



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 82627

(13) C2

(51) МПК (2006)

C02F 1/28

C02F 3/02

C02F 3/06

C02F 3/26

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

(54) СПОСІБ РОБОТИ АДСОРБЦІЙНОГО ФІЛЬТРА

1

2

(21) а200703361

(22) 28.03.2007

(24) 25.04.2008

(46) 25.04.2008, Бюл.№ 8, 2008 р.

(72) КОЗЯТНИК ІВАН ПЕТРОВИЧ, UA, МЄШКОВА-
КЛИМЕНКО НАТАЛІЯ АРКАДІЇВНА, UA, САВЧИНА
ЛЮДМИЛА АНДРІЇВНА, UA, ВРУБЕЛЬ ТЕТЯНА
ЛЬВІВНА, UA, ТИТАРЕНКО НАДІЯ ЗАХАРІВНА,
UA(73) ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ
ІМ. АВ. ДУМАНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕ-
МІЇ НАУК УКРАЇНИ, UA

(56) UA 76034, C2, 15.06.2006

US 3779909, A, 18.12.1973

Адсорбция органических веществ из воды. - Лени-
нград "Химия", Ленинградское отделение, 1990.(57) 1. Спосіб роботи адсорбційного фільтра, що
включає фільтрування води через активоване ву-
гілля з іммобілізованими на ньому мікроорганізм-
ами в присутності речовини-донора кисню, який
відрізняється тим, що фільтрування води здійс-
нюють в присутності пероксиду водню, який вво-
дять в адсорбційну колону по ходу фільтрування
води хоча б в одному місці, і висоту останнього
визначають із виразу:

$$H = \frac{\pi D^2 (C_{\text{поч}} - C_{\text{необх}})}{4 \cdot 0,02 \cdot C_{\text{орг}} \cdot W}, (1)$$

Винахід відноситься до галузі обробки води,
промислових і побутових стічних вод, зокрема до
очистки з використанням сорбентів з іммобілізова-
ними мікроорганізмами, і може бути використаний
при очищенні води від органічних забруднень, зок-
рема таких, як речовини гумусової природи, пове-
рхнево-активні речовини, барвники та інші.

Відомий спосіб роботи адсорбційного фільтру
[А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко,
И.Г. Рода. Адсорбция органических веществ из
воды. - Л.: Химия, 1990. - 256с. С.216-228] [1]. Суть
способу полягає у фільтруванні води, що містить

де D - діаметр колони, м;

 $C_{\text{поч}}$ - початкова концентрація кисню, мг/дм³; $C_{\text{необх}}$ - концентрація кисню, необхідна для жит-
тєдіяльності мікроорганізмів, мг/дм³; $C_{\text{орг}}$ - концентрація органічної речовини в розчині,
що фільтрують, мг/дм³;W - об'ємна швидкість фільтрування, м³/год.2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що кон-
центрація пероксиду водню у розчині, що фільт-
рують, становить 5-10 мг/дм³.3. Спосіб за одним із пп. 1, 2, який **відрізняється**
тим, що пероксид водню вводять в декількох міс-
цях за висотою колони і висоту кожного введення
визначають із виразу:

$$H_n = H_{n-1} + \frac{\pi D^2 C_{H_2O_2} (C_{\text{поч}} - C_{\text{необх}})}{4 \cdot 0,1 \cdot C_{\text{орг}} \cdot W}, (2)$$

де H_{n-1} - попереднє місце вводу пероксиду вод-
ню, м; $C_{H_{n-1}}$ - концентрація кисню на висоті H_{n-1} мг/дм³; $C_{H_2O_2}$ - концентрація пероксиду водню в розчині,
що фільтрують, мг/дм³.

органічні речовини, через щільний шар активова-
ного вугілля, завантаженого в колону.

