



(19) **UA** (11) **47 470** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 02F 5/02 A, C 02F 5/06 B**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 98105773, 30.10.1998

(24) Дата начала действия патента: 15.07.2002

(46) Дата публикации: 15.07.2002

(72) Изобретатель:

Магунов Игорь Робертович, UA,
Магунов Роберт Леонидович, UA

(73) Патентовладелец:

Магунов Игорь Робертович, UA,
Магунов Роберт Леонидович, UA

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ И СМЯГЧЕНИЯ ВОДЫ

(57) Реферат:

Изобретение касается воды, которая используется в парогенераторных установках, в пищевой, ликеро-водочной, пивоваренной, фармацевтической и других областях промышленности для концентрирования элементов, очистки воды от радионуклидов и др. Способ очистки и смягчения воды от Ca, Mg, Fe, Cu, Si и других неорганических примесей (Sr, Ba, Cr, Ni, Co, Mn, Zn, Cd и т.п.) реализуется путем взаимодействия воды с гелями гидроксидов многовалентных металлов и регенерации

осадителей. Применяемые в виде гелей осадители количественно осаждают указанные выше примеси, малорастворимы в воде, являются экологически чистыми и безвредными для человека.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2002, N 7, 15.07.2002. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.

U A 4 7 4 7 0 C 2

U A 4 7 4 7 0 C 2



(19) **UA** ⁽¹¹⁾ **47 470** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 02F 5/02 A, C 02F 5/06 B**

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 98105773, 30.10.1998

(24) Effective date for property rights: 15.07.2002

(46) Publication date: 15.07.2002

(72) Inventor:

Mahunov Ihor Robertovych, UA,
Mahunov Robert Leonidovych, UA

(73) Proprietor:

Mahunov Ihor Robertovych, UA,
Mahunov Robert Leonidovych, UA

(54) **METHOD OF PURIFICATION AND SOFTENING OF WATER**

(57) Abstract:

Invention relates to the water used in cogeneration plants, in food industry, alcoholic beverage industry, brewing trade, pharmaceutical and other industrial branches for concentrating of elements, isolation of radionuclids from water, etc. The method of purification and softening of water from Ca, Mg, Fe, Cu, Si and other non-organic admixtures (Sr, Ba, Cr, Ni, Co, Mn, Zn, Cd, etc.) is carried out by reaction of water with gels of hydroxides of multivalent metals and regeneration of precipitators,

Precipitators used in the form of gels quantitatively precipitate above mentioned admixtures low-soluble in the water are environmentally appropriate and in inoffensive for people.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2002, N 7, 15.07.2002. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

U A 4 7 4 7 0 C 2

U A 4 7 4 7 0 C 2



(19) **UA** ⁽¹¹⁾ **47 470** ⁽¹³⁾ **C2**
(51)МПК ⁷ **C 02F 5/02 A, C 02F 5/06 B**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВИНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
98105773, 30.10.1998

(24) Дата набуття чинності: 15.07.2002

(46) Публікація відомостей про видачу патенту
(деклараційного патенту): 15.07.2002

(72) Винахідник(и):

Магунов Ігор Робертович, UA,
Магунов Роберт Леонідович, UA

(73) Власник(и):

Магунов Ігор Робертович, UA,
Магунов Роберт Леонідович, UA

(54) СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ І ЗМ'ЯКШЕННЯ ВОДИ

(57) Реферат:

Винахід стосується води, яка використовується в парогенераторних установках, в харчовій, лікєро-горілчаній, пивоварній, фармацевтичній та інших галузях промисловості для концентрування елементів, очищення води від радіонуклідів і ін. Спосіб очищення та зм'якшення води від Ca, Mg, Fe, Cu, Si і інших неорганічних домішок (Sr, Ba,

Cr, Ni, Co, Mn, Zn, Cd і т.п.) реалізується шляхом взаємодії води з гелями гідроксидів багатовалентних металів і регенерації осаджувачів. Застосовувані у вигляді гелів осаджувачі кількісно осаджують зазначені вище домішки, малорозчинні у воді, є екологічно чистими і нешкідливими для людини.

