



УКРАЇНА

(19) UA (11) 58858 (13) A

(51) 7 C02F1/28, B01J20/32

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

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ СОРБЕНТУ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРИРОДНИХ ВОД ВІД ФТОРУ

1

2

(21) 2002118982

(22) 12 11 2002

(24) 15 08 2003

(46) 15 08 2003, Бюл. № 8, 2003 р.

(72) Матвієнко Ольга Миколаївна, Терновцев
Віталій Омелянович(73) Матвієнко Ольга Миколаївна, Терновцев
Віталій Омелянович

(57) Спосіб отримання сорбенту для очистки природних вод від фтору, що включає обробку твердого матеріалу алюмінійвмісним розчином, який відрізняється тим, що як твердий матеріал використовують клиноптилоліт, обробку проводять 3 – 8 %-вим розчином гідроксисульфату алюмінію, причому всі стадії обробки відбуваються по замкненому колу

Винахід відноситься до способів отримання сорбентів для водопідготовки і може бути використаний в господарсько-питному і промисловому водопостачанні для очистки від фтору

Відомий спосіб очистки води від фтору який ґрунтується на фільтруванні води крізь цеолітизований туф, попередньо активований розчином сірчано-кислого алюмінію і промитий водою, яку після промивки адсорбенту водою змішують з вхідною водою і повертають на стадію фільтрації [1]

Найближчим аналогом до запропонованого способу по технічній сутності і по результату, що досягається при його використанні, є спосіб отримання сорбенту для очистки природних вод від фтору, який включає в себе обробку твердого матеріалу – природного черепашнику – 2,5-10%-вим розчином сульфату алюмінію при масовому співвідношенні солі алюмінію і черепашнику 1 (3-10) [2]

Недоліками відомого способу є нетривалий фільтроцикл, зумовлений недостатньо міцним закріпленням алюмофторидних комплексів на поверхні природного черепашнику, невисокий ефект знефторювання, складність технологічного процесу, пов'язана з обробкою сорбенту в статичних умовах і необхідністю для регенерації окрім розчину сульфату алюмінію обробляти сорбент розчином соди, надходження у фільтрат іонів алюмінію, концентрація якого в питній воді жорстко регламентується Державними санітарними правилами та нормами

В основу винаходу поставлена задача, яка б дозволила отримати такий сорбент, що зумовить спрощення технологічного процесу шляхом змен-

шення реагентного господарства і проведення всіх стадій процесу (регенерація, відмивка, фільтрування) в замкненому колі, підвищення ефективності знефторювання, збільшення тривалості фільтроциклу та зменшення надходження в оброблювану воду іонів алюмінію

Поставлена задача досягається тим, що в способі отримання сорбенту для очистки природних вод від фтору, що включає обробку твердого матеріалу алюмінійвмісним розчином, згідно даного винаходу, в якості твердого матеріалу використовують клиноптилоліт, обробку проводять 3-8%-вим розчином гідроксисульфату алюмінію, при чому всі стадії обробки відбуваються в замкненому колі

Відповідно до запропонованого способу обробку клиноптилоліту проводять безпосередньо у фільтрі, по схемі бак для розчину – фільтр – бак для розчину. При проходженні розчину $Al(OH)SO_4$ крізь товщу зерен клиноптилоліту відбуваються процеси іонного обміну іонів Na^+ , K^+ , Ca^{2+} на іони Al^{3+} . Під час фільтрування фторвміщуючої води крізь таке завантаження на поверхні зерен модифікованого клиноптилоліту відбуваються процеси утворення алюмінієвих комплексів та сорбція на них іонів фтору. Залишки регенеруючого розчину в товщі сорбенту відмиваються вхідною водою, а перші порції фільтрату (з концентрацією іонів алюмінію вищою ГДК) повертаються на початок циклу і примішуються до вхідної води

Концентрації у вхідній воді:
іонів фтору – $2,5 \text{ мг/дм}^3$, іонів алюмінію – $0,02 \text{ мг/дм}^3$,
сульфат-іонів – $32,5 \text{ мг/дм}^3$, рН вхідної води 8,2

(19) UA (11) 58858 (13) A

Приклад 1 В два фільтри однакових розмірів завантажують дроблений природний цеоліт. Висота фільтруючого шару 40см, розмір зерен 1 - 3мм. Площа перерізу фільтру $6,25\text{см}^2$. Завантаження модифікують 5%-вими розчинами сульфату алюмінію та гідроокисульфату алюмінію. Регенеруючий розчин подають зверху вниз зі швидкістю 2м/год по замкненому колу. Час модифікації - 30хв. Фторвміщуючу воду подають на фільтри зі швидкістю 5м/год. Кожну порцію фільтрату об'ємом 250см^3 , що дорівнює об'єму фільтруючого завантаження, відбирають в конічні колби і для кожної проби визначають концентрації фтору, алюмінію, сульфатів та рН.

Показники роботи двох модифікаторів приведені в таблиці 1.

