



УКРАЇНА

(19) UA (11) 96372 (13) C2

(51) МПК (2011.01)
C02F 1/28 (2006.01)
C02F 3/34 (2006.01)
B01D 15/00ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД ОРГАНІЧНИХ ЗАБРУДНЕНЬ

1

2

(21) а201006191

(22) 21.05.2010

(24) 25.10.2011

(46) 25.10.2011, Бюл.№ 20, 2011 р.

(72) ПОЛЯКОВА ТЕТЯНА ВАСИЛІВНА,
МЕШКОВА-КЛИМЕНКО НАТАЛІЯ АРКАДІЇВНА,
САВЧИНА ЛЮДМИЛА АНДРІЇВНА, ГРЕЧАНІК
СЕРГІЙ ВІКЕНТІЙОВИЧ(73) ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ
ІМ. А.В.ДУМАНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ
АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ(56) Coelho C., Oliveira A.S., Pereira M.F.R., Nunes
O.C., "The influence of activated carbon surface
properties on the adsorption of the herbicide molinate
and the bio-regeneration of the adsorbent", Journal of
Hazardous Materials, v.138 (2) p.343-349, 2006.

UA 82627 C2 25.04.2008

RU 2051126 C1 27.12.1995

SU 722852 28.03.1980

UA 52160 A 16.12.2002

US 3779909 A 18.12.1973

EP 0438073 A1 24.07.1991

Пушников М.Ю., Очистка природных вод
биосорбционным методом, 05.02.04 -
Водоснабжения канализация, строительныесистемы охраны водных ресурсов, автореферат
диссертации на соискания ученой степени
кандидата технических наук, Москва. - 2002. - С.
12-24Сшивальников В.Н., Яковлев С.В., Морозова К.М.,
Нечаев И.А., Миркис В.И. Глубокая очистка
природных и сточных вод на биосорберах.
Водоснабжение и санитарная техника. - Москва. -
Стройиздат. - 1995, № 11. - С. 6-11Казятник И.П., Клименко Н.А., Савчина Л.А.,
Врубель Т.Л. Использование пероксида водорода
для повышения эффективности работы фильтра с
биологически активным углем. Химия и
технология воды. 2008, т. 30, № 2. - С. 136-149(57) Спосіб очищення води від органічних
забруднень, що включає фільтрування води через
щільний шар активованого вугілля, який
відрізняється тим, що попередньо воду
фільтрують через щільний шар окисненого
активованого вугілля і фільтрування у останньому
здійснюють у присутності пероксиду водню при
масовому співвідношенні пероксиду водню і води,
що очищається, 1:(1,5-2,0) 10⁵ відповідно, причому
використовують активоване і окислене вугілля з
імобілізованими мікроорганізмами.

Винахід належить до технології водопідготовки
при очищенні води із зовнішніх джерел
водопостачання від органічних забруднень,
зокрема, до сумішених адсорбційних та
біологічних процесів очищення води, що містить
значну кількість органічних речовин різної хімічної
природи і властивостей.

Відомий спосіб очищення води від органічних
речовин, викладений у [Пушников М.Ю., Очистка
природных вод биосорбционным методом,
05.02.04 - Водоснабжения канализация,
строительные системы охраны водных ресурсов,
автореферат диссертации на соискания ученой
степени кандидата технических наук, Москва 2002.
- С. 12-24]. [1]. Суть способу полягає у
фільтруванні води, що містить органічні речовини,

наприклад гумінові кислоти, таніни, через шар
активованого вугілля, завантаженого у колону
діаметром 50 мм і висотою 400 мм зі швидкістю
8,0 дм³/добу. Очищенню піддавали водний розчин
органічних сполук з кольоровістю 50-250° ПКШ.
Ефективність очищення в залежності від типу
органічних речовин, що використовувалися,
становила 54-87 %.

Отже, основним недоліком відомого способу
[1] є його низька ефективність при видаленні з
водних розчинів суміші органічних речовин різної
природи.

Найбільш близьким аналогом винаходу за
технічною суттю і ефектом, що досягається, є
спосіб очищення води від органічних речовин
[В.Н.Сшивальников, С.В.Яковлев, К.М.Морозова,

(13) C2
(11) 96372
(19) UA

И.А.Нечаев, В.И.Миркис. -Глубокая очистка природных и сточных вод на биосорберах. Водоснабжение и санитарная техника. - Москва. - Стройиздат.-1995, № 11. - С. 6-11] [2].

Суть способу полягає в сполученні біологічних і адсорбційних стадій у єдиний біо-фізико-хімічний процес, тобто процеси адсорбції і біологічного руйнування відбуваються одночасно при очищенні води від розчинених органічних речовин. Біосорбційний процес реалізований у вертикальному апараті, що містить два шари активованого вугілля з іммобілізованими мікроорганізмами. При цьому нижній являє собою псевдозріджений шар активованого вугілля, а верхній - щільний шар активованого вугілля.

