



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 52497

(13) A

(51) 6 C02F1/42

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВІНАХІДВИДАЄТЬСЯ ПІД  
ВІДПОВІДАЛЬНІСТЬ  
ВЛАСНИКА  
ПАТЕНТУ

## (54) СПОСІБ РЕГЕНЕРАЦІЇ АНІОНІТОВИХ ФІЛЬТРІВ

1

2

(21) 2002075808

(22) 15 07 2002

(24) 16 12 2002

(46) 16 12 2002, Бюл. № 12, 2002 р.

(72) Салашенко Ігор Георгійович, Черних Зоя Іванівна

(73) Салашенко Ігор Георгійович, Черних Зоя Іванівна

(57) 1 Спосіб регенерації аніонітних фільтрів, який включає розпушування фільтра, пропускання через фільтр основного регенераційного розчину та промивання фільтра, який відрізняється тим, що перед пропусканням основного регенераційного розчину через фільтр пропускають водний розчин суміші карбонату та бікарбонату натрію.

2 Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що в разі регенерації аніонітних фільтрів, що працюють в процесі очищення вихідної води, забрудненої органічними речовинами і кремнієвою кислотою, в умовах, які здатні інтенсифікувати процес

полімеризації кремнієвої кислоти, використовують водний розчин суміші карбонат-бікарбонат натрію в співвідношенні  $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^- = (1-6)$  1 г-екв/г-екв, при загальній концентрації розчину не менше 2% ваг в перерахунку на  $\text{NaHCO}_3$ .

3 Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що в разі регенерації фільтрів, що працюють в процесі очищення вихідної води, забрудненої органічними речовинами та/або кремнієвою кислотою в умовах, коли інтенсифікація процесу полімеризації кремнієвої кислоти менш можлива, використовують водний розчин суміші карбонат-бікарбонат натрію в співвідношенні  $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^- = 1$  (1-6) г-екв/г-екв, при загальній концентрації розчину не менше 2% ваг в перерахунку на  $\text{NaHCO}_3$ .

4 Спосіб за пп. 1, 2, 3, який відрізняється тим, що як основний регенераційний розчин використовують розчин гідроксиду натрію або водний розчин амонію.

Запропонований винахід відноситься до галузі водопідготовки і може бути використаний в процесах очищення води, зокрема в процесі регенерації аніонітних фільтрів, експлуатація яких зв'язана з процесами сорбції-десорбції високомолекулярних органічних та кремнієвих речовин, які сорбуються у матрицях аніонітів в процесі очищення вихідної води забрудненої органічними речовинами та кремнієвою кислотою.

Відомо (1), що високомолекулярні органічні речовини "безповоротно" сорбуються матрицею аніоніту, накопичуються в ній, погіршуючи тим самим робочі характеристики аніоніту. "Безповоротність" сорбції високомолекулярних речовин пояснюється тим, що в процесі насичення ці речовини повільно дифундують в глибину матриці аніоніту, а протягом відносно коротких періодів регенерації не встигають достатньо повно продифундувати назад. В результаті чого з кожним циклом у матриці аніоніту накопичується все більша кількість високомолекулярних органічних речовин, які блокують умовні пори аніоніту, погіршують іонний обмін та потребують підвищених витрат основного

регенераційного розчину - гідроксиду натрію для регенерації фільтрів. Таким чином проблема заключається в недостатній швидкості дифузії цих речовин з матриці аніоніту на стадії пропускання основного регенераційного розчину гідроксиду натрію.

Другою причиною погіршення основних технологічних характеристик аніонітів і підвищених витрат основного регенераційного розчину - гідроксиду натрію є труднощі, зв'язані з десорбцією поглинутої кремнієвої кислоти. Відомо також (2), що з збільшенням тривалості фільтроцикла, відбувається полімеризація поглинутих аніонітами мономерних форм кремнієвої кислоти з утворенням різних полікремнієвих кислот усередині зерна аніоніту. Ситуація значно погіршується в разі наявності навіть незначної кількості органічних речовин. Утворення макромолекул полімеризованих кремнієвих кислот в матриці аніоніту суттєво зменшує розмір умовних пор, що ще більше погіршує баланс сорбції-десорбції високомолекулярних органічних речовин та приводить до швидкого накопичення останніх в матриці аніоніту, з другого боку

(13) A

(11) 52497

(19) UA

накопичення органічних речовин погіршує умови десорбції макромолекул полі кремнієвих кислот з аніоніту. Тому режими експлуатації аніонітових фільтрів повинні забезпечувати деполімеризацію усіх форм полікремнієвої кислоти, яка знаходиться в аніоніті.

Відомі способи відновлення технологічних характеристик отруєних аніонітових фільтрів шляхом епізодичної обробки їх розчином хлористого натрію з різними рН або шляхом ультразвукового очищення іонообмінних матеріалів (3).

