



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 83168

(13) C2

(51) МПК (2006)

C02F 1/28

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

## (54) СПОСІБ ОЧИСТКИ ВОДИ

1

2

(21) а200710138

(22) 11.09.2007

(46) 10.06.2008, Бюл.№ 11, 2008 р.

(72) ГОНЧАРУК ВЛАДИСЛАВ ВОЛОДИМИРОВИЧ,  
УА, КАРМАЗІНА ТАМАРА ВАСИЛІВНА, УА, ПЕТ-  
РАЧКОВ АНДРІЙ АНАТОЛІЙОВИЧ, УА, ОМЕЛЬ-  
ЧЕНКО ВОЛОДИМИР МАТВІЙОВИЧ, УА(73) ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ  
ІМ. А.В.ДУМАНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕ-  
МІЇ НАУК УКРАЇНИ, УА

(56) UA 50142 A, 15.10.2002

RU 2111172 C1, 20.05.1998

US 6037431 A, 14.03.2000

RU 2271335 C2, 20.11.2005

(57) Спосіб очистки води, що включає вилучення  
неіонних поверхнево-активних речовин (ПАР) сор-  
бентом, який відрізняється тим, що як сорбент  
використовують фільтросорб і процес здійснюють  
у присутності аеросилу, при масовому співвідно-  
шенні аеросил: фільтросорб, яке становить 1:(5-7).

Винахід відноситься до галузі обробки проми-  
слових і побутових стічних вод, зокрема, до про-  
цесів вилучення органічних речовин і може бути  
використаний для ефективної очистки стічних вод,  
наприклад, текстильного виробництва.

Стічні води ряду підприємств промисловості,  
побутові стічні води містять різні органічні сполуки,  
у їх числі – поверхнево-активні речовини (ПАР).  
Такі відпрацьовані та промивні води переважно  
надходять у загальні стічні води, а потім – у водо-  
йми. Відомо, що багато ПАР – токсичні сполуки  
[Бочаров В.В., Перегудин Ю.Ф. О взаимосвязи  
коллоидно-химических и гигиенических  
характеристик ПАВ, загрязняющих водоемы // Коллоидн. ж. – 1988. – т. 50, №5. - с. 985-987, с. 986] [1]. Тому вилучення ПАР із стічних вод є  
важливою проблемою екологічної безпеки  
довкілля. Фізико-хімічні методи очищення стічних вод  
забезпечують одержання води необхідної якості  
відповідно до умов водопідготовки. Одним із най-  
більш ефективних способів вилучення органічних  
сполук із водних розчинів і стічних вод є адсорбція  
на вугільних сорбентах [Когановский А.М. Адсорб-  
ция и ионный обмен в процессах водоподготовки и  
очистки сточных вод. Киев: Наук. Думка, 1983. –  
240с, с.4; Смирнов А.Д. Сорбционная очистка во-  
ды Л.: Химия, 1982 - 168с, с.5] [2, 3]

Економічні обмеження застосування адсорбе-  
нта для очистки води визначаються питомими ви-  
тратами на його дозу, яка забезпечує практично  
повне видалення речовини із розчину, і співвідно-  
шенням об'ємів очищеної води ( $V_w$ ) і відпрацьова-  
ного сорбента ( $V_{адс}$ ). Зазвичай співвідношення

$V_w/V_{адс} \geq 50$ . Для адсорбента з насипною масою  
близько 500г/л, яка характерна для багатьох ма-  
рок активного вугілля і полімерних смол, це відпо-  
відає дозі  $D_n=10\text{кг/м}^3$  води. Застосування адсорб-  
ційної технології економічно доцільно, якщо  
максимальна концентрація забруднень, яка вилу-  
чається дозою адсорбента  $D_n=10\text{кг/м}^3$  становить  
4–5кг/м<sup>3</sup> [2, с. 13].

Основними характеристиками ефективності  
адсорбційного вилучення є: величина адсорбції,  
ступінь вилучення. Ці характеристики визначають  
так.

1. Величина адсорбції  $a$ , мг/г [2, с. 16]:

$$\alpha = \frac{C_B - C_3}{m} V_0 \quad (1)$$

де:  $\alpha$  – величина адсорбції ПАР на активному  
вугіллі, мг/г;

$C_B$  і  $C_3$  – відповідно вихідна і залишкова конче-  
нтрації ПАР у розчині, мг/дм<sup>3</sup>;

$m$  – маса наважки сорбента, г;

$V_0$  – об'єм розчину ПАР, дм<sup>3</sup>.

