



УКРАЇНА

(19) UA (11) 57404 (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 ОБРОБКИ ВОДНИХ СИСТЕМ

1

2

(21) 2002097667

(22) 25 09 2002

(24) 16 06 2003

(46) 16 06 2003, Бюл. № 6, 2003 р.

(72) Купрієнко Петро Йосипович, Савіна Наталя
Олексівна(73) Купрієнко Петро Йосипович, Савіна Наталя
Олексівна

(57) Спосіб обробки водних систем, що включає внесення у водну систему глинистих мінералів або їх сумішей, який відрізняється тим, що глинистий мінерал вносять разом з хлоридами, сульфатами II-х або III-х валентних металів у співвідношенні 1,0-95,0% мас по відношенню до маси глинистого мінералу, а процес проводять в інтервалі pH=6-12

Винахід стосується області очистки води сорбцією, методом коагуляції від колоїдно-дисперсних, органічних і неорганічних речовин, зокрема сорбентів на основі модифікованих глинистих мінералів і може бути використаний для очистки водних систем, що забруднені високодисперсними частинками різної природи, розчинними нафтопродуктами, а також неорганічними катіонами, в електротехнічній, металургійній, харчовій та інших галузях промисловості. Відомий спосіб з використанням сорбенту, що складається із глинистого мінералу - монтморилоніту (Піжівське родовище, Україна) та модифікатора - поліоксихлориду алюмінію (ПОХА) [Бондаренко С.В. та ін. // Укр. хім. журн. - 1996-63, № 1 с. 18-21] [1].

Готують сорбент таким чином. До 0,2М розчину $AlCl_3$ приливають розраховану кількість розчину NaOH такої ж концентрації і отримують розчин основних хлоридів алюмінію (ОХА) з молярним співвідношенням OH/Al $n = 1,83$ та $2,33$. Для отримання сорбенту монтморилоніт переводять у Na-форму і потім до розбавленої ($C = 200$ мг/л) дисперсії Na-монтморилоніту додають розраховану кількість основного хлориду алюмінію, щоб співвідношення ОХА до глини в вихідній суміші складало 6,75 мас % (2,5 ммоль/г).

Відомий сорбент призначений для очистки води від нафтовмісних продуктів. Однак, в матеріалах [1] подана сорбційна ємність сорбенту, що визначена по сорбції із газової фази. Так як сорбент призначений для роботи з розчиненими у воді органічними речовинами, то його адсорбційні властивості будуть суттєво змінюватися (зменшуватися) через конкурентну адсорбцію розчинника та адсорбату. Тому доцільно оцінити сорбційні

властивості відомого сорбенту із водних розчинів, що містять органічні сполуки.

Для оцінки сорбційної ємності, однією із стандартних речовин, що часто використовуються в практиці, є толуол [Zdrzil M., Scott K.F. The determination of surface polarity of Bi - Mo oxidation catalysts by gas chromatography "Chromatographia", 10980, 13, N2, p. 85-92] [2].

Згідно наших даних, максимальна адсорбційна ємність даного сорбенту за толуолом складає 42,77 мг/г. Сорбційну ємність визначають на приладі "Газовий аналізатор" фірми Hewlett Packard з полум'яним іонізатором, із насичених толуолом (2 г/л) водних розчинів. Таким чином, основним недоліком сорбенту [1], є його достатньо низька сорбційна ємність по органічним речовинам.

Відомий також сорбент на основі монтморилоніту [Stephen A. Boyd et al. // Clay and Clay Minerals - 1997 - 45, N5, - p. 659-669] [3]. Даний сорбент містить глинистий мінерал - монтморилоніт в Са-формі з обмінною ємністю 0,9 моль/кг і модифікатор - триметилфеніламоній бромід у кількості 0,17 - 1,00 моль/кг обмінної ємності, що згідно наших розрахунків, складає 0,3 - 1,8 мас %. Склад сорбенту, мас %

монтморилоніт	98,2 - 99,7
триметилфеніламоній	0,3 - 1,8

Готують сорбент наступним способом: в дистильованій воді розчиняють триметилфеніламоній бромід (бромід ТМФА). Суспензію глини, які містять 25 г Са-глини оброблюють добавками різних кількостей розчину бромиду ТМФА до утворення модифікованих Са-ТМФА глин. Суміш струшують в магнітній мешалці на протязі 14 - 16 годин при кімнатній температурі. Потім глини відмивають

(13) A
(11) 57404
(19) UA

дистильованою водою до негативної реакції на бромід-іон (AgNO_3)

Оптимальна сорбційна ємність за толуолом досягається при вмісті в сорбенті 1,1 мас % ТМФА і складає 55,30 мг/г

