



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **78813** (13) **U**
(51) МПК (2013.01)
C02F 1/42 (2006.01)
B01J 49/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: а 2011 08147	(72) Винахідник(и): Косигіна Ірина Михайлівна (UA), Семенюк Дмитро Володимирович (UA), Мамченко Олексій Володимирович (UA)
(22) Дата подання заявки: 29.06.2011	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.04.2013	(73) Власник(и): ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ ІМ. А.В. ДУМАНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ, бул. Вернадського, 42, м. Київ-142, МСП, 03680, Україна (UA)
(41) Публікація відомостей про заявку: 25.06.2012, Бюл.№ 12	(74) Представник: Дроздович Сергій Васильович, реєстр. №7
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.04.2013, Бюл.№ 7	

(54) СПОСІБ РЕГЕНЕРАЦІЇ СЛАБОДИСОЦІЙОВАНОГО КАТІОНІТУ

(57) Реферат:

Спосіб регенерації слабодисоційованого катіоніту, що включає обробку останнього регенераційним розчином, причому як регенераційний розчин використовують розчин з концентрацією іонів $[H^+]$, рівною 0,02-0,1 % мас., і обробку катіоніту здійснюють в псевдозрідженому шарі із ступенем розширення шару катіоніту 80-150 % з подальшим відокремленням одержаного осаду із відпрацьованого регенераційного розчину.

UA 78813 U

Корисна модель належить до галузі обробки води, а саме до регенерації іонообмінних матеріалів, і може бути використана в теплоенергетиці при підготовці води для живлення парових та водогрійних котлів, а також в галузях промисловості, які використовують пом'якшену або знесолену воду в технологічних процесах.

Відомий спосіб регенерації відпрацьованих іонообмінних смол (RU, патент № 2241542 СІ МПК⁷ B01J49/00, C02F1/42; опубл. 10.12.2004) [1]. Суть способу полягає в наступному. До проведення процесу регенерації приступають після того, як обмінна ємність шару смоли виснажилася (завершення робочого циклу). Спочатку подають потік води у напрямку знизу вгору в імпульсному режимі, який піднімає весь шар іоніту без його перемішування, притискаючи його до інертного матеріалу. При цьому одночасно забезпечується винесення з шару іоніту і з фільтра забруднюючих речовин, що накопичилися за час робочого циклу. Потім також у напрямку знизу вгору подають потік регенераційного розчину зі швидкістю подачі розчину 35-45 м/год., що забезпечує зберігання шару іоніту в затиснутому стані. По завершенні регенерації проводять операцію гравітаційного осадження іоніту та промивку іонообмінної смоли в напрямку зверху вниз. Як випливає з технічної суті, процес очищення іоніту від забруднюючих речовин не забезпечує повного їх видалення із об'єму шару іоніту.

Для реалізації способу [1] використовують іонообмінні смоли марки DOWEX UPCORE, наприклад, сильнокислотний катіоніт Mono C-600, сильноосновний аніоніт Mono A-625, слабоосновний аніоніт Mono WB-500 та інші. Це пов'язано з тим, що смоли цих марок мають однорідний гранулометричний склад і високі фізико-механічні характеристики, що покращує гідродинамічні параметри процесу регенерації смол.

Недоліками відомого способу [1] є:

низький ступінь очистки іоніту у зв'язку з тим, що шар матеріалу постійно знаходиться в затисненому вигляді;

необхідність використання іонообмінної смоли з однорідним гранулометричним складом та високими фізико-механічними характеристиками. Виробництво вітчизняних монодисперсних матеріалів не налагоджено, а імпорتنі дуже дорогі, що призводить до додаткових витрат;

збільшення витрат води на власні потреби та кількості води, що скидається;

збільшення часу процесу регенерації смоли.

