



УКРАЇНА

(19) UA (11) 85903 (13) C2

(51) МПК (2009)

C02F 1/28

C02F 1/44

C02F 9/04 (2009.01)

C02F 9/08

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД(54) СПОСІБ ПРИГОТУВАННЯ УЛЬТРАПРІСНОЇ ВОДИ, ЗБАГАЧЕНОЇ ІОНАМИ ВОДНЮ H⁺

1

2

(21) а200704793

(22) 28.04.2007

(24) 10.03.2009

(46) 10.03.2009, Бюл.№ 5, 2009 р.

(72) РЯПОСОВ ОЛЕКСАНДР ПАВЛОВИЧ, UA

(73) РЯПОСОВ ОЛЕКСАНДР ПАВЛОВИЧ, UA

(56) UA 72057, 15.01.2005, C2

SU 1125203, 23.11.1984, A

SU 325215, 07.01.1972, A

RU 2129527, 27.04.1999, C1

RU 2283288, 10.09.2006, C2

RU 2276110, 10.05.2006, C1

US 4824574, 25.04.1989, A

EP 1710210, 11.10.2006, A1

(57) 1. Спосіб одержання ультрапрісної води, збагаченої іонами водню H⁺, що включає обробку хімічним реагентом та фільтрування води через шар активованого вугілля, який **відрізняється** тим, що як реагент беруть лимонну або соляну кислоту, після чого підкислену воду піддають зворотньоосмотичному знесолюванню або дистилюванню, а потім фільтруванню.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що лимонну кислоту вводять в кількості 1,0-6,0г/л, а соляну кислоту - 0,2-0,5мл/л.

Винахід відноситься до технології одержання води господарсько-питного призначення й може бути використаний в багатьох галузях народного господарства: у техніці, медицині, косметичній та харчовій промисловості, сільському господарстві та ін.

Під збагаченням води господарсько-питного призначення іонами водню H⁺ прийнято розуміти зменшення її показника іонів водню рН (збільшення кислотності) штучним шляхом до значень, необхідних для практичного використання. Це визначення застосовують також у випадку збагачення іонами водню H⁺ ультрапрісної води, що має мінералізацію менш 200мг/л.

Іон водню H⁺, як і всі іони речовин у водних розчинах, гідратований і утворює гідроксоній - катіон H₃O⁺ (водну кислоту), як основну форму існування протону у водяних розчинах. Тому вода, збагачена іонами водню H⁺, може називатися такою водою, збагаченою іонами гідроксонію або водною кислотою.

Відомий спосіб збагачення води іонами водню H⁺ шляхом додавання до неї в необхідній кількості різних кислот органічного або неорганічного походження. Недоліком такого способу підкислення води є поява в ній, окрім іонів водню H⁺, і кислот-

ного залишку (спряженої основи) використовуваної кислоти, недисоційованих молекул кислоти та домішок, що містяться в кислотах. Все це негативно впливає на споживчі якості води і призводить до неможливості її використання. При цьому також може збільшитися й ступінь мінералізації, що також неприпустимо.

Також відомо спосіб одержання збагаченої іонами водню H⁺ ультрапрісної води шляхом одно- або багаторазового дистилювання води господарсько-питного призначення (див. ГОСТ 2874-82). Показник іонів водню рН дистильованої води в значній мірі залежить від типу використовуваного дистильатора та якості вихідної води і складає 5,4...6,6 при загальній мінералізації 2-4мг/л (ГОСТ 2874-82). Але зазначеним способом неможливо одержати воду з більш низькими значеннями рН.

Також відомо спосіб одержання збагаченої іонами водню H⁺ ультрапрісної води шляхом зворотньоосмотичного знесолення. Так, наприклад, побутова установка зворотного осмосу «Leader» американського виробництва дозволяє одержувати воду з рН=6...6,8 загальною мінералізацією до 50мг/л. Недоліком цього методу також є неможливість одержання води з більш низьким значенням рН (<6,0).