Як слідує із наведених даних, основним недоліком сорбенту [3], є недостатньо висока сорбційна ємність за органічними речовинами. Необхідно також відмітити недостатньо високу агрегативну стійкість, що призводить до агрегації та флокуляції сорбенту при його внесенні в воду, яка очищується. Це знижує ефективність сорбційного процесу та ускладнює його використання в процесі очищення води. Крім того, приготування сорбенту вимагає досить тривалого часу (14 - 16 годин за рахунок тривалості процесу модифікування), а також треба відмітити токсичність модифікатора, що використовується для приготування сорбенту. Відомий також спосіб обробки напоїв за А.С. СРСР № 168431 1991 [4]. Недоліком цього способу є недостатня ефективність при очищенні водних систем, в яких містяться катіони заліза, цинку, свинцю, кадмію. Спосіб дає можливість зменшити, або повністю видалити тільки катіони міді. Найбільш близьким до винаходу за технічною суттю та ефекту, що досягається, є спосіб очистки забруднених водних систем, який передбачає внесення в водну систему глинистих мінералів, активованих лужним реагентом (Патент РФ 2125599 6С12Н 1/02, С02F 1/28 1999) [5].

Спосіб відрізняється тим, що за реагент - модифікатор використовують похідні лужного гідролізу гліцеридів у кількості 0,5 - 12,0% по відношенню до маси глинистого мінералу, а лужний реагент для проведення гідролізу в кількості 0,5 - 5,0% від маси глинистого мінералу. Гліцериди подані похідними три-, ді-моногліцеридів, жирними кислотами, гліцерином. За лужний реагент використовують ідкий натр або ідкий калій, карбонати натрію чи калію. Спосіб реалізують таким чином: одночасно змішують порошок подібний глинистий мінерал з сухим лужним реагентом, наприклад, ідким натром, ідким калієм чи карбонатами натрію або калію та гліцеридами до одержання однорідної маси. На основі цієї суміші готується водна суспензія. Приготовлена таким чином суспензія дозується в рідину, що оброблюється (вино, соки, напої, природні та стічні води) в кількості, яка встановлюється методом пробної коагуляції (оклейки). Як слідує із наведених даних (Табл. 1), основним недоліком способу, є недостатньо висока сорбційна ємність сорбенту - активованого глинистого мінералу [2] по катіонах металів, це приводить до того, що ефективність способу має місце лише в разі невисокої концентрації катіонів, до 10 мг/л. В реальних умовах очистки промислових стоків це призводить до необхідності розбавляти забруднену воду. Крім того, при наявності підвищеного вмісту катіонів хрому в стоках, ефективність способу дуже низька. Недоліком є також низька сорбційна ємність активованого глинистого мінералу похідними лужного гідролізу гліцеридів по відношенню до розчинених у воді нафтопродуктів, яка складає 20 - 30 мг/г адсорбенту у відповідності з даними патенту.

В основу винаходу поставлено завдання - розробити склад сорбенту для очистки води, в

якому використання глинистого мінералу або суміші глинистих мінералів мало забезпечити досягнення технічного результату, а саме високу сорбційну ємність по відношенню до катіонів металу, розчинних нафтопродуктів, високу ступінь очищення забруднених вод по механізму коагуляції з подальшою седиментацією глинистого мінералу та колоїдно-дисперсних частинок, що забруднюють воду.

Для вирішення поставленого завдання запропоновано спосіб для очистки води, що вміщує глинистий мінерал або суміш глинистих мінералів, в якому, згідно із винаходом, останні вносять разом з хлоридами, сульфатами дво- чи трьох валентного металу в кількості 1,0 - 95,0% (пераховуючи на суху речовину) по відношенню до маси глинистого мінералу, а процес проводять в інтервалі $\text{pH} = 6 - 12$.

Нами встановлено, що введення в систему на основі глинистого мінералу інших глинистих мінералів та неорганічних солей, а саме хлоридів П-х або Ш-х валентного металу, або сульфатів цих же металів, приводить до утворення системи "глинистий мінерал - неорганічна сіль", яка характеризується, як ми припускаємо, високою питомою поверхнею, її активністю і здатністю до швидкої коагуляції. Наявність запропонованого способу надає реагенту властивостей комплексної дії, а саме адсорбує катіони важких металів, розчинні у воді нафтопродукти, видаляє при коагуляції колоїдно-дисперсні забруднення технологічних вод.

Таким чином, сукупність суттєвих ознак способу, що пропонується, є необхідною для досягнення технічного результату, який забезпечується винаходом - високою сорбційною ємністю реагенту по відношенню до катіонів металів, високими адсорбційними властивостями по відношенню до розчинних нафтопродуктів (біля 120 мг/г), високою ефективністю очищення води від забруднень різної природи.