2. Ступінь вилучення речовини із розчину  $a$ , %:

$$\alpha = (1 - C_3/C_B) \cdot 100 \quad (2)$$

3. Для порівняння ефективності сорбентів ви-  
користовують показник  $D_n$  [2, с. 13] – доза, необ-  
хідна для повного вилучення органічної сполуки із  
розчину, яку розраховували як:

$$D_n = C_B \cdot V_0 / a \quad (3)$$

Відомий спосіб очистки води від органічних  
сполук, зокрема, від нейонної ПАР тритону Х-100,  
на активованому вугіллі АГ-3 [Клименко Н.А., Кар-  
мазина Т.В., Кофанов В.И. Исследование адсорб-

(13) C2

(11) 83168

(19) UA

ции оксигетилированных октилфенолов на активном угле АГ-3 // Химия и технология воды. -1983. – т. 5, №1. – с. 26-29] [4]. Для реалізації способу розчини нейонної ПАР тритону Х-100 об'ємом 30мл концентрацією від 0,05 до 1,00ммол/дм<sup>3</sup> струшували з постійною наважкою вугілля 30,0±0,1мг при 22±1°С протягом 40 годин.

Вугілля попередньо обробляли розчином азотної кислоти, промивали дистильованою водою та висушували при 105°С. Концентрацію аналізували спектрофотометрично на спектрофотометрі СФ-46. Всі експерименти проводили при кімнатній температурі. Дані представлені в табл. 1, пр. 1-8.

Відомий також спосіб очистки розчину від нейонної ПАР ОП-10 активним антрацитом, описаний в статті [Шварцман Е.Г., Подлеснюк В.В., Клименко Н.А. Адсорбция поверхностно-активных веществ из водных растворов на пористых полимерных и углеродных сорбентах // Химия и технология воды. – 1987 – т. 9, №1. – с. 26-27] [5]. Нейонна ПАР ОП-10 (промисловий препарат), як і тритон Х-100 (лабораторний), представляє собою оксигетильований алкіл-фенол. Для адсорбції ОП-10 на активному антрациті постійні наважки сорбенту струшували з розчинами ПАР різних концентрацій (до критичної концентрації міцелоутворення). Концентрацію ОП-10 аналізували спектрофотометрично на спектрофотометрі СФ-46. Дані, розраховані нами із ізотерм адсорбції [5], представлені в табл. 1, пр. 9-11.

Ступені вилучення нейонної ПАР ОП-10 на різних сорбентах, що приведені у табл. 1, розраховані нами на основі ізотерм адсорбції представлених аналогів [4, 5].

Як видно із даних, приведених в табл. 1, пр. 1-11, результати згаданих способів добре узгоджуються. Зі зростанням концентрації нейонної ПАР ступінь вилучення її із розчину твердими сорбентами АГ-3 і активним антрацитом значно зменшується та при концентраціях від 200 до 400мг/дм<sup>3</sup>  $\alpha$  не перевищує 30-42%.

При дозі сорбенту АГ-3  $D=6.1-7.2\text{кг/м}^3$  ступінь вилучення ОП-10 із розчину в діапазоні початкових концентрацій 200-400мг/дм<sup>3</sup> становить  $\alpha=35-41\%$ . Слід відмітити, що доза сорбенту для повного вилучення становить  $D_p=12-14\text{кг/м}^3$ . Величина дози  $D_p$  свідчить про низьку ефективність сорбенту.

Таким чином, основними недоліками відомих способів очистки водних розчинів від ПАР вугільними сорбентами [4, 5] є низький ступінь вилучення цих сполук із висококонцентрованих розчинів, та висока доза сорбенту для їх повного вилучення, яка перевищує економічно доцільну (10кг/м<sup>3</sup>), що призводить до подорожчання технологій очистки.

