного водень-катіонування води в Н-фільтрі, завантаженому сульфокатіонітом (НІІ). Регенерацію іонітів в способі [2] здійснюють розчином кислоти шляхом її послідовного пропускання через фільтр НІІ, ОН-аніонітний фільтр і фільтр НІ, причому регенерацію катіоніта проводять із натрієвої форми, а сильнолужного аніоніта - в більшості із сульфат форми. Згідно опису способу [2] регенерацію катіоніта із натрієвої

форми забезпечують шляхом подачі на стадію водень-катіонування глибоко-пом'якшеної води, або попередньою регенерацією катіоніта розчином натрієвих солей перед його обробкою розчином кислоти. Сильнолужний аніоніт після регенерації кислотою і відмивки водою регенерують лугом. Знаходження сильноосновного аніоніта перед його обробкою кислотою переважно в сульфат-формі забезпечують шляхом регулювання кількості оброблюваної води.

Спосіб [2] дозволяє одержати водень-катіоновану воду з залишковим вмістом іонів натрію 0,18-0,21 мг-екв/кг, що відповідає вмісту нейтральних солей 10,5-12,3 мг/кг в перерахунок на хлорид натрію при питомих витратах сірчаної кислоти 1,02 г-екв/г виділених катіонів. Питомі витрати луку в способі [2] складають 1,5 г-екв/г-екв виділених аніонів.

Згідно опису відомого способу [2], всі катіони, які поступають з вихідною водою, сорбуються катіонітами. Тому на регенерацію катіонітів витрачається не менше ніж потрібно по стехіометрії реакцій витіснення із катіоніта кількість сірчаної кислоти (1,02 г-екв/г-екв виділених катіонів). Крім того додатковий реагент - натрієвої солі витрачається на перевід катіоніта перед його регенерацією кислотою в натрієву форму. Згідно [1. - С. 109] для забезпечення попереднього пом'якшення води, або обробки катіоніта з метою переведу його в натрієву форму перед регенерацією кислотою повинно бути затрачено 100-300 г кухонної солі на видалення із води, або ж десорбцію із катіоніта 1 г-екв іонів твердості, що відповідає питомим витратам натрієвих солей 1.7-5,1 г-екв/г-екв виділених із води катіонів твердості.

Сильнолужний аніоніт в відомому способі експлуатується в режимі максимального насичення сульфат-іонами з води, пом'якшеної в фільтрі HI і як наслідок, практично не видаляє із води аніони слабких кислот, а зокрема кремнієву кислоту.

Це підтверджується і нашими даними при обробці по відомому способу [2] води складу, мг-екв/кг: твердість - 3,8; натрій - 2,3; лужність - 2,1; сульфати - 3,0; хлориди - 1,0; кремнієва кислота - 9,5 мг/кг (в розрахунку на діоксид кремнію). Залишковий вміст кремнієвої кислоти склав 9,3 мг/кг при вмісті натрію 0,2 мг-екв/кг.

Таким чином, відомий спосіб [2] спрямований на глибоке видалення із води катіонів і часткове видалення аніонів сильних кислот, головним чином сульфат-іонів. Недоліками відомого способу [2] являються низька якість очистки води від кремнієвої кислоти (біля 2 %) і значні питомі витрати реагентів - кислоти (1,02 г-екв/г-екв видалених із води катіонів) та натрієвих солей (1,7-5,1 г-екв/г-екв видалених іонів твердості).

Відповідно до норм (Правила технической эксплуатации электрических станций и сетей. - М.: Энергоатомиздат, 1983 - [3]), пред'являються жорсткі вимоги до вмісту в знесоленій воді не тільки катіонів натрію, аніонів сильних кислот, але й сполук кремнію. Так гранично допустимий вміст кремнієвої кислоти в знесоленій воді, призначений для живлення парових котлів в залежності від тиску за котлом складає від 15 до 120 мкг/кг. Функцію видалення кремнієвої кислоти при обезсоленні води як правило, виконують ОН-фільтри другої ступені та фільтри змішаної дії [1]. Витрати лу на регенерацію цих фільтрів прямопропорційно збільшиться із зростанням вмісту сполук кремнію в водень-катіонованій воді [1].

Із викладеного витікає, що проблема покращення якості водень-катіонованої води за рахунок підвищення глибини видалення аніонів кремнієвої кислоти, вирішення якої дозволяє зменшити навантаження на ОН-іонітні фільтри знесолюючої установки, а отже, скоротити витрати лу на знесолення води при зменшенні витрат реагентів (сірчаної кислоти і натрієвих солей) актуальна і важлива.

