

Винахід відноситься до галузі обробки води промислових та побутових стічних вод, зокрема, до мікрофільтрації за допомогою керамічних трубчастих мембран і може бути використаний при очистці стічних вод від полізарядних іонів металів.

Відомий спосіб мембранної очистки води від іонів Co^{2+} (А.П.Криворучко, Й.Д.Атаманенко, Л.Ю.Козьмина, В.П.Бадеха //Химия и технология воды. - 2000. - 22, №6. - С.633-643) [1].

Спосіб полягає в застосуванні мікрофільтрації для очистки води, забрудненої іонами Co^{2+} за допомогою керамічної мембрани (основи), модифікованої добавками з подальшим утворенням на її поверхні динамічної мембрани.

Керамічна мембрана має наступні параметри: внутрішній діаметр - 5мм, середній гідравлічний діаметр пор - 4,6мкм, загальна пористість - 37%. Мембрана виготовлена з електрокорунду у вигляді трубки. Як модифікуючу добавку використовували, наприклад, дисперсію катіоніту КУ-23. Крізь керамічну мембрану продавлювали дисперсію катіоніту КУ-23 об'ємом 5дм³. Через одержану таким чином модифіковану мембрану фільтрували розчин CoSO_4 , що містить 25мг/дм³ Co^{2+} з лінійною швидкістю потоку над мембраною 0,6см/с під тиском (Р) 0,12МПа. Тривалість процесу очистки складала 4-6г до досягнення квазістаціонарної рівноваги. Ступінь очистки води від іонів Co^{2+} досягав всього лише 36%.

Таким чином, недоліком відомого способу [1] є низький ступінь очистки води від іонів металу на прикладі Co^{2+} .

Найбільш близьким аналогом до винаходу за технічною суттю та результатом, що досягається є спосіб очистки водних розчинів від катіонів металів за допомогою керамічних мікрофільтрів за рахунок динамічних мембран, що самоутворюються, описаний в (Каграманов Г.Г., Кочаров А.Г., Дубровин А.А. //Химическая технология. - 2000, - №1 - С.42-46) [2]. Для процесу очистки використовували керамічний мікрофільтр, виготовлений із корунду з додаванням діоксиду кремнію. Одноканальний керамічний мікрофільтр має форму трубки з наступними параметрами: діаметр каналу трубки 4 10⁻³м, довжина 0,42м, розмір пор селективного (розділового) шару (0,2-0,4) 10⁻⁶м (0,2-0,4мкм), розмір пор основи (підтримуючий шар) (4-6) 10⁻⁶м (4-6мкм), пористість селективного шару -50-55%, пористість основи - 35-40%, тиск - 1,5 10⁵Па. Фільтрування проводилося на розчинах наступних солей: CuCl , FeCl_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, MnSO_4 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, MgSO_4 , CaSO_4 з концентрацією усіх катіонів (крім Mg^{2+} і Ca^{2+}) -1 10⁻³кг/м³, для Mg^{2+} та Ca^{2+} -4 10⁻³кг екв/м³. Процес фільтрування вели протягом 24 годин при значенні рН2,4-8,5, в продовж якого проходило утворення динамічної мембрани, що самоутворюється, за рахунок присутніх у воді мікрочастинок. Це і обумовило процес очистки водних розчинів від іонів металів.

Для визначення ефективності відомого способу [2] нами були проведені досліді по очистці водних розчинів, що містять іони Al^{3+} і Cu^{2+} . Ступінь очистки (коефіцієнт затримки) по Al^{3+} і Cu^{2+} становили, відповідно, 62,9 і 94%.

Ступінь очистки характеризували коефіцієнтом затримання розчиненої речовини, описаного в (Брык М.Т., Цапюк Е.А. Ультрафильтрация. - Киев: Наук. Думка, 1989. - 228с.) [3], що визначається як

$$R=(1-C/C_0)100\%$$

де: R- коефіцієнт затримання, %;

C і C_0 - концентрація розчиненої речовини в вихідному розчині та у фільтраті, мг/дм³, відповідно.