U A 4 7 4 7 0 C 2

U A 4 7 4 7 0 C 2

Опис винаходу

Винахід стосується води, використовуваної у парогенераторних установках, у харчовій, лікєро-горілчаній, пивоварній, фармацевтичній й інших галузях промисловості; для концентрування елементів, очистки води від радіонуклідів і ін. У цих галузях до води пред'являються високі вимоги по утриманню в ній неорганічних домішок (Ca, Mg, Fe, Cu, Si, Al, Cd, Cr, Zn, C і ін.).

Більшість рік України; а також ріки європейської частини Росії (у тому числі Волга, Дніпро, Дністер), по природі розчинених у них солей відносяться до гідрокарбонатних, із сумарним утриманням солей 300 - 700мг/л. Тому очистка мінералізованих вод набуває характеру проблеми глобального значення.

Одним з основних чинників, що визначають придатність води для різних цілей, є її хімічний склад.

Хімічний склад вод деяких рік СНД (мг/л) [див. Кульський Л.А., Гороновський І.Т., Когановський А.М., Шевченко М.А. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды. Киев, Наукова думка. 1980. 1206 с.]

	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺ +Na ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
р.Волга (місце забору пробиводи						
м.Вольськ	80,4	22,3	12,5	210,4	112,3	19,9
р.Біла(м.Уфа)	114	25,0	17,0	272,1	166,9	18
р.Днтро (с. Разумовка)	55,7	11,8	2,3	195,2	12,9	9,2
р.Дон (с. Аксайска)	82,0	18,0	52,2	260,0	112,0	44,0
р.Москва (с. Татарово)	61,5	14,2	23,0	250,7	5,6	2,3

У дністровській воді, що використовується для потреб населення і промисловості Одеської області, утримання домішок коливається в широких межах у залежності від часу року: жорсткість води (Ca²⁺+ Mg²⁺) - 4,3 - 9мг-екв/л, у тому числі Ca²⁺ - 21 - 114мг/л, Mg²⁺ - 5 - 50мг/л; бікарбонати - 159 - 396мг/л; залізо - 0,1 - 4,5мг/л; мідь - ≤ 0,23мг/л; цинк - ≤ 0,007мг/л; SiO₂ - 1,8 - 5мг/л; молибден - 0,03 - 0,046мг/л; (K⁺+ Na⁺) - 12 - 112мг/л; арсен ≤ 0,008 мг/л; сухий залишок - 257 - 865мг/л; сума нітратів і нітритів - 0,5 4мг/л; хлор - 27 - 129мг/л; сульфати - 52 - 196 мг/л; фтор - ≤ 0,036мг/л; лужність - 2 - 5мг-екв./л. Концентрація водневих іонів (рН) у воді звичайно коливається в межах 7 - 8,5.

По літературний даним [див.Кульський Л.А. Основы химии и технологии воды Киев: Наукова думка. 1991, 568с.; Химия окружающей среды. Под редакцией Дж.О.М.Бокриса. М.:Химия. 1982. 671с.], лужноземельні елементи (Ca, Mg, а також Sr, Ba) і залізо присутні у воді у виді бікарбонатних ацидокомплексів зразкового складу Me (HCO₃)₂, де Me - метал.

Найближчим і відомих заявникам є спосіб очистки води, який застосован на ТЕЦ і є загальноприйнятою у цій галузі технологією [див. Фейзиєв Г.К. Высокоэффективные методы умягчения, опреснения и обессоливания воды. М.: Энергоатомиздат 1988, 193с.].

Технологія очищення води на Одеської ТЕЦ - 1 від жорсткості й інших домішок (Ca, Mg, Fe, Cu, Si, і т.п.) перебуває з наступних стадій:

1. Вапнування води СаО до рН ≥ 10 - 10,5 для осадження Са у виді СаСО₃ і Mg - у виді Mg (ОН)₂ (Сумарне утримання Са і Mg у воді складає після цієї стадії 2 - 2,5мг-екв/л).

2. Очищення води від з'єднань силіцію гідроксидом магнію.

3. Глибоке, очищення води від домішок - катіонів досягається сорбцією їх на активованому сульфувуглі і основному катіонітї КУ - 2 - 8.

По цій технології досягається очищення води від неорганічних домішок до наступних меж: жорсткість ≤ 0,03мг-екв./л, Fe ≤ 0,1мг/л, Cu ≤ 0,005мг/л, SiO₂ ≤ 0,26м г/л.