(13) C2

(11) 85903

(19) UA

За сукупністю властивостей (рН, низький ступінь мінералізації) вода, отримана в установці зворотного осмосу й вода, отримана шляхом дистилювання, є аналогами. Нами ж вони обрані за прототип, тому що однієї із цілей способу, що заявляється, є одержання ультрапрісної води, тобто низько мінералізованої із вмістом домішок менш 200мг/л.

Відомий спосіб одержання води, збагаченої іонами водню H^+ шляхом її електроактивації (аноліт, рН=2,5...5,0) [див. Куртов В.Д. та ін. «Спосіб одержання питної й лікувальної води». Патент України №68051]. Недоліком способу є одержання аноліта, що містить значну кількість домішок у вигляді катіонів, які спочатку входили до складу вихідної води, а також часток матеріалу електродів (вуглець та кремній, які неконтрольовані) і механічних домішок, що містяться у воді. Зазначені недоліки аноліта значно знижують його споживчі якості й обмежують зону застосування.

Особливо слід зазначити, що аноліти, отримані на вищевказаних установках з різних регіонів і джерел, будуть мати відповідно й різний вміст домішок. Таким чином, отримати певну кількість аноліта з однаковими властивостями, використовуючи при цьому воду з різних джерел, практично неможливо. Цей факт так само знижує споживчі якості отриманого продукту й обмежує зону його застосування.

Аноліти, отримані на установках електрохімічної активації мають показник іонів водню рН, який коливається в широкому інтервалі - 5,0...2,0, що практично збігається з величиною рН, визначену нами як задачу. Цей факт дає нам підставу обрати описаний аноліт прототипом: фізико-хімічна суть цих речовин одна - вони представляють певну водну субстанцію з високою концентрацією катіонів, з тією лише різницею, що «представництво» катіонів в ультрапрісній воді, що заявляється, здійснюється переважно іонами водню H^+ (внаслідок її низької мінералізації), у той час як в анолітах, окрім протонів водню, присутня ще й велика кількість домішок у вигляді іонів різних речовин і механічних часток (від електродів), в наслідок чого аноліти практично не бувають ультрапрісними.

Найближчим до винаходу, що заявляється, є спосіб, відповідно до якого природну воду фільтрують через шар активованого вугілля, потім відфільтровану воду очищують від тонких зависей на патронному фільтрі з діаметром пор 5мкм, вводять речовини, іони яких мають негативні гідратаційні постійні, наприклад, йодид або хлорид амонію, в кількості 0,4-1,2ммоль/дм³, після чого здійснюють двостадійне зворотноосмотичне знесолення води [див. заявку Російської Федерації №96113550 на винахід].

Даний спосіб обрано прототипом.

Прототип і винахід, що заявляється, мають такі спільні ознаки:

- фільтрування води через шар активованого вугілля;
- обробка відфільтрованої води хімічним реагентом.

Але в способі за прототипом неможливо регулювати рН за заданою величиною.

В основу винаходу поставлено задачу розробити спосіб приготування ультрапрісної води, збагаченої іонами водню H^+ , рН якої коливався б у межах 6,5...2,0 в залежності від вимог споживача. Склад такої води не повинен містити кислотних залишків (спряжених основ кислот), або їх присутність повинна бути зведена до мінімуму.

Поставлена задача вирішена с способом приготування ультрапрісної води, збагаченої іонами водню H^+ , що передбачає фільтрування води через шар активованого вугілля та наступну обробку її хімічним реагентом тим, що у воду вводять лимонну або соляну кислоту, після чого підкислену воду піддають зворотноосмотичному знесолюванню або дистилюванню і фільтруванню, при цьому лимонну кислоту вводять в кількості 1,0-6,0г/л, а соляну кислоту - 0,2-0,5мл/л.

Для досягнення зазначеної мети, а саме для одержання ультрапрісної води, збагаченої іонами водню H^+ , показник іонів водню рН який коливався б у межах 6,5...2,0, нами пропонується спосіб, який полягає в тому, що воду з підвищеною концентрацією іонів водню H^+ отримують з водних розчинів з кислотою реакцією, наприклад, за допомогою описаного нижче пристрою.