Її вирішення дає можливість покращити як економічні так і екологічні (скиди солей в навколишнє середовище) показники технологічного процесу.

В основу винаходу покладена задача розробити такий спосіб водень-катіонування води, який за рахунок зміни порядку виконання технологічних операцій і використання іонообмінних матеріалів з раціональними властивостями забезпечив би досягнення технічного результату - підвищення якості водень-катіонованої води за рахунок зниження вмісту в ній сполук кремнію з одночасним скороченням питомих витрат реагентів за рахунок виключення використання натрієвих солей при регенерації катіоніта і зменшення витрат кислоти.

Додатковим позитивним результатом в способі являється скорочення скидів солей з відпрацьованими регенераційними розчинами в навколишнє середовище.

Для вирішення поставленого завдання пропонується спосіб водень-катіонування води, який включає обробку води катіонітом, сильнолужним

аніонітом і фінішне водень-катіонування води на сульфокатіоніті, регенерації катіонітів і аніоніта, в якому, згідно винаходу, вихідну воду послідовно обробляють сильнолужним аніонітом, а потім катіонітом, причому як катіоніт використовують слабокислотний катіоніт.

Відмінними ознаками способу водень-катіонування води в порівнянні з відомим [2] являються обробка вихідної води спочатку сильнолужним аніонітом, а потім слабокислотним катіонітом перед фінішним водень-катіонуванням на сульфокатіоніті.

Обробка вихідної води сильнолужним аніонітом в ОН-формі приводить до утворення розчинними в вихідній воді іонами кальцію і магнію малорозчинних сполук - карбонати кальцію в гідроксиду магнію і підвищенню лужності води за рахунок видалення із неї частини аніонів сильних кислот - сульфатів і хлоридів. З малорозчинними сполуками співсаджуються значна частина сполук кремнію, що забезпечує підвищення якості водень-катіонованої води в результаті зниження вмісту в ній сполук кремнію. Одночасне підвищення лужності при ОН-аніонуванні води забезпечує працездатність слабокислотного катіоніта, що створює умови для видалення із води іонів твердості і частини іонів натрію, які залишилися в розчині. Фінішне водень-катіонування води на сульфокатіоніті гарантує глибоке видалення іонів натрію. На стадії регенерації іонітів більша частина осаду малорозчинних сполук видаляється із шару аніоніту і слабокислотного катіоніта при проведенні операції розпушування. Таким чином, кислота витрачається на витіснення з іонітів сорбованих іонів і розчинення тільки частини осаду малорозчинних сполук, що забезпечує скорочення її питомих витрат. Оскільки слабокислотний катіоніт, працездатність якого і висока ємкість забезпечені шляхом попередньої обробки води на сильноосновному аніоніті, може бути відрегенований забрудненим солями іонів натрію і твердості розчином кислоти без її надлишку, немає необхідності перед регенерацією кислотою переводити його в натрієву форму, що з одного боку, виключає використання натрієвих солей, а з другого, дозволяє використовувати для його регенерації розчин кислоти, раніше застосований для послідовної регенерації сульфокатіоніта і розчинення частини осаду, що залишився в шарі сильнолужного аніоніту. Обробка сильнолужного аніоніту кислотою може проводитися з такою ж ефективністю після пропускання розчину кислоти спочатку через сульфокатіоніт, а потім через слабокислотний катіоніт, причому ця операція може проводитися не в кожному, а лише в одному із 2-4 послідовних циклів регенерації іонітів.

Таким чином, сукупність суттєвих ознак являється необхідною і достатньою для досягнення забезпечуваного винаходом технічного результату - підвищення якості водень-катіонованої води за рахунок зниження вмісту приблизно в 2 рази сполук кремнію при зниженні питомих витрат кислоти в 1,3-1,7 рази і виключення вжитку натрієвих солей.

Крім того, використання способу дозволяє покращити екологічні показники процесу водень-катіонування води - зменшити скиди солей з відпрацьованими регенераційними розчинами за рахунок

скорочення витрат кислоти і виключення використання солі для регенерації іонітів.

Спосіб реалізується таким чином. Вихідну воду фільтрують через сильнолужний ОН-іоніт, а потім без розриву потоку послідовно через карбоксильний катіоніт і сульфокатіоніт. Вихідною водою може бути природна або попередньо вапнована вода. В результаті одержують фільтрат - водень-катионовану воду. Фільтрування води припиняють при підвищенні вмісту в фільтраті іонів натрію вище заданої границі, переважно більше 5-20 мг/кг (0,2-1,0 мг-екв/кг) [1, 2], що свідчить про виснаження і необхідність регенерації іонітів. Аніоніт і карбоксильний катіоніт розпушують потоком води знизу вверх до припинення видалення із шару іонітів суспендованих речовин, про що судять по візуальних спостереженнях прозорості відпрацьованої води. Сульфокатіоніт може розпушуватися один раз в 10-15 циклів. Як кислота може використовуватися будь-яка сильна мінеральна кислота, в більшості сірчана або соляна. Розчин кислоти пропускають спочатку через сульфокатіоніт, а потім через карбоксильний катіоніт в заданій кількості. Відрегенеровані катіоніти в тій же послідовності відмивають водень-катионованою або обезсоленою водою.