Даний засіб обраний у якості прототипа. Загальним у прототипа та винаходу є попередня обробка води підлужнюючими реагентами. Однак, спосіб за прототипом має такі нестачі:

велика витрата оксидів кальцію і магнію: на першій стадії процесу 50 - 60г/л оксиду кальцію, на стадії очищення води від силіцію - 12 - 20г/м³ - оксиду магнію :

застосування дорогих і дефіцитних іонообмінників, що забруднюють воду органічними речовинами;

великі виробничі площі, необхідні для реалізації цієї технології й ін.

Ціллю передбачуваного винаходу є заміна катіонообмінної технології очистки води від жорсткості й інших неорганічних домішок більш простою і дешевою технологією. Ця ціль досягається застосуванням гелей гідроксидів багатовалентних металів: Fe(III), Zr(Hf), Sn(IV), Ti(IV), Mn(IV), редкоземельных елементів - La, Y, Ce(IV) і ін.

З літературних даних відомо, що гідроксиди алюмінію і залоза широко використовуються в технології води в якості коагулянтів для очищення її від дисперсних домішок [див. .Кульський Л.А. Основы химии и технологии воды. Киев: Наукова думка. 1991 568с.; Шутько А.П., Сороченко В.Ф., Козликовский Я.Б., Гречко В.И. Очистка воды основными хлоридами алюминия. К.: Техника. 1984 137с.; Кузнецов Ю.В., Щебековский В.Н., Трусов А.Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. М.: Атомиздат. 1974. 360с.]. Застосування цих речовин для кількісного очищення її від кальцію і магнія в патентній і науковій літературі нами не виявлено [див.Кульський Л.А., Гороновський І.Т., Коіановський А.М., Шевченко М.А. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды. К: Наукова думка. 1980. 1206 с.; Кульський Л.А. Основы химии и технологий воды, Киев: Наукова думка. 1991. 568с.; Гончарук В.В., ЯкимоваТ.И. Использование некондиционных подземных вод в

питьвовом водоснабженні. Химия й технология воды. Т.18. В.5. 1996. 495 - 532сс.].

Нашими дослідженнями по витягу германія з водяних розчинів і надсмольних вод коксохімії гідроксидами заліза (III), цирконію, алюмінію, РЗЕ й ін. установлено, що ступінь осадження його залежить головним чином від рН розчинів. Це пояснюється тим, що в слабкокислий і нейтральній середовищах (рН 3 - 7) вищевказані гідроксиди металів заряджені позитивно і виступають як катіонообмінники. З підвищенням рН середовища в ізоелектричній точці гідроксиди металів змінюють знак заряду на негативний і стають аніонообмінниками. [див. Магунов Р.Л., Стасенко И.В., Воевудская С.В. и др, Способ извлечения германія из надсмольных вод. А,с, СССР.№731823. 1976; Загороднюк А,В., Магунов Р.Л., Бондарь Н.М., Стасенко И.В. Исследование германатов железа, полученных из водных растворов. Журнал неорганической химии. Т.21. В.1, 1976. 24 - 28сс.]

На підставі досліджень по осадженню кальцію і магнію з чистої води нами встановлено, що гідроксиди металів в аніонній формі, отримані осадженням лугами (в основному їдким натром), і які заряджені іонами OH^- при рН8,5 - 10,5, кількісно осаджують ці елементи, мабуть, з утворенням хімічних гідроксисполук кальцію і магнію. Кількісному осадженню кальцію і магнію з води гідроксидами металів мішають бі- і карбонат-іони. Для їхнього розкладання ми використовували відомий спосіб вапнування води оксидом кальцію (содою, їдким натром).

Спосіб реалізується наступним чином.

У поліетиленову 5л ємність із водопровідною водою вносять при постійному перемішуванні навішення оксиду кальцію (у випадку дністровської води 0,06 - 0,1г/л) для видалення тимчасової жорсткості. Після 1г перемішування і 1 - 3-х годинного відстоювання воду відокремлюють від осаду і переносять на кількісну очистку від домішок.

У 0,5л склянці розчиняють у демінералізованій воді навішення хлористоводневої солі багатозарядного металу або вливають необхідну кількість солянокислого розчину зазначених вище металів, розбавляють при перемішуванні водою до 100 - 200мл. Потім осаджують і заряджають аніонами гідроксила, використовуючи розчини їдкого натру (0,1Н і 1Н розчини NaOH), гелі багатовалентних металів при рН8,5 - 10,5. Гелі висаджувачів переносять у 2л ємність, куди уливають воду після вапнування. Процес ведуть при постійному перемішуванні протягом 1 - 3г. Далі розчин відстоюється або фільтрується від осаду і суспензії. Отримана після цього вода є цільовим продуктом.

