



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 4127

(13) U

(51) 7 C02F1/28

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД ВИСОКОТОКСИЧНИХ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

1

2

(21) 2004010408

(22) 20.01.2004

(24) 17.01.2005

(46) 17.01.2005, Бюл. № 1, 2005 р.

(72) Пономарьова Ірина Борисівна, Забазнова Світлана Володимирівна, Плевако Марина Зосімовна, Шараніна Людмила Георгіївна, Подмарков Володимир Іванович

(73) ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(57) Спосіб очищення стічних вод від високотоксичних іонів важких металів, який включає контактування з вуглецевим сорбентом, який відрізняється тим, що як вуглецевий сорбент використовують відходи виробництва непаливної переробки бурого вугілля при масовому співвідношенні сорбент : іони важких металів 50÷2000 : 1, при тривалості контактування 0,1-1,0 год.

Корисна модель відноситься до області очищення природних і стічних вод від токсичних речовин і може бути використаний для очищення води від іонів важких металів в комунальних очисних спорудах, на підприємствах хімічної промисловості, чорної і кольорової металургії. Спосіб забезпечує очищення води від іонів важких металів з одночасним їх концентруванням на сорбенті для подальшої утилізації.

Відомим аналогом способу очищення води [1, 2], в яких для очищення від іонів важких металів використовують вуглецеві сорбенти, отримані на основі природного вугілля, а також активоване вугілля [3].

Недоліком цих способів є їхня порівняно невелика ефективність, складність технології отримання сорбентів і апаратурного оформлення процесу водоочистки.

Технологія очищення від іонів ртуті за способом аналога [3] припускає для підвищення ступеня очищення додаткове введення у стічні води, що очищаються, нафтопродуктів (мазутної фракції) при масовому співвідношенні іонів ртуті та нафтопродуктів 1:1 з наступним фільтруванням через активоване вугілля марки БАВ. Недолік цього способу в тому, що відбувається суттєве вторинне забруднення вод, які очищаються, нафтопродуктами в межах 0,14-3,82 мг/дм³.

Найближчим за технічною сутністю і результатом, що досягається, вибраний в якості прототипу є спосіб очищення від іонів важких металів, а саме талію, що включає контактування із вуглецевим сорбентом, в якості якого використовують буре вугілля і відходи його непаливної переробки [4].

Недолік очищення за способом прототипу в його обмеженості - запатентоване адсорбційне очищення тільки від іонів талію; очищенні від іонів талію води отримують вторинне забруднення гуміновими кислотами, гуматами, що переходять у розчин із сорбентів (бурого вугілля, залишкового бурого вугілля), що забарвлюють розчин у коричневий колір. Для усунення вторинного забруднення необхідне проведення ряду операцій реагентного доочищення: підкислення розчину до pH 2-3, при якому виділяється осад гумінових кислот, відстоювання і фільтрування для виділення осаду від розчину, підлужнення очищених вод до pH 6-7. Ступінь очищення коливається в широких межах від 43 до 100%.

В основу корисної моделі поставлене завдання створення способу очищення води від іонів важких металів, в якому завдяки використанню вуглецевого сорбенту, отриманого із відходу непаливної переробки бурого вугілля, забезпечується ефективне очищення в стабільно високих межах від іонів важких токсичних металів кадмію та свинцю і за рахунок цього розширюється номенклатура вуглецевих сорбентів; скорочується тривалість процесу водоочищення; усувається вторинне забруднення стічних вод гуміновими речовинами; спрощується технологія процесу доочищення:

усувається необхідність реагентного доочищення від розчинних гуматів;

вирішують екологічні проблеми утилізації вуглецевих відходів виробництва і концентрування цінних металів.

Поставлене завдання вирішується тим, що в

(13) U

(11) 4127

(19) UA

способи очищення води від високотоксичних іонів важких металів, що включає контактування з вуглецевим сорбентом, згідно винаходу використовують в якості сорбенту модифіковане залишкове буре вугілля (ЗБВ), отримане із відходів непаливної переробки вугілля в результаті гермомодифікації і активації, очищення ведуть протягом 0,1-1,0 год, при масовому співвідношенні сорбент іони важких металів 50-2000 1, pH 6,50-7,50

Вихідна сировина для отримання сорбенту М-II - відходи непаливної переробки землистого бурого вугілля Олександрійського родовища, що утворюється після виділення із нього рістстимулюючих гуматів амонію за технологією [5]