Але ці способи мають той недолік, що суттєве збільшення робочої обмінної ємності здійснюється тільки протягом перших фільтроциклів після відновлюючих обробок. В процесі незначної кількості наступних, після відновлюючих обробок, фільтроциклів відбувається повторне зниження робочої обмінної ємності отруєних аніонітів, практично до величини обмінної ємності невідновлених аніонітів. Це обумовлює недоцільність такої обробки, загострюючи проблему повної заміни фільтрів на нові.

Відомий спосіб регенерації високоосновного аніонітного фільтра шляхом його обробки 0,075 - 0,25M розчином сульфату або карбонату лужного металу (4).

Цей спосіб призначений для регенерації високоосновних аніонітів, забруднених органічними речовинами. Ефективність цього способу суттєво зменшується в разі регенерації фільтрів забруднених, навіть в незначній кількості, полі кремнієвими кислотами. Це обумовлено тим, що макромолекули полімеризованих форм кремнієвої кислоти, які утворюються в матриці аніоніту, суттєво зменшують розмір умовних пор аніоніту, що погіршує баланс сорбції-десорбції органічних речовин і приводить до швидкого накопичення їх в матриці аніоніту.

Відомі також способи регенерації аніонітних фільтрів в залежності від їх форми

- в  $\text{SO}_4^{2-}$  формі - шляхом обробки 4 - 6%-ним розчином бікарбонату амонію,
- в  $\text{Cl}^-$  формі - шляхом обробки 2 - 10%-ним розчином гідроксиду амонію,
- в  $\text{HCO}_3^-$  і  $-\text{HSiO}_3^-$  формах - шляхом обробки 4 - 10%-ним розчином гідроксиду натрію, (5)

Ці способи регенерації аніонітних фільтрів, в порівнянні з традиційним способом регенерації 4,0%-ним розчином гідроксиду натрію, збільшують обмінну ємність аніонітів, особливо аніонітів в формі  $\text{SO}_4^{2-}$ . Але ці способи регенерації є ефективними тільки для фільтрів, які працюють в умовах очищення води не забрудненої високомолекулярними органічними речовинами, а кремнієва кислота знаходиться в ній в незначній кількості (0,05мг-екв/л).

Найбільш близьким за технічною сутністю та досягаємим результатом до запропонованого способу є спосіб регенерації аніонітових фільтрів, включаючий розпушування фільтра, пропускання через фільтр основного регенераційного розчину та промивання фільтра.

Як основний регенераційний розчин використовують 4%-ний водний розчин гідроксиду натрію (6).

Використання розчину гідроксиду натрію для

регенерації аніонітних фільтрів також не забезпечує ефективного видалення макромолекул органічних речовин і полікремнієвих кислот із матриці аніоніту, що спричинює погіршення робочих характеристик аніоніту та викликає суттєве збільшення витрат гідроксиду натрію на регенерацію.

В основу винаходу поставлене завдання створення такого способу регенерації аніонітових фільтрів, в якому шляхом введення додаткової операції та використання нових, але самих по собі відомих речовин, забезпечується можливість глибокої десорбції як високомолекулярних органічних речовин так і полімеризованих форм кремнієвої кислоти з матриці аніонітних фільтрів в процесі їх регенерації основним регенераційним розчином.

Поставлена задача вирішується тим, що у відомому способі регенерації аніонітових фільтрів, який включає роздушування фільтра пропусканням через фільтр основного регенераційного розчину та промивання фільтра, згідно з запропонованим способом, перед пропусканням основного регенераційного розчину через фільтр пропускають водний розчин суміші карбонату та бікарбонату натрію.

Поставлена задача, вирішується також тим, що в разі регенерації аніонітових фільтрів, працюючих в процесі очищення вихідної води, забрудненої органічними речовинами і кремнієвою кислотою, в умовах, які здатні інтенсифікувати процес полімеризації кремнієвої кислоти, використовують водний розчин суміші карбонат бікарбонат натрію з співвідношенням  $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^- = (1 - 6) \cdot 1\text{г-екв/г-екв}$ , при загальній концентрації розчину не менше 2% ваг в перерахунку на  $\text{NaHCO}_3$ .

Поставлена задача вирішується також тим, що в разі регенерації фільтрів, працюючих в процесі очищення вихідної води, забрудненої органічними речовинами та/або кремнієвою кислотою в умовах, коли інтенсифікація процесу полімеризації кремнієвої кислоти менш можлива, використовують водний розчин суміші карбонат бікарбонат натрію з співвідношенням  $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^- = 1 \cdot (1 - 6)\text{г-екв/г-екв}$ , при загальній концентрації розчину не менше 2% ваг в перерахунку на  $\text{NaHCO}_3$ .