Очищенню піддавали водний розчин, що міс-
тить суміш органічних речовин (хлораль
5÷200мг/дм³, трихлороцтова кислота
60÷250мг/дм³, хлороформ 20÷100мг/дм³, хлорбен-
зол 11,6÷39,0мг/дм³; монохлорамін 1÷15мг/дм³, п-
хлорбензолсульфамід 1÷15мг/дм³, дихлоральсе-
човина 2,5÷40мг/дм³, динітрохлорметан
1÷15мг/дм³, п-хлорбензолсульфокислота
0,2÷50,0мг/дм³, ксилол 12,55мг/дм³, аніоноактивні
ПАР 1÷30мг/дм³). Як основний показник ступеня
очистки води від суміші органічних речовин різної

(13) C2

(11) 82627

(19) UA

хімічної природи використовували показник хімічного споживання кисню (ХСК) [Ю.Ю. Лурье. Аналитическая химия промышленных сточных вод. - М: Химия, 1984. 447с]. Концентрація вище вказаних речовин в одиницях ХСК складала 115,85-754,00мгО/дм³.

Як випливає з приведених в [1] даних, при очищенні 1м³ води зазначеного складу ступінь очищення води від суміші органічних речовин різної хімічної природи складав 62-67%.

Отже, основним недоліком відомого способу [1] є його низька ефективність при видаленні з водних розчинів суміші органічних речовин різної хімічної природи.

Відомий спосіб роботи адсорбційного фільтру по очищенню від органічних речовин [В.Н. Сшивалников, С.В. Яковлев, К.М. Морозова, И.А. Нечаев, В.И. Миркис. - Глубокая очистка природных и сточных вод на биосорберах. 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 руйнування відбуваються одночасно при очищенні води від розчинених органічних речовин. Біосорбційний процес реалізований у вертикальному апараті, що містить два шари активованого вугілля з іммобілізованими мікроорганізмами. При цьому нижній являє собою псевдозріждений шар активованого вугілля, а верхній - щільний шар активованого вугілля.

Через реактор фільтрували водний розчин, що містить органічні сполуки: фенол, суміш ПАР (С-12) і суміш нафтопродуктів (С-16), дихлорфенол, симазин, нафтаген, біфеніл, карбофос, бенз(а)пірен і ліндан. Концентрації приведених речовин складали 2-14мгО/дм³, виражених в одиницях окиснюваності - ХСК. Воду фільтрували спочатку через псевдозріждений шар активованого вугілля, а потім через щільний шар АВ. Показано, що в двохшаровому біосорбері в довготривалому експерименті ефективність очищення по використаним речовинам досягала 75-85%.

Основним недоліком відомого способу [2] є його невисока ефективність по видаленню з водних розчинів речовин з різною сорбційною здатністю та різною окиснюваністю мікроорганізмами.

Найближчим аналогом до винаходу за технічною суттю і ефектом, що досягається, є спосіб роботи адсорбційного фільтру по очистці води від органічних речовин [USA, патент №3779909. Оп. 18.12.1973, МПК С02F3/06] [3]. Суть способу полягає в тому, що воду, яка містить органічні забруднення, обробляють газом, що містить кисень, а потім пропускають через адсорбер, який складається хоча б з двох шарів АВ з іммобілізованими мікроорганізмами. Між цими двома шарами основну порцію води, яка виходить з першого шару, обробляють озоном перед введенням в наступний шар АВ. Потім воду пропускають через адсорбційну колону з АВ. Одержаний фільтрат хлорують щонайменше 0,05мг/дм³ хлору або обробляють еквівалентною кількістю іншого дезінфектанту.

