



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **77696**

(13) **U**

(51) МПК

E21B 4/02 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2012 09335**

(22) Дата подання заявки: **30.07.2012**

(24) Дата, з якої є чинними
права на корисну
модель: **25.02.2013**

(46) Публікація відомостей
про видачу патенту: **25.02.2013, Бюл.№ 4**

(72) Винахідник(и):

**Мітченко Тетяна Євгенівна (UA),
Малецький Захар Васильович (UA),
Орестов Євген Олександрович (UA),
Шевчук Олена Анатоліївна (UA)**

(73) Власник(и):

**Мітченко Тетяна Євгенівна,
вул. Теремківська, 11, кв. 92, м. Київ, 03187
(UA)**

(74) Представник:

Кукшина Тетяна Архипівна, реєстр. №88

(54) ЗАСІБ ДЛЯ СТАБІЛІЗАЦІЙНОЇ ОБРОБКИ ВОДИ

(57) Реферат:

Засіб для стабілізаційної обробки води, що містить іонообмінну смолу, модифіковану фосфоровмісним інгібітором солевідкладень та корозії, при якому як іонообмінну смолу містить слабоосновну аніонообмінну смолу, додатково модифіковану акриловмісним інгібітором при співвідношенні фосфоровмісного та акриловмісного інгібіторів, яке відповідає максимальному насиченню аніонообмінної смоли вказаними інгібіторами за динамічних або статичних умов.

U
UA 77696

Корисна модель належить до технологій обробки води для запобігання утворення накипних та корозійних відкладень, а саме до виробництва засобів, які можуть бути застосовані в системах водопідготовки, зокрема мембранного очищення води, в системах теплопостачання, обробки води з метою її стабілізації перед подачею на парові котли, а також на побутові водонагрівальні пристрої.

Відомі засоби стабілізаційної обробки води, які являють собою фосфоровмісні інгібітори солевідкладень та корозії на основі фосфатних та фосфонатних кислот або їх водорозчинних солей, які за рахунок реакцій комплексоутворення з іонами металів здатні утримувати останні у розчиненому стані, тим самим попереджуючи їх осадження на теплообмінних поверхнях та в системах розподілення води. Крім того, інгібітори на основі фосфонатних кислот, зокрема на основі нітрилтрисметилефосфонової або оксіетилендифосфонової кислоти, здатні попереджувати утворення відкладень солей за рахунок порогового ефекту припинення кристалоутворення, що полягає в адсорбції на поверхні кристалу або його зародку молекул фосфонатних кислот, які унеможливають подальший ріст кристалів за рахунок включення іонів, які не є ізоструктурними щодо солі, яка кристалізується [1].

Такі інгібітори знайшли широке застосування в техніці, зокрема у теплоенергетиці - в оборотних системах охолодження та теплопостачання.

Основним недоліком фосфоровмісних інгібіторів є їх здатність до утворення з катіонами лужноземельних металів стійких слабorozчинних сполук, що спостерігається при підвищенні концентрації цих інгібіторів та високому солевмісті та/або твердості води [2]. Наявність таких властивостей робить фосфоровмісні інгібітори малопридатними для застосування з метою стабілізаційної обробки води, що подається в системи мембранного очищення, оскільки, у зворотноосмотичних та нанофільтраційних мембранних елементах завжди має місце явище концентраційної поляризації [3].

Застосування таких інгібіторів для стабілізаційної обробки води господарсько-побутового призначення обмежується необхідністю використання технічно складних мікродозаторів для підтримання стабільної в часі та рівномірної по об'єму концентрації цих інгібіторів.

Крім того, застосування відомих фосфоровмісних інгібіторів для обробки води з подальшим скидом останньої у навколишнє середовище становить суттєву екологічну загрозу, оскільки сполуки, що містять фосфат-аніони, призводять до перевищення їх ГДК у стічній воді, не піддаються біодеструкції та чинять вкрай негативний вплив на біоценоз водних об'єктів [5].

Відомі засоби стабілізаційної обробки води - акрилвмісні інгібітори, в основі дії яких, окрім порогового ефекту припинення кристалоутворення, лежить явище деформації кристалів або їх зародків за рахунок адсорбції акрилових полімерів поверхнею кристалу або його зародку з подальшим уповільненням росту зародків кристалів і деформацією та руйнуванням кристалічної ґратки кристалів, що встигли утворитися [2]. До акрилвмісних інгібіторів, зокрема, належать поліакрилові кислоти або співполімери акрилової і малеїнової кислот, або співполімери акрилової і метакрилової кислот, або сульфоновані співполімери зазначених кислот, або їх солі.