Через реактор фільтрували водний розчин, що містить органічні сполуки: фенол, суміш ПАР (С-12) і суміш нафтопродуктів (С-16), дихлорфенол, симазин, нафтален, біфеніл, карбофос, бензапірен і ліндан. Концентрації наведених речовин складали 2-14 мг О/дм³, виражених в одиницях окиснюваності - ХСК (хімічне споживання кисню). Воду фільтрували спочатку через псевдозріджений шар активованого вугілля, а потім через щільний шар АВ. Тривалість очистки становила 2000 годин. Показано, що в двошаровому біосорбері в довготривалому експерименті ефективність очищення від використаних речовин досягала 75-85 %.

Основним недоліком відомого способу [2] є невисока ефективність видалення з водних розчинів речовин з різною сорбційною здатністю та різною біохімічною окиснюваністю мікроорганізмами та недостатньо високий ресурс роботи фільтруючого матеріалу.

В основу винаходу поставлена задача розробити спосіб очистки води від розчинених органічних речовин на активованому вугіллі (АВ), у якому використання як нижнього шару - шару вугілля іншої хімічної природи з каталітичним окисленням на останньому органічних забруднень та здійснення процесів біохімічного окислення у двох шарах АВ дозволить підвищити ефективність очищення води від розчинених органічних речовин різної хімічної природи з поверхневих джерел водопостачання та підвищити ресурс роботи адсорбенту.

Для вирішення поставленої задачі запропонований спосіб очищення води від органічних забруднень, що включає фільтрування води через щільний шар активованого вугілля, у якому, згідно з винаходом, попередньо воду фільтрують через щільний шар окисленого активованого вугілля і фільтрування у останньому здійснюють у присутності пероксиду водню при масовому співвідношенні пероксиду водню і води, що очищається, 1:(1,5-2,0)·10⁵, відповідно, причому використовують активоване і окислене вугілля з іммобілізованими мікроорганізмами.

Запропонована послідовність процесів фільтрування води, що очищається, а саме: фільтрування через окислене активоване вугілля і через неокислене АВ, які містять іммобілізовані мікроорганізми, при заявленому співвідношенні пероксид водню: вода у шарі окисленого вугілля

забезпечить очищення води від органічних речовин з ефективністю 97-99 %. Цей результат досягається підтриманням життєдіяльності іммобілізованих мікроорганізмів, які колонізують вугілля із води, що очищається, при підвищеній концентрації кисню в системі "окислене АВ - вода" за рахунок вводу пероксиду водню до шару окисленого вугілля, що сприяє ефективній деструкції органічних речовин (як ми вважаємо, утворенню біологічно доступного органічного вуглецю (БДОВ)) в біоплівці на активованому вугіллі.

Запропонований спосіб очищення води реалізується на установці, принципова схема якої представлена на кресленні.

Установка складається з ємності (1) для модельного водного розчину органічних сполук; ємності (2) - для розчину пероксиду водню, насоса-дозатора (3), ресивера (4), колонки (5), заповненої окисленим активованим вугіллем, і колонки (6), заповненої активованим вугіллем КАВ (кісточкове активоване вугілля - ДСТУ 2335-93).

Окислене вугілля отримували за методикою [Coelho C., Oliveira A.S., Pereira M.F.R., Nunes O.C. // J.Hazardous Materials B.-2006. - V.138. - P.343-349] [3] з активованого вугілля КАВ.

Спосіб реалізується таким чином.

З ємності (1) водний розчин органічних речовин, наприклад, розчин суміші фульвокислот, надходить до ресивера (4), де змішується з розчином пероксиду водню, приготованому в ємності (2), який дозують у ресивер (4) за допомогою насоса-дозатора (3). Одержану суміш з масовим співвідношенням пероксид водню: вода - 1:(1,5-2,0)·10⁵ фільтрують. Послідовно через колонку (5), заповнену окисленим АВ та колонку (6), заповнену активованим вугіллем КАВ. Очищення води здійснюють протягом 14 тис. годин. У процесі очищення проби води відбирають на аналіз після колонки (6) кожні 24 години.

Аналіз суміші використаних органічних речовин проводять за вмістом загального органічного вуглецю (ЗОВ) з використанням методу каталітичного спалювання при 800 °С на приладі Shimadzu TOC-V CSN.

Ступінь очищення води (ефективність очистки), вираховують за формулою: $E_o = (C_o - C_k) / C_o \times 100 \%$, де

E_o - ступінь очищення води, %;

C_o - вихідна концентрація розчину органічних речовин, мг ЗОВ/дм³;

C_k - кінцева концентрація розчину органічних речовин, мг ЗОВ/дм³;

При цьому досягається ступінь очищення 97-99 %.

Приклади виконання за винаходом.

