



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 32830

(13) A

(51) 6 C02F1/28

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ СОРБЕНТУ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТІЧНИХ ВОД

(21) 98052530

(22) 15.05.1998

(24) 15.02.2001

(33) UA

(46) 15.02.2001, Бюл. № 1, 2001 р.

(72) Богатирьова Грета Матвіївна, Зубкова Юлія Миколаївна

(73) Донецький державний університет

(57) Спосіб одержання сорбенту для очистки стічних вод від органічних домішок, який включає об-

робку частинок неорганічного матеріалу, який **від-різняється** тим, що як неорганічний матеріал використовують летку вугільну золу, на поверхню якої у водній її суспензії наносять спочатку розчин карбонату натрію при масовому співвідношенні $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{зола}=(0,1-0,4):1$ по сухій речовині, а потім розчин AlCl_3 при масовому співвідношенні $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{AlCl}_3=(3-4):1$ в переліку на катіон.

Винахід відноситься до галузі очистки води і промислових стічних вод від органічних домішок, зокрема, від аніонних барвників, і може використуватися для очистки стічних вод хімічної промисловості, текстильних та целюлозно-паперових підприємств.

Відомий спосіб одержання сорбенту для очистки стічних вод від аніонних барвників [1], в якому природний монтморилоніт, що має розмір зерна 0,25 мм, підлягає обробці 0,1 М розчином FeCl_3 з рН 1,5 та акустичним колюванням частотою 22 кГц протягом 3 хвилин. Максимальний ефект очистки від аніонних барвників досягнуто за складом композиції, мас. %: монтморилоніт – 6,3, FeCl_3 в переліку на катіон – 1,3, вода – решта. Сорбент додають до розчину барвника у вигляді суспензії без виділення надлишкової води. Проте для одержання такого модифікованого сорбенту методом змішування здрібненого мінералу з розчином FeCl_3 автори пропонують проводити обробку суспензії ультразвуком, що істотно відбивається на вартості сорбенту, тому що така обробка, а також здрібнення мінералу і відбір фракції 0,25 мм потребує додаткового обладнання та додаткових витрат електроенергії.

В способі [2] одержання сорбенту для очистки стічних вод сорбент вміщує монтморилоніт в натрієвій формі з обмінною ємністю $\text{Na}^+:\text{Ca}^{2+}$, що дорівнює 4-6:1; поліоксихлорид Al, що має ступінь основності – 1,8-2,5; та воду при співвідношенні компонентів, мас. %: монтморилоніт – 30-47; поліоксихлорид Al (в переліку на суху речовину AlCl_3) – 8-13,75; вода – решта. В способі спочатку готують розчин поліоксихлориду Al на основі AlCl_3 та

NaOH, який піддають старінню протягом 21 години при 40°C. Для одержання сухого порошку монтморилоніту з необхідним співвідношенням обмінних катіонів Na^+ та Ca^{2+} вихідну глину обробляють 0,5 М розчином NaCl, потім відмивають дистильованою водою до негативної реакції на іон хлору, висушують при 110°C, розтирають у ступці, відбирають фракцію з розміром частинок 0,25 мм. Після цього до сухого порошку приливають поліоксихлорид Al, перемішують суміш протягом 30 хвилин, отриману композицію додають до 1 л розчину аніонного барвника концентрації 20 мг/л, перемішують протягом 1 години, відстоюють, просвітлену воду декантирують та визначають в ній концентрацію барвника. До недоліків цього способу слід віднести високу трудомісткість одержання розчину поліоксиду Al потрібного ступеню основності, який потім ще підлягає старінню; трудомісткість одержання монтморилоніту з потрібним співвідношенням обмінних катіонів Na^+ та Ca^{2+} , а також високої трудо- та енерговитрати на висушування, подрібнення і відбір потрібної фракції підготовленої глини.

