



УКРАЇНА

(19) UA (11) 19896 (13) U

(51) МПК (2006)

C02F 1/62

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ ПРИРОДНИХ ТА СТИЧНИХ ВОД ВІД КАТІОНІВ МІДІ

1

2

(21) u200602784

(22) 15.03.2006

(24) 15.01.2007

(46) 15.01.2007, Бюл. № 1, 2007 р.

(72) Жерякова Галина Іванівна, Манько Косенія Іванівна, Ступін Олександр Борисович

(73) ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(57) Спосіб очищення природних та стічних вод від катіонів міді, що здійснюють шляхом контактуван-

ня забрудненої води із сорбентом - модифікованим карбоксильними групами довгополумєним кам'яним вугіллям із вмістом карбоксильних груп 17-19%, який **відрізняється** тим, що до сорбенту додають шлам гальвановиробництва в кількості 2-10%.

Корисна модель відноситься до області екології, переважно до очищення забруднених вод і може бути використана для очищення природних і стічних вод підприємств чорної, кольорової металургії.

Відомі сорбенти для очищення води від металів, такі як синтетичні полімерні катіоніти [1]; окислені синтетичні полімери, активовані вугілля [2], природні вуглецеві матеріали [2, 3]; неорганічні матеріали і їхні суміші [4, 5] та ін., де очищення йде за рахунок поверхневих реакцій, обмінних взаємодій з поверхневими функціональними групами.

Кам'яне вугілля є сировиною для переробки їх в ефективні вуглецеві сорбенти для очищення стічних вод від катіонів металів [2, 3]. Найчастіше для цього його піддають окисній модифікації шляхом сполучення методів хімічної та термічної обробки з метою підвищення загального вмісту поверхневих кисневмісних груп (карбоксильних, карбонільних, фенольних, гідроксильних і ін.). Широку поліфункціональність окисненого вугілля підтверджують дані хімічного аналізу, ІЧ-спектроскопії.

Методом неокислювального модифікування поверхні вугілля кисневмісними функціональними групами отримане модифіковане карбоксильними групами вугілля (аддукт вугілля з малеїновим ангідридом) [5, 6] і використане як адсорбент - монофункціонального карбоксильного катіоніту - при очищенні природних та стічних вод від катіонів полівалентних металів [7, 8].

Поряд з цінними властивостями аддукта як адсорбенту він має недостатньо високу сорбційну

ємність по відношенню, наприклад, до міді - металу 1 класу небезпеки [8].

В основу корисної моделі поставлене завдання створення способу очищення природних та стічних вод від катіонів міді, у якому очищення забезпечується дешевим і ефективним адсорбентом, який не вимагає регенерації.

Поставлене завдання вирішується тим, що в способі очищення природних та стічних вод від домішок міді, що включає контактування забрудненої води із сорбентом - модифікованим карбоксильними групами довгополумєним кам'яним вугіллям (аддуктом вугілля марки Д з малеїновим ангідридом із вмістом малеїнового ангідриду 17-19%), відповідно до корисної моделі, як адсорбент використовують суміш аддукту зі шламом гальвановиробництва із вмістом шламу 2-10%.

Приклад конкретного виконання.

Шлам гальвановиробництва складом: 35,7% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 33,3% $\text{Fe}(\text{OH})_3$; 2,44% $\text{Zn}(\text{OH})_2$; 6,2% $\text{Cr}(\text{OH})_3$; 0,33% Ca_3PO_4 ; 0,93% $\text{Mg}(\text{OH})_2$ відмивали гарячою водою до нейтральної реакції промивних вод і висушували 3 години при 120°C. Для одержання адсорбенту суміш аддукту із вмістом малеїнового ангідриду (карбоксильних груп) 18,6% і шламу розтирали у ступці протягом 3 хвилин.

1г сорбенту та 300мл води перемішували за допомогою струшувача типу 358S (Польща) при кімнатній температурі до стану рівноваги (3,5 години). Сорбент відфільтровували. У фільтраті визначали залишковий вміст міді.

Для визначення оптимального вмісту компонентів у змішаному сорбенті дослідження проводили в статичному режимі при співвідношенні сор-

(13) U

(11) 19896

(19) UA

бент: вода - 1: 300. Досліджено суміші з різним вмістом шламу (20, 10, 2, 1% ваг.), вміст міді у воді визначали методом атомної абсорбції на спектрофотометрі С-115 ПКС у полум'ї ацетилен-повітря. Результати досліджень наведені в таблиці.

У зв'язку з тим, що при дослідженнях викорис-

товували води з різним вмістом іонів міді, дані по залишковому вмісту в них міді порівнювати не можна. Тому в таблиці представлені дані по адсорбції (А), що характеризує величину максимального поглинання міді зразком.

