



УКРАЇНА

(19) UA (11) 54826 (13) U
(51) МПК (2009)
C02F 1/28
B01J 20/02

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИЛУЧЕННЯ ЙОНІВ ЦИНКУ ЗІ СТІЧНИХ ВОД

1

(21) u201006237
(22) 25.05.2010
(24) 25.11.2010
(46) 25.11.2010, Бюл.№ 22, 2010 р.
(72) АТАМАНЮК ІРИНА ВІКТОРІВНА, СПІВАК ВІКТОРІЯ ВІКТОРІВНА
(73) АТАМАНЮК ІРИНА ВІКТОРІВНА, СПІВАК ВІКТОРІЯ ВІКТОРІВНА
(57) Спосіб вилучення йонів важких металів із забруднених природних і промислових стічних вод,

2

який включає адсорбцію на природному сорбенті сапоніті йонів важких металів хрому, мангану, кобальту, нікелю, купруму без попередньої обробки сорбенту, який **відрізняється** тим, що додатково для вилучення йонів цинку зі стічних вод процес сорбції проводять на природному сорбенті сапоніті, який активують 20-31 % розчином соляної кислоти.

Запропонована корисна модель відноситься до сфери водопідготовки та водоочищення, а саме, адсорбційного видалення йонів цинку із забруднених природних та промислових стічних вод.

Відомий спосіб вилучення важких металів з водних систем сорбцію на природних глинистих сорбентах [Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. - Л.: Химия, 1982. - 168с.] Деякі глинисті мінерали (каооліни, бентоніти, монтморилоніти) мають потенційну йоннообмінну здатність. Ця властивість глинистих мінералів обумовлює застосування каоолінових, бентонітових, монтморилонітових концентратів в процесах іонообмінного і сорбційного очищення забруднених вод [Трифопова М.Ю., Тарасевич Ю.И., Бондаренко С.В. Структурно-сорбционные свойства природных и модифицированных слоистых силикатов с жесткой структурной ячейкой // Химия и технология воды. - 2008. - Вып. 3. - С.293-302]. Суттєвими недоліками цього способу є наявність енергоємних процедур висушування, здрибнювання, термообробки осаду, що при високій вихідній вологості осаду спричиняє істотні економічні витрати.

Найбільш близьким до запропонованого способу є спосіб, в якому використовують природний сорбент сапоніт для обробки забруднених природних і промислових стічних вод. Цей спосіб дозволяє вилучати йони важких металів: хрому, мангану, кобальту, нікелю, купруму зі стічних промислових вод в межах 50-80%, що дозволяє провести якісне очищення від йонів важких мета-

лів при мінімальних затратах на сорбент [патент u №45002 від 26.10.09].

Недоліком цього способу є те, що він не дозволяє ефективно очищувати стічні промислові води від йонів цинку.

Технічна задача запропонованої корисної моделі полягає в розроблянні способу застосування природного сорбенту сапоніту для очищення стічних промислових вод від йонів цинку.

В основу запропонованого способу вилучення цинку зі стічних вод поставлена задача удосконалення способу обробки забруднених природних і промислових стічних вод з метою вилучення з них йонів цинку за допомогою адсорбції останніх на природному сорбенті сапоніті, що додатково активований соляною кислотою, як на екологічно безпечному ефективному, економічному та доступному в Україні мінеральному сорбенті.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі вилучення зі забруднених стічних природних і промислових вод йонів важких металів природним сорбентом сапонітом, для вилучення йонів цинку процес сорбції проводять на природному сорбенті сапоніті, який додатково активують 20% - 31% розчином соляної кислоти.

Додатковою перевагою запропонованого способу також є те, що відпрацьований сорбент може без регенерації використовуватися у будівельній галузі, зокрема, при виробництві цегли, що дозволяє вирішити проблему утилізації відходів.

