



УКРАЇНА

(19) UA (11) 43981 (13) U
(51) МПК (2009)
C02F 1/62МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОЧИСТКИ ПРОМИСЛОВИХ СТІЧНИХ ВОД ВІД ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

1

2

(21) u200903800

(22) 17.04.2009

(24) 10.09.2009

(46) 10.09.2009, Бюл.№ 17, 2009 р.

(72) ВИСОЦЬКИЙ СЕРГІЙ ПАВЛОВИЧ, ФИЛИП-
ЧУК ВІКТОР ЛЕОНІДОВИЧ, ФИЛИПЧУК ЛЕОНІД
ВІКТОРОВИЧ(73) ВИСОЦЬКИЙ СЕРГІЙ ПАВЛОВИЧ, ФИЛИП-
ЧУК ВІКТОР ЛЕОНІДОВИЧ, ФИЛИПЧУК ЛЕОНІД
ВІКТОРОВИЧ

(57) 1. Спосіб очистки промислових стічних вод від важких металів, що включає введення сульфиду натрію, підлужування, коагулювання, прояснення, фільтрування, пропускання води через катіонітовий фільтр з сильноокислотним катіонітом та аніонітовий фільтр з слабоосновним аніонітом, який **відрізняється** тим, що додавання коагулянту проводять перед введенням сульфиду натрію, а перед катіонітовим фільтром з сильноокислотним катіонітом воду додатково пропускають через катіонітовий фільтр з карбоксильним катіонітом.

2. Спосіб очистки промислових стічних вод від важких металів за п. 1, який **відрізняється** тим, що для коагулювання стічної води використовують алюмінієвий коагулянт.

Корисна модель відноситься до способів очищення стічних вод промислових підприємств від важких металів і може бути застосована для глибокого вилучення важких металів із виробничих стічних вод.

Відомий спосіб реагентної очистки від іонів важких металів промислових стічних вод, згідно якому проводиться осаження важких металів у вигляді гідроксидів або карбонатів за рахунок нейтралізації стічних вод за допомогою різних лужних реагентів, наприклад гідроксидів кальцію, натрію, карбонатів натрію, кальцію. Далі для укрупнення зависі у воду додається коагулянт та синтетичний флокулянт. Утворений осад осаджується у відстійнику і при необхідності подальше прояснення стічної води проводиться на механічних фільтрах [1, 2, с. 164-189].

При такій нейтралізації стічних вод деякі іони важких металів осаджуються у вигляді карбонатів,

3. Спосіб очистки промислових стічних вод від важких металів за п. 1, який **відрізняється** тим, що співвідношення об'ємів карбоксильного катіоніту та сильноокислотного катіоніту катіонітових фільтрів

приймають згідно залежності $\frac{V_k}{V_{ск}} = \frac{\lambda \cdot E_{ск}}{K \cdot E_k}$, де

$V_k, V_{ск}$ - відповідно об'єми карбоксильного та сильноокислотного катіонітів, m^3 ; $E_k, E_{ск}$ - робочі обмінні ємності поглинання карбоксильного та сильноокислотного катіонітів, $гекв/m^3$; λ - лужність у воді перед фільтром з карбоксильним катіонітом, $мгекв/л$; K - сума аніонів сильних кислот у воді перед фільтром з сильноокислотним катіонітом, $мгекв/л$.

4. Спосіб очистки промислових стічних вод від важких металів за п. 1, який **відрізняється** тим, що підлужування води проводять за допомогою самонастроювальної системи автоматичного керування технологічним процесом з використанням промислового контролера та імпульсного дозування реагентів.