Аніоніт регенерують в дві стадії.

Спочатку розчином, що містить кислоту, а потім після відмивки водою лужним розчином. Як розчин, що містить кислоту, використовують або розчин кислоти, одержаний після пропускання через сульфокатіоніт, або розчин, одержаний при послідовному пропусканні через сульфокатіоніт, а потім слабокислотний катіоніт. В першому випадку відпрацьований розчин після обробки сильноосновного аніоніту використовують для регенерації слабокислотного катіоніта. В другому – відпрацьований розчин скидають.

Операція обробки аніоніту кислим розчином в залежності від кількості утвореного осаду проводиться або в кожному робочому циклі, або 1 раз за послідовні 2-4 цикли.

Як лужний розчин використовують або розчин чистого гідроксиду натрію, або відпрацьований регенераційний розчин ОН-аніонітних фільтрів обезсолюючої установки, призначених для глибокого видалення сполук кремнію (переважно ОН-фільтрів другої ступені).

Відрегенеровані і відмиті іоніти використовують в наступному циклі водень-катионування води.

Вміст натрію в водень-катионованій воді визначають на полуменовому фотометрі, а кремнекислоти - на основі реакції з молібдатом амонію по загальноприйнятих методиках (Справочник химика-энергетика. Под общей редакцией С.М. Гурвича. - М.: Энергия, 1972. - Т. 1. - 456 с. [4]).

Приклад реалізації способу.

В три іонообмінні колонки завантажено 0,1 л сильнолужного аніоніту Леватіт М610, 0,02 л слабокислотного катіоніта Леватіт CNP 80 і 0,04 л сульфокатіоніта КУ-2-8, виснажених в попередньому циклі водень-катионування води і відрегенерованих ідентично до описаної нижче методики.

Повні обмінні ємкості іонітів складають, мг-екв/л:

Леватіт М610 - 1450; Леватіт CNP 80 - 4400; КУ-2-8 - 1750.

Через колонки послідовно (спочатку через колонку з сильноосновним аніонітом, потім через колонку з слабокислотним катіонітом і на завершення через колонку з сульфокатіонітом) зверху вниз фільтрують природну воду складу, мг-екв/кг: твердість - 3,0; лужність - 2,1; натрій - 2,3; сульфати - 3,0; хлориди - 1,0, яка містить 9,5 мг/кг сполук кремнію в перерахунку на диоксид кремнію. Фільтрат колонки, завантаженої сульфокатіонітом, збирають в посудину і періодично визначають в ньому вміст іонів натрію. При досягненні останньою величиною значення 0,2 мг-екв/кг (4,6 мг/кг) фільтрування води закінчують, вимірюють об'єм фільтрату, визначають його кислотність і вміст сполук кремнію. Виявилось, що за робочий цикл одержано 22 л (кг) водень-катионованої води складу: натрій - 0,2 мг-екв/кг; кислотність - 1,6 мг-екв/кг; твердість - відсутня; вміст кремнекислоти - 4,2 мг/кг. Таким чином в робочому циклі із води видалено: катіонів  $-(3,8+2,3-0,2) \times 22 = 129$  мг-екв; аніонів сильних кислот  $-(3,0+1,0-1,8) \times 22 = 48,4$  мг-екв; сполук кремнію в перерахунку на диоксид кремнію -  $(9,5-4,2) \times 22 = 116,6$  мг.

Сильноосновний аніоніт і слабокислотний катіоніт розпушують знизу вверх потоком вихідної води до припинення виділення, із розширених на 70-100% шарів іонітів зависів, що контролюють візуально. Для розпушування аніоніту витрачено 1,5 л води, для розпушування слабокислотного катіоніта - 0,6 л води. Після завершення операції розпушування іоніти регенерують 0,78 л 0,1 н сірчаної кислоти (ДСТ 4207-77). Розчин кислоти послідовно пропускають через колонки з сульфокатіонітом, потім - з сильнолужним аніонітом і на завершення - через колонку з слабокислотним катіонітом. Через колонку з сульфокатіонітом розчин пропускають знизу вверх, а через інші колонки - зверху вниз. Після закінчення пропускання розчину кислоти іоніти в тому ж порядку відмивають 1 л водень-катионованої води. Після пропускання всього об'єму води сильнолужний аніоніт регенерують 0,035 л 2 н розчину гідроксиду натрію (ДОСТ 4328-770) і відмивають 0,5 л вихідної води. Відрегенеровані іоніти використовують в наступному циклі водень-катионування води, в якому одержано 23 л води, яка містить: натрій - 0,2 мг-екв/кг; кислотність - 1,7 мг-екв/кг; сполуки кремнію - 4,1 мг/кг.

