



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 58042

(13) A

(51) 7 C02F1/28

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДВИДАЄТЬСЯ ПІД
ВІДПОВІДАЛЬНІСТЬ
ВЛАСНИКА
ПАТЕНТУ

(54) СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД ХРОМУ (VI)

1

2

(21) 2002086524

(22) 06 08 2002

(24) 15 07 2003

(46) 15 07 2003, Бюл. №7, 2003 р

(72) Зубкова Юлія Миколаївна, Басенкова Валентина Леонідівна, Шараніна Людмила Георгіївна

(73) ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(57) Спосіб очищення води від хрому (VI), який містить сорбцію, який відрізняється тим, що як сорбент використовують розчин гумату амонію в співвідношенні з розчином хрому (VI), що дорівнює $(4 \pm 1) (5 \pm 50)$, при $pH \leq 2$, створеному сірчаною кислотою

Винахід відноситься до області промислової екології, очистки води, регенерації і утилізації солей хрому та може бути використаний для очищення природних і стічних вод підприємств хімічної, металургійної промисловості, концентрування й утилізації важких і кольорових металів із стічних вод гальванічних цехів різних виробництв.

Відомо, що іонні форми хрому (Cr^{3+} і Cr^{6+}) пагубно впливають на еколого-токсикологічний стан водних об'єктів. По оцінках відповідно до нормативного документу [1] гранично допустима концентрація (ГДК) іонів хрому складає $ГДК_{Cr(III)} = 0,5 \text{ мг/л}$, $ГДК_{Cr(VI)} = 0,005 \text{ мг/л}$, клас небезпеки іонів хрому (III, VI) - небезпечні. Ознака, що лімітує, по якому встановлена ГДК - санітарно - токсикологічна шкідливість.

$Cr(III)$ досить легко зв'язується в природних водах і чутливий до зміни окислювально - відновних характеристик. У природних водах створюються окислювально-відновні умови, при яких відбуваються взаємні переходи $Cr(III) \leftrightarrow Cr(VI)$. В окислюваних умовах в області pH 5-9 домінують розчинені форми $Cr(VI)$, у відбудовних умовах іони $Cr(III)$ [2].

Запатентовано ряд способів сорбційного витягу з води сполук хрому [3, 4]. Як адсорбент використовують карбонатні порожні мікросфери (КПМ), що утворюються при спалюванні паливних сланців у котлоагрегатах ТЕС [3]. За даними хімічного аналізу оболонка КПМ складається, в основному, з оксиду кальцію (CaO - 84,22-95,69%), оксиду кремнію (SiO_2 - 0,71-5,79%) і інших (Fe_2O_3 , FeO , MgO , Al_2O_3). Сорбенти цього типу сорбують (практично кількісно) хром (III) з вихідної води ($C_{исх} = 1,0 \text{ г/дм}^3$), але при цьому хром (VI) залиша-

ється у воді. Десорбцію хрому (III) здійснюють 2н розчином соляної кислоти. Запатентований [4] спосіб очищення стічних вод гальванічних виробництв, що містять $Cr(VI)$ $0,020 \text{ г/дм}^3$, цеолитами при багатоступневій обробці на 1-ступіні процес очищення проводять на цеоліті, модифікованому барієм, на 2-ступіні - на цеоліті, модифікованому іонами натрію, чи модифікація цього способу - у воду, що очищається, додають хлорид барію в кількості еквівалентному змісту іонів хрому з наступним пропущенням її через 1-2-ступіні.

Таким чином, у даному випадку [4] як адсорбенти застосовують барієву форму цеоліту, у якій іони барію є центрами кристалізації хромата барію.

Недоліками вищевизначених способів очищення [3, 4] є досить велика складність їхнього здійснення, що вимагає двоступеневої обробки, витрат додаткових реагентів, застосування порівняно малодоступних сорбентів (карбонатні мікросфери спанцевих ТЕС, спеціально оброблені цеоліти), а також регенерації сорбентів - трудомісткої операції.

Найбільш близьким по технічній сутності і результату, що досягається, є спосіб сорбційного очищення стічних вод від хрому (VI), у якому як сорбент використовують піролюзит [6]. З цієї метою стічні води зі змістом хрому (VI) 35 мг/дм^3 пропускають через колонку, заповнену піролюзитом. При концентрації хрому в очищеній воді більш $2,5 \text{ мг/дм}^3$ процес припиняють. Таким чином, зміст запишкового хрому (VI) складає 7,14%, максимальний ступінь концентрування хрому (VI) - 92,86%. Сорбент піролюзит регенерують, промиваючи 0,3-5,0%-ний сірчаною кислотою, в елюаті одержують відновлену форму хрому (VI) -

(13) A

(11) 58042

(19) UA

хром (III)

Недопиками прототипу є наступне

ступінь концентрування хрому (VI) складає 92,86%, близько 7,0% хрому (VI) залишається у воді,