Найбільш близьким аналогом до винаходу за технічною суттю і результатом, що досягається, відповідно до запропонованої заявки, є спосіб, описаний в роботі [Смолин С.К., Клименко Н.А., Тимошенко М.Н. Равновесная адсорбция ПАВ активными углями различной пористой структуры // Химия и технология воды. - 1991. - т. 13, №10. - с. 883-887] [6]. Суть способу полягала в наступному. Очистці піддавали водний розчин нейонної ПАР ОП-10. Для вилучення НПАР ОП-10 із розчину об'ємом 0.2дм<sup>3</sup> використовували вугільні сор-

бенти АГ-3, КАД і СКНП-1, маса яких становила 0.1г. Концентрацію ПАР у розчині контролювали спектрофотометрично. Характеристики адсорбції, які розраховані із наведених в роботі [6] ізотерм адсорбції, а також ефективність вилучення ПАР представлені в табл. 1, пр. 12-34.

Найбільш ефективним сорбентом для вилучення нейонної ПАР ОП-10 є вугільний сорбент марки СКНП-1 (табл. 1, пр. 18-34). Ступінь очистки від ПАР в діапазоні низьких концентрацій складає 99-73%. Однак ефективність цього сорбенту також недостатня при вилученні ПАР із висококонцентрованих розчинів. Так, якщо концентрація ОП-10 складає 500-1000мг/дм<sup>3</sup>, ступінь очистки становить лише 55-31%. Такий ступінь досягається дозою 6-8кг/м<sup>3</sup>. При цьому доза для повного вилучення органічної сполуки з розчину складає  $D_p=9-15.7\text{кг/м}^3$ .

Як основні недоліки відомого способу [6] слід відмітити низьку ефективність вилучення ПАР при високій концентрації останньої у воді, що очищується, а також високу дозу  $D_p$ .

Задачею винаходу є підвищення ступеню вилучення нейонних поверхнево-активних речовин при очистці твердими сорбентами із висококонцентрованих розчинів при значному зменшенні дози сорбенту  $D_p$ . Цей результат досягається за рахунок проведення процесу очистки у присутності кремнійвмісного компоненту.

Для вирішення поставленої задачі запропоновано спосіб вилучення нейонних поверхнево-активних речовин (ПАР) сорбентом, в якому, згідно з винаходом, як сорбент використовують фільтросорб і процес здійснюють у присутності аеросилу, при масовому співвідношенні аеросил : фільтросорб, яке становить 1:(5-7).

Нами показано, що для вилучення нейонної ПАР фільтросорбом при одночасному використанні кремнійвмісного компоненту (аеросилу) створюються умови для поліпшення процесу очистки, що сприяє підвищенню ефективності вилучення ПАР із висококонцентрованих розчинів і приводить до підвищення ефективності технологій очистки, яка не досягається відомими способами очистки.

Спосіб реалізується наступним чином

Для процесу вилучення нейонної ПАР використовували модельні розчини з концентраціями від 300 до 1500мг/дм<sup>3</sup>.

До розчинів ОП-10 з вказаними вище вихідними концентраціями додавали аеросил та фільтросорб при їх масовому співвідношенні 1:(5-7) загальною масою 35мг. Розчини струшували до встановлення адсорбційної рівноваги на апараті для струшування, який робить до 6000 коливань за годину протягом 10 діб. Після цього розчин і тверду фазу відокремлювали. Залишкову концентрацію розчину визначали спектрофотометрично на спектрофотометрі СФ-46 ЛОМО (Росія) при довжині хвилі 276нм. Похибка вимірювання не перевищувала 1%. Використовували частинки сорбенту F-400, розміри яких становили 0,5-1,0мм.

Фільтросорб F-400, який використано нами, являє собою реагломероване, бітумінозне, дроблене, активоване вугілля.

Характеристики F-400, визначені за стандартними методиками [ГОСТ 16187-70- ГОСТ 16190-70 Сорбенты. Методы испытаний. -М: Изд-во стандартов, 1970. - 15с] [7], наведені в табл. 2.

Підготовку вугілля здійснювали відповідно до відомих методик [Когановский А.М., Левченко Т.М., Кириченко В.А. Адсорбция растворенных веществ - Киев: Наукова думка. - 1977. - 223с, с. 53] [9]. Неорганічні компоненти зольності суттєво впливають на величину адсорбції, тому зразки фільтросорбу F-400, що використовували, протягом 1 години кип'ятили у дистильованій воді, а потім висушували до постійної маси при 105°C.

Використано аеросил марки А-175 фірми Degussa з питомою поверхнею 175м<sup>2</sup>/г, вологістю <3,5%, розмір частинок 10-30мкм [Пурье А.А. Сорбенты и хроматографические носители. М: Химия. - 1972. 320с, с. 230] [10].

