



УКРАЇНА

(19) UA (11) 71855 (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 СТІЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

1

2

(21) 20031213271

(22) 31.12.2003

(24) 15.12.2004

(46) 15.12.2004, Бюл. № 12, 2004 р.

(72) Шараніна Людмила Георгіївна, Зубкова Юлія
Миколаївна, Подмарков Володимир Іванович,
Плевако Марина Зосімовна, Пономарьова Ірина
Борисівна

(73) ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(57) Спосіб очищення стічних вод від іонів важких металів, що включає контактування води із сорбувальним матеріалом – вуглецевомінеральним сорбентом, який **відрізняється** тим, що як сорбуючий матеріал використовують вуглецевомінеральний сорбент, отриманий на основі відходів непаливної переробки вугілля при масовому співвідношенні вода : сорбент, що дорівнює 100 - 1:5 протягом 0,25-1,0 год.

Винахід відноситься до способів очищення стічних вод від іонів важких металів сорбцією. Воно може бути використане на підприємствах кольорової, металургійної хімічної промисловості для витягу і концентрування іонів кольорових металів, заліза після реагентного очищення.

Відомі аналоги - способи витягу іонів важких металів з питних і стічних вод методом сорбційного концентрування на природних цеолітах [1]. Таким способом адсорбують з води іони цинку, міді, кадмію, свинцю, що заміщають у кристалічних ґратах адсорбенту іони калію, натрію, кальцію, магнію. Недолік методу в тому, що природні цеоліти досить важко доступний матеріал і в даний час можливість його широкого промислового використання для цілей водоочищення вкрай обмежена, а ступінь очищення недостатньо висока.

Відомий також спосіб очищення стічних вод від іонів важких металів за допомогою динамічної сорбції, де як адсорбент використовують модифікований цеоліт, що одержують обробкою природного цеоліту розчином щавлевої кислоти, концентрацією 0,05-0,1 моль/дм³ при рН 1-2 [2]. Спосіб дає гарні результати у випадку сорбційного доочищення стічних вод від іонів важких металів (Cu (II), Fe (II, III), Cr (VI, III)) при їхніх невеликих концентраціях у межах 1,7-5,2 мг/дм³. Недоліком цього способу є те, що при попередній модифікації цеоліту витрачається додаткова щавлева кислота, сорбція іонів важких металів здійснюється в кислом середовищі (рН 1-3), потрібна наступна

нейтралізація. Усе це ускладнює технологію і здорожує процес очищення.

Як прототип нами обраний спосіб [3]. Суть способу полягає у видаленні адсорбцією іонів важких металів - заліза, головним чином, і інших Cu (II), Mn (II). Як адсорбент використовують вуглецевомісний адсорбент, що представляє собою мінеральну основу з природної глини чи оксиду алюмінію, на яку нанесене покриття з активованого вуглецю. Видалення з води важких металів проводимо способами статистичної і динамічної сорбції. Величина статистичної рівноважної питомої сорбції (при контакт з розчином з адсорбентом у плінні 20ч) складає 5мг Fe/м сорбенту, ступінь очищення знаходиться в межах 82,0-98,0%.

Недоліком прототипу є те, що для очищення застосовують вуглецево-мінеральний сорбент, що представляє собою гранульовану (D=0,4-1,5мм) мінеральну основу, виготовлену з природної глини чи оксиду алюмінію, покриту активованим вугіллям, що вимагає досить складної технології виготовлення: високих температур, специфічних умов активації, витрати реагентів, вихідних глини, оксиду алюмінію, високих енерговитрат. Наводяться кількісні дані по адсорбції тільки одного з іонів важких металів (заліза) і згадується, що на цьому вуглецевомінеральному сорбенті йде очищення від іонів інших важких металів, але конкретні дані відсутні.

В основу винаходу поставлена задача створення способу очищення води від іонів важких металів, у якому завдяки використанню вуглецевомінерального сорбенту. Отриманого на основі

(13) A

(11) 71855

(19) UA

відходів непаливної переробки бурих вугіль забезпечується ефективна адсорбція комплексу іонів важких металів, підвищується величина питомої адсорбції при скороченні часу статистичної сорбції і забезпечується утилізація відходів виробництва.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі очищення води від іонів важких металів, що включає сорбційне контактування вуглецевомінерального сорбенту з водою в статичних умовах, відповідно до винаходу, як сорбент використовують вуглецевомінеральні сорбенти, отримані на основі відходів непаливної переробки викопного бурого вугілля, для комплексного очищення від суміші іонів важких металів, контактування ведуть протягом 0,25-1,0 год. при масовому співвідношенні вода:сорбент рівному 100 - 1:5.