В результаті досліджень встановлено, що гідроокисульфат алюмінію забезпечує кращий ефект знефторювання ніж сірчаноокислий алюміній, а також зменшує надходження у фільтрат сульфат-іонів та іонів алюмінію порівняно з $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Приклад 2 В два фільтри однакових розмірів завантажують дроблений природний цеоліт (клинотилоліт). Висота фільтруючого завантаження 40см, розмір зерен 1-3мм. Завантаження модифікують 5%-вими розчинами гідроокисульфату алюмінію та сульфату алюмінію, пропускаючи розчин зверху вниз зі швидкістю 2м/год. Час модифікації - 30хв. Фторвміщуючу воду подають на фільтри зі швидкістю 5м/год. Перші порції фільтрату, в яких концентрації іонів алюмінію перевищують ГДК, відводяться в окремий бак, а

потім примішуються до вхідної води. Це забезпечує промивку завантаження без додаткової витрати води. В кожній порції фільтрату по 250см^3 вимірюють концентрації фтору та алюмінію. Для кожного завантаження кінець фільтроциклу фіксують при досягненні в фільтраті концентрації фтору, що дорівнює верхній межі ГДК ($1,5\text{мг/дм}^3$). Після закінчення фільтроциклу подачу води припиняють і проводять регенерацію фільтруючого завантаження 5%-вим розчином гідроокисульфату алюмінію за схемою, по якій проводиться модифікація. Тривалість регенерації - 30хв.

Результати досліджень приведені в таблиці 2.

Встановлено, що ефект знефторювання вищий у клинотилоліті, модифікованого гідроокисульфатом алюмінію ($E=87,6\%$), ніж у клинотилоліті, модифікованого сульфатом алюмінію ($E=74,4\%$). Клинотилоліт, модифікований гідроокисульфатом алюмінію, забезпечує значно більшу тривалість фільтроциклу ($T_{\text{ф}}=1,84\text{год}$) в порівнянні з сульфатом алюмінію ($T_{\text{ф}}=1,12\text{год}$). Крім того, на відмивання фільтруючого завантаження від гідроокисульфату алюмінію витрачається менше води ($0,75\text{дм}^3$), ніж на відмивання від сульфату алюмінію ($2,25\text{дм}^3$).

Таким чином, запропонований спосіб дозволяє видалити фтор з природних вод до рівня ГДК за наступних умов проведення процесу: швидкість фільтрування 5м/год, концентрація фтору у вхідній воді $2,5\text{мг/дм}^3$, тривалість фільтроциклу 1,84год, ефект знефторювання 87,6%.

Таблиця 1

Об'єм пропущеної води, дм^3	Концентрація іонів F, мг/дм^3	Концентрація іонів Al^{3+} , мг/дм^3	pH	Концентрація іонів SO_4^{2-} , мг/дм^3
Клинотилоліт + $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$				
0,25	0,1	0,7	4,0	688,43
0,50	0,14	0,85	4,18	384,24
0,75	0,25	0,50	5,65	148,09
1,00	0,29	0,62	6,07	180,11
1,25	0,32	0,58	6,50	132,08
1,50	0,57	0,41	6,69	140,09
1,75	0,69	0,43	6,78	112,07
2,00	0,85	0,57	6,71	128,25
2,25	0,90	0,65	6,92	92,06
2,50	0,98	0,45	6,88	108,07
2,75	1,21	0,32	7,14	115,36
3,00	1,39	0,15	7,25	124,87
Клинотилоліт + $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$				
0,25	0,08	0,62	5,28	312,19
0,50	0,1	0,64	6,39	136,08
0,75	0,09	0,45	6,59	156,10
1,00	0,10	0,14	6,96	136,08
1,25	0,12	0,045	7,08	96,06
1,50	0,15	0,06	7,18	72,13
1,75	0,24	0,05	7,22	64,04
2,00	0,36	0,11	7,35	152,09
2,25	0,42	0,08	7,19	125,60
2,50	0,56	0,1	7,56	118,30
2,75	0,69	0,09	7,33	95,91
3,00	0,83	0,12	7,62	105,20

Таблиця 2

Показники	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$
Об'єм профільтрованої води, дм^3	3,5	5,75
Ефект знефторювання $E_{\text{ф}}$, %	74,4	87,6
Початкова концентрація іонів фтору, $C_{\text{F}}^{\text{п}}$, мг/дм^3	2,5	2,5
Концентрація іонів фтору в останній порції фільтрату, $C_{\text{F}}^{\text{к}}$, мг/дм^3	1,51	1,50
Усереднена концентрація іонів фтору в фільтраті, $C_{\text{F}}^{\text{с}}$, мг/дм^3	0,64	0,32
Концентрація Al^{3+} в останній порції фільтрату, мг/дм^3	0,42	0,14
Тривалість роботи фільтру, год	1,12	1,84
Об'єм води на відмивання фільтруючого завантаження, дм^3	2,25	0,75