



УКРАЇНА

(19) UA (11) 41699 (13) A

(51) 7 C02F1/42, 101:20, B01J20/16

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОЧИСТКИ ПРОМИСЛОВИХ СТИЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

1

2

(21) 2001010671

(22) 30.01.2001

(24) 17.09.2001

(46) 17.09.2001, Бюл. № 8, 2001 р.

(72) Гомонай Василь Іванович, Секереш Катерина
Юрївна, Гомонай Павло Васильович, Снетков
Юрій Антонович, Гораєвський Леонід Юлікович,
Ігнат Іван Юрійович

(73) Ужгородський національний університет

(57) Спосіб очистки промислових стічних вод від іонів важких металів, який включає пропускання води через природні сорбенти для вилучення іонів

кадмію, міді, цинку та свинцю, регенерацію сорбенту сольовим розчином, який **відрізняється** тим, що як природний сорбент використовують модифікований цеоліт Сокирицького родовища Закарпатської області, який містить близько 80% клиноптилоліту, при цьому його модифікацію здійснюють обробляючи природний цеоліт 0,15-1,0 Н розчином хлориду натрію протягом 4 годин при температурі 358 - 363 К та постійному перемішуванні і висушуванні при температурі 393 - 773 К, а регенерацію сорбенту проводять розчином цього ж модифікатора.

Винахід відноситься до хімічної технології, зокрема до технології очистки промислових стічних вод від іонів важких металів.

Відомий спосіб вилучення важких металів із стічних вод, який полягає у використанні адсорбентів виготовлених на основі активованого вугілля, силікелю або силікоалюмогелю, на які наносять антрапілову кислоту або хінолін-8-карбоксиліову кислоту. При використанні цих адсорбентів можлива очистка стічних вод до кінцевих концентрацій в них іонів важких металів (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}) до 0,2 мг/л [1].

Завданням винаходу є вдосконалення способу очистки стічних вод від іонів важких металів заміною дорогостоячого синтетичного сорбенту на природний сорбент, зменшення кількості технологічних операцій при виготовленні сорбенту, очистки води до ступеню, який відповідає технічним вимогам.

Поставлене завдання досягається таким чином, що, згідно винаходу, спосіб очистки промислових стічних вод від іонів важких металів, який включає пропускання води через природні сорбенти для вилучення іонів кадмію, міді, цинку та свинцю, регенерацію сорбенту сольовим розчином, який відрізняється тим, що в якості природного сорбенту використовують модифікований цеоліт Сокирицького родовища Закарпатської області, який містить близько 80 % клиноптилоліту, при цьому його модифікацію здійснюють обробляючи природний цеоліт 0,15-1,0 Н розчином хлориду натрію протягом 4 годин при температурі 358-363 К та по-

стійному перемішуванні і висушуванні при температурі 393-773 К, а регенерацію сорбенту проводять розчином цього ж модифікатора.

Таким чином, запропонований спосіб очистки промислових стічних вод від іонів важких металів має ряд суттєвих переваг над способом - прототипом.

Використання легкодоступного сорбенту - природного цеоліту замість дорогостоячого дає значну економію технологічного процесу, особливо при вилученні іонів важких металів з великим об'ємом промислових стічних вод; спрощує процес виготовлення та регенерацію сорбенту. Спосіб очистки промислових стічних вод від іонів важких металів дає можливість зменшити концентрацію іонів важких металів (відповідно Cd^{2+} до 0,01 мг/л, Si^{2+} до 0,02 мг/л, Zn^{2+} до 0,03 мг/л та Pb^{2+} до 0,015 мг/л), що відповідає технічним вимогам, проводять шляхом іонообмінної адсорбції їх на природних сорбентах в статичних або динамічних умовах.

Спосіб здійснюється наступним чином. Для модифікування використовують цеоліт Сокирицького родовища Закарпатської області. Попередньо цеоліт піддають обробці: подрібнюють, відсіюють для відділення фракції розміром 2-5 мм, відмивають від пилу і висушують.

Приклад 1. Модифікування сорбенту проводять по наступній технологічній схемі: попередньо оброблений цеоліт модифікують 1 Н розчином NaCl при температурі 353 К протягом 4 годин при постійному перемішуванні. Через кожні 30 хвилин

(13) A

(11) 41699

(19) UA

додається свіжий розчин реагенту для обробки. Після охолодження розчину, аліквоти відділяють від осаду сорбенту декантуванням. Сорбент відмивають від йонів хлору. Висушування сорбенту проводять при температурі 393 К.

Процес модифікування природного цеоліту зводиться до видалення з природного цеоліту йонів Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+} та інших, і відповідно заміна їх на йони Na^+ , які легко обмінюються на йони, що містяться в промислових стічних водах (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}).

Проведено фізико-хімічний аналіз на вміст йонів Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , а також вивчено вплив термічної обробки на величину питомої поверхні, загальний об'єм і діаметр пор, розподіл пор по радіусах. Ці величини не повинні змінюватись з часом, а також по витраті маси сорбенту, яка не повинна змінюватись при подальшому прожарюванні.