Основним недоліком акрилвмісних інгібіторів є те, що для досягнення суттєвого ефекту отримання процесів солевідкладень та корозії у системах розподілення, нагріву та обробки води необхідне застосування великих концентрацій таких інгібіторів, що, зокрема, призводить до перевищення їх ГДК у технологічній або стічній воді.

Відомі також засоби, здатні до іонного обміну, зокрема на основі органічних полімерів - іонообмінні смоли. Іонообмінні смоли, здатні до обміну аніонів, широко використовуються для обробки води, зокрема для видалення аніонів солей та/або кислот. Іонообмінні смоли, що здатні до обміну катіонів, широко використовуються для обробки води, зокрема для видалення катіонів лужноземельних металів, що зумовлюють її жорсткість, тобто для зм'якшення води.

Проте відомі аніонообмінні смоли в процесі їх використання для обробки води не здатні одночасно стримувати утворення різного типу відкладень солей, зокрема солей жорсткості, продуктів корозії та руйнувати такі відкладання.

В той же час відомі катіонообмінні смоли лише частково і протягом короткого періоду часу здатні стримувати утворення відкладень солей жорсткості за рахунок видалення катіонів лужноземельних металів, вивільняючи до води катіони інших металів, що змінює іонний склад води, яка піддається обробці [4].

Найбільш близьким за технічною суттю та технічним результатом, що досягається, до запропонованої корисної моделі є сильноосновна аніонообмінна смола, модифікована аніонами кислот або солей водорозчинного фосфоровмісного інгібітора солевідкладень та корозії (UA, патент №80665 С2, 10.10.2007, бюл. №16/2007).

Аніонообмінна смола, згідно з відомою корисною моделлю, містить сильноосновні функціональні групи, які здатні до швидкої та повної дисоціації у водних розчинах, що

призводить до швидкого вивільнення аніонів кислот або солей фосфоровмісних інгібіторів солевідкладень та корозії, зокрема фосфатів та фосфонатів, під час обробки води та, як наслідок, утворення осадів та/або зависей фосфатів та фосфонатів лужноземельних металів [2].

3 цієї причини зазначений засіб є непридатним для застосування з метою попередження відкладень солей на поверхнях мембран зворотного осмосу, що широко використовуються для підготовки та очищення води господарсько-побутового або промислового призначення, оскільки концентраційна поляризація, що виникає у мембранних елементах, призводить до утворення щільних відкладень фосфатів та фосфонатів лужноземельних металів.

Вказаний засіб не забезпечує руйнування та видалення з систем обробки, розподілення або нагрівання води раніше утворених відкладень солей та корозії, оскільки основним механізмом дії фосфоровмісних інгібіторів, які входять до його складу, є комплексоутворення з іонами, що перебувають у розчині, та порогове припинення кристалоутворення.

Крім того, застосування цього засобу для стабілізаційної обробки води з подальшим скидом останньої у навколишнє середовище становить суттєву екологічну загрозу, оскільки сполуки, що містять фосфат-аніони та призводять до перевищення їх ГДК у стічній воді, не піддаються біодеструкції та чинять вкрай негативний вплив на біоценоз водних об'єктів [5].

Задачею корисної моделі, що заявляється, є вдосконалення відомих засобів для стабілізаційної обробки води шляхом модифікації слабоосновної аніонообмінної смоли відновленими інгібіторами, що мають різну хімічну природу, в результаті чого досягається уникнення утворення під час стабілізаційної обробки води вторинних відкладень - зависей та осадів солей фосфоровмісних інгібіторів, та забезпечить руйнування раніше утворених накипних та корозійних відкладень в системах розподілення, нагрівання та обробки води, крім того знизиться небезпека з перевищення ГДК екологічно шкідливих сполук у стічних водах.

Поставлена задача вирішується тим, що для стабілізаційної обробки води, що містить іонообмінну смолу, модифіковану фосфоровмісним інгібітором солевідкладень та корозії, згідно з корисною моделлю, як іонообмінну смолу містить слабоосновну аніонообмінну смолу, додатково модифіковану акриловмісним інгібітором при співвідношенні фосфоровмісного та акриловмісного інгібіторів, яке відповідає максимальному насиченню аніонообмінної смоли вказаними інгібіторами за динамічних або статичних умов.

Авторами цієї корисної моделі встановлено, що слабоосновною аніонообмінною смолою, що використовується, може бути будь-яка відома з рівня техніки. Що стосується фосфоровмісного та акриловмісного інгібіторів, то ними можуть бути будь-які сполуки з рівня техніки. Максимальному насиченню слабоосновної аніонообмінної смоли фосфоровмісними та акриловмісними інгібіторами відповідає стан, за якого зміна концентрації зазначених інгібіторів у розчині, яким проводиться обробка аніонообмінної смоли в динамічних або статичних умовах, є мінімальною.