Через зазначену систему пропускали річкову воду з перманганатною окиснюваністю 45мгО/дм³. Як випливає з приведених даних, при очищенні 1м³ води зазначеного складу ступінь очищення води від суміші органічних речовин різної хімічної природи складав 80-90%. Тобто при ступені очистки 90% перманганатна окиснюваність води складає 4,5мг/дм³. Час роботи цієї системи між регенераціями складає 30-90 днів (720-2160год). З [Когановский А.М., Левченко Т.М., Гора Л.Н., Савчина Л.А. Адсорбционная очистка речной воды от органических веществ активными углями различной пористой структуры // Химия и технология воды. - 1992. - Т.14, №4. - С.275-280] відомо, що співвідношення ПО/ХСК для природних вод складає приблизно 1:2, з чого випливає, що концентрація органічних речовин у вихідній воді складала 90мгО/дм³, в очищеній воді 9мгО/дм³.

Таким чином, основними недоліками відомого способу [3] є недостатньо високий ступінь очистки води та невеликі проміжки між регенераціями АВ. Крім того, слід відмітити багатостадійність процесу.

В основу винаходу поставлена задача розробити спосіб роботи адсорбційного фільтру по очистці води від розчинених органічних речовин на АВ з іммобілізованими мікроорганізмами, в якому використання речовини-донора кисню в рідкому стані, в кількості яка забезпечує ефективну роботу мікроорганізмів протягом тривалого часу забезпечило б підвищення ефективності роботи адсорбційного фільтру за рахунок збільшення ступеня очистки та терміну дії АВ. При цьому, введення речовини, що заявляється, дозволяє спростити технологічну схему очистки води.

Для вирішення поставленої задачі запропоновано спосіб роботи адсорбційного фільтру, що включає фільтрування через АВ з іммобілізованими мікроорганізмами в присутності речовини-донора кисню, в якому, згідно з винаходом, фільтрування води здійснюють в присутності пероксиду водню, який вводять в адсорбційну колону по ходу фільтрування води хоча б в одному місці і висоту останнього визначають із виразу:

$$H = \frac{\pi D^2 (C_{\text{поч}} - C_{\text{необх}})}{4 \cdot 0,02 \cdot C_{\text{орг}} \cdot w} \quad (1)$$

де D - діаметр колони, м;

C_{поч} - початкова концентрація кисню, мг/дм³;

C_{необх} - концентрація кисню, необхідна для життєдіяльності мікроорганізмів, мг/дм³;

C_{орг} - концентрація органічної речовини в розчині, що фільтрується, мг/дм³;

C_{H2O2} - концентрація пероксиду водню в розчині, що фільтрується, мг/дм³;

w - об'ємна швидкість фільтрування, м³/год, при цьому пероксид водню використовують в концентрації 5-10мг/дм³ в розчині, що фільтрують. Поставлена задача вирішується також тим, що пероксид водню вводять в декількох місцях за висотою колони і висоту кожного введення визначають із виразу:

$$H_n = H_{n-1} + \frac{\pi D^2 C_{H2O2} (C_{\text{поч}} - C_{\text{необх}})}{4 \cdot 0,1 \cdot C_{\text{орг}} \cdot w} \quad (2)$$

Нами показано, що при використанні в способі роботи адсорбційного фільтру як речовини-донора кисню пероксиду водню (рідина), при заявлених параметрах введення (висота введення та кількість пероксиду водню) створюються умови насичення розчину, що фільтрується, киснем до рівня, необхідного для стабільної життєдіяльності мікроорганізмів (не менше 5 мг/дм³). Це дозволяє забезпечити практично повне очищення води від органічних речовин різної природи та збільшити тривалість роботи шару АВ з іммобілізованими мікроорганізмами.

Таким чином, сукупність суттєвих ознак способу, що заявляється, є необхідною і достатньою для досягнення забезпеченого винаходом технічного результату - практично повного вилучення (99,0-99,5%) з забрудненої води органічних речовин та підвищення тривалості роботи шару АВ як мінімум у 2 рази. Цей результат не досягається жодним з відомих способів.