Для приготування збагаченої іонами водню H^+ ультрапрісної води з водних розчинів з кислотою реакцією застосували фільтр загального призначення, що працює за принципом зворотного осмосу. Обґрунтуванням для застосування зворотноосмотичної установки є її конструктивні особливості - малий розмір отворів у фільтруючій мембрані, що дозволяє проникати крізь мембрану лише молекулам H_2O і гідратованим іонам H^+ і OH^- . Інші домішки, що знаходяться у вихідному водяному розчині у вигляді іонів різних речовин (у тому числі й внесені нами при підготовці розчинів), кислотних залишків (спряжених основ кислот), не дисоційованих молекул кислот мають розміри, які значно перебільшують розміри отворів у фільтруючій мембрані і не можуть пройти крізь неї (або проходять у незначній кількості), і виводяться в дренаж.

Аналіз технічної характеристики установки зворотного осмосу дозволив нам так само зробити припущення про існування прямої залежності між показником іонів водню рН фільтрату й рН фільтруємого розчину, тобто чим вище рН фільтруємого розчину, тим вище повинен бути й рН фільтрату (і навпаки).

Проведені експерименти повною мірою підтвердили зазначене припущення. При цьому рН фільтрату в незначній мірі відрізняється від рН фільтруємого розчину (результати експериментів наведені у Таблиці 1).

Серію експериментів по одержанню збагаченої іонами водню H^+ ультрапрісної води проводили з використанням побутової установки зворотного осмосу «Leader» американського виробництва, яка забезпечена автоматичною насосною станцією, що забезпечує тиск у робочій камері до 3,5 бар.

Водні розчини готували з використанням дністровської (водопровідної) води, води із свердловини глибиною 134м, а також дистильованої води, змішуючи їх з кислотами - лимонною або соляною. Харчову лимонну кислоту додавали в кількості 1,0-

6,0г/л, соляну - 0,2-0,5мл/л. рН отриманих розчинів вимірювали індикаторним папером.

Отриманий розчин заливали в емальований посуд і прокачували його насосом через мембрану установки зі швидкістю 2,5л/годину. Фільтрат надходив у скляну накопичувальну ємність.

Потім вивчали властивості отриманої рідини. рН вимірювали лабораторним рН-метром, що забезпечує вимір з точністю $\pm 0,03$ од. Ступінь мінералізації готового продукту визначали портативним приладом американського виробництва марки Т.Д.5 (Gold). Meter (визначник солевмісту). Точність виміру - другий знак після коми.

Вимір загальної мінералізації дозволив опосередковано оцінити вміст кислотного залишку лимонної кислоти у фільтраті. Присутність хлору в отриманому продукті визначали аналітичними методами.

Роботи на установці проводилися при температурі навколишнього середовища 18-20°C.

Результати вимірів досліджених розчинів наведені в Таблиці 1.

Наведені в таблиці результати експериментів свідчать про ефективність зазначеного способу одержання ультрапрісної води з високою концентрацією протонів водню в широкому інтервалі рН. Вміст домішок у фільтраті при цьому у всіх випадках не перевищував 56мг/л, що відповідає технічним характеристикам використовуваної установки.

Зазначений в таблиці солевміст непрямым образом доводить, що у фільтраті відсутні кислотні залишки, або вони присутні в мізерно малих кількостях і можливість їхнього виявлення перебуває за межами чутливості використовуваних нами приладів.

Із представленої таблиці також видно, що у випадках використання дистильованої води ступінь мінералізації отриманої води була нижче вихідної та становила $\leq 5,0$ мг/л. Цей факт дає підставу констатувати, що нами отримана маломінералізована ультрапрісна вода, збагачена іонами водню H^+ , яку можна віднести до особливої категорії високоочищених.

Винахід відкриває перспективи одержання води з ще більшими концентраціями водної кислоти, що може бути корисним для багатьох галузей народного господарства.

