



УКРАЇНА

(19) UA (11) 89149 (13) C2

(51) МПК (2009)

B01J 20/12 (2009.01)

B01J 20/22

B01J 20/30

C12H 1/048 (2009.01)

C12H 1/052 (2009.01)

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

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ВУГЛЕЦЕВОМІНЕРАЛЬНОГО СОРБЕНТУ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ РІДИНИ ВІД ФТАЛАТІВ ТА МИШ'ЯКУ

1

2

(21) а200904657

(22) 22.06.2009

(24) 25.12.2009

(46) 25.12.2009, Бюл.№ 24, 2009 р.

(72) КОВЗУН ІГОР ГРИГОРОВИЧ, ІЛ'ЯШОВ МИХАЙЛО ОЛЕКСАНДРОВИЧ, НІКІПЕЛОВА ОЛЕНА МИХАЙЛІВНА, ПАНЬКО АНДРІЙ ВАЛЕНТИНОВИЧ, ПРОЦЕНКО ІРИНА ТИМОФІЇВНА, ВІТЕР ВАЛЕРІЙ ГРИГОРІЙОВИЧ, УЛЬБЕРГ ЗОЯ РУДОЛЬФІВНА, ВОЛОВИК ВОЛОДИМИР ПЕТРОВИЧ, ГУКОВ ЮРІЙ ОЛЕКСАНДРОВИЧ, ЮШКОВ ЄВГЕН ОЛЕКСАНДРОВИЧ

(73) ЗАКРИТЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО "ДОНЕЦЬКСТАЛЬ"-МЕТАЛУРГІЙНИЙ ЗАВОД"

(56) UA, 27395, C2, 15.09.2000

SU, 814440, 23.03.1981

SU, 1058600, A, 07.12.1983

RU, 2225754, C2, 20.03.2004

US, 20040089608, A1, 13.03.2004

JP, 2005137973, A, 02.08.2007

(57) 1. Спосіб одержання вуглецевомінерального сорбенту для очищення рідини від фталатів та миш'яку, що включає змішування порошків вуглецевмісного та неорганічного матеріалів, наступну термічну обробку суміші й відділення порошку вуглецевомінерального сорбенту, який **відрізняється** тим, що як вуглецевмісний порошок використовують порошок біолоїдного матеріалу або продукт його неповної деструкції та змішують його з залізовмісним неорганічним матеріалом, причому розмір частинок залізовмісного неорганічного матеріалу принаймні у 1,4 рази більше, ніж розмір частинок біолоїдного матеріалу або продукту

його неповної деструкції, термічну обробку суміші проводять у відновлювальній атмосфері при температурі 580-1100 °С, утворений при цьому спек змішують з водою, подрібнюють та відділяють порошок вуглецевмісний сорбент від осаду.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як неорганічний матеріал використовують залізовмісну глину або глиновмісну залізну руду пелюїдного морського походження.

3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як біолоїдний матеріал використовують кам'яне або буре вугілля, або торф, або деревні відходи.

4. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як продукт неповної деструкції біолоїдного матеріалу використовують лігнін, кокс або деревне вугілля.

5. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що змішування порошку біолоїдного матеріалу або продукту його неповної деструкції з неорганічним матеріалом ведуть у співвідношенні 1,5:100 - 40:100 відповідно.

6. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що спек змішують з морською водою без попереднього охолодження у безводному середовищі.

7. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що порошок сорбент відділяють від осаду декантацийним відмулюванням в очищеній воді.

8. Спосіб за пп. 1, 6, який **відрізняється** тим, що спек змішують з водою при їх співвідношенні 1:1-1:2.

9. Спосіб за пп. 1, 6, який **відрізняється** тим, що спек подрібнюють до розміру частинок – мінус 0,1 мм.

Винахід відноситься до області фізико-хімічних процесів, а саме, до отримання твердих сорбентів, що містять термодеструктуровані композиції на основі природних дисперсних мінералів та біолоїдного матеріалу, й може бути використаний в гідрометалургії, наприклад, для очищення води,

вина, соків, молока, цукрових сиропів, у сільському господарстві, наприклад, для очищення стоків тваринницьких комплексів, рідинних харчових добавок та в інших областях.

Відомий спосіб отримання вуглецевомінерального сорбенту з біолоїдного матеріалу - поро-

(13) C2

(11) 89149

(19) UA

шку з лушпайок насіння соняшника, який обробляють 30-50%-ною сірчаною кислотою, а потім відмивають водою та спиртом. Спосіб використовують для очищення води та вина, наприклад, від кальцію та заліза [Патент РФ №2060818, кл. B01J20/30, 20/24, опублікований 27.05.1996].

До недоліків відомого способу відносяться застосування сировини у вигляді лушпайок насіння соняшника, що містить меланін, який негативно впливає на гормональну систему людини, крім того, гідрофільна природа поверхні меланіну не дозволяє ефективно використовувати його для видалення органічних речовин сорбцією.

