



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 76034

(13) C2

(51) МПК (2006)

C02F 1/28

C02F 3/34

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОЧИСТКИ ВОДИ ВІД ОРГАНІЧНИХ ЗАБРУДНЕНЬ

1

(21) 20040907759

(22) 24.09.2004

(24) 15.06.2006

(46) 15.06.2006, Бюл. № 6, 2006 р.

(72) Мешкова-Клименко Наталія Аркадіївна, Савчина Людмила Андріївна, Гречаник Сергій Вікентійович, Невинна Людмила Володимирівна, Швиденко Ольга Гаврилівна, Титаренко Надія Захарівна, Козятник Іван Петрович

(73) ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ ІМ. А.В. ДУМАНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

(56) UA 52160, C2, 15.08.2004

SU 722852, A1, 25.03.80

RU 2005695, C1, 15.01.94

RU 2051126, C1, 27.12.95

2

(57) 1. Спосіб очистки води від органічних забруднень, що включає адсорбційну очистку води на активованому вугіллі (АВ) з іммобілізованими мікроорганізмами, який відрізняється тим, що очистку здійснюють до появи у фільтраті концентрації проскакування органічних речовин, регенерацію АВ проводять, використовуючи перемінно полярний розчинник та воду, причому першою водою, неодноразово, з вмістом кисню 1,0-30,0 мг/дм³ в кількості 5-10 дм³/дм³ АВ, а далі використовують неполярний розчинник в кількості 1-3 дм³/дм³ АВ, а процес очистки здійснюють з чергуванням циклів: адсорбційна очистка води - регенерація активованого вугілля.

2. Спосіб за п.1, який відрізняється тим, що концентрацію проскакування органічних речовин визначають за показником ХСК > 0,5 мгО/дм³.

Винахід відноситься до галузі обробки води, промислових та побутових стічних вод, зокрема до адсорбційної і біоадсорбційної очистки води, і може бути використаний при очищенні води від органічних забруднень, зокрема таких як поверхнево-активні речовини (ПАР) та барвники.

Відомий спосіб очищення води від поверхнево-активних речовин з біорегенерацією адсорбенту [N. Klimenko et al. Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 230 (2003) 141-158] [1]. Суть способу полягає у попередньому нанесенні мікроорганізмів на активоване вугілля (АВ) та фільтруванні води, яка містить високомолекулярні органічні сполуки, через щільний шар активованого вугілля з іммобілізованими на ньому мікроорганізмами і після появи у фільтраті концентрації проскоку органічних речовин, як ми вважаємо, піддають традиційній регенерації, яка знищує мікроорганізми. Очищенню піддавали водний розчин, що містить неіонну ПАР ОП-10, яка складається з суміші оксиетилаталкілфенолів із загальною формулою $C_nH_{2n+1}C_6H_4(OCH_2CH_2)OH$, де $n=8-10$, а $m=4-17$ із середнім оксиетиленовим числом $m=8$. Як другий компонент використовували

ли аніонну ПАР-алкілбензолсульфонат натрію $C_nH_{2n}C_6H_4SO_4Na$, де $n=8-10$. Концентрацію розчинів підтримували в діапазоні 20-30 мг/дм³. Швидкість фільтрування розчинів через колонку - 5 м/год. Приведені дані при очищенні всього 100 дм води від ПАР ОП-10 показують, що ступінь очищення води в процесі експерименту досягала 70-75%.

Отже основним недоліком відомого способу [1] є його низька ефективність при видаленні з води таких високомолекулярних речовин, як ПАР та, на нашу думку, фактичне знищення іммобілізованих на АВ мікроорганізмів при регенерації вугілля.

Найбільш близьким аналогом до винаходу за технічною суттю та результатом, що досягається, є спосіб очищення води від розчинених органічних речовин [В.Н. Сшивальников, С.В. Яковлев, К.Н. Морозова, И.А. Начаев, В.И. Мирине. - Глубокая очистка природных и сточных вод на биосорбтерах. - Водоснабжение и санитарная техника. - Москва. - Стройиздат. - 1995, №11. - С. 6-11] [2].