Поверхнево-активна речовина ОП 10 представляє собою технічний продукт моноалкілфенілового ефіру поліетилєнгліколю на основі полімердисциліта C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>m</sub>H, n=8.....10, m=10-12 (інша назва нонілфенолетоксилат) – маслоподібна паста від світло-жовтого до коричневого кольору; критична концентрація міцелоутворення становить

0,15г/л; d<sub>20</sub><sup>4</sup>=1,06–1,08; t<sub>пому</sub>=80–90°C (1% водний розчин), добре розчиняється у м'якій і жорсткій воді, етанолі, бензолі, гірше у ССl<sub>4</sub> (<10%); практично не розчиняється в уайт-спирті, дизельному паливі; не випадає із розведених розчинів мінеральних кислот, солей, лугів, висолується із розчинів лугів при концентрації вище 8-10%; t<sub>заст</sub>=50°C; не розкладається до 3000°C; основна речовина 99%; вологість 0,5 [Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Ленинград: Химия. - 1979. - 376с, с. 305] [8].

Приклад виконання за винаходом

Для приготування зразка фільтросорбу, вихідний сорбент подрібнювали і за допомогою сит відокремлювали робочу фракцію 0,5-1,0мм. Наважки сорбенту та аеросилу зважували на аналітичних терезах ВЛА-200-М і переносили до конічних колб ємністю 25,0мл. Маса наважки сорбенту та аеросилу становила 30,0мг та 5,0мг, відповідно. Співвідношення аеросил : фільтросорб складало 1:6.

Готували робочий розчин нейонної ПАР, розчиняючи наважку ОП-10 масою 375,0мг у мірній колбі об'ємом 250,0мл.

Було отримано 6 модельних розчинів об'ємом 25мл шляхом розведення робочого розчину. Їх вихідні концентрації становили відповідно 300, 450, 600, 750, 1050 і 1500мг/дм<sup>3</sup>. Отримані вихідні розчини переносили до колб із фільтросорбом та аеросилом, які закривали притертими пробками. Контакт розчину з твердою фазою здійснювали на апараті для струшування протягом 10 діб. Потім відокремлювали розчин від твердої фази. Залишкова концентрація С<sub>з</sub> в модельних розчинах стано-

вила відповідно 20,7; 46,8; 126,7; 239,5; 471,4 і 678,8мг/дм<sup>3</sup>.

За співвідношенням (1)

$$\alpha = \frac{C_B - C_3}{m} V_0$$

оцінювали величину адсорбції а в кожному модельному розчині.

Для розчину з вихідною концентрацією 450мг/дм<sup>3</sup> залишкова концентрація становила 46,8мг/дм<sup>3</sup>, величина адсорбції

$$\alpha = \frac{(450,0 - 46,8) \text{мг/дм}^3 \cdot 0,025 \text{дм}^3}{0,035 \text{г}} = 288,0 \text{мг/г}$$

$$\text{Ступінь вилучення } \alpha = \left(1 - \frac{46,8}{450}\right) \cdot 100 = 90\%$$

(див. табл. 3, гір. 2), при цьому доза сорбенту складала D<sub>п</sub>=1,4кг/м<sup>3</sup>.

Для вказаного розчину доза сорбенту для повного вилучення складає D<sub>п</sub>=1,56кг/м<sup>3</sup>.

Дані по ступеню вилучення ПАР при інших вказаних концентраціях представлені в табл. 3, пр. 1, 3-6.

Аналогічно прикладу виконання за винаходом були проведені досліді по вилученню ПАР із їх водних розчинів з вихідною концентрацією 450мг/л при використанні як сорбент суміші аеросилу з фільтросорбом як у заявляемому діапазоні так і при позамежних значеннях (табл. 4, пр. 1-5).

Заявляємий діапазон співвідношень аеросилу до фільтросорбу забезпечує високий ступінь очистки на рівні 75-90% (табл. 4, пр. 1-3).

При використанні співвідношень аеросилу до фільтросорбу, які знаходяться за межами заявляемого діапазону, спостерігається суттєве зниження ступеню очистки (табл. 4, пр. 4, 5).

Показники вилучення поверхнево-активної речовини нейонного типу ОП-10 із висококонцентрованих розчинів при використанні як сорбент суміші аеросил і фільтросорб при їх масовому співвідношенні 1:6 приведені у табл. 3.