Синергетичний ефект, що досягається в результаті поєднання зазначених компонентів, полягає у попередженні відкладень не тільки солей іонів основного складу води, яка піддається обробці, а також вторинних продуктів обробки води, а саме - фосфоровмісних солей лужноземельних металів, при цьому забезпечується руйнування відкладень, що встигли утворитися раніше.

Зазначений результат досягається за рахунок помірної дисоціації слабоосновних функціональних груп аніонообмінної смоли, що попереджує різке підвищення концентрації фосфоровмісних інгібіторів у воді з подальшим утворенням осадів та/або зависей фосфоровмісних солей лужноземельних металів, а також за рахунок додаткового зв'язування іонів металів більш селективним акриловмісним інгібітором, що зміщує рівновагу реакції утворення фосфоровмісних сполук лужноземельних металів, зменшуючи концентрацію вихідного компонента, а також за рахунок здатності поліакрилових інгібіторів до деформації кристалів.

Модифікована слабоосновна аніонообмінна смола здатна стримувати відкладення різного типу на поверхнях систем розподілення води, теплообмінних поверхнях та поверхнях мембран зворотного осмосу, а також руйнувати відкладення, що раніше накопичились на цих поверхнях, через поступове виділення в воду суміші фосфоровмісного та акриловмісного інгібіторів в результаті рівномірної дисоціації слабоосновних функціональних груп з подальшим обміном аніонів зазначених інгібіторів на деякі аніони основного складу води, що обробляється. Вид аніонів, що вступають в процес іонного обміну, визначається ступенем їхньої спорідненості до слабоосновного аніоніту, таким, зокрема, можуть бути аніони HCO_3^- і OH^- .

Виділені у воду аніони фосфоровмісного інгібітора зв'язують іони металів, попереджаючи утворення зародків їх кристалів, зумовлюють виникнення порогового ефекту припинення росту

кристалів, а аніони акриловмісного інгібітора руйнують зародки кристалів, що встигли утворитися та попереджають утворення кристалів та зависей фосфонатів лужноземельних металів та їх подальше осадження на поверхнях, зокрема на поверхнях мембран зворотного осмосу.

5 Продукти, утворені в результаті зазначених хімічних реакцій, перебувають у воді та легко виводяться із систем розподілення та нагрівання води, а також повністю виводяться з мембранних елементів зворотного осмосу разом з потоком концентрату.

Корисна модель пояснюється прикладами конкретного виконання.

Приклад №1

10 В стандартний сорбційний фільтр типорозміру "1054", що складається з полімерного корпусу, керуючого клапана, верхнього та нижнього розподільних пристроїв, завантажують 35 л слабоосновної аніонообмінної смоли DowexMWA-1, що містить диметиламонійні функціональні групи у хлор-формі. Через фільтр пропускають 350-400 л демінералізованої води зі швидкістю 1-1,5 м³/год. та залишають для набухання аніонообмінної смоли на 24-48 годин. Після чого шар

15 смоли розпушують зворотною промивкою 250-300 л демінералізованої води за швидкості пропускання 2-2,5 м³/год. та дають смолі вільно осісти протягом 30 хв.

Після чого через фільтр у режимі рециркуляції пропускають водний розчин нітрилтрисметилефосфонату натрію з концентрацією 10 % мас, підтримуючи сталу швидкість фільтрації 0,3-0,6 м³/год., протягом 1-ї години. Після чого через фільтр у режимі рециркуляції

20 пропускають водний розчин поліакрилату натрію з концентрацією 10 % мас, підтримуючи сталу швидкість фільтрації 0,3-0,6 м³/год., протягом 1-ї години. Повнота насичення аніонообмінної смоли нітрилтрисметилефосфонатом та поліакрилатом може бути встановлена шляхом визначення концентрації загального фосфору та акрилату у рециркуляційному розчині за стандартними спектрофотометричними методиками.

25 Готову аніонообмінну смолу промивають 350-400 л демінералізованої води та вивантажують з фільтра за допомогою гідроліфта.

Одержана смола містить 10 г/дм³ аніонів нітрилтрисметилефосфонової кислоти та 2 г/дм³ аніонів поліакрилової кислоти.

Результати отримання корисної моделі за прикладом № 1 наведені в таблиці 1.