Суть способу полягає в сполученні біологічних і адсорбційних стадій у єдиний біо-фізико-хімічний процес, тобто процеси адсорбції і біологічного

(13) C2

(11) 76034

(19) UA

руйнування відбуваються одночасно при очищенні води від розчинених органічних сполук. Біосорбційний процес реалізований у вертикальному апараті, що містить два шари активованого вугілля з іммобілізованими мікроорганізмами. При цьому нижній являє собою псевдозріджений шар активованого вугілля, а верхній - щільний шар АВ.

Фільтруванню в реакторі піддавали водний розчин, що містить органічні сполуки: фенол, суміш ПАР (С-12), суміш нафтопродуктів (С-16), дихлорфенол, симазин, нафтален, дифеніл, карбофос, бензапирен і ліндан. Концентрації приведених речовин складали 2-4 мгО/дм³, виражених в одиницях окисності - ХСК (хімічне споживання кисню). Воду фільтрували спочатку через псевдозріджений шар АВ, а потім через щільний шар АВ. У першому і другому шарах застосовували АВ з іммобілізованими на ньому мікроорганізмами. Показано, що в двохшаровому біосорбтері в хронічному експерименті ефективність очищення по використаним речовинам досягала 75-85%. Згідно з розрахунками проведеними нами за приведеними даними [2] ресурс роботи АВ складав 250 діб/дм³ АВ.

Таким чином, основним недоліком відомого способу [2] є його невисока ефективність видалення з водних розчинів органічних речовин, що характеризується в хронічному експерименті ступенем очистки на рівні 75-85%.

В основу винаходу поставлена задача розробити спосіб очистки води від розчинених органічних речовин на АВ з іммобілізованими мікроорганізмами, який дозволить підвищити ступінь очистки води від органічних речовин та продовжити термін дії АВ шляхом вдосконалення механізму проміжної регенерації та використання як регенераційного розчину нетрадиційної речовини. Послідовність режимів фільтрування через АВ води, що очищується, та регенераційних розчинів повинна забезпечити досягнення необхідного технічного результату - підвищення ефективності очистки води від органічних сполук до ступеня 99-100% в хронічному режимі та збільшення ресурсу роботи АВ з іммобілізованими мікроорганізмами.

Для вирішення поставленої задачі запропоновано спосіб очистки води від органічних забруднень, що включає адсорбційну очистку води на АВ з іммобілізованими мікроорганізмами, у якому, відповідно до винаходу, очистку води здійснюють до появи у фільтраті концентрації проскоку органічних речовин, а регенерацію АВ проводять перемінно використовуючи неполярний розчинник та воду, причому першою водою, неодноразово з вмістом кисню 1,0-30,0 мг/дм³ в кількості 5-10 дм³/дм АВ і далі використовують неполярний розчинник в кількості 1-3 дм³/дм³ АВ, а очистки здійснюють з чергуванням циклів: очистка води-регенерація активованого вугілля, причому проскок органічних речовин визначають за показником ХСК(хімічне споживання кисню) > 0,5 мгО/дм³.

В описі нами показано, що використання в способі очистки води запропонованої послідовності процесів фільтрування води, що очищається, через шар АВ з іммобілізованими мікроорганізмами і регенерації АВ незабрудненою органічними речовинами водою та полярним роз-

чинником, дозволяє забезпечити очищення води від органічних речовин, що використовувались, та підвищити ресурс роботи шару АВ з іммобілізованими мікроорганізмами.

Таким чином, сукупність суттєвих ознак способу, що заявляється, є необхідною і достатньою для досягнення забезпечуваного винаходом технічного результату - практично повного вилучення (99-100%) з забрудненої води органічних речовин та підвищення терміну роботи шару АВ як мінімум у 2 рази. Цей результат не досягається жодним із відомих способів.