Відомий спосіб очищення (освітлення) вин, соків, цукрових сиропів, промислових стічних, жорстких, радіоактивних вод, в якому у якості сорбенту використовують мінеральний сорбент, такий як, наприклад, кизельгур, діатомит, палигорскит [Енциклопедія неорганічних матеріалів, Київ, УРЕ, 1977, стор. 360].

Недоліком відомого способу є швидке засмічення фільтруючого шару та низька сорбційна спроможність по відношенню до органічних речовин.

Відомий спосіб очищення (освітлення) вино-матеріалів, в якому до них вводять 10-20%-ну суспензію бентоніту та витримують протягом 10-12 діб [Сборник технологических инструкций, правил и нормативных материалов по винодельческой промышленности, М., «Пищевая промышленность», 1978].

До недоліків відомого способу відносяться значна доза бентонітової суспензії, недостатня швидкість освітлювання, що приводить до погіршення органолептичних характеристик вино-матеріалів, які очищують, та низька спроможність поглинати з'єднання миш'яку й органічні речовини.

Відомий також спосіб освітлення вин, соків та подібних матеріалів, в якому отримують сорбент шляхом активації прогрітого до температури 600-1000°C природного бентоніту кислотою, з наступною нейтралізацією карбонатом натрію [Патент РФ №2119949, кл. C12H1/048, опубл. 10.10.1998].

Недоліками способу є його складність, а також те, що за досягнутими результатами ("оклеюванню" вина) сорбент виконує роль коагулянта, а не сорбента та не відрізняється від природного бентоніту.

Відомі численні способи отримання вуглецевих сорбентів з природного вугілля [Саранчук В. І., Ільяшов М. О., Ошовський В.В., Саранчук Є. В. "Вуглець: невідоме про відоме", Донецьк, УК Центр, 2006, стор. 400].

Загальним недоліком таких способів є висока енергомісткість їх отримання, низький вихід, великі капітальні витрати, та низька селективність сорбентів при адсорбції різних органічних та неорганічних речовин.

Відомі способи отримання селективних вуглецевих сорбентів та сорбентів на основі алюмосилікатів з виборчими властивостями, наприклад, карбон опал та карбоверм, що містять алюмосилікат й активне вугілля у оптимальному співвідношенні 2:1 (33% вуглецю) [Селективна сорбція і каталіз на активному вугіллі та неорганічних іонітах // Під

редакцією В.В. Стрілко, Київ, Наукова думка, 2008, стор. 304].

Однак відомі способи отримання сорбентів складні, капітальні витрати високі, а селективність проявляється тільки по відношенню до ^{137}Cs .

Відомий спосіб отримання карбонізованого адсорбенту шляхом змішування дисперсного неорганічного матеріалу з органічними речовинами, термічної обробки отриманої суміші та її активації киснем повітря при підвищеній температурі, при цьому активацію проводять при температурі 405-600°C, протягом 3-30 хвилин [Авторське свідоцтво СРСР №814440, кл. B01J20/12, опубліковане 23.03.1981].

Однак відомий спосіб дає малоефективний сорбент.

Найбільш близьким за технічною сутністю, до способу, що заявляється, є спосіб отримання адсорбенту шляхом змішування порошків органічного матеріалу та глини з наступною карбонізацією, при цьому використовують органічний матеріал з мінімальним розміром частинок, що 2-10 разів перевищують максимальний розмір частинок глини, а після карбонізації суміші відділяють частинки, що відповідають розмірам частинок глини до карбонізації. Глину використовують з мінімальним розміром частинок мінус 0,16мм. [Авторське свідоцтво СРСР №1058600, кл. B01J20/12, опубліковане 07.12.83].

Однак, відомості про спроможність адсорбенту поглинати такі забруднювачі рідини, як фталати та сполуки миш'яку у прототипі відсутні. Відомо, що прискорення технічного прогресу, в останні роки, спричинило прискорення техногенного забруднення навколишнього середовища та харчових продуктів. Особливе занепокоєння викликають ефіри фталевої кислоти, серед яких - найбільш розповсюджений дибутилфталат (ДБФ). У ХХ віці ДБФ та інші фталати вважалися малотоксичними, їх гранична допустима концентрація у повітрі складала 0,5мг/м³, а у воді - 0,2мг/м³. В останній час стало відомо, що ДБФ навіть у невеликій мікрограмовій кількості впливає на репродуктивну функцію та гормональну систему людини. Наприклад, в Росії останнім часом проводиться перевірка якості вин на вміст токсичних речовин, що надходять з сировини, а також від стикування з полімерними матеріалами (тарою)

[<http://www.mosanepid.ru/pressgoda/92052006.htm>]. Токсичність та небезпечність впливу фталатів, зокрема ДБФ на здоров'я людини, потребує їх кількісного визначення у харчових продуктах та навколишньому середовищі. Зараз у світовій практиці допустимий вміст ДБФ в харчових та промислових рідинах (воді, соках, вині, горілці, молоці, цукровому сиропі) визначається на рівні 20-100мкг/дм³.

