



УКРАЇНА

(19) UA (11) 37251 (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 І СВИНЦЮ

1

2

(21) u200806591

(22) 15.05.2008

(24) 25.11.2008

(46) 25.11.2008, Бюл.№ 22, 2008 р.

(72) ЖЕРЯКОВА ГАЛИНА ІВАНІВНА, UA, СТУПІН
ОЛЕКСАНДР БОРИСОВИЧ, UA, СУХАРЕВА СВІТ-
ЛАНА ПИЛИПІВНА, UA

(73) ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИ-

ТЕТ, UA

(57) Спосіб очищення природних і стічних вод від катіонів міді й свинцю, що здійснюється шляхом контактування забрудненої води із сорбентом - модифікованим довгополум'яним кам'яним вугіллям, який **відрізняється** тим, що вугілля модифікують нітратом кобальту й в отриманому аддукті вміст кобальту становить 2-5 %.

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

Відомі сорбенти для очищення води від катіонів металів, у якості яких використовують синтетичні полімерні катіоніти; окислені синтетичні полімери, активоване вугілля, природні вуглецеві матеріали [1, 2] та ін., де очищення іде за рахунок поверхневих реакцій, обмінних взаємодій з поверхневими функціональними групами.

Кам'яне вугілля є сировиною для переробки його в ефективні вуглецеві сорбенти для очищення стічних вод від катіонів металів [1-5]. Підвищення сорбційної ємності копального вугілля по відношенню до різноманітних забруднювачів можливе за рахунок підвищення заряду поверхні вугілля, відкритої поруватості, розвитку мікропоруватості та ін. Цього можна досягнути, наприклад, шляхом введення неорганічних активуючих додатків, які можуть розкладатися при нагріванні (активуванні) з утворенням газоподібних продуктів (NH_4Cl , Na_2CO_3 та ін.) та створювати на поверхні вугілля комплексуючі донорно-акцепторні аміно-, іміно-, тіо-, карбонільні групи [2]. Введення додатків карбонатів лужних та лужноземельних металів, які є каталізаторами газифікації вуглецевих матеріалів, сприяє утворенню поруватої структури та іонообмінних груп у процесах активування вугілля [3].

Відомий адсорбент для очищення природних і стічних вод від катіонів полівалентних металів, який отриманий методом неокислювального модифікування поверхні кам'яного вугілля кисневмісними функціональними групами - модифіковане карбоксильними групами вугілля (аддукт вугілля з

малеїновим ангідридом (МА)) [4, 5].

Понад з цінними властивостями цього адсорбенту він має також і недоліки:

1. Недостатньо висока сорбційна ємність по відношенню, наприклад, до міді та свинцю - металам 1 класу безпеки.

2. Знижає рН води після її очищення.

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

Поставлене завдання вирішується тим, що в способі очищення природних і стічних вод від домішок міді й свинцю, що включає контактування забрудненої води із сорбентом - модифікованим довгополум'яним вугіллям, згідно з корисною моделлю, в якості адсорбенту використовується вугілля, модифіковане нітратом кобальту, і в отриманому аддукті вміст кобальту становить 2-5%.

Приклад конкретного виконання. Модифікування вугілля проводили так. 1,29г нітрату кобальту ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) розчиняли в 15мл етилового спирту, заливали цим розчином 5г довгополум'яного вугілля (фракція <0,1мм) і оставляли підсушуватись на повітрі до сипкого стану. Потім пересипали просочене нітратом кобальту вугілля у пробірку діаметром 20мм та висотою 190мм, пробірку зануряли в пісочну баню спочатку при 70-80°C для повного вилучення спирту, потім температуру піднімали до 220-230°C і видержували 2 години. Через 10 хвилин після початку реакції на стінках пробірки починає конденсуватися волога (дегідратація солі). Продукт після закінчення реакції охолоджували, промивали до нейтральної реакції гарячою дистильованою водою. Підсушували спочатку на повітрі, потім в сушильній шафі при

(13) U

(11) 37251

(19) UA

105°C. В фільтраті визначали вміст кобальту атомно-абсорбційним методом (кількість непрореагованого нітрату кобальту). Характеристика

отриманих таким методом зразків модифікованого нітратом кобальту вугілля (аддуктів) приведена в таблиці 1.