Найбільш близьким аналогом до корисної моделі за технічною суттю та результатом, що досягається є спосіб регенерації іонообмінних матеріалів (RU, патент № 2149685 СІ МПК⁷ B01J49/00, B01J49/02, C02F1/42; опубл. 27.05.2000) [2]. Згідно з даним способом після завершення робочого циклу, тобто після виснаження обмінної ємності шару катіоніту, різко у напрямку зверху вниз, на 1-5 хв, підвищують швидкість подачі рідини, що очищається, в іонообмінний фільтр для ліквідації каналів і застійних зон у шарі. Потім припиняють подачу вказаної рідини в іонообмінний фільтр і розпочинають процес регенерації. Для цього у напрямку знизу вгору подають потік технологічної води, який піднімає весь шар катіоніту без перемішування, притискаючи його до інертного матеріалу, одночасно забезпечуючи при цьому винесення з шару катіоніту і з фільтра забруднюючих речовин, що накопичилися за час робочого циклу. Потім у тому ж напрямку подають потік регенераційного розчину (з концентрацією іонів $[H^+]$ не більше 0,016 %) зі швидкістю подачі розчину 35-45 м/год., що забезпечує зберігання шару катіоніту в затиснутому стані. По завершенні регенерації проводять операцію видалення залишків регенераційного розчину з затиснутого шару катіоніту, подаючи потік технологічної води у напрямку знизу вгору. За таких умов проведення регенерації катіоніту технологія не тільки не забезпечує повного видалення із об'єму шару катіоніту забруднюючих речовин, а ще й забруднює поверхню зерен катіоніту осадом твердої фази, що утворюється в процесі регенерації. подача потоків води, а також регенераційного розчину проводиться в безперервному або імпульсному режимі. На наступному етапі проводять операцію гравітаційного осадження катіоніту та здійснюють промивку іонообмінної смоли в напрямку зверху вниз.

Найкращі результати досягаються при використанні смол з однорідним гранулометричним складом (монодисперсних смол). Для досягнення оптимальних результатів рекомендується застосовувати як інертний матеріал DOWEX UPCORE IF-62 з розрахунку 0,2 м³ на один фільтр.

Для визначення ефективності відомого способу [2] нами були проведені дослідження з регенерації відпрацьованого слабодисоційованого катіоніту Purolite C-105 згідно з технологією і отримані такі дані. Обмінна ємність щойно завантаженого слабодисоційованого катіоніту становила 4200 мг-екв/дм³. Після семи циклів очистка-регенерація ємності відрегенованого катіоніту зменшилась до 2100-2500 мг-екв/дм³ і в подальших циклах не змінювалась. Гідравлічний тиск при цьому збільшився до 3-4,5 атм. При цьому слід відмітити досить велику частоту регенерацій, значні витрати води для приготування регенераційних розчинів, а,

відповідно, великих об'ємів скидання відпрацьованих регенераційних розчинів з великою кількістю солей в докiлля (≈ 205000 мг-екв/дм³).

Таким чином до недоліків відомого способу [2] слід віднести:

низький ступiнь регенерації катіоніту (50-60 %) у зв'язку з тим, що, як ми вважаємо, шар матеріалу постійно знаходиться в затисненому вигляді, а також за рахунок забруднення катіоніту в процесі регенерації твердою фазою, яка утворилась в процесі регенерації;

використання розведених регенераційних розчинів з концентрацією іонів $[H^+]$ не більше 0,016 %, що призводить до зростання витрат води на власні потреби іонообмінних установок та збільшення питомих витрат реагенту на відновлення обмінної ємності іонітів;

забруднення докiлля відпрацьованими регенераційними розчинами з великою кількістю солей, який обумовлений використанням великих об'ємів регенераційного розчину;

необхідність використання дорогих іонообмінних смол з однорідним гранулометричним складом та інертного матеріалу.

В основу корисної моделі поставлена задача розробити спiсiб регенерації слабодисоційованого катіоніту, в якому проведення процесу регенерації розчином реагенту з підвищеною концентрацією при інтенсивному перемішуванні катіоніту у фільтрі забезпечило б підвищення ступеня регенерації катіоніту, зменшення витрат води на власні потреби та реагенту на відновлення об'ємної ємності катіоніту і дозволило б отримувати кінцевий розчин як технологічну воду та утилізувати осади із відпрацьованого регенераційного розчину, що суттєво зменшить негативний вплив на докiлля. Вказаний результат досягається при використанні більш дешевих полідисперсних катіонітів.

Для вирішення поставленої задачі запропоновано спiсiб регенерації слабодисоційованого катіоніту, що включає обробку останнього регенераційним розчином, в якому, згідно з корисною моделлю, як регенераційний розчин використовують розчин з концентрацією іонів $[H^+]$, рівною 0,02-0,1 % мас., і обробку катіоніту здійснюють в псевдозрідженому шарі із ступенем розширення шару катіоніту 80-150 % з подальшим відокремленням одержаного осаду із відпрацьованого регенераційного розчину; при цьому осад із відпрацьованого регенераційного розчину використовують як матеріал в будівництві, а як регенераційний розчин використовують відпрацьований регенераційний розчин з фільтрів, завантажених сильнодисоційованим катіонітом.