розчинність яких менша, ніж відповідних гідроксидів металів, що підвищує глибину їх осаження. Недоліком наведеного способу є те, що при наявності у стічній воді суміші важких металів, деякі з них переважно осаджуються у вигляді тільки гідроксидів (тривалентний хром) або карбонатів. При цьому розчинність цих малорозчинних сполук сильно розрізняється в залежності від виду металу, величини рН, що призводить до неповного їх осаження. Крім того, додавання коагулянту після підлужування стічної води призводить до зниження її рН внаслідок реакції гідролізу коагулянту, що призводить до часткового розчинення утворених малорозчинних сполук важких металів. Все це знижує ефективність очищення металомістких стічних вод.

Відомий спосіб очищення стічних вод гальванічних виробництв від важких металів, що включає послідовне введення сульфиду натрію, солей залі-

(13) U

(11) 43981

(19) UA

за (II) або заліза(III) у якості коагулянту та фільтрування стічної води [3, с. 15-23].

Цей спосіб дозволяє додатково підвищити ступінь вилучення важких металів за рахунок утворення сульфідів металів, які мають меншу розчинність, ніж гідроксиди та карбонати. Однак під час введення сульфідів, особливо при наявності у стічній воді органічних сполук, спостерігається утворення дуже мілких пластівців сульфідів металів, які практично не затримуються при седиментації та фільтруванні. Додавання залізних коагулянтів після сульфиду натрію не дозволяє ефективно скоагулювати завислі речовини. Вода змінює колір, утворюється значна кількість мілких завислих речовин, які практично не затримуються при фільтруванні. Сульфід натрію в першу чергу реагує з іонами заліза з утворенням сульфідів заліза, які мають меншу розчинність, ніж сульфіді інших металів. Крім того, деякі важкі метали, наприклад тривалентний хром, не утворюють сульфідів, що не дозволяє досягти їх глибокого осадження і потребує додаткового підлужування стічної води після введення сульфиду натрію. Внаслідок цього ефективність вилучення важких металів у вигляді сульфідів є недостатньою.

Відомий спосіб очистки стічних вод від важких металів іонообмінними фільтрами, що включає пропускання води через аніонітний фільтр з сильноосновним аніонітом, змішувач, прояснювач та катіонітний фільтр з сильноокислотним або слабоокислотним катіонітом [4].

Цей спосіб дозволяє відмовитись від реагентного підлужування стічної води за рахунок його протікання у аніонітовому фільтрі та додатково вилучити катіони металів у катіонітовому фільтрі. Однак при підлужуванні стічної води у аніонітовому фільтрі можливе утворення гідроксидів важких металів, які поступово незворотно заколюматовують іонообмінне завантаження, що призводить до зниження ефективності його роботи. Крім того, величину підлужування у аніонітовому фільтрі не можна регулювати в залежності від коливань концентрації важких металів у вихідній воді або від виду металів, які потребують різні рН гідратування. Все це не дозволяє досягти високої ефективності вилучення важких металів.

Найбільш близьким до технічного рішення, що пропонується, є спосіб очистки відпрацьованої води від іонів важких металів у виробництві баліститного порошку, який включає обробку виробничої стічної води карбонатом натрію до рН 9-10, додавання поліакриламідів, фільтрування та подальше пропускання води через сорбційний фільтр з активованим вугіллям, сильноокислотний катіоніт КУ-2-8 та слабоосновний аніоніт АН-31 [5].

Даний спосіб дозволяє значно підвищити ступінь вилучення важких металів за рахунок точного реагентного регулювання рН осадження важких металів та додаткового їх вилучення під час пропускання води через сильноокислотний катіоніт. Однак пропускання лужної води через сильноокислотний катіоніт знижує ефективність роботи такого катіоніту у лужному середовищі, що призводить до проскакування залишків важких металів в очищену воду. Крім того, попереднє реагентне осадження

важких металів у вигляді карбонатів та гідроксидів є недостатньо ефективним при наявності органічних та комплексоутворюючих сполук у вихідній стічній воді, що призводить до погіршення роботи катіоніту. В результаті застосування такого способу не дозволяє досягти глибокого вилучення важких металів.

В основу корисної моделі поставлена задача підвищення ступеня очистки промислових стічних вод від важких металів.