Таким чином, основним недоліком відомого способу [2] є недостатньо високий ступінь очистки води від іонів металів, наприклад, по Al^{3+} - 62,9% і Cu^{2+} -94%.

В основу винаходу поставлене завдання удосконалити спосіб очистки стічних вод від іонів металів шляхом фільтрації за допомогою керамічного мікрофільтру зі сформованою динамічною мембраною з використанням частинок глинистого мінералу, що забезпечило б підвищення ступеню очистки від іонів металів.

Для вирішення поставленого завдання запропонований спосіб очистки стічних вод від іонів металів, переважно іонів алюмінію і міді, що включає фільтрування через динамічну мембрану, що самоутворюється, сформовану на керамічному мікрофільтрі, в якому, згідно з винаходом, в стічну воду, що очищується, попередньо додають палигорскіт або монтморилоніт в кількості 2-4г/дм³.

Введення у вихідний розчин глинистих мінералів забезпечує формування динамічної мембрани шляхом спільного висаджування частинок глини та гідроксидів металів. Динамічна мембрана, що утворюється, як визначив заявник, характеризується меншим розміром пор в порівнянні з керамічним мікрофільтром, що дозволяє підвищити коефіцієнт затримання гідроксидів іонів алюмінію і міді, а таким чином, і підвищити ступінь очистки води до рівня 99,3% (по Cu^{2+}) і 98,4% (по Al^{3+}).

Спосіб реалізується наступним чином. Досліді проводили на мікрофільтраційній установці в проточно-рециркуляційному режимі при робочому тиску 1,0МПа. В роботі використовували пористі керамічні мікрофільтри у вигляді трубки, виготовлені на основі оксиду алюмінію (Al_2O_3) Хустським керамічним заводом (Україна). Мікрофільтр має наступні параметри: довжина - 120мм, зовнішній та внутрішній діаметри відповідно 12 і 6мм. Мікрофільтр складається із селективного (розділового) та підтримуючого (основи) шарів, які мають, відповідно, наступні параметри: відкриту пористість - 42,5 і 44,6%, питому поверхню - 1,75 і 0,172м²/г і середній діаметр пор 0,6-0,72 і 5,3-5,5мкм. Розділовий шар, на відміну від підтримуючого, має більш тонкопористу структуру. Структурні характеристики визначені за допомогою методів електронної мікроскопії та ртутної порометрії.

В якості модельних використовували розчини хлориду алюмінію (ГОСТ3759-75) та хлориду міді (ГОСТ4167-74) з концентрацією 45-50мг/дм³ по Al^{3+} і Cu^{2+} . Вибір концентрації іонів обумовлений складом, наближеним за вмістом іонів цих металів в промислових стічних водах (зокрема, в промивних водах гальванічних виробництв). Перед подачею на мікрофільтраційну установку в модельний розчин вводили при перемішуванні 2-4г/дм³ заздалегідь подрібненого глинистого мінералу - монтморилоніту або палигорскіту черкаського родовища. В отриманій суспензії утворювали рН середовища розчинів хлориду алюмінію і міді в інтервалі значень, при яких іони Al^{3+} і Cu^{2+} знаходяться у вигляді гідроксокомплексів: для Al^{3+} -4,9-5,05, для Cu^{2+} - 7,0. Значення рН вихідних розчинів змінювали додаванням кислоти HCl та луку NaOH . Процес фільтрування вели протягом 1,5-2 годин. При вказаних значеннях рН утворюється динамічна мембрана з частинок глини на поверхні керамічного мікрофільтру, що ефективно затримує гідроксиди іонів алюмінію і міді. Аналіз на вміст іонів Al^{3+} і Cu^{2+} в вихідному розчині та фільтраті проводили на атомно-абсорбційному спектрофотометрі С-115М (Брицке М-Р. Атомно-абсорбционный спектроскопический анализ.- М.: Химия, 1982. - 223)[4].

Приклади виконання за винаходом.