Запропонований спосіб очистки води від розчинених органічних речовин реалізується на установці, принципова схема якої представлена на фігурі.

Установка складається із скляної колонки (1) заповненої АВ марки КАВ-2 (2) з іммобілізованими мікроорганізмами, а також з трьох ємностей, що містять: забруднену воду (ємн. 3), чисту воду (ємн. 4) і неполярний розчинник (ємн. 5). Ємність 4 має пристрій (6) для насичення води киснем.

Технологія способу реалізується наступним чином. У колонку (1), заповнену АВ КАВ-2 (кістчкове активоване вугілля - ДСТУ 2335-93) з іммобілізованими бактеріями-деструкторами роду *Pseudomonas*, знизу вгору подається забруднена вода, що містить розчинену органічну речовину: неіонну ПАВ - оксиетилований нанілфенол, який є сумішшю оксиетілваних алкілфенолів із загальною формулою $C_nH_{2n+1}C_6H_4(CH_2CH_2O)_mH$, де $n=(8-10)$, $m=(4-17)$. Згідно з нашими аналізами суміш може бути описана як $C_8H_{2n+1}C_6H_4O(CH_2CH_2)_8H$ (скорочено NPhEO), вміст органічної речовини в продукті дорівнює 99%, вологість 0,5%. Воду, яка пройшла через АВ, аналізують на вміст в ній органічних речовин. Аналіз фільтрату та води, що очищується, проводили за ХСК згідно зі стандартною методикою [Ю.Ю. Лурье. - Аналитическая химия промышленных сточных вод. - М.: Химия. - 1984. - 447 с.] [3]. При досягненні у очищеній воді концентрації проскоку (показник ХСК > 0,5 мгО/дм³), процес очищення зупиняють і проводять регенерацію АВ водою з вмістом кисню 1,0-30,0 мг/дм³ та об'ємом 5-10 дм³/дм³ АВ. Після закінчення регенерації АВ водою продовжують фільтрування забрудненої води до досягнення ХСК > 0,5 мгО/дм³, після чого установка знову вмикається в режим регенерації АВ водою. Таке чергування циклів: фільтрування розчину з органічним забруднювачем - регенерація відпрацьованого АВ незабрудненою органічними сполуками водою проводять до накопичення у шарі АВ органічних речовин, які не вимиваються водою. Далі виконують регенерацію АВ неполярним розчинником в кількості 1-3 дм³/дм³ АВ, відрегеноване вугілля знову використовують для адсорбційної очистки забрудненої води.

Приклад процесу очистки води за винаходом.

Процес очистки реалізували на установці, схематичне зображення якої представлено на фіг.

У колонку (1) діаметром 0,025 м і висотою 0,5 м, яка завантажена АВ КАВ-2 з іммобілізованими мікроорганізмами з висотою шару вугілля 0,3 м знизу вгору подається вода, що містить NPhEO в кількості $C_0=25$ мг/дм³, що в одиницях ХСК

складає $C_0=55$ мгО/дм³. Швидкість фільтрування забрудненої органічної речовиною води в колонці (1) складала 1,2 м³/м²год. Експеримент проводили в хронічному режимі протягом 1850 годин з відбором проб води після очистки на аналіз через кожні 4 год. з врахуванням циклів регенерації АВ водою або неполярним розчинником (хлороформом).