Поставлена задача досягається тим, що у запропонованому способі очистки промислових стічних вод від важких металів, який включає введення сульфиду натрію, підлужування, коагулювання, прояснення, фільтрування, пропускання води через катіонітний фільтр з сильноокислотним катіонітом та аніонітний фільтр з слабоосновним аніонітом, додавання коагулянту проводять перед введенням сульфиду натрію, а перед катіонітним фільтром з сильноокислотним катіонітом воду додатково пропускають через катіонітний фільтр з карбоксильним катіонітом. При цьому для коагулювання стічної води використовують алюмінієвий коагулянт. Співвідношення об'ємів карбоксильного катіоніту та сильноокислотного катіоніту приймають

$$\frac{V_k}{V_{ск}} = \frac{\lambda \cdot E_{ск}}{k \cdot E_k},$$

згідно залежності від об'єми карбоксильного та сильноокислотного катіонітів, m^3 , $E_k, E_{ск}$ - робочі обмінні ємності карбоксильного та сильноокислотного катіонітів, $г\cdot екв/м^3$; λ - лужність у воді перед фільтром з карбоксильним катіонітом, $г\cdot екв/л$; k - сума аніонів сильних кислот у воді перед фільтром з сильноокислотним катіонітом, $г\cdot екв/л$. Підлужування води проводять за допомогою самонастроювальної системи автоматичного керування технологічним процесом з використанням промислового контролера та імпульсного дозування реагентів.

Завдяки введенню коагулянту у стічну воду перед додаванням сульфиду натрію та її підлужуванням утворення гідроксидів коагулянту протікає під час утворення малорозчинних сполук із сульфідами і сприяє додатковому співосадуванню різних металів та сорбції органічних домішок, які негативно впливають на процес іонообмінної очистки стічної води.

Додавання у воду алюмінієвого коагулянту є більш ефективним, ніж залізного, оскільки алюміній не утворює нерозчинних сполук із сульфідами і сприяє додатковому співосадуванню різних металів та сорбції органічних домішок, які негативно впливають на процес іонообмінної очистки.

Додаткове пропускання стічної води через катіонітний фільтр з карбоксильним катіонітом перед катіонітним фільтром з сильноокислотним катіонітом дозволяє нейтралізувати лужне середовище, додатково вилучити в цих умовах важкі метали і створити сприятливі умови для їх глибокого видалення на катіонітовому фільтрі з сильноокислотним катіонітом.

Прийняття співвідношення об'ємів карбоксильного катіоніту та сильноокислотного катіоніту катіонітних фільтрів згідно залежності

$\frac{V_k}{V_{ск}} = \frac{\lambda \cdot E_{ск}}{\kappa \cdot E_k}$ надає можливість уникнути перевитрат карбоксильного катіоніту та регенераційного розчину і досягти практично повного вилучення іонів важких металів.

Проведення підликування стічної води за допомогою самонастроювальної системи автоматичного керування технологічним процесом з використанням промислового контролера та імпульсного дозування реагентів дозволяє досягти стабільності встановлення потрібних значень рН незалежно від коливань їх вихідних значень, буферності та концентрацій домішок у вихідній воді, що забезпечує високу ефективність реагентного вилучення важких металів. Самонастроювальна система в залежності від параметрів вихідної води автоматично змінює коефіцієнти регулятора, що дозволяє гнучкіше проводити ефективне дозування реагентів. Імпульсне дозування реагентів дозволяє точніше вводити необхідну кількість реагенту для забезпечення потрібного ступеня осаждення важких металів і запобігти передозуванню реагентів.

Спосіб очистки промислових стічних вод від важких металів здійснюється таким чином.