Зазначені властивості рідина зберігає тривалий час. Автор вів спостереження за зміною властивостей отриманих зразків води протягом 30 днів. Відхилень у властивостях за вказаний період не виявлено.

Окрім описаної вище установки зворотного осмосу, що використовується для збагачення води іонами водню H^+ , для досягнення зазначеної мети нами застосовувалася так само інша, спеціально розроблена оригінальна установка, яка за принципом дії є дистильатором.

Дослідний зразок такої установки нами був виготовлений і експлуатується тривалий час.

Установка зображена на кресленні.

Установка містить парогенератор 1 ємністю вісім літрів і конденсатор пари 2 (холодильник) у вигляді циліндричної посудини об'ємом три літри, яка розташована у ємності 3, заповненій охоло-

джувальною рідиною 4, наприклад, водою. Парогенератор 1 забезпечений запобіжним клапаном 5 і отвором для заправлення 6 і нагрівається полум'ям пальника 7 потужністю 4кВт.

Конструктивна особливість установки полягає в тому, що парогенератор 1 і конденсатор пари 2 установлені на різних рівнях по висоті (на малюнку ця відстань умовно позначена буквою h_x , що вказує висоту відбирання пари при дистильованні). Парогенератор 1 і конденсатор 2 сполучені вертикальним трубопроводом 8 діаметром 15-18мм. Ці вузли установки виготовлені з нержавіючої сталі.

Таке технічне рішення, а саме розташування парогенератора й конденсатора на різних рівнях по висоті, надає переважну можливість іонам і молекулам, утворюючим воду - H_2O , H^+ і OH^- , переміщатися з парогенератора в конденсатор, а з останнього по трубопроводу 10 у накопичувальну ємність 9. Інші речовини, які звичайно присутні у воді у вигляді домішок, або внесені нами в процесі підготовки розчину (недисоційовані молекули кислот і кислотних залишків), до конденсатора не потрапляють внаслідок віддаленості його від парогенератора на значну висоту h_x . Цей факт пояснюється тим, що атомна маса речовин - домішок присутніх у воді й водяних розчинах значно важче іонів і молекул, що утворюють воду, і кінетичної енергії, яку набувають важкі частки (домішки) в процесі кипіння й паровидалення, виявляється недостатньо, щоб вони, переборюючи гравітацію, піднялися з поверхні киплячого розчину й перемістяться по трубопроводу 8 у конденсатор 2, який встановлено на задану висоту.

Відомо, що при кипінні водних розчинів середня кінетична енергія всіх часток у розчині однакова. Отже, всі частки, в тому числі й нелетучі (але лише частково), мають достатню кінетичну енергію, щоб покинути розчин. Однак не всі частки, що покинули розчин, продовжують рух з однаковою швидкістю й рівномірно розподіляються по всьому шляху від парогенератора до конденсатора. Так, наприклад, рівноважний тиск пар води при температурі 100°C складає 760мм рт.ст., що обумовлює можливість їх підйому по вертикальному трубопроводу на висоту до 10м. Інші частки, що присутні в розчині і є більш важкими, можуть переміститися по вертикальному трубопроводу на меншу висоту, наприклад $h_{1...n}$, яка перебуває у зворотній залежності від маси частки $m_{1...n}$, де n - кількість компонентів - індивідуальних речовин, що присутні у вихідному розчині у вигляді іонів і молекул.

Для визначення відстані h_x - висоти, на яку може піднятися компонент - частка індивідуальної речовини, що присутня у водному розчині, варто скористатися визначенням, що випливає із закону про тяжіння: висота водяної пари H_2O , що відповідає рівноважному тиску пар води при температурі 100°C, так відноситься до відстані h_x , на яке можуть піднятися гідратовані іони і молекули, які присутні у водному розчині і мають масу m_x , як зазначена маса речовини відноситься до молекулярної маси води m_{H_2O} .