застосовується як сорбент піролюзит - досить дорога природна сировина, запаси якого обмежені,

необхідність регенерації відпрацьованого сорбенту - піролюзиту - сірчаною кислотою, що ускладнює технологічну схему очищення,

осаджений на піролюзиті Cr(VI) переходить у трьохвалентну форму Cr(III) і десорбціюється при регенерації сорбенту сірчаною кислотою. Одержуваний сірчано-кислотний елюат містить Cr(III), для витягу якого потрібен ряд додаткових ступенів і технологічних операцій, додаткова витрата реагентів

В основу винаходу поставлена задача удосконалення способу очищення води від сполук хрому (VI) з води, у якому досягається кількісне очищення води від сполук хрому (VI) при використанні як сорбент рідкого гумату амонію (ГА), забезпечується кількісний ступінь концентрування хрому (VI) з води, усувається стадія регенерації сорбенту і за рахунок цього замість малодоступного сорбенту - піролюзиту, що вимагає наступної регенерації, вводять доступний сорбент - гумат амонію, не потребуючий регенерації, виключається стадія десорбції хрому рідким елементом - сірчаною кислотою, у цілому, спрощується спосіб очищення води від сполук хрому (VI)

Поставлена задача вирішується тим, що в способі очищення води від хрому (VI), який містить сорбцію відповідно до винаходу як сорбент використовують розчин гумату амонію в співвідношенні, з розчином хрому (VI), що дорівнює (4÷4):(5÷50), і підкислення сірчаною кислотою до $\text{pH} \leq 2$

Сорбційному очищенню підлягали води зі змістом Cr(VI) 3,4600, 0,3460, 0,0346 г/дм³, що значно перевищує ГДК Cr(VI). Як сорбент вводили 1,00-0,05%-ний водяний розчин гумату амонію, реакційну масу підкисляли сірчаною кислотою до $\text{pH} \leq 2$. Утворення гумінових кислот відбувається протягом короткого перебігу часу (10-30с). На утворених гумінових кислотах концентруються іони хрому по катіонообмінному і сорбційному типу взаємодії. Гумінові кислоти і гумати хрому (VI), що утворюються, мимовільно ущільнюються й осідають на дно протягом 1-5 год у

залежності від вихідної концентрації хрому і співвідношення обсягів розчину сорбат сорбент

Для досягнення максимального очищення вод з концентрацією хрому (VI) 3,46 г/дм³ необхідно було відстоювання протягом 5-ти год після додавання рідкого сорбенту - розчину гумату амонію. Потім розчин фільтрують, і у фільтраті визначають залишковий зміст Cr(VI) методом оксидиметрического титрування сіллю Мора, чи комплексонометричним титруванням, чи фотометричним методом. При очищенні вод з концентрацією Cr(VI) 0,346 г/дм³ максимальний ступінь очищення досягається при відстоюванні протягом 3-х год після додатка гумату амонію. У випадку, коли % -не співвідношення адсорбата адсорбенту складає 1:50, відпадає необхідність фільтрації. Для максимального очищення вод з концентрацією Cr(VI) 0,034 г/дм³ досить відстоювання розчину в системі адсорбент-адсорбат протягом 1,0 год. Гумінові кислоти осідають на дно. Розчин прозорий, необхідність фільтрації відпадає. Відбирають пробу води і фотометричним методом визначають зміст Cr(VI) в очищеній воді

Приклад 1

До 40,0 мл 0,346%-ного розчину хрому (VI) додають 50,0 мл 1%-ного розчину ГА, співвідношення обсягів ГА розчину Cr(VI) складає 4:5, перемішують протягом 1 хв, додають концентрований розчин сірчаної кислоти до $\text{pH} \leq 2$, при якому завершується утворення гумінових кислот. Реакційну масу перемішують ще протягом 1 хв і залишають відстоюватися протягом 5 год. Осад, що випав, гумінових кислот сорбують іони хрому з розчину. В аліквотній пробі визначають концентрацію залишкового хрому. При даних співвідношеннях має місце 100%-не концентрування сполук Cr(VI)

Результати концентрування Cr(VI) 1%-ним ГА при різному співвідношенні обсягів $V_{\text{Cr(VI)}}$ $V_{\text{ГА}}$ в межах (4-1):(5-50) приведені в табл., приклад 1

За аналогічною методикою виконані приклади 2-5 з варіюванням співвідношення обсягів сорбат сорбенту в межах (4-1):(5-50) при менших концентраціях ГА (0,50-0,10%), табл

Для концентрацій хрому (VI) у воді, що складають 0,346 і 0,0346 г/дм³ при варіюванні тих же співвідношень $V_{\text{Cr(VI)}}$ $V_{\text{ГА}}$ розчинів були отримані результати, що дозволяють вибрати оптимальні варіанти з мінімальною витратою ГА, що забезпечує максимальне концентрування хрому (VI), приклади 6-10, табл