Вибір іонів кадмію, свинцю в якості об'єктів очищення обґрунтований тим, що вони входять, поряд з ртуттю, в групу найнебезпечніших техногенних токсикантів

Ці речовини, потрапляючи в оточуюче середовище, надовго затримуються в ґрунті, поступово сорбуючись рослинами, або із втратами, дощами, водами розповсюджуючись на тисячі кілометрів від місця надходження з водою, повітрям, іжею вони надходять в організм людини, тварин В результаті цього виникає ряд негативних наслідків гострі отруєння із летальним кінцем, поступове накопичення токсикантів в організмі, що виявляється через роки, погіршення генофонду людини, що проявляється у народженні дітей з відхиленнями від психічної та фізичної норми У людей із хронічною токсикацією свинцем з'являються мігрені, запаморочення, підвищення втомлюваності, дратівливість, порушення сну, погіршення пам'яті, м'язова спотворення

Кадмій викликає ракові захворювання Рак легень - результат тривалого впливу аерозолію оксиду кадмію Тютюн - рослина, яка найбільш акумулює солі кадмію із ґрунту - до 2 мг/кг Щоденно із іжею, водою, повітрям в організм надходить до 0,2 мг Cd У місцевих жителів вміст кадмію в крові в десятки - сотні раз більший, ніж у жителів сільських місцевостей За рекомендацією ВОЗ (Всесвітня Організація Охорони Здоров'я) припустима добова доза кадмію - 70 мкг Реальне ж надходження в організм - 150 мкг/добу Джерела надходження свинцю, кадмію в навколишнє середовище загальні - це ТЕС, заводи по переробці поліметалічних руд, двигуни внутрішнього згорання Використовують кадмій у виробництві нікель-кадмієвих акумуляторів та побутових батарей, аварійних і регулюючих стержнів для атомних реакторів Кадмій входить в склад сплавів, каталізаторів, лазерних матеріалів, барвників, стабілізаторів Використовують кадмій і як антикорозійне покриття виробів із заліза, сталі Утилізація кадмію важлива виходячи із обмеженості його в природі Сполук кадмію у земній корі дуже мало - $8 \cdot 10^{-6}\%$ Не існує покладів кадмію, він входить малою часткою (0,1%) в поліметалічні руди Pb, Cu, Zn Встановлені граничні допустимі концентрації (ГДК) свинцю, кадмію Так у воді ГДК_{Pb} - 0,03, ГДК_{Cd} - 0,001 мг/дм³, лімітуючий показник шкідливості - клас небезпечності - 2 для обох іонів [6] Виходячи із уявлень про високу токсичність іонів Cd, Pb і загальних джерел їх надходження в біосферу, вони були вибрані як об'єкти

дослідження і був розроблений спосіб очищення, що заявляється

Вуглецевий сорбент М-II отримують із ЗБВ, дисперсністю 1,0-2,0 мм, що утворюється як відходи після вилучення гуматів амонію Вихідне ЗБВ піддають модифікації шляхом термообробки і активації в м'яких умовах Отриманий вуглецевий сорбент М-II має розкриті поверхню ($S_{\text{пит}} - 294,0-300,0 \text{ м}^2/\text{г}$), тоді як питома поверхня вихідного ЗБВ дорівнює $1,0-1,2 \text{ м}^2/\text{г}$ Сорбент М-II використовують для очищення води від іонів Cd (II), Pb (II)

Спосіб очищення та результати його проведення представлені в наступних прикладах

Приклад 1 В колбу, ємністю 250 см³, вміщують 100 см³ водного розчину нітрату кадмію, що містить іони Cd (II) в концентрації 100 мг/дм³ Додають 1,0 г сорбенту М-II, перемішують протягом 0,25 год на апараті для струшування рідини в лабораторному посуді марки АБУ- 6п

Прозорий розчин декантацією відділяють від твердої фази сорбенту М-II Полярнографічно визначають концентрацію Cd (II) в очищеному розчині, яка становить 0,020 мг/дм³, ступінь очищення 99,98%, pH очищеної води 7,55

Приклад 2 Методика проведення експерименту аналогічна приведеній в прикладі 1 Відмінність у часі контактування сорбент сорбат (іони Cd (II)), який становить 0,1 год

Концентрація Cd (II) в очищеній воді - 10,0 мг/дм³, ступінь очищення 90,0%, pH 6,20