Прототипом служить спосіб [3] одержання сорбенту для очистки стічних вод, в якому каолініт подрібнюють до розмірів 1-10 мкм, потім додають 2 г мінералу у розчин, що вміщує 1 г $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (0,086 г в переліку на Al^{3+}) у 500 мл води, додають 0,5 М NaOH до рН=5,5, підігрівують суміш до 80°C протягом 1 години з метою підвищення ступені полімеризації гідроокису Al, промивають осадок холодною водою. До 1 л розчину аніонного барвника концентрації 20 мг/л додають одержаний осад, перемішують, відстоюють

протягом 30 хвилин. Просвітлену воду декантують чи центрифугують. Сорбційна ємність сорбенту становить по відношенню до вивчених прямих і кислотних барвників 2,5-10 мг/г. До недоліків цього способу слід віднести необхідність попереднього подрібнення вихідної сировини та відбір фракції з розмірами частинок 1-10 мкм; необхідність використання підвищених температур (до 80°C) протягом 1 години для нагріву суміші з метою підвищення ступені полімеризації гідроокису Al, а також необхідність промивки осаду, який потім використовується як сорбент. Ці недоліки призводять до підвищення трудових, енергетичних витрат та збільшенню тривалості одержання сорбенту.

В основу винаходу поставлено задачу створення способу одержання сорбенту для очистки стічних вод, при цьому спрощується технологічна схема та знижуються трудові витрати за рахунок усування операцій, що пов'язані з необхідністю попереднього подрібнення вихідної сировини і відбору певної фракції; промивки осаду, який потім має бути використаний як сорбент; забезпечується зниження енергетичних витрат за рахунок усування операцій, пов'язаних з необхідністю використання підвищених температур протягом тривалого часу; скорочується час готування сорбенту; утилізуються промислові відходи за рахунок використання легкої вугільної золи – відходу енергетичної промисловості і за рахунок цього одержують матеріал, що здатний коагулювати та сорбувати, для ефективної очистки забарвлених стічних вод.

Задача, що поставлена, вирішується тим, що в способі одержання сорбенту, який включає обробку частинок неорганічного матеріалу розчином карбонату натрію та сіллю трьохвалентного металу, згідно з винаходом, в якості неорганічного матеріалу використовують легку вугільну золу, на поверхню якої у водній її суспензії спочатку наносять розчин карбонату натрію при масовому співвідношенні $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{зола}=(0,1-0,4):1$ по сухій речовині, а потім розчин AlCl_3 при масовому співвідношенні $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{AlCl}_3=(3-4):1$ в переліку на катіон.

Приклад здійснення заявленого винаходу.

Летка вугільна зола Кураховської ДРЕС Донецького регіону (КЗ), що відібрана на ділянці після електрофільтрів, має такий фракційний склад: фракція 0-45 мкм – 69,5%; фракція 45-90 мкм – 11,1%; фракція 90-340 мкм – 15,6%; фракція понад 340 мкм – 3,8%.

0,5 г КЗ ретельно перемішують в 2,5 мл дистильованої води до утворення однорідної суспензії, додають 0,5 мл 20%-ного розчину Na_2CO_3 (співвідношення $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{KЗ}$ дорівнює 0,2), перемішують і додають 0,5 мл 30%-ного розчину AlCl_3 (співвідношення $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{AlCl}_3$ дорівнює 3,3). До 500 мл водного розчину прямого бордо концентрації 250 мг/л додають одержану суспензію сорбенту, перемішують на лабораторному струшувачі типу М-К протягом 1 години (до досягнення адсорбційної рівноваги), відстоюють, просвітлену воду відокремлюють від осаду декантацією.

Концентрацію барвника в просвітленій воді визначають методом спектрофотометрії на фотоелектроколориметрі КФК-2. У наведеному прикладі ступінь очистки становить 94,0%, адсорбційна ємність – 235 мг/г.

З метою обґрунтування граничних значень співвідношень $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{KЗ}=(0,1-0,4):1$ по сухій речовині та $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{AlCl}_3=(3-4):1$ в переліку на катіон на прикладі аніонного барвника прямого бордо здійснено дослід, які ідентичні згаданому вище прикладу конкретного виконання.

У всіх прикладах, що наведені, витрата сорбенту становить 1 г/л.

В табл. 1 показана залежність ступені очистки та сорбційної ємності від умов одержання модифікованого сорбенту.

Дані, що наведені в табл. 1, свідчать про те, що максимальна сорбційна ємність та ступінь очистки спостерігаються за таких умов одержання модифікованого сорбенту: масове співвідношення $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{KЗ}=(0,1-0,4):1$ по сухій речовині; масове співвідношення $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{AlCl}_3=(3-4):1$ в переліку на катіон.