Таблиця

Вміст шламу в суміші з аддуктом, %	Вміст Cu у стічній воді, мг/л			Адсорбція, мкг/г			COE по NaOH, мг-екв/л	Йодне число	рН після очищення
	До очищення	Після очищення	% очищення	фактична	розрахована	К			
0	4,4	1,38	68,64	921	-	-	7,15	31,75	5,0
20	25,0	0,35	98,60	7395	2974,8	2,49	4,10	26,04	6,8
10	40,0	0,87	97,80	11739	1947,9	6,02	4,30	29,85	6,9
2	40,0	13,25	66,87	8025	1126,4	7,12	4,80	31,15	5,3
1	40,0	15,41	61,47	7377	1023,7	7,21	4,90	31,22	5,1

К - кратність збільшення фактичної адсорбції змішаним (композиційним) сорбентом у порівнянні з розрахованою, яку можна було б очікувати при адитивній взаємодії компонентів суміші.

Адсорбція розрахована по формулі:

$$A = (C_0 - C_p) \cdot V / m, \text{ (мкг/г), де}$$

C_0 - початкова концентрація міді у воді, мкг/мл;

C_p - концентрація міді в розчині після адсорбції, мкг/мл;

V - об'єм розчину, що очищується, мл;

m - вага адсорбенту, г

Отримані дані свідчать про те, що додавання шламу до аддукту призводить до значного (більш ніж в 10 разів) збільшенню поглинаючої здатності аддукту стосовно катіонів міді. Оптимальним є зміст шламу в суміші з аддуктом 2-10%.

У змішаному адсорбенті поглинання міді з води може бути обумовлено сукупністю процесів: катіонообмін з карбоксильними групами аддукту, утворення асоціатів, комплексів (хелатів). Відомо, що сорбція на шламі також різноманітна. Вона супроводжується частковою солюбілізацією і гідролізом сполук, що входять до складу шламу, і обумовлена іонообміном і заміщенням іонів із шламу іонами металу із води в результаті хімічного зв'язування продуктів гідролізу металу з поверхнею.

У пропонуваній корисній моделі величина фактичної адсорбції A зменшується при підвищенні вмісту шламу в суміші до 20%. При цьому істотно знижується статична обмінна ємність (COE) по NaOH та йодне число сорбенту. Зниження вмісту шламу призводить до збільшення сорбційної здатності стосовно катіонів міді. При зовсім низькому (менше 2%) вмісті шламу йде зниження величини адсорбції. Це може бути пов'язане із зменшенням заряду поверхні сорбенту, тому що падає рН розчину.

Сорбційна ємність змішаного сорбенту всіх досліджених сполук значно більш висока, ніж сумарна ємність складових. Величина K зростає із зменшенням кількості доданого шламу до аддукту. Тут спостерігається синергічний ефект при взаємодії компонентів змішаного сорбенту.

Таким чином, запропонований як корисна модель змішаний сорбент проявляє значно більш

високу активність стосовно іонів міді при очищенні природних та стічних вод у порівнянні з аддуктом вугілля з малеїновим ангідридом. Спосіб одержання його простий. Використання як добавки шламу гальвановиробництва (відходу виробництва) не підвищує вартість адсорбенту. Його не потрібно регенерувати. Невисокий вміст шламу в суміші дозволяє утилізувати відпрацьований адсорбент спалюванням в опалювальних котельнях.

Джерела інформації:

1. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. -Л: Химия, 1983. -295с.

2. Тарковская И.А. Окисленный уголь. -Киев: Наук. Думка, 1981. -197с.

3. Кузин И.А. Получение, исследование свойств и применение окисленных углей //Адсорбция и адсорбенты. -Киев: Наук. Думка, 1974. -Вып.2.-с.10-14.

4. Тарковская И.А., Антонова Л.С., Гоба В.Е., Савицкая С.С. и др. Сорбционное извлечение смесей радионуклидов из природных вод и технологических растворов /Журнал прикладной химии, 1995. -Т.68. -Вып. 4. -с.624-629.

5. Ас. 1168587 СССР, МКИ С10L9/02, С07C2/52. Способ получения аддуктов угля с малеиновым ангидридом /Р.О. Кочканян, Г.И. Жерякова, Т.А. Дмитрук, М.К. Пактер, С.Н. Баранов. Опубл. 23.07.85. Бюл. №27.

6. Zher'akova G., Kochkan'an R. Reaktivty and structure investigation of coals in reaction with dienophiles /Fuel, 1990.- V.69. -№7.- S.898-901.

7. Патент 7782 Україна, МКІ С02F1/62. Спосіб очищення природних та стічних вод від катіонів полівалентних металів /Ступін О.Б., Жерякова Г.І., Манько К.І. Опубл. 15.07.2005. Бюл. №7. (Прототип).

8. Жерякова Г.И., Манько К.И., Ступин А.Б., Кочканян Р.О. Катионообменные свойства модифицированного карбоксильными группами угля /Химия твердого топлива, 2006. -№2, -с.13-20.