Спосіб реалізується наступним чином. В колонку, заповнену АВ КАУ (кістчкове активоване вугілля - ДСТУ 2335-93) з іммобілізованими бактеріями-деструкторами, знизу вгору подається вода, яка містить органічні речовини в концентрації 50-100мгО/дм³ по ХСК. В колонці через відгалуження відбирають зразки для аналізу на вміст розчиненого кисню. В колонку на висотах, визначених за виразами 1 та 2, через відгалуження вводиться розчин пероксиду водню у кількості необхідній для утворення у воді, що фільтрується, концентрації пероксиду водню 5-10мг/дм³. Необхідна кількість місць введення пероксиду визначається наступним чином: висоту місця першого введення визначають із виразу (1), необхідність подальшого введення пероксиду водню визначають з виразу (2). Якщо висота місця вводу, визначена із виразу (2), більша за висоту шару АВ, то введення не потрібне, якщо менша - пероксид водню вводять на висоті визначеній за виразом (2). Для введення використовується 35% розчин пероксиду водню. Фільтрування води триває до моменту, коли в очищеній воді концентрація органічних речовин по ХСК складатиме 0,5мгО/дм³. Тривалість роботи фільтру 3000-4000год.

Приклади виконання за винаходом

Приклад 1

В колонку, заповнену АВ КАУ, при висоті шару вугілля 1,2м та діаметрі колонки 0,025см, знизу догори подається розчин торф'яних фульвокислот з концентрацією за ХСК 50мгО/дм³. Швидкість фільтрування води в колонці - 0,0025м³/год. Початкова концентрація кисню в розчині, що очищується, 8мг/дм³. Мінімальна необхідна для життєдіяльності мікроорганізмів концентрація кисню становить 5мг/дм³. Таким чином, відповідно до виразу 1:

$$H = \frac{\pi D^2 (C_{\text{поч}} - C_{\text{необх}})}{4 \cdot 0,02 \cdot C_{\text{орг}} \cdot w} = \frac{3,14 \cdot 0,025^2 \cdot (8 - 5)}{4 \cdot 0,02 \cdot 50 \cdot 0,0025} = 0,6\text{м},$$

тобто пероксид водню потрібно вводити на висоті 0,6м. Вводили 35% пероксид водню таким чином, щоб його концентрація в розчині, що фільтрується, в місці введення становила 5мг/дм³.

Експеримент проводили в хронічному режимі протягом 4000 годин з відбором проб води після очистки на аналіз через кожні 4 години. По закінченні експерименту очищена вода містила органічні речовини в кількості, що в одиницях ХСК складала 0,5мгО/дм³. Ступінь очистки складає 99,0% (Таблиця, приклад 1).

Приклад 2

В колонку, заповнену АВ КАУ, при висоті шару вугілля 1,2м та діаметрі колонки 0,025м, знизу догори подається розчин торф'яних фульвокислот з концентрацією за ХСК 100мгО/дм³. Швидкість фільтрування води в колонці - 0,0025м³/год. Початкова концентрація кисню в розчині, що фільтрується, 8мг/дм³. Таким чином, відповідно до виразу 1:

$$H = \frac{\pi D^2 (C_{\text{поч}} - C_{\text{необх}})}{4 \cdot 0,02 \cdot C_{\text{орг}} \cdot w} = \frac{3,14 \cdot 0,025^2 \cdot (8 - 5)}{4 \cdot 0,02 \cdot 100 \cdot 0,0025} = 0,3\text{м},$$

тобто пероксид водню потрібно вводити на висоті 0,3м. Водили 35% пероксид водню таким чином, щоб його концентрація в розчині, що фільтрується, в місці введення становила 5мг/дм³.