У стічну воду спочатку дозується алюмінієвий коагулянт, після чого вводиться сульфід натрію, який утворює з важкими металами малорозчинні сульфідні і одночасно підликує стічну воду. Далі вода підликується лужним реагентом до рН осаждення металів, в результаті чого утворюються гідроксиди металів, наприклад тривалентного хрому, та алюмінію. Гідроксиди алюмінію сорбують органічні домішки, які можуть негативно впливати на іонообмінне вилучення важких металів, та сприяють ефективній коагуляції сульфідів і співосажденню залишків важких металів. Необхідність застосування алюмінієвого коагулянту, пояснюється тим, що алюміній не утворює нерозчинних сполук із сульфідами та менш здатний до комплексоутворення з органічними домішками на відміну від залізного коагулянту. Дозу сульфиду натрію приймають до іонів важких металів у співвідношенні (1-1.5): 1, коагулянтів від 80 до 150 мг/л за товарним продуктом. Далі вода відстоюється і фільтрується.

Оскільки після фільтрування лужної стічної води в ній залишається деяка відносно стала концентрація важких металів, яка визначається розчинністю сульфідів та гідроксидів металів, то фільтровану воду послідовно пропускають через катіонітовий фільтр з карбоксильним катіонітом, катіонітовий фільтр сильнокислотним катіонітом і аніонітовий фільтр з слабоосновним аніонітом. При проходженні води через катіонітовий фільтр з карбоксильним катіонітом лужність її знижується до нейтральної реакції і проходить процес вилучення залишків важких металів. При пропусканні води через катіонітовий фільтр з сильнокислотним катіонітом додатково більш глибоко вилучаються важкі метали, а також катіони нейтральних солей і одночасно знижується рН води. Під час прохо-

дження води через аніонітовий фільтр з слабоосновним аніонітом кисле середовище нейтралізується і з води вилучаються аніони сильних кислот. При цьому карбоксильний катіоніт поглинає з води катіони у кількості, еквівалентній її лужності, а сильнокислотний - практично всі катіони які залишились в воді після поглинання на карбоксильному катіоніту. Тобто, проходження води через іонообмінні фільтри дозволяє поряд із глибоким вилученням важких металів провести додаткове її знесолоння. Це забезпечує встановлені вимоги до важких металів та мінерального складу з точки зору скиду очищеної стічної води у водоймища або повторного її застосування у виробничих операціях.

Регенерацію катіонітів проводять розчином сірчаної або соляної кислот, а аніоніту - розчином каустичної або кальцінованої соди. В процесі регенерації карбоксильний катіоніт здатний регенеруватись з питомими витратами реагенту близькими до стехіометричних величин, а сильнокислотний - з питомими витратами 2-2,5 г/екв/г/екв поглинутих катіонів. В зв'язку з цим співвідношення об'ємів завантажень іонітів в катіоні-

вих фільтрах встановлюється, як $\frac{V_k}{V_{ск}} = \frac{\lambda \cdot E_{ск}}{\kappa \cdot E_k}$

де $V_k, V_{ск}$ - відповідно об'єми карбоксильного

та сильнокислотного катіонітів, м³; $E_k, E_{ск}$ - робочі обмінні ємності карбоксильного та сильнокислотного катіонітів, г/екв/м³; λ - лужність у воді перед фільтром з карбоксильним катіонітом, мг-екв/л; κ - сума аніонів сильних кислот у воді перед фільтром з сильно-кислотним катіонітом, мг-екв/л. Необхідність додержання такого співвідношення пояснюється також тим, що збільшення його призводить до перевитрат досить дорогого карбоксильного катіоніту, а зменшення - до перевитрат регенераційного розчину.

Для автоматизації технологічного процесу дозування реагентів в промисловий контролер вводяться значення рН, необхідні для підликування стічної води до заданих значень. Контролер керує роботою дозуючих пристроїв, які імпульсно подають реагенти за спеціально розробленою програмою на підставі сигналів, що надходять від давачів рН, встановлених у воді. Регулювання проводять за пропорційно-інтегрально-диференціальним (ПІД) законом, коефіцієнти якого змінюються динамічно самонастроювальною системою автоматичного регулювання в залежності від характеристик вхідної води. Це дозволяє забезпечити введення необхідної дози хімічних реагентів в умовах коливань концентрацій домішок, буферності та рН середовища.