30

Таблица 1

Об'єм одержаної аніонообмінної смоли, л	35
Вміст нітрилтрисметилефосфонової кислоти (за загальним Р), г/дм ³	10,05
Вміст поліакрилової кислоти, г/дм ³	2,03

Приклад №2

В стандартний сорбційний фільтр типорозміру "1054", що складається з полімерного корпусу, керуючого клапана, верхнього та нижнього розподільних пристроїв, завантажують 35 л

35 слабоосновної аніонообмінної смоли Dowex66, що містить диметиламонійні функціональні групи у хлор-формі. Через фільтр пропускають 350-400 л демінералізованої води зі швидкістю 1-1,5 м³/год. та залишають для набухання аніонообмінної смоли на 24-48 годин. Після чого шар смоли розпушують зворотною промивкою 250-300 л демінералізованої води за швидкості пропускання 2-2,5 м³/год. та дають смолі вільно осісти протягом 30 хв.

40 Після чого через фільтр у режимі рециркуляції пропускають водний розчин оксіетилефосфонату натрію з концентрацією 10 % мас, підтримуючи сталу швидкість фільтрації 0,3-0,6 м³/год., протягом 1-ї години. Після чого через фільтр у режимі рециркуляції пропускають водний розчин поліметилметакрилату натрію з концентрацією 10 % мас, підтримуючи сталу швидкість фільтрації 0,3-0,6 м³/год., протягом 1-ї години. Повнота насичення

45 аніонообмінної смоли оксіетилефосфонатом та поліметилметакрилатом може бути встановлена шляхом визначення концентрації загального фосфору та поліметилметакрилату у рециркуляційному розчині за стандартними спектрофотометричними методиками.

Готову аніонообмінну смолу промивають 350-400 л демінералізованої води та вивантажують з фільтра за допомогою гідроліфта.

50 Одержана смола містить 10 г/дм³ аніонів оксіетилефосфонової кислоти та 2 г/дм³ аніонів поліметилметакрилової кислоти.

Результати отримання корисної моделі за прикладом №1 наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Об'єм одержаної аніонообмінної смоли, л	35
Вміст оксіетиленфосфонової кислоти (за загальним Р), г/дм ³	9,5
Вміст поліметилметакрилової кислоти, г/дм ³	1,8

Приклад №3

Аніонообмінну смолу, виготовлену за прикладом №1 або №2, завантажують в картридж проточного фільтра, змонтованого на лінії подачі холодної водопровідної води на побутові нагрівальні прилади. Під час проходження через картридж з аніонообмінною смолою вода піддається стабілізаційній обробці. Концентрації аніонів нітрилтрисметиленфосфонової та поліакрилової кислот в обробленій воді визначають аналітично за спектрофотометричними методиками визначення загального фосфору та поліакрилату у воді. Концентрація загального фосфору у воді після стабілізаційної обробки не повинна перевищувати 0,5 мг/дм³, а поліакрилатів - 0,1 мг/дм³.

Стабільність води до утворення відкладень перевіряють шляхом кип'ятіння проби обробленої води протягом 10 хв. та визначення відносної різниці між загальною жорсткістю вихідної та обробленої води, а також за візуальною оцінкою відкладень на поверхні кип'ятіння.

Визначена відносна різниця свідчить про стабільність обробленої води, якщо її значення не перевищує 15 %. Про стабільність обробленої води також свідчить відсутність накипних утворень на поверхнях кип'ятіння.

Результати застосування корисної моделі за прикладом №3 наведено в таблиці 3.

Таблиця 3

	№1	№2
Концентрація загального фосфору в обробленій воді, мг/дм ³	0,3	0,28
Концентрація поліакрилат-аніону в обробленій воді, мг/дм ³	0,8	0,8
Жорсткість загальна вихідної води, мг-екв/дм ³	8	8
Жорсткість загальна необробленої води після кип'ятіння, мг-екв/дм ³	3	3,5
Жорсткість загальна обробленої води після кип'ятіння, мг-екв/дм ³	7,5	7
Візуальна оцінка відкладень на поверхні кип'ятіння	відсутні	

Приклад №4

Аніонообмінну смолу, виготовлену за прикладом №1 або №2, завантажують в картридж проточного фільтра, змонтованого на лінії подачі води на мембранний елемент зворотного осмосу. Під час проходження через картридж з аніонообмінною смолою вода піддається стабілізаційній обробці. Концентрацію аніонів нітрилтрисметиленфосфонової та поліакрилової кислот в обробленій воді визначають аналітично за спектрофотометричними методиками визначення загального фосфору та поліакрилату у воді. Концентрація загального фосфору після стабілізаційної обробки не повинна перевищувати 0,5 мг/дм³, а поліакрилатів - 0,1 мг/дм³.