Вуглецевомінеральний сорбент одержали за наступною методикою. Залишкове буре вугілля (ЗБВ), дисперсістю 0-100мкм, отриманий як відхід після непаливної переробки бурого вугілля (БВ) Олександрійського родовища за технологією витягу з нього постачання гуматів амонію [4]. Відхід у стані поставки містить вологу $W^a=63,6\%$, сухої речовини 36,4%. ЗБВ і цемент (Ц) марки м-400 змішують у співвідношенні ЗБВ:Ц=10:1, перемішують у змішувачі до одержання однорідної маси, що гранулюють, продавлюють через фал'єри діаметром 1,5-2,0мм. Сушать у природних умовах на повітрі. Вихід гранульованого сорбенту (діаметр 1,0-1,5мм) складає 94,0-95,3% на суху масу вихідних, насипана щільність 0,35-0,37г/см³, зміст вуглецю 21,0-22,7%.

Отриманий за вищенаведеною методикою вуглецевомінеральний сорбент використовували для очищення води від суміші іонів важких металів, що включає іони міді, цинку, свинцю, заліза, в умовах статичної сорбції. Вихідну і залишкову концентрацію іонів важких металів визначали полярографічне на полярографі марки ПУ-1 за стандартною методикою.

Приклад 1.

Вихідну воду, що очищається у кількості 100см³, яка містить суміш іонів важких металів концентрацією (мг/дм³): Cu(II)-98,57; Zn(II)-98,70; Pb(II)-91,42; Fe(III)-99,00; сумарна концентрація іонів - 387,69, поміщають у конічну колбу, обсягом 250см³, додають на 1,0г вуглецевомінерального сорбенту, співвідношення розчину іонів важких металів адсорбент дорівнює 100:1, і перемішують на механічному струшувачі протягом 0,5 год.

По завершенні 0,5 год. очищений водяний розчин відокремлюють декантуванням від твердої фази - сорбенту і полярографічно визначають залишкову концентрацію іонів важких металів, що складає мг/дм³: Cu(II)-3,73; Zn(II)-17,1; Pb(II)-сліди, менше 0,01; Fe(III)-4,8; сумарно - 25,64.

Питома сорбція суміші з чотирьох іонів визначається як сума іонів, що були поглинуті на один грам сорбенту з 100см³ випробовуваного розчину.

Спит
 $=9,484+8,182+9,141+9,420=36,225=36,23\text{мг/дм}^3$
 сорбенту.

Ступінь очищення по окремим іонам, %:

Cu(II)-96,22; Zn(II)-82,68; Pb(II)-99,00; Fe(III)-95,15; ступінь сумарного очищення від чотирьох іонів важких металів складає - 93,44%.

Приклад 2.

Спосіб проведення прикладу аналогічний способу приведеному в прикладі 1. Вихідні концентрації ті ж самі, співвідношення води:сорбент також 100:1.

Відмінність полягає в тому, що час контакту води із сорбентом збільшене до 1,0 год. Ступінь очищення по окремих іонах складає, %: Cu(II)-96,25; Zn(II)-99,99; Fe(III)-95,20; сумарна - 93,39%.

Приклад 3.

Спосіб проведення експерименту аналогічний прикладу 1, узята та ж вихідна вода, ті ж співвідношення вода:сорбент. Відмінність у тім, що час контакту вода - сорбент складає 0,25 год. Загальний ступінь очищення води від суміші іонів складає 93,03%.

Приклад 4.

Спосіб проведення експерименту аналогічний прикладу 1. Вихідна вода та ж, час контакту води із сорбентом те ж, що й у прикладі 1-0,5 год. Відмінність у тім, що співвідношення вода:сорбент складає 100:2.

Загальний ступінь очищення води від суміші іонів складає 96,9%.

Приклад 5.

Спосіб проведення експерименту аналогічний прикладу 1, узята та ж концентрація іонів важких металів у вихідній воді, час контакту вода - сорбент 0,5 год.

Відмінність у співвідношенні вода:сорбент, що дорівнює 100:4. Загальний ступінь очищення води складає 98,66%.

Приклад 6.

Спосіб проведення експерименту аналогічний прикладу 1, вихідна концентрація іонів важких металів і час контакту вода - сорбент такі ж. Відмінність у співвідношенні вода:сорбент, що дорівнює 100:5.