Для отримання реагенту, як глинистий мінерал використовують природний мінерал - монтморилоніт, палігорскіт, гідрослюда (Дашуківське родовище, Україна), каолін (Просянівське родовище, Україна). Як неорганічні солі він містить ZnCl_2 , FeSO_4 , FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Реагент готують шляхом диспергування глинистого мінералу з солями неорганічних кислот або сумішшю глинистих мінералів.

Для отримання запропонованого реагента використовують солі ZnCl_2 - ГОСТ 4529-78, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - ГОСТ 9485-74, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - ГОСТ 4147-74, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ - ГОСТ 3758-75.

Оцінку повноти змішування глинистого мінералу або їх сумішей і відповідної солі металу оцінювали по ефективності їх очистки забрудненої води. Наявність катіонів та їх кількість у водних системах визначалась на атомно-адсорбційному спектрофотометрі С-115. Кількість розчинних у воді нафтопродуктів - на приладі "Газовий аналізатор" фірми Hewlett Packard з полум'яним іонізаторм.

Приклад 1

В водну систему, що оброблюється (лужно-кислотні, гальванічні стоки, стоки Бортницької станції аерації м. Києва, які пройшли механічну

очистку на ґратах та пісколовках), додавали 20% суспензію палигорскіту активованого K_2S (8,5мг солі на 1г мінералу) із розрахунку 3г мінералу на 1л. Систему перемішували на протязі 20 хвилин і потім витримували в стані спокою 24 години, після чого центрифугували

Приклад 2

В порошкоподібний глинистий мінерал додавали лужний реагент і гліцерид. Суміш перемішували. До 500мл неочищених стоків додавали підготовлену суміш в кількості 80мг/л, перемішували на протязі 20 хвилин та центрифугували

Приклад 3

Глинистий мінерал або їх суміш разом із - хлоридом, сульфатом П-х, Ш-х валентного металу, перемішують або дезінтерують на протязі 15 хвилин. Розрахунок ведуть по відношенню до маси глинистого мінералу. До 1 літру водної системи, яка підлягає очищенню, додають 200мг суміші, що одержали, перемішують на протязі 15 - 20 хвилин. Через 1 - 2 години, після повної седиментації процес очистки вважається закінченим

В таблиці приведені результати способів очистки води (аналогу п 1, прототипу п 2, способу, що заявляється пп 3 1 - 3 20). В запропонованих варіантах очистки технологічної води мають місце різні співвідношення глинистого мінералу або їх сумішей разом з солями неорганічних кислот. Показано вплив їх кількості на ефективність процесу очистки забруднених вод неорганічними катіонами, розчинними нафтопродуктами та процес седиментації

Як слідує із даних таблиці, граничні показники кількості реагентів визначаються повнотою очистки і часом коагуляції (седиментації) твердих частинок, освітлення системи. Кількість неорганічної солі 1% по відношенню до глинистого мінералу визначається часом седиментації, який складає 3 - 3,5 години (приклад 3 1, 3,8, 3 12). Зменшення її кількості до 0,5% приводить до того, що глинистий мінерал разом з іншими домішками випадає в осад на протязі 14 - 20 годин (приклад 3 13, 3 17). Збільшення кількості хлоридів, сульфатів 2-х - 3-х валентних металів до 95,0% по відношенню до глинистого мінералу є доцільним, у випадках, коли має місце дуже велика концентрація забруднень

(понад 1000мг/л), що дуже часто спостерігається в реальних умовах виробництва. При кількості неорганічної солі більше 95,0%, об'єм осаду, що випадає в процесі очистки, починає збільшуватися в геометричній прогресії. Оптимальна кількість хлоридів, сульфатів 2-х - 3-х валентного металу по відношенню до глинистого мінералу або його сумішей знаходиться в межах 1,0 - 95,0%. Глинистий мінерал, або його суміші, що вносяться з вказаною кількістю солей заліза, цинку, алюмінію дозволяє повністю очистити води від бруду до необхідного рівня, як за вмістом в них катіонів важких металів, так і за вмістом нафтопродуктів (приклади 3 2 - 3 7, 3 10 - 3 16, 3 18 - 3 26). Такий широкий інтервал щодо кількості солей неорганічних кислот, дозволяє очищувати води з високим вмістом в них (500мг/л та вище) неорганічних катіонів, колоїдно-дисперсних забруднень (понад 500мг/л) та розчинних нафтопродуктів (до 1000мг/л)