Таблиця 1

Характеристика зразків модифікованого вугілля

Зразок №, аддукт вугілля з нітратом Со	Додаток $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до вугілля, %	Кількість приєднаного Со, %	Вміст Со в зразку, %	СОЕ по NaOH, мг-екв/г	Йодне число, мг/г
1	10,0	78,0	1,54	1,4	5,0
2	25,8	80,0	3,94	1,5	5Д
3	35,0	84,0	5,49	1,5	5,3

Для визначення сорбційної ємності запропонованого сорбенту по міді й свинцю 1г сорбенту й 300мл води перемішували за допомогою струхувача типу 358S (Польща) при кімнатній температурі до встановлення рівноваги (3,5 години). Сорбент відфільтровували. У фільтраті визначали залишковий зміст міді й свинцю методом атомної абсорбції на спектрофотометрі С-115 ПКС у полум'ї ацетилен-повітря. Результати наведені в таблиці 2.

У зв'язку з тим, що при дослідженнях використані води з різним змістом іонів міді й свинцю, дані

про залишковий вміст в них металів порівнювати важко. Тому в таблиці представлені дані по адсорбції (А), що характеризує величину максимального поглинання міді й свинцю зразком. Адсорбція розрахована по формулі:

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

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

C_k - концентрація міді в воді після адсорбції, мкг/мл;

V - об'єм розчину, що очищується, мл;

m - маса адсорбенту, г.

Таблиця 2

Сорбційні характеристики зразків

Зразок	Вміст Cu у стічній воді, мт/л				Вміст Pb у стічній воді, мг/л				Адсорбція, мкг/г	
	До очищення	Після очищення	pH	% очищення	До очищення	Після очищення	pH	% очищення	по Cu	По Pb
1	10,0	0,76	6,9	92,4	60,0	6,8	6,8	88,7	2772	15960
2	10,0	0,38	7,1	93,3	60,0	4,0	6,9	93,3	2950	16800
3	10,0	0,94	7,2	90,6	60,0	7,9	7,2	88,3	2718	15630
Аддукт вугілля з МА (прототип)	4,4	1,33	3,8	69,8	39,0	7,0	3,5	82,0	921	9600
Вугілля Д	4,4	3,52	6,2	20,0	4,8	2,0	6,4	58,3	264	840

З таблиці 1 видно, що величина СОЕ (статична об'ємна ємність) по NaOH і поруватість по йоду зразків вугілля, модифікованого нітратом кобальту, значно нижчі, ніж ті ж параметри вихідного вугілля й прототипу. Отже висока сорбційна ємність обумовлена збільшенням загального заряду поверхні вугілля при утворенні кооперативних комплексів з переносом заряду донорно-акцепторного типу (аддуктів з нітратом кобальту).

Поглинання металів з води аддуктом, запропонованим для використання як адсорбент, може бути обумовлено сукупністю процесів: утворенням донорно-акцепторних комплексів з переносом заряду, іонообміном з карбоксильними групами вугілля, утворенням асоціатів, желатив, клатратів.

У запропонованій корисній моделі величина адсорбції (А) найбільш велика в зразка зі змістом Со близько 4%. Вона майже в 2 рази перевищує адсорбційну ємність прототипу по свинцю й більш ніж в 3 рази - по міді. При цьому в кілька разів

знижується СОЕ по NaOH і поруватість по йоду всіх зразків аддуктів вугілля з нітратом кобальту в порівнянні із прототипом.

Збільшення вмісту Со у зразку до 5,5% приводить до деякого зниження адсорбційної ємності по міді й свинцю. Це обумовлено зниженням заряду поверхні адсорбенту, пов'язаним зі зменшенням частки органічної складової в комплексі (аддукті). При зменшенні вмісту Со у зразку до 1,5% величина адсорбції теж знижується, тому що знижується кількість донорно-акцепторних зв'язків в аддукті і, як наслідок, загальний заряд поверхні.

Таким чином, запропонований як корисна модель аддукт вугілля з нітратом кобальту проявляє значно більше високу активність стосовно іонів міді й свинцю при очищенні природних і стічних вод у порівнянні з аддуктом вугілля з малеїновим ангідридом. Спосіб одержання його простий. Він не знижує рН води після її очищення. Його не потрібно регенерувати. Невисокий вміст Со в аддукті

дозволяє утилізувати відпрацьований адсорбент спалюванням в опалювальних котельнях.

Джерела інформації, використані при складанні заявки:

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

2. Ознобихин Л.М., Дударев В.И. Использование нефтяных коксов для получения углеродных адсорбентов / Химия твердого топлива, 1999. №2. С.25-32.

3. Стрелко В.В., Герасименко Н.В., Картель Н.Т. и др. Формирование пористой структуры при

активировании термохимически обработанного антрацита / Химия твердого топлива, 2003. - №1. - С.77-82.

4. Патент 7782 Україна, МПК 302F 1/62. 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).

5. 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.