Гідності і новизна, що заявляється у винаході:

1 Попереднє підлучування води робиться в слабколужному середовищі (рН8,5 - 10,5), що приводить до значного зменшення витрати вапна (лужного реагенту), і відмови від застосування оксиду магнію для очищення від силіцію.

Таблиця Утримання домішок у воді, очищеної від жорсткості й інших домішок гідрогелями багатовалентних металів					
приклад №№ по п/р	Катіон геля- висаджувача	Утримання домішок			
		$\Sigma(\text{Ca} + \text{Mg}),$ мг-екв/л	Fe, мг/л	Cu, мг/л	SiO ₂ , мг/л
1	Fe ³⁺	≤ 0,03	≤ 0,12	0,005	0,12
2	Zr ⁴⁺	≤ 0,03	0,11	0,01	0,07
3	Sn ⁴⁺	≤ 0,03	0,1	0,01	0,03
4	Ti ⁴⁺	≤ 0,03	0,1	0,005	0,08
5	La ³⁺	≤ 0,03	0,08	0,01	-

2. Замість катіонообмінників використовуються екологічно чисті з'єднання - залоза, цирконію, олова й ін., що практично нерозчинні в зазначених у способі областях рН, вони не є токсичними речовинами.

3. Втрати відсаджувачів після 5 - 10 кратного використання складають 5 - 10% більшість її яким можна повернути у виробництво.

4. Даний спосіб у сукупності дозволяє довести практично будь-які природні води до питний.

Приклад №1

Дністровська вода з жорсткістю 5,1мг-екв/л і рН7,9 при кімнатній температурі оброблялася з розрахунку 0,07г/л оксиду кальцію. Після 2х годинного відстоювання і фільтрації отримана вода з жорсткістю 2,4мг-екв/л і рН 10,3.

4,5г FeCl₃ · 6H₂O розчиняли в 120мл демінералізованой воді і розчином їдкою насра (0,1Н і 1Н) осаджувався гелі гідр оксида заліза при рН 10,4. Осад відфільтровивался і вводився в 1л води. Після 2х годинного перемішування осад фільтрували і регенерували розчином HCl (0,1Н) при рН3,5, а воду аналізували на домішці (див. таблицю).

Приклади №2 - 5

Ілюструють очищення води різними висаджувачами. Результати очищення зазначені в таблиці.

Формула винаходу

1. Спосіб очищення і зм'якшення води від солей жорсткості (Ca, Mg, Sr) і домішок (Fe, Al, Cu, Zn, Cd, Ni, Co, Mn, Pb, Hg та інших металів і силіцію), що включає попередню обробку води підлучуючими реагентами,

5 який відрізняється тим, що процес здійснюють у три стадії, на першій з яких проводять підлужування води оксидом кальцію або кальцинованою содою, або їдким натром до рН 8,5-10,5, після відділення від осаду оброблену таким чином воду на другій стадії кількісно очищають від солей жорсткості і неорганічних домішок шляхом обробки її гідроксидами багатовалентних металів (Fe(III), Zr, Ti(IV), Sn(IV), РЗЕ, Al та ін.) або їх сумішами, насиченими іонами гідроксилу OH^- , і після відділення осаду від очищеної води на третій стадії здійснюють регенерацію гідроксидів багатовалентних металів або їх сумішей шляхом обробки осадів солянокислими розчинами при рН 2,0-5,0, відділення осадів від рідкої фази, промиванням їх і наступною обробкою гідроксидів багатовалентних металів або їх сумішей розчинами їдкого натру або кальцинованої соди при рН 8,5-10,5.

10 2. Спосіб по п. 1, який відрізняється тим, що очищення і зм'якшення води від солей жорсткості і домішок здійснюють гідроксидами багатовалентних металів або їх сумішами, які попередньо оброблені розчинами їдкого натру або кальцинованої соди при рН 8,5-10,5.

15 Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2002, N 7, 15.07.2002. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

U A 4 7 4 7 0 C 2

U A 4 7 4 7 0 C 2