Відповідно до виразу 2 визначали висоту другого введення пероксиду водню. Концентрація органічних речовин на висоті 0,3м - 40мгО/дм³, концентрація кисню - 6мг/дм³.

$$H_2 = H_1 + \frac{\pi D^2 (C_{\text{поч}} - C_{\text{необх}})}{4 \cdot 0,02 \cdot C_{\text{орг}} \cdot w} = 0,3 + \frac{3,14 \cdot 0,025^2 \cdot (6 - 5)}{4 \cdot 0,02 \cdot 40 \cdot 0,0025} = 0,5\text{м}$$

Висота другого введення - 0,5 м. Відповідно до виразу 2 визначали висоту третього введення пероксиду водню. Концентрація органічних речовин на висоті 0,5м - 10мгО/дм³, концентрація кисню - 6мг/дм³.

$$H_3 = H_2 + \frac{\pi D^2 (C_{\text{поч}} - C_{\text{необх}})}{4 \cdot 0,02 \cdot C_{\text{орг}} \cdot w} = 0,5 + \frac{3,14 \cdot 0,025^2 \cdot (6 - 5)}{4 \cdot 0,02 \cdot 10 \cdot 0,0025} = 1,5\text{м}$$

Висота третього введення - 1,5м. Оскільки висота фільтру 1,2м, то третє введення не потрібне.

Експеримент проводили в хронічному режимі протягом 3000 годин з відбором проб води після очистки на аналіз через кожні 4 години. По закінченні експерименту очищена вода містила органічні речовини в кількості, що в одиницях ХСК складала 0,5мгО/дм³. Ступінь очистки складає 99,5% (Таблиця, приклад 21).

Для порівняння ефективності процесів очистки води запропонованим способом та описаним в найближчому аналогові, були проведені досліді на установці, що описана вище.

Приклад 3

В колонку, заповнену АВ КАУ, при висоті шару вугілля 1,2м та діаметрі колонки 0,025м, знизу догори подається вода з р. Дніпро з концентрацією за ХСК 65мгО/дм³. Швидкість фільтрування води в колонці - 0,0025м³/год. Початкова концентрація кисню в розчині, що фільтрується, 6мг/дм³. Таким чином, відповідно до виразу 1:

$$H = \frac{\pi D^2 (C_{\text{поч}} - C_{\text{необх}})}{4 \cdot 0,02 \cdot C_{\text{орг}} \cdot w} = \frac{3,14 \cdot 0,025^2 \cdot (6 - 5)}{4 \cdot 0,02 \cdot 65 \cdot 0,0025} = 0,2\text{м},$$

тобто пероксид водню потрібно вводити на висоті 0,2м. Водили 35% пероксид водню таким чином, щоб його концентрація в розчині, що фільтрується, в місці введення становила 5мг/дм³.

Відповідно до виразу 2 визначали висоту другого введення перексиду водню. Концентрація органічних речовин на висоті 0,2м - 48мгО/дм³, концентрація кисню - 6мг/дм³.

$$H_2 = H_1 + \frac{\pi D^2 (C_{\text{поч}} - C_{\text{необх}})}{4 \cdot 0,02 \cdot C_{\text{орг}} \cdot W} = 0,2 + \frac{3,14 \cdot 0,025^2 \cdot (6 - 5)}{4 \cdot 0,02 \cdot 48 \cdot 0,0025} = 0,4\text{м}$$

Висота другого введення - 0,4м. Відповідно до виразу 2 визначали висоту третього введення перексиду водню. Концентрація органічних речовин на висоті 0,4м - 33мгО/дм³, концентрація кисню - 6мг/дм³.

$$H_3 = H_2 + \frac{\pi D^2 (C_{\text{поч}} - C_{\text{необх}})}{4 \cdot 0,02 \cdot C_{\text{орг}} \cdot W} = 0,4 + \frac{3,14 \cdot 0,025^2 \cdot (6 - 5)}{4 \cdot 0,02 \cdot 33 \cdot 0,0025} = 0,7\text{м}$$

Висота третього введення - 0,7м. Відповідно до виразу 2 визначали висоту четвертого введення перексиду водню. Концентрація органічних речовин на висоті 0,7м - 16мгО/дм³, концентрація кисню - 6мг/дм³.

$$H_4 = H_3 + \frac{\pi D^2 (C_{\text{поч}} - C_{\text{необх}})}{4 \cdot 0,02 \cdot C_{\text{орг}} \cdot W} = 0,7 + \frac{3,14 \cdot 0,025^2 \cdot (6 - 5)}{4 \cdot 0,02 \cdot 16 \cdot 0,0025} = 1,3\text{м}$$

Висота четвертого введення - 1,3м, оскільки висота фільтру 1,2м, то четверте введення не потрібне.