Таблиця

Вплив співвідношень обсягів розчинів хрому (VI) - гумату амонію на ступінь концентрування хрому

№№ п/п	Концентрація ГА, %	Ступінь концентрування (α , %) при різному співвідношенні обсягів $V_{Cr(VI)}$ $V_{ГА}$				
		4 5	2 5	1 5	1 10	1 50
Концентрація вихідного розчину $Cr(VI)$ - 3,46г/дм ³						
1	1,00	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
2	0,50	80,0	94,0	95,0	100,0	100,0
3	0,40	70,0	83,0	90,0	95,0	100,0
4	0,25	68,0	83,0	90,0	95,0	100,0
5	0,10	68,0	80,0	88,0	95,0	98,0

№№ п/п	Концентрація ГА, %	Ступінь концентрування (α , %) при різному співвідношенні обсягів $V_{Cr(VI)}$ $V_{ГА}$				
		4 5	2 5	1 5	1 10	1 50
Концентрація вихідного розчину Cr(VI) - 0,346г/дм ³						
6	0,50	84,0	100,0	100,0	100,0	100,0
7	0,10	83,0	93,0	98,0	100,0	100,0
Концентрація вихідного розчину Cr(VI) - 0,0346г/дм ³						
8	0,50	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
9	0,10	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
10	0,05	91,0	92,0	100,0	100,0	100,0

Аналізуючи дані, представлені в табл , можна зробити наступні висновки

при значних концентраціях хрому (VI) 3,46г/дм³ 100%-не очищення досягається при застосуванні 1,0%-го розчину при всіх представлених співвідношеннях сорбат сорбент,

при застосуванні 0,50%-ного розчину ГА в об'ємному співвідношенні сорбат сорбент 2 5 уже досягається гарне очищення - 94,0%, при співвідношенні 1 10 - 100%-не і навіть 0,10%-ний розчин ГА дає 95%-не очищення

З аналізу даних прикладів 6, 7, табл , видно, що 0,10%-ний розчин гумату амонію забезпечує максимальне очищення при співвідношенні обсягів розчинів $Cr(VI)$ ГА рівному 1 10 і нижня межа 1 5

З даних прикладів 8-10, табл , видно, що максимальне 100%-не очищення при концентрації $Cr(VI)$ 0,0346г/дм³ у вихідному розчині забезпечується застосуванням 0,10-0,50%-ного розчину ГА при всіх співвідношеннях обсягів сорбат сорбент 4 5, 2 5, 1 5, 1 10, 1 50 і навіть 0,05%-ного розчину - найменша межа при співвідношенні $V_{Cr(VI)}$ $V_{ГА}$ рівному 4 5 ($\alpha=91,0\%$)

Очищені розчини, що характеризуються (100%-ним) кількісним ступенем витягу хрому з розчинів з різною концентрацією від 3,46г/дм³ до 0,0346г/дм³, показали нульові значення оптичної щільності при аналізі методом фотометрії Це свідчить про відсутність токсичного хрому у воді і підтверджує точність експерименту

Ефективність утилізації (100%-на) хрому вищенаведеним способом підтверджують дані прикладу 11

Приклад 11 Утилізація хромового концентрату

Осад гуминової кислоти, що містить сорбований $Cr(VI)$, що отримується при змішуванні обсягів сорбат сорбент 1 5 (осад із прикладу 10,

табл), після декантування очищеної води фільтрують, сушать, спалюють

Отриману золу розчиняють у соляній кислоті, аналізують на зміст хрому (VI) За даними аналізу розраховують концентрацію хрому, що відповідає вихідної - 0,0346г/дм³

Аналіз фільтрату методом атомно-адсорбційної спектроскопії показав відсутність хрому (VI) у фільтраті

Таким чином, спосіб очищення, що заявляється, має наступні переваги в порівнянні з відомим [5] прототипом

досягається кількісне очищення води від токсичних сполук хрому (VI) і, відповідно, його кількісна утилізація,

пропозит замінений більш доступним реагентом-сорбентом - гуматом амонію,

усунуто стадії регенерації сорбенту і десорбції сорбата - хрому елюентом - розчином сірчаної кислоти

Джерела інформації, використовувані при складанні заявки

1 Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнений Мин Здравоохранения СССР М, 1998 - С 60

2 Связывание $Cr(III)$ компонентами природных вод / Л Я Хейфиц, В Ф Осыка, С Г Максимовский, Л Ф Кабаненко // Химия и технология воды, 13, №4, 1991, - С 321-324

3 Пат SU, №1798316, 302F1/28 Оpubл 28 02 93 Бюл №8

4 Пат SU, №1803387, 302F1/28 Оpubл 23 03 96 Бюл №11

5 Способ сорбционной очистки сточных вод / Р В Мякая, Н Н Пустовалов, М П Гредасова, А П Лебедев и В Н Горбунова // Пат SU, №1244099, C02F1/28 Оpubл 15 07 86 Бюл №26 (Прототип)