Приклад 1. Готували модельний розчин хлориду алюмінію, який містить 45мг/дм³ іонів Al^{3+} (C_0). Очистку води вели в проточно-рециркуляційному режимі на мікрофільтраційній установці, що містить ємність з вихідною водою, насос та мембранний апарат з розміщеним в ньому керамічним мікрофільтром. Використовували керамічний

трубчастий мікрофільтр довжиною 120мм, селективний шар і основа мають, відповідно, відкриту пористість - 42,5 і 44,6% та середній діаметр пор 0,6-0,72 і 5,3-5,5мкм. Перед подачею на мікрофільтраційну установку в вихідний розчин хлориду алюмінію об'ємом 3 дм³ вводили 12г (4г/дм³) заздалегідь подрібненого монтморилоніту черкаського родовища. Процес очистки здійснювали при робочому тиску 1,0МПа і рН середовища 5,05. Значення рН досягали додаванням гідроксиду натрію в вихідний розчин хлориду алюмінію. Процес фільтрування хлориду алюмінію вели протягом 2 годин до досягнення мінімальної питомої продуктивності, при цьому концентрація іонів алюмінію у фільтраті складала 0,7мг/дм³ (С). Ступінь очистки, що характеризується коефіцієнтом затримання, розраховували наступним чином:

$$R=(1-0,7/45) 100=98,4\% \text{ (таблиця, приклад 7)}$$

Приклад 2. Готували модельний розчин хлориду міді, який містить 50мг/дм³ іонів Cu^{2+} . Перед подачею на мікрофільтраційну установку у похідний розчин хлориду міді вводили 4г/дм³ попередньо подрібненого палигорскіту черкаського. Процес здійснювали аналогічно прикладу 1, при значенні рН середовища 7,0. Ступінь очистки за коефіцієнтом затримання розраховували наступним чином:

$$R=(1-0,35/50) 100=99,3\% \text{ (таблиця, приклад 3)}$$

Експериментально встановлено, що при заявленій кількості (2-4г/дм) глинистого мінералу, який вводиться в воду, що очищається, досягається швидке формування динамічної мембрани на керамічному мікрофільтрі, яка характеризується високою затримуючою здатністю, що і забезпечує високий ступінь очистки води від іонів Al^{3+} і Cu^{2+} на рівні 84,-98,4% та 99,0-99,3% відповідно (таблиця, приклади 1-8).

При позамежному зниженні кількості добавленого глинистого мінералу в воду, що очищується, наприклад 1г/дм³, із-за недостатньої кількості глини не реалізуються умови утворення ефективної динамічної мембрани, що і призводить до різкого зниження ступеню очистки від іонів металів, наприклад, міді (таблиця, приклад 9).

Верхня межа кількості добавленого глинистого мінералу обмежена тим, що надмірна кількість глини не призводить до збільшення ступеню очистки води, оскільки властивості динамічної мембрани не покращуються (таблиця, приклад 10).

Перевага запропонованого способу очистки стічних вод від іонів металів, в порівнянні з відомим, полягає в наступному: реалізація заявленого способу дозволяє суттєво підвищити ступінь очистки води від іонів металів - від іонів міді з 94,0% до 99,0-99,3%, тобто, на 5-5,3%, а по алюмінію - з 62,9% до 84,0-98,4%, тобто, на 21,1-35,5%.

Достатньо високий ступінь очистки води від іонів металів дозволить реалізувати спосіб при застосуванні дешевої та доступної глинистої сировини в технологічних схемах очистки стічних вод, зокрема, промивних вод гальванічних виробництв.

Таблиця

N п/п	Кількість глинистого мінералу, г/дм ³		Коефіцієнт затримання R,% (Ступінь очистки)	
	монтморилоніт	палигорскіт	Cu^{2+}	Al^{3+}
за винаходом				
	-	2,0	99,0	-
2	-	3,0	99,1	-
3	-	4,0	99,3	-
4	-	4,0	-	98,4
5	2,0	-	-	84,0
6	3,0	-	-	93,0
7	4,0	-	-	98,4
8	4,0	-	99,3	-
позамежні				
9	1,0	-	91,5	-
10	5,0	-	99,3	-
за прототипом (спосіб 2)				
11	-	-	94,0	62,9