Експеримент проводили в хронічному режимі протягом 4000 годин з відбором проб води після очистки на аналіз через кожні 4 години. По закінченні експерименту очищена вода містила органічні речовини в кількості, що в одиницях ХСК складала 0,5мгО/дм³. Ступінь очистки складає 99,2% (Таблиця, приклад 3).

Аналогічно прикладам виконання за винаходом 1; 2 були проведені досліди по очистці води з різними початковими концентраціями органічних речовин та кисню в присутності різної кількості перексиду водню та при різних швидкостях фільтрування, як в заявляемому діапазоні так і при поза межних значеннях. Дані по ефективності очистки води представлені в таблиці (приклади 1-10)

N п/п	Висота відбору проб Н _п , м	Показники вихідної води		Концентрація перексиду водню за винаходом, мг/дм ³	Швидкість фільтрування води, м ³ /год	Висота введення перексиду водню Н _{п+1} , м	Тривалість роботи колони, м	Ступінь очистки, %
		Концентрація органічних речовин по ХСК, мгО/дм ³	Концентрація розчиненого кисню, мг/дм ³					
1	0	50	8	5	0,0025	0,6	4000	99,0
	0,6	10	6			1,6		
2	0	100	8	5	0,0025	0,3	3000	99,5
	0,3	40	6			0,5		
	0,5	10	6			1,5		
3	0	65	6	5	0,0025	0,2	4000	99,2
	0,2	48	6			0,4		
	0,4	33	6			0,7		
	0,7	16	6			1,3		
4	0	50	6	5	0,0025	0,2	4000	99,5
	0,2	41	6			0,4		
	0,4	23	6			0,9		
	0,9	12	6			1,7		
5	0	100	8	7,5	0,0025	0,3	3000	99,3
	0,3	66	6			0,5		
	0,4	23	6			1,2		
6	0	50	6	10	0,005	0,2	4000	99,4
	0,2	41	6			0,7		
	0,7	18	6			1,8		
7	0	100	8	10	0,005	0,3	3000	99,4
	0,3	61	6			0,6		
	0,6	23	6			1,5		
8	0	50	6	10	0,025	0,2	4000	99,2
	0,2	41	6			0,7		
	0,7	15	6			2,0		
9	0	50	8	3	0,025	0,6	4000	85,1
	0,6	25	6			0,8		
	0,8	13	6			1,3		
10	0	50	8	13	0,025	0,6	1500	99,3
	0,6	24	6			1,6		

Як видно з приведених експериментальних даних, при досить тривалому фільтруванні (3000-4000год) глибина очищення 99,0-99,5% досягається тільки запропонованим способом (таблиця, приклади 1-8).

При поза межньому зменшеному значенні вмісту перексиду водню в розчині 3мг/дм³ не досягається

високий ступінь очистки (85,1%). При поза межньому збільшеному значенні вмісту перексиду водню в розчині 13мг/дм³ тривалість роботи фільтру зменшується до 1500год.

Переваги запропонованого способу роботи адсорбційного фільтру з очистки води від органіч-

них забруднень у порівнянні з відомим [3] полягають в наступному:

1. Забезпечується практично повне (99,0-99,5%) очищення води від органічних сполук різної

природи, що на 9,0-9,5% вище, ніж у відомому способі [3].

2. Збільшується ресурс роботи активованого вугілля з іммобілізованими мікроорганізмами з 2000год до 3000-4000год, тобто в 1,5-2 рази.