Приклад 3 Методика проведення експерименту аналогічна приведеній в прикладі 1 Відмінність у часі контактування, який становить 1,0 год

Концентрація Cd (II) в очищеній воді - 0,020 мг/дм³, ступінь очищення 99,98%, pH 7,70

Приклад 4 Методика проведення експерименту аналогічна приведеній в прикладі 1 Відмінність у кількості введенного сорбенту М-II, яка становить 0,5 г

Концентрація Cd (II) в очищеній воді - 5,0 мг/дм³, ступінь очищення 95,0%

За методикою експерименту приклада 1 приведені інші приклади (5-9), які відрізняються концентрацією іонів Cd (II), Pb (II) у вихідному розчині

Результати сорбційного очищення, отриманні в прикладах 1-9 представлені в таблиці

Аналізуючи результати експерименту, виявили наступні закономірності Оптимальним часом контактування сорбент-сорбат необхідно вважати 0,25 год, так як збільшення часу контакту до 1,0 год (приклад 3) не впливає на ступінь очищення, тоді як скорочення часу до 0,10 год знижує ступінь очищення до 90,00% (приклад 2) Тому всі інші експерименти проводили протягом 0,25 год (приклади 4-9)

Співвідношення сорбент сорбат варіювали в межах 50-2000 1, співвідношення 50 1 визначає нижню межу очищення (95,00%), тоді як при співвідношеннях 100 1 до 2000 1 ступінь очищення наближається до кількісного (99,99%) Оптимальним слід вважати співвідношення сорбент сорбат 100 1, тривалість контактування - 0,25 год (приклади 1,3, 5-7) Очищення до норм ГДК і нижче було досягнуте в прикладах 6 (від Cd (II)) і в прикладах 7-9 (Pb (II))

Як видно із наведених прикладів та аналізу отриманих даних проведення очищення від іонів важких металів Cd (II), Pb (II) на сорбенті M-II у способі, що заявляється, дозволяє забезпечити ефективне очищення в стабільно високих, практично кількісних, межах, за способом прототипу ступінь очищення варіювалась в широких межах від 42,60 до 99,99%.

Тривалість очищення скорочена до 0,25 год. (в способі прототипу - 1 год.). Очищенні води вільні від вторинних забруднень гуміновими речовинами, гуматами, що усуває необхідність їхнього доочищення.

Поряд з цим вирішуються екологічні проблеми утилізації твердих вугільних відходів виробництва, концентрування іонів токсичних важких металів.

Таблиця

Очищення водних розчинів від іонів важких металів кадмію (II), свинцю (II) на сорбенті M-II

№ прик.	Концентрація іонів важких металів у воді, мг/дм ³		Маса сорбен-ту, г	Співвідношення сорбент: сорбат (мас.)	Тривалість очищення, год.	РН очищеної води	Ступінь очищення, %
	Вихідна	Після очищення					
Очищення від іонів кадмію (II)							
1	100	0,020	1,0	100:1	0,25	7,55	99,98
2	100	10,000	1,0	100:1	0,10	6,20	90,00
3	100	0,020	1,0	100:1	1,00	7,70	99,98
4	100	5,000	0,5	50:1	0,25	6,50	95,00
5	50	0,010	1,0	200:1	0,25	6,68	99,99
6	5	Не знайдено	1,0	200:1	0,25	6,31	100,00
Очищення від іонів свинцю (II)							
7	100	0,022	1,0	100:1	0,25	7,50	99,98
8	50	0,011	1,0	200:1	0,25	7,30	99,98
9	5	Не знайдено	1,0	2000:1	0,25	6,45	100,00

Літературні джерела, використані при складанні заявки:

1. А.с. №1758023, SU, МКН C02F 1/62. Опубл. 30.08.92. Бюл. №32.
2. А.с. №1650599, SU, МКН C02F 1/24. Опубл. 23.05.91. Бюл. №19.
3. А.с. №1291549, SU, МКН C02F 1/62. Опубл. 23.02.87. Бюл. №7.

4. Пат. Укр. №32786, МПК C02F 1/62. Опубл. 15.02.2001. Бюл. №1 (Прототип).

5. Пат. RU. №2015951, МКИ C05F 11/2. Опубл. 30.07.91. Бюл. №13.

6. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнений. СанПиН 4630-88. М. - 1988.