Проводились лабораторні дослідження з вилучення важких металів із концентрованих стічних вод гальванічного виробництва відомим способом, описаним у прототипі, та запропонованим. Результати досліджень наведено у таблиці.

Вид металу	Концентрація металу у стічній воді, мг/л		
	Вихідна вода	Очищена вода	
		Відомий спосіб	Запропонований спосіб
Мідь	128	0,085	0,018
Цинк	235	0,064	0,016
Нікель	109	0,092	0,008
Хром (III)	82	0,070	0.012

Як видно з отриманих даних, використання запропонованого способу дозволяє підвищити ступінь очистки стічної води від важких металів і практично за всіма показниками досягти вимог, встановлених у більшості регіонів України для скиду у водоймища або для подачі на повторне використання.

Таким чином, запропоноване технічне рішення має суттєві відмінності від відомих способів очистки стічної води від важких металів. Так, у запропонованому способі очистки введення коагулянту у стічну воду проводять перед додаванням сульфиду натрію та її підлужуванням. В цьому випадку утворення гідроксидів коагулянту протікає одночасно з осадженням важких металів у вигляді сульфідів та гідроксидів, а гідроксиди коагулянту мають високу сорбційну здатність до співосадження важких металів, що сприяє ефективному їх вилученню.

Додавання у воду алюмінієвого коагулянту є більш ефективним, ніж залізного, оскільки алюміній не утворює нерозчинних сполук із сульфідами і сприяє додатковому співосадженню різних металів та сорбції органічних домішок, які негативно впливають на процес іонообмінної очистки.

Додаткове пропускання стічної води через карбоксильний катіоніт перед сильнокислотним катіонітом при співвідношенні об'ємів карбоксильного катіоніту та сильнокислотного катіоніту катіоніто-

вих фільтрів згідно залежності $\frac{V_k}{V_{ск}} = \frac{\lambda \cdot E_{ск}}{K \cdot E_k}$ дозволяє суттєво скоротити витрати реагентів на регенерацію катіонітних фільтрів та відповідно скиди засолених стоків і надає можливість досягти практично повного вилучення залишків важких металів при фільтруванні води через катіонітові фільтри.

Використання самонастроювальної системи автоматичного керування технологічним процесом підлужування стічної води за допомогою промис-

лового контролера та імпульсного дозування реагентів надає можливість точніше підтримувати необхідні значення рН водного середовища протягом всього циклу обробки води і забезпечити введення необхідної кількості хімічних реагентів незалежно від коливань концентрацій домішок, буферності та рН середовища, запобігти передозуванню реагентів, що в комплексі дозволяє досягнути реагентного осадження важких металів до концентрацій, які відповідають добуткам розчинності малорозчинних сполук.

В результаті запропонований спосіб дозволяє одержати якісно новий результат - підвищити ступінь очистки стічних вод від важких металів особливо згідно вимог, встановлених для їх скиду у водоймища.

Крім того, застосування запропонованого способу дозволяє знизити мінералізацію очищеної води, звести до мінімуму витрату хімічних реагентів, повністю автоматизувати процес її очистки, підвищити екологічну безпеку промислових підприємств, де утворюються металомісткі стічні води.

Джерела інформації:

1. Патент JP 03287664, кл.С02Р 1/62, опубл. 04.06.2002 р.
2. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство / Под ред. В.Н. Кудрявцева, вып.3, приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». - М.: Глобус, 1998.
3. Смирнов Д.Н., Генкин В.Е. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов.- М.: Металлургия, 1989.
4. Патент RU 2340561, кл.С02Р 1/42, опубл. 10.12.2008, бюл. № 34.
5. Патент RU 2339584, кл.С02Р 1/62, опубл. 27.11.2008, бюл. № 33.