На першому етапі фільтрування води забрудненої NPhEO через АВ проводили протягом 376 год., після чого концентрація органічних речовин у фільтраті склала у одиницях ХСК $C_{вих}=0,8$ мгО/дм³. Колонку перемикнули на фільтрування через шар відпрацьованого АВ незабрудненої органічними сполуками води (регенераційний розчин) зі швидкістю 1,2 м³/м²год з вмістом кисню 10 мг/дм³ протягом 2 годин. Після цього колонку з АВ знову перемикнули у режим фільтрування води забрудненої NPhEO і фільтрували протягом 282 год. до концентрації проскоку до фільтрату органічних речовин з концентрацією 0,8 мгО/дм³ (в одиницях ХСК). Знову провели цикл регенерації АВ водою протягом 2 год. і цикл адсорбційної очистки до моменту, коли фільтр з АВ працював в режимі фільтрування води забрудненої NPhEO менше 4 год. (між взяттям проб досягли концентрації проскоку 1 мгО/дм³).

Після цього установку перемикнули у режим регенерації АВ хлороформом, яку виконували фільтруванням хлороформу через шар АВ зі швидкістю 1,2 м/год протягом 30 хвилин і знову повернулися до стадії адсорбційної очистки води від NPhEO. Очищена вода містила суміш органічних речовин в кількості, що в одиницях ХСК складала $C_{вих}<0,25$ мгО/дм³. Ступінь очистки води склав 99,5%. Дані про фільтрування води забрудненої NPhEO - регенерація АВ представлені в таблиці 1.

Наведені дані табл. 1. свідчать, що після 11 циклів фільтрування води забрудненої NPhEO з концентрацією 55 мгО/дм³, що виражена в одиницях ХСК, після 1850 годин роботи установки концентрація органічних речовин у фільтраті не перевищувала 0,3 мгО/дм³ (в одиницях ХСК), тобто досягався ступінь очистки води забрудненої NPhEO не менш як 99,5%.

В описаному вище прикладі реалізації очистки води від органічних сполук запропонованим способом вміст кисню, що міститься в воді, яка регенерує АВ з іммобілізованими мікроорганізмами, складав приблизно 10 мг/дм³. Необхідний технічний результат досягається при використанні води, яка регенерує АВ, з вмістом розчиненого кисню 1,0-30,0 мг/дм³. Для доказу

застосування в процесі очищення води запропонованим способом такого діапазону концентрацій розчиненого в воді кисню були проведені відповідні хронічні експерименти, дані яких представлені в таблиці 2.

Із даних таблиці 2 витікає, що використання води із вмістом кисню 1,0-30,0 мг/дм³ забезпечує відновлення ємності АВ на рівні 99-100% (приклад 2-7). Ступінь очистки фільтру АВ з іммобілізованими мікроорганізмами після регенерації його водою, яка містить розчинений кисень в кількості < нижньої межі (0,9 мг/дм³) значно падає в порівнянні з водою, яка регенерує АВ та має вміст кисню 1,0 мг/дм³ (приклад 1). Концентрації кисню в воді, що регенерує АВ, більш ніж 30 мг/л в проведених експериментах не використовувались, тому, що при температурах проведення процесу очистки, розчинність кисню у воді не перевищує 30 мг/дм³. За цими причинами використання води із вмістом розчиненого кисню < 1 мг/дм³ або > 30 мг/дм³, недоцільне.

Об'єми регенераційних розчинів, що заявляються, які забезпечують високий ступінь регенерації АВ при збереженні інших умов процесу очистки, складають: 5-10 дм³/дм³ АВ для води і 1-3 дм³/дм³ АВ для хлороформу. При використанні питомих об'ємів розчинів менших нижніх меж, що заявляються (5 дм³/дм³ АВ для води і 1 дм³/дм³ АВ для хлороформу), не досягали повноцінного відновлення ємності АВ (ступінь очистки 81%), а при регенерації АВ водою в кількості >10 дм³/дм³ АВ або хлороформом в кількості > 3 дм³/дм³ АВ результат відновлення ємності був на рівні використання 10 дм³/дм³ і 3 дм³/дм³ відповідно (ступінь очистки 99-100%), тобто використання більших об'ємів регенераційних розчинів недоцільно.