Ступінь очистки води від барвника при масовому співвідношенні $(\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{KЗ})<0,1$ знижується у зв'язку з тим, що його недостатньо для подальшої ефективної взаємодії з другим компонентом, який використовується для одержання сорбенту, а саме, з AlCl_3 . Підвищення масового співвідношення $(\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{KЗ})>0,4$ практично не поліпшує очистку води від барвника, проте це веде до перевитрачання карбонату натрію.

Модифікований сорбент, який одержано при співвідношеннях $(\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{AlCl}_3)<3$ має недостатню високу ефективність очистки води від барвника, тому що надмірна кількість другого модифікатора - AlCl_3 перешкоджає витягання іонів та асоціатів барвника порами неорганічної основи. Підвищення співвідношення $(\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{AlCl}_3)>4$ також має негативний вплив на ступінь очистки та сорбційну ємність внаслідок того, що недостача модифікатора AlCl_3 не забезпечує оптимальної поруватості структури сорбенту.

В табл. 2 наведені порівняльні дані очистки забарвлених водних розчинів запропонованим та відомими сорбентами.

Запропонований спосіб має такі переваги.

В якості частинок неорганічного матеріалу використовують легку вугільну золу – відходи енергетичної промисловості, висока ступінь дисперсності якої не потребує додаткового подрібнення і відбору необхідної фракції. Послідовна обробка золи у її водній суспензії розчинами карбонату натрію та солі алюмінію веде до підвищення ефективної поверхні неорганічного матеріалу, тому що при взаємодії цих розчинів виділяється вуглекислий газ, що сприяє перемішуванню системи, при цьому підвищується ефективна поверхня золи. Така послідовна обробка веде до більшої сорбційної ємності модифікованого сорбенту та підвищенню ступеню очистки води від органічних домішок. Спосіб робить більш простим процес одержання сорбенту і скорочує тривалість його одержання, тому що дає змогу усунути багатостадійність процесу.

Джерела інформації.

1. Рязанцев А.А. Сорбент для очистки сточных вод от анионных красителей // Химия и технология воды. – 1994. – 16, № 1. – С. 99-10.

2. А. с. СССР № 1426949, МКИ С 02 F 1/20, 1978. Опубл. 30.09.88, № 36.

3. Заявка Франции № 350303, кл. С 02 F 1/20, 1978 (прототип).

Г.М.; Донец. ун-т. – Донецк, 1996. – 10 с. – Деп. в ГНТБ Украины 18.01.96, № 304-Ук96.

4. Изучение возможности регенерации бурого угля после адсорбции красителя / Богатирева

Таблиця 1

№№ дослідів	Співвідношення		Сорбційна ємність, мг/г	Ступінь очистки, %
	$\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{K}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{AlCl}_3$		
1	-	-	75,0	30,4
2	0,05	3,3	197,0	79,0
3	0,1	3,3	218,0	87,2
4	0,2	3,3	235,0	94,0
5	0,3	3,3	242,0	96,7
6	0,4	3,3	243,0	97,0
7	0,5	3,3	245,0	98,0
8	0,1	2,0	200,0	80,1
9	0,1	3,0	234,0	95,5
10	0,1	4,0	240,0	96,0
11	0,1	5,0	230,0	92,0
12	0,1	6,0	205,0	82,0

Таблиця 2

Барвник	Сорбент, одержаний за способом					
	відомому			запропонованому		
	Сорбційна ємність, мг/г	Ступінь очистки, %	Витрата сорбенту, г/л	Сорбційна ємність, мг/г	Ступінь очистки, %	Витрата сорбенту, %
Прямий бордо	4,5	50	2	240	96	1,0
	4,5	88	4			
	4,5	92	6			
Прямий чорний	-	-	-	248	99,6	1,0
Прямий коричневий	-	-	-	245	98	1,0
Кислотний зелений	2,5	50	2	210	84	1,0
	2,5	80	4			
	2,5	90	6			
Кислотний чорний	10	50	2	240	96	1,0
	10	92	4			
	10	97	6			

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2001 р. Формат 60x84 1/8.
Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22