Нами встановлено, що проведення процесу регенерації слабодисоційованого катіоніту в псевдозрідженому шарі з використанням регенераційного розчину підвищеної концентрації реагенту забезпечило підвищення ступеня регенерації катіоніту (до 80-90 %) за рахунок ефективного видалення забруднюючих речовин з поверхні зерен катіоніту, значне зменшення солевмісту відпрацьованого регенераційного розчину внаслідок утворення твердої фази із десорбованих іонів та зменшення витрати води на власні потреби і питомих витрат реагенту. Такі умови регенерації забезпечують легке відділення твердої фази з подальшою утилізацією осаду. Крім того, значне зниження солевмісту відпрацьованого регенераційного розчину (на 70-90 %) дозволяє використовувати отриманий розчин як технологічну воду.

Спiсiб реалізується наступним чином.

Регенерації піддають шар слабодисоційованого катіоніту, який виснажений в процесі знесолення або пом'якшення води, відразу після виходу фільтра на регенерацію (без здійснення операції розпушення шару катіоніту). Як катіоніт використовували катіоніт марки Purolite C-105 з обмінною ємністю 4200 мг-екв/дм³. Регенераційний розчин з концентрацією реагенту ($[H^+]$ іонів) рівною 0,02-0,1 % мас. подають в шар катіоніту знизу вгору з лінійною швидкістю, яка забезпечує ступiнь розширення шару катіоніту 80-150 %. Після пропускання заданої кількості регенераційного розчину (170 кг реагенту/м³ катіоніту) процес припиняють. В результаті обмінна ємність катіоніту відновлена на 80-90 % і становить 3360-3780 мг-екв/дм³, а гiдравлічний тиск на фільтр складає 1-1,5 атм.

Відпрацьований регенераційний розчин подають в освітлювач, де здійснюється відділення в твердій фазі. Подальше використання твердої фази може здійснюватися на будівництві. А одержаний фільтрат, який містить всього 10-30 % одержаних солей, що відповідає кількості солей 20500-61500 мг/дм³, використовують як технологічну воду.

Також як регенераційні розчини можуть бути використані відпрацьовані регенераційні розчини фільтрів, які завантажені сильнодисоційованим катіонітом. Таке використання розчинів дозволяє знизити витрати реагенту та технологічної води, крім того, зменшити забруднення докiлля, при цьому досягається ступiнь регенерації катіоніту на рівні 80-90 %.

По завершенні регенерації проводять операцію витіснення залишків регенераційного розчину із шару катіоніту, подаючи у напрямку знизу вгору потік води з швидкістю 10-15 м/год., а потім проводять осадження шару катіоніту. Приклади реалізації.

Приклад 1. Регенерації підлягав слабокислотний катіоніт Purolite C-105, який був виснажений в процесі очистки вапнованої води. Очистку вапнованої води здійснювали в скляній колонці з внутрішнім діаметром 16 мм та довжиною 850 мм, завантаженою 100 см³ слабокислотного катіоніту Purolite C-105 в Н-формі, який має повну обмінну ємність 4200 г-екв/м³. Регенерацію виснаженого катіоніту проводять в псевдозрідженому шарі із ступенем розширення шару 100 %, регенераційний розчин - 2 %-им розчином сірчаної кислоти, що відповідає 0,04 % концентрації іонів [H⁺]. Після пропуску заданої кількості регенераційного розчину (1,7г на 100 см³ катіоніту) катіоніт відмивають водою зі швидкістю 10 м/год. знизу вгору (в тому ж напрямі, що і регенераційний розчин) до відсутності жорсткості в фільтраті. Ємність відрегенованого катіоніту складає 4000 г-екв/м³, що відповідає ступеню регенерації катіоніту 87 %, а кількість солей отриманого розчину складає 41000 мг/дм³ (табл. приклад 2).

Приклад 2. На регенерацію був направлений слабокислотний катіоніт Purolite C-105, який був виснажений в процесі очистки вапнованої води (як в прикладі 1). Як регенераційний розчин використовували відпрацьований регенераційний розчин з фільтра, завантаженого сильнодисоційованим катіонітом. Процес регенерації катіоніту здійснювали аналогічно прикладу 1. Ємність відрегенованого катіоніту складає 3950 г-екв/м³, що відповідає ступеню регенерації катіоніту 85 %, а кількість солей отриманого розчину складає 30750 мг/дм³ (табл. приклад 9).

Аналогічно прикладу виконання 1 була здійснена регенерація слабодисоційованих катіонітів регенераційними розчинами товарного реагенту та відпрацьованими регенераційними розчинами з фільтрів, завантажених сильнодисоційованим катіонітом. Показано, що умови регенерації, які заявляються, а саме концентрація регенераційного розчину за [H⁺] іонами 0,02-0,1 % та проведення процесу у псевдозрідженому шарі із ступенем розширення шару катіоніту 80-150 %, забезпечують високий ступінь регенерації катіоніту на рівні 80-90 % при одержанні відпрацьованого регенераційного розчину із кількістю солей 20500-61500 мг/дм³, що дозволяє використовувати одержаний розчин як технологічну воду (табл. приклад 1-10).