Україна - одна з найбагатших країн Європи за запасами природної мінеральної сировини, такої

(13) U
(11) 54826
(19) UA

як бентоніти, вермикуліти, глауконіти, каолініти. Глини - осадові гірські породи, які складаються, в основному, із глинистих мінералів і володіють властивістю пластичності. В глинах переважають частинки, розмір яких менший 0,01 мм. Монтморилонові глини характеризуються високою пластичністю і застосовуються в нафтопереробній промисловості як компонент глинистих розчинів при бурінні, в металургії в якості зв'язки, в харчовій, хімічній, фармацевтичній галузях промисловості. Природні дисперсні мінерали мають цілий ряд цінних технологічних та фізико-хімічних властивостей, таких як адсорбційна здатність по відношенню до багатьох неорганічних та органічних сполук, іонообмінні властивості та спроможність зміни поверхневих властивостей під дією окремих модифікаторів. Сапоніт - мінерал з підкласу шаруватих силікатів, групи монтморилоніту. Кристалізується в моноклінній системі. Він є специфічним різновидом широкого поняття "бентоніт" і є новим видом мінеральної сировини багатогалузевого використання. Сапоніт відноситься до групи шаруватих алюмосилікатів типу 2:1 і є триоктаедричним Мг-монтморилонітом. Сапоніт (від лат. сапо, родовий відмінок сапоніс - мило), мильний камінь, мінерал з підкласу шаруватих силікатів, групи монтморилоніту. Кристалізується в моноклінній системі.

У вологому стані скупчення на дотик м'які і жирні, в сухому - щільні, крихкі. Колір білий, жовтуватий, червонуватий. Твердість сапоніту (сухого) за мінералогічною шкалою 2,5; густина 2240-2300 кг/м³. Основні поклади сапоніту в Україні знаходяться в Хмельницькій області - біля сіл Ташки та Варварівка, загальна потужність запасів оцінюється в понад 40 млн. тон. Мінерал вважається відносно мало поширеним, структура сапоніту може бути частково впорядкованою. Сапоніт володіє високою здатністю до катіонного обміну. Ємність катіонного обміну коливається в залежності від характеру обмінних катіонів. Мінерал володіє також високою сорбційною здатністю, тому сапоніт може бути використаний як природний сорбент для водопідготовки та водоочищення.

У поверхневі природні водойми з промисловими стічними водами надходить така велика кількість іонів важких металів, що вони стають істотною перешкодою для життєдіяльності мікроб іонів. Незважаючи на те, що скорочення промислового виробництва призвело до зменшення антропогенного тиску на водні екосистеми, і концентрація іонів важких металів у воді більшості водних об'єктів продовжує зменшуватися, ситуація забруднення цими йонами є складною. У 2007 році спостереження за станом забруднення поверхневих вод за гідрохімічними показниками проводилося в Україні на 151 водному об'єкті (в тому числі на 127 річках). Високе забруднення було зафіксовано на 70 з них. При цьому у 40% випадків спостерігалось високе забруднення води йонами Zn²⁺.

Щорічно в стічних водах гальванічних цехів втрачається більше 3,3 тисяч тон цинку. Крім вказаних втрат, що виносяться стічними водами з очисних споруд гальванічного виробництва, встановлено, що сполуки цинку становлять велику загрозу для екосистем. Навіть при малих концент-

раціях (0,001 г/дм³) Zn²⁺ гальмує розвиток, а при більших (більш ніж 0,004 г/дм³) визиває токсичну дію на водну фауну. ГДК Zn²⁺ становить 1мг/дм³, тоді як вміст Zn²⁺ у стічних водах гальванічних цехів складає 60-80 мг/дм³. Отже, очищення виробничих стічних вод від цинку являє собою складне, але водночас важливе науково-технічне та екологічне завдання.

Найпоширенішими методами видалення іонів важких та кольорових металів із забруднених водних систем є реагентні, мембранні та електрохімічні.

Для видалення важких металів зі стічних вод найбільш розповсюджені реагентні методи очищення, суть яких є перетворення розчинних у воді речовин у нерозчинні при додаванні різних реагентів з наступним видаленням їх з води у вигляді осадів.