Поставлена задача вирішується також тим, що як основний регенераційний розчин використовують розчин гідроксиду натрію, або водний розчин амонію.

Запропонована авторами додаткова регенерація (обробка) аніонітного фільтра водним розчином суміші карбонат бікарбонат натрію обумовлює перетворення усіх форм кремнієвої кислоти і високомолекулярних органічних речовин в нові форми, які легко десорбуються в процесі наступної регенерації аніонітних фільтрів основним регенераційним розчином - гідроксидом натрію або амонію. Крім того, здійснення постійних (рядових) регенерацій водним розчином суміші карбонат бікарбонат натрію в поєднанні з регенерацією основним розчином поліпшує баланс сорбції-десорбції високомолекулярних органічних речовин і різних форм полімеризованої кремнієвої кислоти та запобігає їх накопиченню в матриці аніоніту.

Це обумовлено тим, що відома властивість карбонат іонів лужових металів ефективно видалення

ти поглинуті аніонітними фільтрами високомолекулярні органічні речовини суттєво підвищується при спільній дії карбонат та бікарбонат іонів натрію. Крім того, іони бікарбонату натрію, які мають значно меншу розчинюючу властивість по відношенню до полімеризованих форм кремнієвої кислоти, в складі з карбонат іонами натрію не тільки не знижують ефективність видалення полімеризованих форм кремнієвої кислоти з зерна іоніту, але й суттєво підвищують ефективність цього процесу. Таким чином, в процесі спільної дії карбонат та бікарбонат іонів проявляється не тільки здатність реагентів брати участь в реакціях деполімеризації полімеризованих форм кремнієвої кислоти, але посилюється також і процес видалення макроіонів полікремнієвих кислот із зерна аніоніту за рахунок проявлення у відношенні до них висапуючого ефекту.

Висока ефективність спільної дії карбонат та бікарбонат іонів пояснюється також тим, що, з одного боку, в процесі пропускання розчину суміші карбонат-бікарбонат натрію аніоніт переходить у вуглекислотну форму, яка значно легше відновлюється гідроксидом натрію, ніж будь-яка інша форма аніоніту. З другого боку, за відносно короткий період контакту вуглекислотної форми аніоніту здійснюється деполімеризація полікремнієвої кислоти, що міститься в аніоніті, яка також легко видаляється відносно невеликою кількістю гідроксиду натрію.

Використання розчину суміші карбонат та бікарбонату натрію у всіх випадках значно ефективніше, ніж використання тільки одного розчину гідроксиду натрію. А саме:

- тривалість фільтроцикла збільшується з 2100 до 2500 м<sup>3</sup>/цкл, при цьому сумарна кількість реагентів, які витрачаються на регенерацію фільтра значно менше витрат основного регенераційного реагенту - гідроксиду натрію, який використовують по відомій технології прототипу,

- тривалість операцій промивання фільтра після регенерації зменшується з 1,6 - 2,2 до 1,2 годин,

- витрати основного регенераційного розчину - гідроксиду натрію зменшуються більше ніж в 2 рази, з 1300 кг до 500 кг на одну регенерацію.

Крім цього, запропонований спосіб дозволяє суттєво збільшити кількість десорбіруємих органічних речовин, визначених по величині перманганатної окислюваності і величині важких металів.

- окислюваність середньої проби регенераційного розчину після фільтра збільшується з 35 - 50 до 65 - 90 мг О<sub>2</sub>/л,

- вміст заліза в середній пробі регенераційного розчину після фільтра збільшується з 6 - 10 до 40 - 45 мг/л. Зменшується кількість залишкового кремнію на фільтрі з 0,150 до 0,08 - 0,12 мг/л.

Запропонований спосіб включає наступні стадії:

- розпушування фільтра,
- пропускання через фільтр водного розчину суміші карбонату та бікарбонату натрію,
- пропускання через фільтр основного регенераційного розчину - гідроксиду натрію або амонію,
- промивання фільтра водою.

Співвідношення компонентів в розчині суміші карбонат-бікарбоната визначають в залежності від типу аніоніту, якості вихідної води, тривалості фільтроцикла та технологічної схеми установки підготовки води.

В разі регенерації аніонітних фільтрів, працюючих в процесі очищення вихідної води, забрудненої органічними речовинами і кремнієвою кислотою, в умовах, які здатні інтенсифікувати процес полімеризації кремнієвої кислоти, використовують водний розчин суміші карбонат бікарбонат натрію з співвідношенням  $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^- = (1 - 6)$  1г-екв/г-екв, при загальній концентрації розчину не менше 2% ваг в перерахунку на  $\text{NaHCO}_3$ . Умовами, які здатні інтенсифікувати процес полімеризації кремнієвої кислоти є, наприклад, високий вміст у вихідній воді кремнієвої кислоти разом з органічними речовинами, з перевагою кремнієвої кислоти.