Таким чином, переваги запропонованого способу очистки води від органічних забруднень у порівнянні з відомими полягають в забезпеченні практично повного очищення води (99-100%) від органічних забруднень і в значному збільшенні ресурсу роботи АВ з іммобілізованими мікроорганізмами, в 2 рази в порівнянні з відомими способами.

Достоїнством запропонованого способу очищення води від органічних речовин є використання нової "м'якої" технології регенерації вугілля, що дозволяє істотно скоротити знос вугілля в процесі водоочищення (втрати складають менше 0,5%). Це дозволяє збільшити ресурс роботи АВ.

Слід зазначити, що результат, який досягається запропонованим способом, не забезпечується жодним з відомих способів.

Таблиця 1

№ з/п	Цикл	Концентрація вхідного розчину в од. ХСК, мгО/дм ³	Концентрація проскоку в од. ХСК, мгО/дм ³	Час фільтрування, год	Вміст кисню,
1.	Фільтрування вхідного розчину	55,0	0,80	376	-
2.	Регенерація АВ водою	-	-	2	10,0
3.	Фільтрування вхідного розчину	55,0	0,85	282	-
4.	Регенерація АВ водою	-	-	2	9,9
5.	Фільтрування вхідного розчину	55,0	0,75	212	-

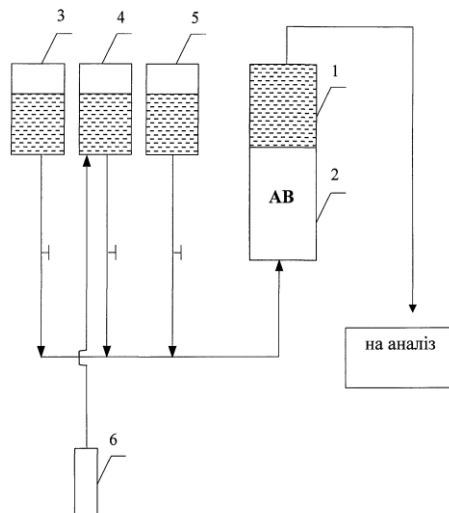
6.	Регенерація АВ водою	-	-	2	10,0
----	----------------------	---	---	---	------

Продовження табл.1

№ з/п	Цикл	Концентрація вхідного розчину в од. ХСК, мгО/дм ³	Концентрація проскоку в од. ХСК, мгО/дм ³	Час фільтрування, год	Вміст кисню, -
7.	Фільтрування вхідного розчину	55,0	0,90	160	-
8.	Регенерація АВ водою	-	-	2	10,0
9.	Фільтрування вхідного розчину	55,0	0,90	96	-
10.	Регенерація АВ водою	-	-	2	9,8
11.	Фільтрування вхідного розчину	55,0	0,85	48	-
12.	Регенерація АВ водою	-	-	2	10,1
13.	Фільтрування вхідного розчину	55,0	0,85	16	-
14.	Регенерація АВ водою	-	-	2	10,0
15.	Фільтрування вхідного розчину	55,0	1,0	4	-
16.	Регенерація АВ хлороформом	-	-	0,5	-
17.	Фільтрування вхідного розчину	55,0	0,80	340	-
18.	Регенерація АВ водою	-	-	2	9,9
19.	Фільтрування вхідного розчину	55,0	0,80	256	-
20.	Регенерація АВ водою	-	-	2	10,0
21.	Фільтрування вхідного розчину Зупинка установки	55,0	0	42	-
	Час роботи установки	-	-	1850	-

Таблиця 2

№ з/п	Концентрація кисню у воді, яка регенерує АВ мг/дм ³	Час регенерації, год	Час роботи фільтру після регенерації АВ до наступної регенерації, год	Ступінь очистки води, %
1.	0,9	2	160	85,0
2.	1,0	2	320	99,2
3.	2,0	2	360	99,5
4.	5,0	2	364	99,1
5.	10,0	2	376	99,7
6.	20,0	2	376	100,0
7.	30,0	2	372	99,3



Фіг.