Приклад 1. Попередньо готують розчин із суміші фульвокислот загальної концентрації 15 мг ЗОВ/дм³, який подають до ємності (1). Ємність (2), заповнюють розчином пероксиду водню (H₂O₂) з концентрацією 10 г/дм³. Розчин фульвокислот з ємності (1) подають до ресивера (4) з об'ємною швидкістю 10 см³/хв., куди з ємності (2) насосом-дозатором (3) дозують пероксид водню у кількості, що забезпечує співвідношення пероксиду водню

до води $(1:2) \cdot 10^5$. Отриману суміш фільтрують зі швидкістю 2 м/год. через колонку (5), заповнену окисленим активованим вугіллям, а потім через колонку (6), заповнену КАВ. Висота шару завантаження АВ у колонках (5) і (6) складає 60 см у кожній. Експеримент проводиться у хронічному режимі протягом 14 тис. годин з відбором проб води після очищення на аналіз через кожні 24 години. Після закінчення експерименту очищена вода містить 0,15 мг ЗОВ/дм³. Ефективність очистки складає: $E_o = (15-0,15)/15 \times 100 \% = 99,0 \%$.

Приклад 2. Попередньо готують водний розчин (аналогічний до використаного у способі [2]), що містить наступні органічні сполуки: фенол, суміш ПАР (С - 12) і суміш нафтопродуктів (С - 16), дихлорфенол, симазин, нафтален, біфеніл,

карбофос, бензапірен і ліндан. Концентрація суміші приведених речовин складає 14 мг О/дм³ - у одиницях ХСК (хімічне споживання кисню), що відповідає 6 мг ЗОВ/дм³. Експеримент проводять на установці та при параметрах, аналогічних прикладу 1, у постійному режимі протягом 14 тис. годин з відбором проб води після очищення на аналіз через кожні 24 години. Після закінчення експерименту очищена вода містить суміш органічних речовин у кількості 0,11 мг ЗОВ/дм³. Ефективність очистки складає: $E_o = (6-0,11)/6,0 \times 100 \% = 98,1 \%$.

Аналогічно прикладам 1 і 2 проведені досліді з різним масовим співвідношенням $H_2O_2:H_2O$ та різними концентраціями органічних речовин у вихідному розчині води, що очищується. Одержані дані наведені у таблиці.

Таблиця

№ з/п	Вихідний розчин		Масове співвідношення пероксид водню/вода х 10 ⁵	Показники	
	Найменування	Концентрація розчину, мг ЗОВ/дм ³		Час експерименту, год.	Ефективність очистки, %
За винаходом					
1.	Суміш фульвокислот	15,0	1:1,5	14000	97,5
2.		15,0	1:1,7	14000	97,0
3.		15,0	1:2,0	14000	99,0
4.	Суміш речовин за [2]	6,0	1:1,5	14000	97,5
5.		6,0	1:2,0	14000	98,1
Поза межні значення					
6.	Суміш фульвокислот	15,0	1:1,4	440	75,0
7.		15,0	1:2,1	240	80,5
Спосіб [2]					
8.	Суміш речовин за [2]	6,0	-	2000	87,0

Встановлено, що здійснення процесу очистки при заявленому постійному режимі очистки (співвідношення H_2O_2 до води та послідовність фільтрування через два різних шари АВ) забезпечує високу ефективність видалення органічних забруднень із води. Ефективність очистки складає 97,0-99,0 % (табл. приклади 1-5).

При поза межному співвідношенні $H_2O_2:H_2O - (1:2,1) \cdot 10^5$, тобто при зниженні у суміші вмісту пероксиду водню, ефективність очистки знижується до 80,5 % вже через 240 годин, тому що очищення протікає як при використанні звичайного АВ, тобто знижується ефект каталітичної дії окислення органічних речовин пероксидом водню (H_2O_2) на окисленому АВ (табл. приклад 7). При поза межному співвідношенні $H_2O_2:H_2O - 1:1,4 \cdot 10^5$, тобто при підвищеному вмісті пероксиду водню у воді, ефективність очистки знижується до 75,0 % через 440 годин, бо уповільнюється життєдіяльність іммобілізованих

на АВ мікроорганізмів і знижується ефект біохімічного окислення (табл. приклад 6).

Як видно з наведених експериментальних даних при запропонованому способі очищення води досягається ефективність очистки 97,0-99,0 %, що у 1,14-1,32 рази вище, ніж у відомому способі [2] і у 1,14-1,83 рази вище, ніж у відомому способі [1]. При цьому ресурс роботи колонок не був вичерпаний. Слід зазначити, що такий результат не забезпечується ні одним із відомих способів.

Одержані дані з очистки води від органічних забруднень, за способом, що заявляється, свідчать про переваги останнього у порівнянні з відомим [2] та полягають у наступному:

ефективність очистки води з 85 % збільшується до 97-99 %, тобто на 12-14 %;

ресурс роботи завантаженого активованого вугілля збільшився у 7 разів і на момент закінчення роботи не був вичерпаний.