Результати реалізації способу регенерації катіоніту з параметрами процесу (концентрацією розчину та розширенням шару катіоніту) при їх позамежних значеннях представлені в (табл. приклади 11-12).

При проведенні регенерації катіоніту регенераційним розчином з концентрацією іонів [H⁺] нижче заявлюваної межі (наприклад, 0,016 %), при збереженні псевдозрідженого стану шару катіоніту, суттєво збільшується кількість солей відпрацьованого регенераційного розчину при високому ступені регенерації катіоніту. Це не дозволяє використовувати отриманий розчин як технологічну воду (табл. приклад 11).

Проведення процесу регенерації катіоніту при позамежному збільшенні концентрації іонів [H⁺], наприклад 0,13 %, не можливо реалізувати в псевдозрідженому шарі у зв'язку з тим, що густина регенераційного розчину перевищує густину зерен катіоніту.

Проведення регенерації катіоніту із ступенем розширення шару катіоніту нижче ніж заявлена межа, наприклад 75 %, призводить до суттєвого зниження ступеня регенерації катіоніту (65 %) внаслідок досягнення лише часткового псевдозрідження шару (табл. приклад 12). Верхня межа ступеня розширення шару катіоніту обмежена тим, що збільшення ступеня розширення шару катіоніту призводить до виносу катіоніту із фільтра, що унеможливорює процес регенерації.

Переваги запропонованого способу регенерації слабодисоційованого катіоніту в порівнянні з відомим способом [2] полягають в наступному:

ступінь регенерації підвищується з 50 % до 80-90 %, тобто, на 30-40 %, що досягається за рахунок проведення процесу регенерації у псевдозрідженому шарі катіоніту;

кількість солей відпрацьованих регенераційних розчинів зменшується з 184500 мг/дм³ до 20500-61500 мг/дм³, тобто, в 9-3 рази, що дозволяє використовувати отриманий розчин як технологічну воду, а легковідділюваний осад солей використовувати як будівельний матеріал;

суттєве підвищення обмінної ємності відрегенованого катіоніту приводить до значного зменшення витрат реагенту; більш суттєвий результат досягається при використанні відпрацьованих регенераційних розчинів з фільтрів, завантажених сильнодисоційованим катіонітом.

Проведення процесу регенерації катіоніту у псевдозрідженому шарі дозволило знизити витрати води на власні потреби за рахунок виключення операції розпушення шару відпрацьованого катіоніту, зменшення об'єму регенераційного розчину та можливості використання отриманого після регенерації катіоніту розчину як технологічної води;

Отримання кінцевого продукту регенерації катіоніту як технічної води та утилізація осадів дозволяє знизити ступінь забруднення навколишнього середовища.

Таблиця

Регенерація слабодисоційованого катіоніту

№ п.п	розчином товарного реагенту		відпрацьованим регенераційним розчином	показники	
	концентрація [H ⁺], %	ступінь розширення шару катіоніту, %	ступінь розширення шару катіоніту	ступінь регенерації катіоніту, %	кількість солей у відпрацьованому розчині, мг/дм ³
за корисною моделлю					
1	0,02	80		85	61500
2	0,04	100		87	41000
3	0,1	150		90	20500
4	0,02	100		80	55350
5	0,04	120		82	36900
6	0,1	100		86	24600
7	0,02	150		90	61500
8	0,1	80		83	24200
9			100	85	30750
10			150	87	30750
поза межні значення					
11	0,016	100		80	184500
12	0,04	75		65	61500
за відомим способом [2]					
13	0,016	шар затиснутому стані	в	50	184500

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 5 1. Спосіб регенерації слабодисоційованого катіоніту, що включає обробку останнього регенераційним розчином, який **відрізняється** тим, що як регенераційний розчин використовують розчин з концентрацією іонів [H⁺], рівною 0,02-0,1 % мас., і обробку катіоніту здійснюють в псевдозрідженому шарі із ступенем розширення шару катіоніту 80-150 % з подальшим відокремленням одержаного осаду із відпрацьованого регенераційного розчину.
- 10 2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що осад із відпрацьованого регенераційного розчину використовують як матеріал в будівництві.
- 15 3. Спосіб за пп. 1, 2, який **відрізняється** тим, що як регенераційний розчин використовують відпрацьований регенераційний розчин з фільтрів, завантажених сильнодисоційованим катіонітом.

Комп'ютерна верстка С. Чулій

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601