Із електрохімічних методів очистки стічних вод від Zn²⁺ найбільш широко застосовується електрокоагуляція. Суть процесу полягає в розчиненні анодів під дією електричного струму, яке супроводжується підключенням розчину, що призводить до утворення гідроксидів. В якості коагулянту виступають гідроксиди алюмінію та заліза.

Методи мембранного розділення, які використовують в технології видалення важких металів зі стічних вод, умовно поділяють на мікрофільтрацію, ультрафільтрацію, зворотний осмос, випаровування через мембрани, діаліз та електродіаліз.

Підвищення вимог до якості питної води та допустимих концентрацій забруднень в промислових стічних водах, які скидаються у водойми, змушує шукати нові, екологічно чисті та економічно вигідні способи видалення з них іонів важких металів. До таких методів, які успішно застосовуються для рішення цієї проблеми і є достатньо ефективними, можна віднести сорбцію на природних глинистих сорбентах, в тому числі і для сорбції іонів цинку.

Запропонований спосіб активації сорбенту сапоніту розчином соляної кислоти дає можливість проводити більш активний процес сорбції, зокрема, іонів цинку. Це відбувається за рахунок створення на поверхні сорбенту додаткових активних центрів - дефектів поверхні.

Сутність запропонованого способу пояснюють наступні приклади:

Приклад 1.

Активцію глинистого мінералу сорбенту сапоніту проводили розчином соляної кислоти. Наважку сапоніту масою 50 г поміщали в конічну колбу ємністю 250 см³ та додавали 20%-ий розчин соляної в кількості 135 см³ (співвідношення Т:Р=1:3). Реакційну суміш кип'ятили на протязі двох годин зі зворотнім водяним холодильником, аби запобігти випаровуванню кислоти та значному зменшенню її концентрації внаслідок втрат. Після спливу 2 годин, реакційну суміш охолоджували та відфільтровували на воронці Бюхнера. Отриманий продукт багатократно промивали дистильованою водою до моменту, поки в промивних водах не встановлювався нейтральний рівень рН. Активованний сорбент сушили протягом 3 годин при 105°C.

Приклад 2

Для порівняння ефективності сорбції від йонів цинку активованим сорбентом сапонітом по Прикладу 1 та природним сапоніном у конічні колби поміщали по 100 см³ досліджуваного розчину концентрацією $C(\text{Zn}^{2+})=100 \text{ мг/дм}^3$ та адсорбент масою 1 г. Потім за допомогою розчинів HCl та NaOH встановлювали значення $\text{pH}=9$. Розчин струшували на протязі 1 години. Температура дослідів - 20°C. Після цього суспензію фільтрують, та методом прямого титрування визначають ступінь вилучення адсорбату, яка для активованого сорбенту сапоніту складала 96,84% , для природного - 90,2%.

Приклад 3

Для визначення оптимальних значень процесу сорбції на активованому по Прикладу 1 сорбенті сапоніті були проведені серії дослідів, результати яких показали, що оптимальне значення $\text{pH}=9$, концентрація йонів Zn^{2+} - 45,7 мг/дм³, доза активо-

ваного по Прикладу 1 сорбенту сапоніту - 1 г/100 см³, час контактування "вода-сорбент сапоніт" - 1 година. За цих умов ступінь вилучення адсорбату складає 99,96%.

Таким чином, сукупність суттєвих ознак винаходу - корисної моделі, що заявляється, дозволяє виконувати очистку забруднених природних і промислових стічних вод, при цьому досягають ступінь вилучення адсорбенту більш, ніж на 95%, і отримувати якісне очищення від йонів цинку при мінімальних затратах на реагент.

Запропонований спосіб є новим та промислово застосованим на типовому обладнанні для очищення стічних промислових вод та водопідготовки.

Сукупність суттєвих ознак корисної моделі, що заявляється, невідома з рівня техніки та може бути застосована в таких сферах промисловості, як водоочистка та водопідготовка.