При порівнянні даних по очистці (в таблиці) щодо ефективності способу, що заявляється, з даними по аналогу та прототипу можна відмітити, що відомі способи не дозволяють досягти ступеня очистки аналогічного способу, що заявляється

Проведені широкі випробування способу, що заявляється, на станції нейтралізації АНТК "Антонов" м. Київ дозволили відпрацювати технологічні режими використання способу, що заявляється, для очищення технологічних вод з різним характером забруднень кислотно - лужні, гальванічні стоки, ливневі стоки. Це надає можливість цілеспрямовано варіювати природою та кількістю реагента в межах вказаних у формулі винаходу

Література

1 Бондаренко С В та ін // Укр хім журн - 1996 -63, № 1 - С 18-21

2 Zdrasil M, Scott K F. The determination of surface polarity of Bi-Mo oxidation catalysts by gas chromatography "Chromatographia", 10980,13, N2, - p 85-92

3 Stephen A. Boyd et al // Clay and Clay Minerals - 1997 - 45, N5, - p 659-669

4 А с CPCPN № 168431 1991

5 Патент РФ 2125599 6С12Н 1/02, С02F 1/28 1999

Таблиця

Результати очистки гальвано-, кислотно-лужних та ливневих стоків

№ п/п	Мінерал	Кількість солі, %				Метали, мг/л				Час осідан- ня, год	Змуплені речовини, мг/л	Нафтопродукти, мг/л
		FeCl ₃ 6H ₂ O	Al ₂ (SO ₄) ₃ 18H ₂ O	FeSO ₄ 7H ₂ O	ZnCl ₂	Zn	Fe	Cu	Cr			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	бентоніт	Аналог				6,20	25,40	0,80	25,40	24	28,00	12,80
2	палигорскіт	Прототип				0,5	2,1	0,4	18,4	центрифуга	2,9	0,2
3	Що заявляється											
3 1	бентоніт	1				0,30	0,23	0,30	2,40	4,5	6,0	10,00
3 2	бентоніт	30				0,05	0,18	0,02	1,60	2,0	3,8	1,00
3 3	бентоніт	50				0,01	0,10	0,01	0,90	1,5	2,0	0,05
3 4	бентоніт + каолін (1 1)	50				0,01	0,10	0,01	0,70	1,0	1,5	0,05
3 5	бентоніт		10			0,02	0,08	0,09	0,42	1,5	2,0	0,03

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
3 6	бентоніт+ палигорскіт (1 1)		10			0,02	0,08	0,09	0,42	1,5	1,0	0,01
3 7	бентоніт			1		0,01	0,40	<0,2	1,60	1,0	1,8	0,50
3 8	бентоніт				20	0,02	0,25	0,10	2,80	2,0	2,0	0,20
3 9	бентоніт* гідрослюда (1 1)				20	0,02	0,25	0,10	2,80	2,5	1,8	немає
3 10	бентоніт			20		0,15	0,35	0,95	0,28	4,0	3,8	0,10
3 11	бентоніт + каолін (1 1)			20		0,15	0,35	0,95	0,28	2,0	3,0	0,10
3 12	бентоніт			50		0,01	0,18	0,10	0,01	1,0	2,5	0,05
3 13	бентоніт			95		<0,01	0,09	0,05	немає	1,0	2,0	немає
3 14	бентоніт		50			<0,01	0,14	0,80	2,20	1,0	3,0	0,02
3 15	гідрослюда	20				0,12	0,28	0,40	1,50	3,0	2,5	немає
3 16	гідрослюда* каолін(1 1)	20				0,12	0,28	0,40	1,50	2,0	2,5	немає
3 17	бентоніт				0,50	0,18	0,34	1,50	3,40	14,0	2,8	0,2
3 18	палигорскіт	30				0,01	0,08	0,01	2,50	1,5	3,0	немає
3 19	палигорскіт + каолін (1 1)	30				0,01	0,08	0,01	2,50	1,5	2,0	немає
3 20	каолін			30		0,02	0,18	0,10	0,50	1,5	3,8	0,01
3 21	каолін		30			0,02	0,10	0,15	0,94	1,0	1,5	0,01
3 22	гідрослюда	0,5				0,04	0,50	1,30	2,80	центрифуга	2,5	0,1
3 23	гідрослюда		30			0,02	0,24	2,00	0,70	3,5	3,0	0,03
3 24	каолін				50	0,01	0,08	0,15	3,10	1,0	2,0	немає
3 25	бентоніт	60				0,01	0,12	0,12	0,80	1,5	2,8	0,01
3 26	гідрослюда			30		0,01	0,18	0,03	0,01	2,5	3,5	0,01
НЕОЧИЩЕНА СТИЧНА ВОДА						7,24	29,3	7,98	48,32		520	18