Дані таблиці 3 показують високу ефективність використання способу при очистці висококонцентрованих розчинів НПАР: при дозі сорбенту D=1,4кг/м у діапазоні концентрацій 300-1500мг/л ступінь вилучення становить 93-55%.

Як свідчать дані таблиці 3, при реалізації заявляемого способу досягається суттєве зменшення доз сорбенту D<sub>п</sub>, необхідних для повного вилучення ПАР (в діапазоні концентрацій 300-1500мг/л доза D<sub>п</sub> становить 1,50-2,59кг/м<sup>3</sup>).

Переваги запропонованого способу очистки води від нейонних ПАР, у порівнянні з відомих способом [6], полягають в наступному:

підвищення ступеня вилучення НПАР із висококонцентрованих розчинів; наприклад, при вилученні НПАР в діапазоні концентрацій 500-1000мг/дм<sup>3</sup> ступінь очистки підвищується з 31-55% до 55-90%;

зменшенні дози сорбента для повного вилучення НПАР з D<sub>п</sub>=12-14кг/м<sup>3</sup> [6] до 1,56-2,59кг/м<sup>3</sup>.

Таблиця 1

№ п/п	Тип сорбенту	Концентрація, мг/дм <sup>3</sup>		Адсорбція, мг/г а	Ступінь вилучення, % $\alpha$	Посилання
		початкова $C_n$	Залишкова $C_z$			
1	АГ-3	57,7	9,4	96,2	84	4*
2		73,3	15,6	115,4	79	"-
3		79,9	17,5	124,8	78	"-
4		118,6	34,3	168,5	71	"-
5		226,2	134,2	184,1	41	"-
6		307,3	187,2	240,2	39	"-
7		347,9	221,5	252,7	36	"-
8		393,1	255,8	274,6	35	"-
9	Активний антрацит	68,6	6,2	124,8	91	5*
10		115,4	18,7	193,4	84	"-
11		232,4	134,2	196,6	42	"-
12	АГ-3	102,5	10	185	91	6
13		217,5	ПО	215	50	"-
14		490,0	370	240	24	"-
15		835,0	705	260	16	"-
16		982,5	795	375	19	"-
17	КАД	6,5	1,5	10	77	"-
18		23,5	15	17	36	"-
19		86,5	38	97	56	"-
20		103,5	49	109	53	"-
21		146,0	89	114	39	"-
22		182,5	121	123	34	"-
23		282,5	205	155	27	"-
24		476,0	402	148	16	"-
25		659,5	598	123	9	"-
26	СКНП-1	172,6	0,1	345	99	"-
27		219,5	19	401	91	"-
28		314,0	7172,6 до 4	480	76	"-
29		336,5	86	501	74	"-
30		351,0	94	514	73	"-
31		481,5	215	533	55	"-
32		740,0	481	536	36	"-
33		868,5	598	541	31	"-
34		916,0	625	582	32	"-

\* концентрація розрахована із мольної

Таблиця 2

Характеристики	F400
насипна щільність, г/см <sup>3</sup>	0,425
гранулометричний склад, меш	12x40
йодне число, мг/г	1050
площа питомої поверхні, м <sup>2</sup> /г (пари азоту, БЕТ)	1050
загальний об'єм пор, см <sup>3</sup> /г	1,34

Таблиця 3

№ п/п	Концентрація, мг/дм <sup>3</sup>		Адсорбція а, мг/г	Ступінь вилучення $\alpha$ , %	Доза Д <sub>п</sub> , кг/м <sup>3</sup>
	вихідна С <sub>в</sub>	залишкова С <sub>в</sub>			
1	300,0	20,7	199,5	93	1,50
2	450,0	46,8	288,0	90	1,56
3	600,0	126,7	338,1	79	1,77
4	750,0	239,5	364,7	68	2,06
5	1050,0	471,4	413,3	55	2,54
6	1500,0	678,8	586,6	55	2,59

Доза сорбенту складає  $D=1,4 \text{ кг/м}^3$ ;  
співвідношення аеросил : фільтросорб становить 1:6.

Таблиця 4

№п/п	Співвідношення аеросил: фільтро-сорб	Залишкова концентрація, С <sub>в</sub> , кг/м <sup>3</sup>	Ступінь вилучення, $\alpha$ , %
за винаходом			
1	1:5	99,8	88
2	1:6	46,8	90
3	1:7	61,5	87
поза межні значення			
4	1:4	220,5	51
5	1:8	144,0	68