В разі регенерації фільтрів, працюючих в процесі очищення вихідної води, забрудненої органічними речовинами та/або кремнієвою кислотою в умовах, коли інтенсифікація процесу полімеризації кремнієвої кислоти менш можлива, використовують водний розчин суміші карбонат бікарбонат натрію з співвідношенням  $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^- = 1$  (1 - 6)г-екв/г-екв, при загальній концентрації розчину не менше 2% ваг в перерахунку на  $\text{NaHCO}_3$ . Умовами, в яких інтенсифікація процесу полімеризації кремнієвої кислоти можлива в меншій мірі є, наприклад, високий вміст у вихідній воді органічних речовин.

Запропонований спосіб пояснюється прикладом.

Установка для підготовки води, працююча по схемі двоохтадійного Н-ОН-іонування, обладнана аніонітними фільтрами першого та другого ступеня діаметром 3м, завантаженими аніонітом АВ-17-8. Якість вихідної води, призначеної для очищення, наведена в таблиці 1.

Таблиця 1

№ п/п	Показники та розмірність	Величина
1	Сильні кислоти, в перерахунку на суму аніонів в мг-екв/л	3,5 - 5,0
2	Вільна вуглекислота, в мг/л	6,0 - 8,0
3	Натрій, в перерахунку на іони натрію, в мг/л	0,5 - 1,0
4	Загальний кремній, в мг/л $\text{SiO}_2$	5,5 - 8,0
5	Окислюваність, в мг О <sub>2</sub> /л	2,0 - 2,5
6	Залізо, в мг/л	50 - 80

Після спрацювання аніонітних фільтрів протягом одного фільтроцикла аніонітний фільтр розпушують шляхом пропускання повітря, потім із швидкістю 5м/год пропускають розчин суміші карбонат бікарбонат натрію у співвідношенні іонів  $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^- = 2:1$  при загальній концентрації розчину 2% ваг в перерахунку на  $\text{NaHCO}_3$ . Після пропуску всього (300кг на одну регенерацію) об'єму розчину карбонат бікарбонат натрію, фільтр витримують протягом 30 хвилин, пропускають основний регенераційний розчин - 4%-ний розчин гідроксиду натрію в кількості 500кг на одну регенерацію, а потім відмивають водою від продукту.

ктів регенерації

По запропонованій технології проведено 5 фільтроциклів. В таблиці 2 приведені середні вели-

чини трьох останніх фільтроциклів, в порівнянні із способом - прототипом

Таблиця 2

№ п/п	Показники та їх розмірність	Спосіб-прототип	Запропонований спосіб
1	Об'єм завантаженого аніоніта, в м <sup>3</sup>	2,0	2,0
2	Тривалість фільтроцикла, в м <sup>3</sup> /цикл	2100	2500
3	Залишковий кремній, в мг/л	0,15	0,08 - 0,12
4	Робоча обмінна ємність аніоніта, в г-екв/м <sup>3</sup>	340	410
5	Витрати карбонат-бікарбонат натрію, кг/регенерацію	-	300
6	Співвідношення карбонат-бікарбонат, в г-екв/г-екв	-	2 : 1
7	Витрати гідроксиду натрію, в кг/регенерацію	1300	500
8	Тривалість відмивання, в год	1,6 - 2,2	1,2
9	Витрати води на промивання, в м <sup>3</sup> /год	50	50
10	Окислюваність середньої проби регенераційного розчину після фільтра, в мг О <sub>2</sub> /л	35 - 50	65 - 90
11	Залізо в середній пробі регенераційного розчину після фільтра, в мг/л	6 - 10	40 - 45

Джерела інформації

1 Самсонов Г В, Тростянская Б Б, Елькин Г Є Ионный обмен Сорбция органических веществ, М, Наука, 1969г с 356

2 Гребешок В Д, Мазо А А Обессоливание воды ионитами, М, Химия, 1980г, Салашенко И Г Влияние полимеризованной кремниевой кислоты на десорбцию органических веществ из высокоосновных анионитов Химия и технология воды

1985г т 7, № 5

3 Блякман Л М Очистка фильтрующих материалов, М Энергоиздат 1981г

4 UA, патент № 671, C02F 1/42, B01J49/00, опубл 15.12.93г Б № 2

5 UA, патент № 18730, C02F 1/42, опубл 25.12.97 Б № 6

6 Гребешок В Д, Мазо А А Обессоливание воды ионитами М, Химия, 1980г (прототип)

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)

вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна

(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»

вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна

(044) 216 – 32 – 71