



УКРАЇНА

(19) UA (11) 60716 (13) A

(51) 7 C02F1/28, C02F1/62

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

(54) СПОСІБ СОРБЦІЙНОЇ ОЧИСТКИ ВОДИ ВІД ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

1

2

(21) 2003021171

(22) 10 02 2003

(24) 15 10 2003

(46) 15 10 2003, Бюл. № 10, 2003 р.

(72) Денисова Тетяна Іванівна, Шрамкова Тамара
Григорівна, Ковтун Марія Францівна, Швець
Дмитро Іванович(73) ІНСТИТУТ СОРБЦІЇ ТА ПРОБЛЕМ
ЕНДОКРИНОЛОГІЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ
НАУК УКРАЇНИ

(57) 1 Спосіб сорбційної очистки води від важких металів шляхом контактування її з матеріалом на основі рослинної сировини, який відрізняється тим, що як рослинну сировину використовують очерет

2 Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що співвідношення твердої та рідкої фази (очерет-водний розчин) становить 1:15 - 1:300

3 Спосіб за пп. 1 або 2, який відрізняється тим, що початкова концентрація важких металів становить 40-200 мг/л

Винахід відноситься до сорбційних методів очищення водних середовищ від іонів важких металів целюлозовмісними сорбентами рослинного походження і може бути використаний в технологіях сорбційного вилучення токсичних іонів важких металів /міді, цинку, свинцю/ з питної води, промислових, побутових стічних вод та відкритих водоймищ.

Відомо застосування сорбційного матеріалу на основі тирси дерев для вилучення іонів міді (II) із стічних вод [1]. Такий матеріал виготовляють хемосорбційним модифікуванням тирси азотвмісним органічним реагентом. Цей спосіб забезпечує високий ступінь очистки води, але є економічно невигідним внаслідок високої вартості модифікуючого реагенту. Крім того, таким способом можна проводити очищення водних розчинів лише від іонів міді (II).

Відомий також спосіб вилучення важких металів, зокрема іонів міді (II) та цинку (II), із стічних вод з використанням лузги сої, обробленої окислювачами типу перексиду водню, метилперексиду або етилперексиду при температурі 50-70°C [2]. Недоліками цього способу є необхідність підготовки сорбційного матеріалу з використанням хімічних реагентів та енерговитрат на його нагрівання. Це ускладнює і робить дорожчим технологічний процес даного способу очистки.

Найбільш близьким за технічною суттю і досягнутому результату до винаходу, що заявляється, є спосіб сорбційної очистки стічних

вод від іонів важких металів, в якому як матеріал рослинного походження використовують тирсу дерев, оброблену реагентом - сополімером винилового ефіру моноетаноламіну з виниловим ефіром 4-метил-3-азоацетат-3,5-діену-1,6-діолу [3]. Недоліками цього способу очистки води від іонів важких металів є необхідність проведення стадій модифікування природної сировини, використання складного та дорогого модифікуючого органічного реагенту і неможливість вилучати з води такі токсичні іони важких металів як свинець та цинк.

Задачею винаходу є розробка дешевого способу очистки води від важких металів целюлозовмісним матеріалом рослинного походження.

Використання очерету для очищення водних середовищ від іонів важких металів дозволяє одержати технічний результат, який полягає у підвищенні сорбційної ємності по відношенню до іонів міді (II), можливості очищати водні розчини від іонів цинку (II) та свинцю (II), зниженні вартості сорбційного матеріалу за рахунок його доступності та дешевизни, розширення інтервалу початкових концентрацій важких металів у середовищах, з яких вони вилучаються, очищенні більших об'ємів води при однакових витратах сорбенту. Сорбційна очистка води з використанням очерету відбувається за рахунок взаємодії іонів важких металів (комплексоутворення, хемосорбція) з активними функціональними групами (-ОН, -COOH, -ОН-фенольними, -ОН-арильними) високомолекулярного полісахариду-целюлози, а

(13) A

(11) 60716

(19) UA

також низькомолекулярних полісахаридів (а-целюлози, геміцелюлози) та моносахаридів (гексоз, пентоз). Останні входять до складу макромолекули целюлози, яка є головною складовою частиною клітинних стінок рослинної сировини [4].

Суть запропонованого технічного рішення полягає в тому, що у відомому способі сорбційної очистки води від важких металів матеріалом на основі рослинної сировини шляхом його контактування з очищуванним водним середовищем, згідно заявленому винаходу, як рослинну сировину використовують очерет.

Заявлений спосіб відрізняється від прототипу ще й тим, що співвідношення твердої та рідкої фази (очерет-водний розчин) становить 1:15 - 1:300, а початкова концентрація важких металів може змінюватись в інтервалі 40-200 мг/л.

При співвідношенні твердої та рідкої фази менше ніж 1:300 має місце зменшення сорбційної ємності очерету, зокрема для свинцю, а при співвідношенні твердої та рідкої фази більше ніж 1:15, об'єм води менший, ніж об'єм, який займає очерет, що не технологічно. Крім того, це економічно невипадно, оскільки потребує великих витрат рослинної сировини для очистки малих об'ємів води. Нижня межа заявленого інтервалу концентрацій важких металів (40-200 мг/л) обумовлена типовим середнім сумарним вмістом важких металів у стічних водах (хімічної, металургійної, металообробної, легкої промисловості та ін.). Верхня межа, яка в сотні і тисячі разів перевищує норми ГДК, характерна для забруднення побутових вод та водоймищ внаслідок екологічних катастроф та аварійних ситуацій.