Результати фізико-хімічних досліджень приведені в таблиці 1

Таблиця 1.

Деякі фізико-хімічні властивості модифікованого цеоліту (натрієва форма Z-Na)

Густина	2,15-2,83 г/см ³
Насипна густина в шарі	0,8-1,2 г/см ³
Адсорбційний об'єм	0,17 см ³ /г
Йонообмінна ємність (по Cs^+)	1,6 мг-екв/г
Йонообмінна ємність (по NH_4^+)	0,72 мг-екв/г
Загальна поверхня по БЕТ	14,93 м ² /г
Поверхня мікропор	2,66 м ² /г
Об'єм пор <1145,84 Å	0,0307 см ³ /г
Об'єм пор 17÷3000 Å	0,0339 см ³ /г
Об'єм мікропор	0,0011 см ³ /г
Середній діаметр пор	86,027
Гранична міцність	340 кН/см ²
Пористість	24,2-28,6 %
Динамічна вологоємність,	50-60 мг/см ³
Динамічна ємність	12,73 Н ₂ O г/100г
Динамічна ємність	0,30 CO ₂ г/100г

Приклади 1-12 проводили аналогічно прикладу 1, змінюючи температуру модифікації, температуру термічної обробки (температуру висушування) і концентрацію модифікатора (хлориду натрію).

Залежність якості модифікованого цеоліту від параметрів процесу модифікації приведено в

таблиці 2.

З таблиці 2 видно, що найбільш повно процес модифікації проходить при підборі таких фізико-хімічних параметрів: температура модифікації 363-366 К, концентрація хлориду натрію 1 N розчин та температура термічної обробки 393-773 К.

Температура термообробки 393-773 К відповідає повному видаленню конституційної і кристалізаційної води з сорбенту, що дає можливість одержати сорбент з високоякісними фізико-хімічними властивостями.

Кінетичні криві сорбції йонів Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} та Pb^{2+} на модифікованому зразку природного цеоліту знімалися в статичних умовах. Для цього в колбу ємністю 1 л засипали 150 г прожареного цеоліту, додавали 500 мл води з відомою (заданою $C=50$ мг/л) концентрацією йонів важких металів. Через кожні 30 хв від початку дослідів відбирали проби і визначали в них залишкову концентрацію йонів Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} та Pb^{2+} . Через 180 хвилин від початку дослідів настає адсорбційна рівновага. При збільшенні маси сорбенту в 5 разів, а об'єму води в 2 рази концентрація йонів важких металів в розчині зменшується відповідно Cd^{2+} до 0,01 мг/л, Cu^{2+} до 0,02 мг/л, Zn^{2+} до 0,03 мг/л та Pb^{2+} до 0,015 мг/л.

Проводилися також дослідів по вилученню йонів важких металів в динамічних умовах, коли вода з йонами важких металів пропускалась через шар сорбенту. В динамічних умовах стан рівноваги настає вже через 30 хв, а концентрація йонів важких металів зменшується відповідно Cd^{2+} до 0,01 мг/л, Cu^{2+} до 0,02 мг/л, Zn^{2+} до 0,03 мг/л та Pb^{2+} до 0,015 мг/л, аналогічно як і в статичних умовах.

Регенерацію сорбенту проводять розчином - модифікатору після того, як сорбент перестає активно працювати.

Кінетика адсорбції йонів Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} подано в таблиці 3.

Винахід може бути використаний в промисловості, на очисних спорудах, на підприємствах, які потребують велику кількість чистої води та в хімічних лабораторіях.

Джерела інформації

1. Патент Японії № 51 79440 12.03.1976 р., Бюлетень № 18 — прототип.

Таблиця 2

№ прикладу	Конц. NaCl (N)	Температура модифікації, К	Температура термообробки, К	Якість модифікації цеоліту
1	0,01	358	373	Величина загального об'єму пор змінюється з часом. Цеоліт потребує подальшої термічної обробки
2	0,1	360	380	- " -
3	0,2	362	385	- " -
4	0,3	363	390	- " -
5	0,5	363	390	- " -
6	1	363	393	Величина загального об'єму пор не змінюється з часом. Маса постійна
7	1,25	366	520	- " -
8	1,5	366	600	- " -
9	2	370	650	- " -
10	2,5	373	700	- " -
11	3	375	750	- " -
12	4	380	773	- " -

Таблиця 3
Кінетика адсорбції іонів важких металів на модифікованому цеоліті (Na - форма).
Концентрація іонів важких металів в розчині до адсорбції 50 мг/л.

Час, хв	Величина адсорбції іонів важких металів, мг/г сорбенту			
	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}
0	0	0	0	0
10	0,56	1,0	0,6	2,7
20	1,12	2,2	1,5	3,64
30	1,68	3,0	2,4	5,4
60	2,8	4,2	3,3	7,06
90	4,48	4,4	4,5	8,5
120	5,62	5,2	5,6	9,2
150	7,96	5,3	6,0	9,35
180	8,92	5,4	6,5	9,80
1440	8,92	5,4	6,5	9,85