Стабільність води до утворення відкладень перевіряють шляхом кип'ятіння проби обробленої води протягом 10 хв. та визначення відносної різниці між загальною жорсткістю вихідної та обробленої води. Визначена різниця свідчить про стабільність обробленої води, якщо її значення не перевищує 10 %. Про стабільність обробленої води також свідчить відсутність накипних утворень на поверхнях кип'ятіння.

Про ефективність стабілізаційної обробки води свідчить швидкість відносного приросту перепаду тиску на мембрані під час мембранного розділення обробленої води, що не повинна перевищувати 15 % на мембранному елементі типу XLE-2540, а також швидкість падіння продуктивності мембранного елемента по очищеній воді (пермеату), що не має перевищувати 10 % за 2-4 місяці експлуатації залежно від загальної жорсткості вихідної води. Додатково визначається відносний приріст загального солевмісту очищеної води (пермеату), який не повинен перевищувати 10 % за вказаний термін. Усі наведені вище показники процесу мембранного розділення визначаються шляхом приведення даних про роботу мембранного елемента до стандартних умов (шляхом нормалізації даних).

Про ефективність також свідчить відсутність на поверхні мембрани відкладень після постійної експлуатації протягом вказаного вище строку (2-4 місяці).

Результати застосування корисної моделі за прикладом № 4 представлені в таблиці 4.

Таблиця 4

	№1	№2
Концентрація загального фосфору в обробленій воді, мг/дм ³	0,3	0,25
Концентрація поліакрилат-аніону в обробленій воді, мг/дм ³	0,8	0,7
Жорсткість загальна вихідної води, мг-екв/дм ³	8	8
Жорсткість загальна необробленої води після кип'ятіння, мг-екв/дм ³	2,4	2,6
Жорсткість загальна обробленої води після кип'ятіння, мг-екв/дм ³	7,2	7
Відносний приріст перепаду тиску на мембранному елементі, %	7	6
Візуальна оцінка відкладень на поверхні мембрани	відсутні	

Таким чином, наведені вище приклади, що належать до одержання і використання засобу, що заявляється, підтверджують його високу ефективність, яка полягає в уникненні утворених підчас стабілізаційної обробки води вторинних відкладень-зависей та осадів, та руйнування раніше утворених накипних та корозійних відкладень в системах розподілення нагрівання та обробки води.

Суттєвою перевагою вказаного засобу є зниження екологічної небезпеки надходження утворених сполук в стічні води.

Джерела інформації:

1. Чаусов С.С., Казанцева И.С. Новый способ защиты теплотехнического оборудования от накипеобразования. Экология и промышленность России, Сентябрь 2007.

2. Федоренко В.И. Ингибирование осадкообразования в установках обратного осмоса. Серия. Критические технологии. Мембраны, 2003, № 2 (18).

3. Брик М.Т. Энциклопедия мембран. Издательство КМА, Київ, 2004.

4. Ф. Гельферих. Иониты. Основы ионного обмена. Издательство иностранной литературы, М., 1962.

5. Постанова Верховної Ради України "Про розроблення Загальнодержавної програми щодо зменшення та поступового припинення використання на території України мийних засобів на основі фосфатів" №2335-17 від 15.06.2010. Відомості Верховної Ради України №38, 2010.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

1. Засіб для стабілізаційної обробки води, що містить іонообмінну смолу, модифіковану фосфоровмісним інгібітором солевідкладень та корозії, який **відрізняється** тим, що як іонообмінну смолу містить слабоосновну аніонообмінну смолу, додатково модифіковану акриловмісним інгібітором при співвідношенні фосфоровмісного та акриловмісного інгібіторів, яке відповідає максимальному насиченню аніонообмінної смоли вказаними інгібіторами за динамічних або статичних умов.

2. Засіб для стабілізаційної обробки води за п. 1, який **відрізняється** тим, що як слабоосновну аніонообмінну смолу містить аніонообмінну смолу з диметил- або діетиламонійними функціональними групами, а як фосфоровмісний та акриловмісний інгібітори солевідкладень та корозії містить суміш нітрилтрисметилефосфонової або оксіетилендифосфонової кислот, або їх водорозчинних солей та поліакрилової кислоти або співполімерів акрилової і малеїнової кислот, або співполімерів акрилової і метакрилової кислот, або сульфонованих співполімерів зазначених кислот, або їх водорозчинних солей, молекулярною масою 1000-10000 Да.

Комп'ютерна верстка І. Мироненко

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