Сукупність вищезгаданих істотних ознак, що відрізняють заявлене технічне рішення від прототипу, не виявлена в інших рішеннях і не відома з рівня техніки при вивченні авторами цих областей промисловості в процесі проведення патентних досліджень. Це дозволяє зробити висновок про наявність нових істотних ознак, тобто про відповідність заявленого винаходу критерію "новизна".

Проведений пошук по усіх видах необхідних і доступних джерел хімічної, науково-технічної і патентної інформації та аналіз рівня техніки не дозволив встановити залежність між приведеною сукупністю ознак запропонованого винаходу і обумовленим ними технічним результатом. Це свідчить про те, що заявлене технічне рішення не впливає з відомого рівня техніки, а отже, можна зробити висновок про відповідність його критерію "винахідницький рівень".

Нижче наведені приклади, які більш детально пояснюють суть винаходу, а також підтверджують можливість здійснення заявленого способу.

Приклад 1. До 100 мл водного розчину сульфату міді $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, хлориду цинку ZnCl_2 та ацетату свинцю $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ з початковою концентрацією 40 мг/л кожного з важких металів та pH розчину 3 додають 1 г подрібненого очерету (фракція 5-10 мм). Через 15 хвилин контакту твердої та рідкої фази (Т:Р 1:100) останню відокремлюють від очерету шляхом декантування і визначають в ній залишкові концентрації іонів міді (II), цинку (II) та свинцю (II) атомно-абсорбційним методом.

Приклад 2. До 100 мл водного розчину сульфату міді (II), хлориду цинку (II) і ацетату свинцю (II) з концентрацією 40 мг/л кожного з важких металів та pH розчину 6 додають 1 г подрібненого очерету (фракція 5-10 мм). Далі проводять технологічні операції аналогічно прикладу 1.

Умови проведення способу очищення водних розчинів від іонів важких металів в прикладах 3-13 аналогічні тим, які описані в прикладі 2, і відрізняються різним співвідношенням Т:Р або початковою концентрацією іонів важких металів та часом контакту твердої та рідкої фази, який становить 3 години.

Одержані результати по визначенню статичної ємності очерету по відношенню до іонів важких металів у водних розчинах наведені в таблицях 1 та 2. З наведених в таблиці 1 даних видно, що сорбційна ємність очерету по відношенню до іонів міді (II) при pH 3 складає 2,5 мг/г, що у 8,3 та 1,4 рази більше, ніж сорбційна ємність самої тирси та тирси, обробленої хімічним реагентом (прототип). В нейтральних розчинах при pH 6 кількість міді (II), яка вилучається очеретом, становить 1,4 мг/г, що у 14 разів більше, ніж у прототипу (тирса, оброблена хімічним реагентом). Сорбційна ємність очерету по відношенню до іонів цинку та свинцю в досліджуваних умовах становить 2,1-3,8 мг/г відповідно в межах pH розчинів 3-6. Як видно з таблиці 2, збільшення початкової концентрації міді (II) у 5 разів збільшує в 1,7 раз її сорбційне вилучення з водних розчинів при співвідношенні Т:Р 1:300.

Збільшення концентрації цинку та свинцю у 5 разів приводить до збільшення сорбційної ємності очерету у 1,6 та 7,6 разів відповідно в аналогічних умовах. Показано також, що сорбція важких металів очеретом збільшується від 4,7 до 14,0 разів в залежності від природи та концентрації важких металів при збільшенні співвідношення Т:Р у 20 раз (Таблиця 2).

Таблиця 1

Сорбційна ємність природних матеріалів по відношенню до іонів важких металів

№ прикл	Матеріал	C ₀ , мг/л	Т Р	Час конт., хв	рН	Сорбційна ємність, мг/г		
						Мідь	цинк	свинець
1	Очерет	40	1 100	15	3	2,5	2,1	3,0
2					6	1,4	2,5	3,8
Прототип	Тирса	40	1 100	15	3	0,3	-	-
					6	0,02	-	-
	Тирса, обробл реагентом	40	1 100	15	3	1,8	-	-
					6	0,1	-	-

Таблиця 2

Вплив різних факторів на сорбцію важких металів з водних розчинів очеретом при рН 6

№ прикл	C ₀ , мг/г	Т Р	Сорбційна ємність, мг/г		
			Мідь	Цинк	Свинець
3	40	1 15	0,6	0,4	0,9
4		1 200	5,4	1,7	2,1
5		1 300	7,3	2,8	4,3
6	100	1 15	1,2	0,6	1,6
7		1 100	2,6	1,8	5,1
8		1 200	5,9	2,3	9,6
9		1 300	8,8	3,1	14,2
10	200	1 15	1,4	0,8	2,3
11		1 100	4,8	3,0	10,5
12		1 200	7,3	3,2	15,8
13		1 300	12,4	3,8	32,5

Використання способу сорбційної очистки води, який заявляється, внаслідок його простоти, виключення використання енергоємного та складного устаткування, а також дорогих та дефіцитних хімічних реагентів і додаткових технологічних операцій (хімічне модифікування, термообробка), низької вартості та доступності сорбційного матеріалу дозволить вирішити актуальні екологічні проблеми, які виникають при очищенні питної води, стічних вод підприємств, відкритих водоймищ від токсичних іонів важких металів не тільки в звичайних умовах, але й при

підвищених факторах ризику (природні та техногенні катастрофи, аварії, акти тероризму)

Джерела інформації

1 Патент SU N 1819668 A1 кл B01 J 20/22, 20/30 Оубл 07 06 93, бюл №21

2 Патент США №5178762 кл C02 F 1/72, 1/62, 3/32 Оубл 12 01 93

3 А с №1313809 СССР, кл C02 F 1/28 Оубл 30 05 87, бюл №20(прототип)

4 Кленкова Н И Структура и реакционная способность целлюлозы Л Наука 1976,344с