Викладене вище призводить до наступного вираження:

$$\frac{H_2O}{h_x} = \frac{m_x}{m_{H_2O}} \quad (1).$$

Це ж вираження може бути отримане із співвідношення парціального тиску водяної пари P_{H_2O} , що відповідає рівноважному тиску пар води при температурі 100°C , і парціального тиску P_x , наприклад, найбільш легкого з компонентів дистильованого розчину, тому що $h_x = f(P_{H_2O}, P_x)$.

Використовуючи зазначене вираження (1), ми можемо визначити величину h_x - висоту відбору пар з вертикальної труби, що з'єднує парогенератор і конденсатор, для їх конденсації з передбачуваною кількістю тих або інших компонентів розчину.

Для наочності атомні й молекулярні маси речовин, що перебувають у використовуваних нами водних розчинах, ми наводимо в Таблиці 2. Як бачимо, частки домішок і гідроксильний іон OH^- в 2 і більше рази важче молекул води H_2O і катіонів H_3O^+ , що й надає останнім можливість переміщатися переважно з парогенератора в конденсатор при дистилюванні розчинів, що й надає можливість одержання води, збагаченої іонами водню H^+ .

Аналізуючи принцип дії описаної установки для дистилювання й відзначене вище, легко дійти висновку: чим нижче показник іонів водню pH робочого розчину, тим нижче pH фільтрату, отриманого в процесі дистилювання підкисленого водного розчину.

Але представлені вище доводи дозволяють оцінити співвідношення pH вихідного розчину і pH фільтрату лише на якісному рівні. Більш точні дані нам вдалося отримати в результаті проведених експериментів на описаній дистильційній установці.

При проектуванні експериментальної установки для отримання води, збагаченої іонами водню H^+ , в якості значення маси m_x ми вибрали середнє значення декількох найбільш легких іонів, що мають близьку масу: OH^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} та Cl^- . Для практичних цілей такий підхід цілком виправданий: більше важкі частки (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , спряжена основа лимонної кислоти) до розрахунку можуть не прийматися, тому що висота їх підйому значно менше, ніж в інших іонів, і в якості домішки в дистилаті вони присутні у незначній кількості. Середня маса зазначених п'яти гідратованих іонів становить 50,383моля. Далі, використовуючи вираження (1), ми одержали величину $h_x=3,77\text{м}$, тоб-

то значення висоти, на яку необхідно віддалити конденсатор пари від парогенератора для отримання конденсату з мінімальною кількістю речовин - домішок, що були взяті нами до уваги при розрахунку величини h_x .

Для проведення експериментів готували водні розчини з підвищеною кислотністю. Для цього брали воду господарсько-питного призначення, або дистильовану, до неї додавали лимонну кислоту в кількості від 1 до 6г/л або соляну від 0,2-0,5мл/л. Парогенератор заповнювали одним із зазначених водних розчинів, нагрівали до температури 100°C і витримували при такій температурі до кінця процесу дистилювання. Пару конденсували в холодильній камері охолоджуваною зовні водою, яка мала температуру $14-25^\circ\text{C}$. Дистилат по трубопроводу 10 збирали у накопичувальну ємність 9, водночас пропускаючи його через шар активованого вугілля 11 для усунення можливого характерного присмаку, властивого отриманому в металевому дистильаторі дистилату. Сконденсована рідина являла собою ультрапрісну воду із загальним солемістом 8-25мг/л з підвищеною концентрацією іонів водню H^+ (pH=6...3).

Залишок дистильованої рідини (20-30% від початкового об'єму) являє собою рідину з високою концентрацією домішок і високим pH=9...12 і йде на зливання.

Властивості конденсованої рідини вивчали на тому ж устаткуванні й такими ж методами, що застосовувалися при вивчанні властивостей води, обробленої на зворотноосмотичній установці.

Результати вимірів досліджених рідин наведені в Таблиці 3.