Загальний ступінь очищення води складає 98,84%.

Дані по концентрації іонів важких металів після сорбції, а також інші характеристики (S пит., рН, співвідношення / вода:сорбент) прикладів 1-6 приведені в таблиці 1.

Для порівняння в таблиці 1 зазначені параметри, що характеризують результати очищення води в статичних умовах сорбції по способу прототипу [3].

При порівнянні результатів сорбційного очищення (приклади 1-6) і при порівнянні їх з даними прототипу (див. таблицю 1) очевидні наступні закономірності.

Оптимальним часом сорбції є 0,5 год., тоді як зменшення часу контакту до 0,25 год. знижує ступінь очищення, хоча і незначно, а збільшення часу контакту до 1,0 год. практично не збільшує її (приклади 1, 3, 2). Тоді як по способу прототипу тривалість статистичної сорбції склала 20,0 год. (приклади А-Г). Ступінь очищення по запропонованому способу стабільна в межах 93,03-98,8%, нижній показник істотно нижче (на 11%) у порівнянні зі способом, що заявляється.

Співвідношення вода:сорбент у способі, що заявляється, складає 100:1-5 (приклади 1-6), що істотно вище, ніж у прототипі 5:1 (приклади А-Г). Відповідно в 9-2 рази вище питома сорбція.

Спосіб, що заявляється, на відміну від прототипу, дозволяє здійснити комплексне очищення від іонів важких металів.

Вуглецевомінеральний сорбент по способі, що заявляється, одержують з відходів виробництва ЗБВ з добавкою сполучного - цементу. Спосіб його одержання більш простий і не вимагає енергетич-

них витрат для активізації (на відміну від прототипу). Використання відходів ЗБВ в даному вуглецевомінеральному сорбенті дозволяє одночасно вирішити проблему утилізації відходів виробництва, що забезпечує рішення істотних задач сучасної екології.

Таблиця № 1.

Сорбційна очистка води від суміші іонів важких металів вуглецевомінеральним сорбентом.

№№ п/п	Концентрація іонів важких металів. С, мг/дм ³					Питома сорбція суміші іонів, 8плит, мг/г сорбенту	рН розчинів	Відношення вода : сорбент	Тривалість сорбції, т, ч.	Загальна ступень сорбційної очистки суміші, %
	Си (II)	Zn (II)	Pb (II)	Fe (III)	Загальна					
Вихідна вода										
	98,57	98,70	91,42	99,00	387,69	-	6,40	-	-	-
Після сорбційної очистки										
1	3,73	17,10	<0,01	4,80	25,64	36,23	5,80	100:1	0,5	93,44
2	3,70	17,15	<0,01	4,75	25,61	36,21	5,75	100:1	1,0	93,39
3	3,90	18,20	<0,01	4,90	27,01	36,07	6,15	100:1	0,25	93,03
4	1,80	8,40	<0,01	2,15	12,36	18,77	5,95	100:2	0,5	96,90
5	0,72	3,50	<0,01	0,93	5,18	9,56	6,80	100:4	0,5	98,66
6	0,51	3,00	<0,01	0,83	4,49	7,66	6,90	100:5	0,5	98,84

Таблиця № 2.

По способу прототипу [3]

№№ п/п	Концентрація іонів заліза. С, мг/дм ³		Питома сорбція суміші іонів, S _{пит} , мг/г сорбенту	рН розчинів	Відношення вода:сорбент	Тривалість сорбції, т, ч.	Загальна ступень сорбційної очистки суміші, %
	у вихідній воді	після очистки					
A	100	1,2	0,49	-	5:1	20,0	98,80
B	200	4,5	0,96	-	5:1	20,0	97,75
B	500	0,83	2,1	-	5:1	20,0	83,40
Г	1000	180,0	4,2	-	5:1	20,0	82,00

Літературні джерела, використані при складанні заявки:

1. Тарасович Ю.И. Природні сорбенти в процесах очищення води. Київ: Наукова думка, 1981. - С.172.

2. Пат Ru №2051112, МКУ С 02 F 1/28. Опубл. 27.12.95. Бюл. №36.

3. Пат Ru №2046102 МКУ 3 02 F 1/8, 1/64. Опубл. 20.10.95. Бюл. №29. (Прототип).

4. Пат РФ №2015951. МКИ С 05 F 11/02, опубл. 15.07.94. Бюл. №13. Способ получения безбалластного гумата аммония / Бутюгин А.В., Иванов А.С., Зубкова Ю.Н.