Таким чином, питомі витрати сірчаної кислоти та гідроксиду натрію при реалізації запропонованого способу склали, відповідно:  $0,78 \times 100 / 129,8 = 0,6$  екв/екв видалених із води катіонів та  $0,035 \times 2000 / 48,4 = 1,45$  екв/екв видалених із води аніонів сильних кислот, причому на стадії водень-катионування із води видалено  $100 \times (9,5 - 4,2) / 9,5 = 56$  % сполук кремнію.

При реалізації відомого способу [2] для води того ж складу одержані наступні показники процесу. Склад водень-катионованої води: натрій - 8,2 мг-екв/кг; кислотність - 1,6 мг-екв/кг; вміст кремнекислоти - 9,3 мг/кг. Питомі витрати реагентів: сірчаної кислоти - 1,02 г-екв/г-екв видалених катіонів; гідроксиду натрію - 1,5 г-екв/г-екв видалених аніонів сильних кислот: хлориду натрію - 1,8 г-екв/г-екв видалених із води іонів твердості.

Степень видалення із води сполук кремнію - 2%. Спосіб може бути використаний і при знесоленні попередньо вапнованої води.

Так при водень-катіонуванні попередньо вапнованої води складу, мг-екв/кг: твердість - 1,8; лужність - 1,2; натрій - 1,0; сульфати - 1,0; хлориди - 0,6; яка містить 8,7 мг/кг сполук кремнію в перерахунку на діоксид кремнію в трьох іонообмінних колонках, які містять відповідно 0,1 л аніоніту Леватіт М610, 6,4 л слабокислотного катіоніту Леватіт CNP 80 та 0,04 л сульфокатіоніта КУ-2-8, які регенеруються 1,1 л 0,1 н розчину сірчаної кислоти і 0,035 л 2 н розчину гідроксиду натрію при проведенні всіх операцій ідентично до описаного вище прикладу одержано 54 л (кг) водень-катіонованої води складу, мг-екв/кг: натрій - 0,2; твердість - відсутня; кислотність - 0,5; яка містить 4,3 мг/кг сполук кремнію в перерахунку на діоксид кремнію. Таким чином питомі витрати сірчаної кислоти і гідроксиду натрію відповідно склали:

$1,1 \times 100 / (1,8 + 1,0 - 0,2) \times 54 = 0,78$  г-екв/г-екв видалених катіонів та  $0,035 \times 2000 / (1,0 + 0,6 - 0,7) \times 54 = -1,44$  г-екв/г-екв видалених аніонів сильних кислот причому на стадії водень-катіонування із води видалено  $(8,7 - 4,3) \times 100 / 8,7 = 50,6\%$  сполук кремнію.

При реалізації відомого способу [2] для водень-катіонування вапнованої води того ж складу одержані наступні показники процесу. Склад водень-катіонованої води: натрій - 0,2 мг-екв/г; кислотність - 0,5 мг-екв/кг; вміст кремнекислоти - 8,5 мг/кг. Питомі витрати реагентів: сірчаної кислоти - 1,02 г-екв/г-екв видалених катіонів; гідроксиду натрію - 1,5 г-екв/г-екв видалених аніонів сильних кислот; хлориду натрію - 1,8 г-екв/г-екв видалених іонів твердості.

Як витікає з наведених прикладів використання способу дозволяє підвищити якість водень-катіонованої води за рахунок зменшення в 2,02-2,26 рази вмісту в ній сполук кремнію при одночасному скороченні в 1,3-1,7 рази питомих витрат кислоти і виключенні необхідності використання натрієвих солей при обробці води.

Необхідно підкреслити, що використання способу дозволяє здешевіти процес за рахунок зниження питомих витрат реагентів (кислоти, солі) і в результаті цього досягти зменшення скидів солей в навколишнє середовище.

---

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

---

Підписано до друку \_\_\_\_\_ 2001 р. Формат 60х84 1/8.  
Обсяг \_\_\_\_\_ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. \_\_\_\_\_

---

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

---