Наведені в Таблиці 3 дані про властивості отриманої води свідчать про високу ефективність і результативність дистильатора з віддаленням від парогенератора холодильником на висоту $h_x=3,77\text{м}$ при використанні його для одержання води, збагаченої іонами водню H^+ з води господарсько-питного призначення (а так само і дистильованої з pH≤6,0), підкисленої лимонною або соляною кислотами (можливо і їх змішування в необхідних пропорціях). Варіюючи висоту h_x та швидкість нагрівання (випару) розчину можна створити установку для одержання води з більш високим ступенем очищення і більш низьким pH. Однак для практичних цілей цілком достатньо віддалення конденсатора від парогенератора на висоту не більше 4м.

Таблиця 1

№ п/п	Характеристика вихідної води			Характеристика водного розчину		Характеристика отриманого продукту		Органолептичні властивості
	Джерело походження	pH	Вміст домішок мг/л	Вихідна кислота	pH	pH	Вміст домішок мг/л	
1	Водопровідна вода (дністровська)	7,5	577	Соляна	5,6	6,5	53	Всі рідини прозорі. На смак злегка кислі з відчуттям різниці кислотності в різних пробах. Слизувати не обпалюють. Вживання 200мл неприємних відчуттів не викликає.
2	Водопровідна вода (дністровська)	7,5	577	Соляна	2,4	3,0	55	
3	Свердловина 134м	8,3	1290	Соляна	5,5	6,5	56	
4	Свердловина 134м	8,3	2,0≤5,0	Соляна	2,5	3,2	<5,0	
5	Дистилат	6,0	2,0≤5,0	Соляна	5,0	5,4	<5,0	
6	Дистилат	5,4	2,0≤5,0	Соляна	4,0	4,4	<5,0	
7	Дистилат	5,4	2,0≤5,0	Соляна	3,5	3,85	<5,0	
8	Дистилат	5,4	2,0≤5,0	Соляна	3,0	3,4	<5,0	
9	Дистилат	5,4	2,0≤5,0	Соляна	2,5	2,95	<5,0	
10	Дистилат	5,4	2,0≤5,0	Лимонна	4,5	4,9	30	
11	Дистилат	5,4	2,0≤5,0	Лимонна	3,5	3,9	28	
12	Дистилат	5,4	2,0≤5,0	Лимонна	2,8	3,25	35	
13	Дистилат	6,0	2,0≤5,0	Лимонна	2,8	3,2	40	
14	Дистилат	6,0	2,5≤5,0	Лимонна	2,8	3,45	50	

Таблиця 2

Назва й хімічна формула часток, атомна або молекулярна маса часток у молях з урахуванням їх гідратації

Молекула води H ₂ O	Гідроксоній-катион H ₃ O ⁺	Гідроксидний іон OH ⁻	Калій K ⁺	Натрій Na ⁺	Кальцій Ca ²⁺	Магній Mg ²⁺	Карбонат CO ₃ ²⁻	Сульфат SO ₄ ²⁻	Хлор Cl ⁻	Гідрокarbonат HCO ₃ ⁻	Спряжена основа лимонної кислоти OC(CH ₂ COOH) ₂ COOH
18	19	35	57,098	40,98	58,08	42,305	78	96	59,453	79	191

Таблиця 3

№ п/п	Характеристика вихідної води			Характеристика водного розчину		Характеристика дистилату		Органолептичні властивості
	Джерело походження	pH	Вміст домішок мг/л	Вихідна кислота	pH	pH	Вміст домішок мг/л	
1	Свердловина 134м.	8,3	1290	Лимонна	2,8	3,6	8,0	Всі рідини прозорі. На смак злегка кислі з відчуттям різниці кислотності в різних пробах. Слизувати не обпалюють. Вживання 200мл неприємних відчуттів не викликає.
2	Свердловина 134м	8,3	1290	Соляна	2,0	2,90	25,0	
3	Дистилат	5,4	≤5,0	Лимонна	3,0	3,85	8,0	
4	Дистилат	5,4	≤5,0	Соляна	2,0	2,90	10,0	
5	Дистилат	5,4	≤5,0	Лимонна	4,0	4,80	8,0	
6	Дистилат	5,4	≤5,0	Соляна	4,0	4,70	8,0	