Крім органічних речовин (фталатів), в останній час особливо в металургії, звернули увагу на забруднення продуктів металургійної переробки з'єднаннями миш'яку. Це пов'язано з переробкою осадочних залізо-силікатно-карбонатних осадкових руд морського походження, які вміщують підвищені кількості сполук миш'яку, що переходять в технологічні рідини, а потім в стічні води. Очищення таких вод проводять різними фізико-хімічними

способами, у т. ч. - адсорбційними, що значно ускладнює та здорожує технологію очищення, підвищує капітальні витрати, крім того, такі способи не передбачають витягнення ДБФ з води та водних розчинів й композицій.

Оскільки у прототипі не приведені дані про можливість використання адсорбенту для видалення з рідин фталатів та миш'яку, авторами була перевірена ефективність відомого способу при вилученні з рідин фталатів та миш'яку. У якості рідин використовували цукровий сироп з вмістом цукру 30%, вино та технологічні стоки після очищення залізної руди від миш'яку.

Адсорбент готували у відповідності з рекомендаціями відомого способу.

У воду, що випробували, у цукровий сироп та вино "Кагор", а також у технологічні стоки ввели по 10мкг ДБФ та по 1мг миш'яку у формі арсенату натрію на 1дм³ рідини, після чого до кожної рідини вводили сорбент, що отриманий за відомим з прототипу способом, з розрахунку 100мг сорбенту на 1дм³ рідини, перемішували 30хв., відфільтровували рідини та визначали в них вміст ДБФ та миш'яку. Результати іспитів представлені в таблиці 1.

Таблиця 1

Рідина	Вміст у рідині, мкг/дм ³			
	ДБФ до очищення	ДБФ після очищення	As до очищення	As після очищення
1. Вода	10	16	1000	560
2. Цукровий сироп	10	15	1000	677
3. Вино	10	28	1000	914
4. Технологічні стоки	10	17	1000	911

Як видно з таблиці 1, після очищення кількість ДБФ в рідинах зростає, а миш'яку - знижується на 8,6-44%.

Таким чином, недоліками відомого способу є те, що сорбент, отриманий за цим способом, не поглинає з рідин фталати, особливо при їх низьких концентраціях, неефективно сорбує сполуки миш'яку, а також утворює відходи виробництва, утилізація яких потребує додаткових витрат.

В основу винаходу поставлена задача удосконалення способу отримання вуглецевомінерального сорбенту для очищення рідини від фталатів та миш'яку, в якому використання в якості вуглецевміщущого порошку біологічного матеріалу або продукту його неповної деструкції, змішування його із залізовміщуючим неорганічним матеріалом, проведення термічної обробки суміші у відновлювальній атмосфері при температурі 580-1100°C, змішування утвореного спеку з водою, подрібнення його та відділення диспергованого сорбенту від осаду, забезпечують підвищення селективності сорбенту для очищення рідин від ДБФ та миш'яку, цим забезпечується поглинання сорбентом з рідин фталатів та миш'яку, при їх низьких концентраціях, зниження відходів виробництва, що утилізують, зменшення витрат.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі отримання вуглецевомінерального сорбенту для очищення рідини від фталатів та миш'яку, що включає змішування порошоків вуглецевміщущого та неорганічного матеріалів, наступну термічну обробку суміші й відділення порошку вуглецевміщущого сорбенту,

згідно з винаходом передбачені наступні відміни:

- в якості вуглецевміщущого порошку беруть порошок біологічного матеріалу або продукт його неповної деструкції;

- біологічний матеріал або продукт його неповної деструкції змішують із залізовміщуючим неорганічним матеріалом;

- розмір частинок неорганічного матеріалу, принаймні, у 1,4 рази більше, ніж розмір частинок

біологічного матеріалу або продукту його неповної деструкції;

- термічну обробку суміші біологічного матеріалу або продукту його неповної деструкції із залізовміщуючим неорганічним матеріалом проводять у відновлювальній атмосфері при температурі 580-1100°C;

- утворений при термічній обробці спек змішують з водою, подрібнюють та відділяють диспергований сорбент від осаду.

Крім того, в якості неорганічного матеріалу беруть залізовміщуючу глину або глиновміщуючу залізну руду пелюїдного морського походження; в якості біологічного матеріалу беруть кам'яне або буре вугілля, або торф, або деревні відходи; в якості продукту неповної деструкції біологічного матеріалу беруть лігнін, кокс або деревне вугілля; змішування порошку біологічного матеріалу або продукту його неповної деструкції з неорганічним матеріалом ведуть у співвідношенні 1,5:100 - 40:100 відповідно; спек змішують з морською водою без попереднього охолодження у безводному середовищі; диспергований сорбент відділяють від осаду декантаційним відмулюванням в очищеній воді; спек змішують з водою у співвідношенні Т:Р = 1:1,0 - 1:1,2; спек подрібнюють до розміру частинок мінус 0,1мм.

Сутність винаходу пояснюється технологічною схемою виконання способу, що зображена на Фіг.

Спосіб отримання вуглецевомінерального сорбенту для очищення рідини від фталатів та миш'яку виконують наступним чином:

порошок залізовміщущого неорганічного матеріалу, в якості якого беруть, наприклад, залізовміщуючу глину або глиновміщуючу залізну руду пелюїдного морського походження, та порошок біологічного матеріалу (в якості якого беруть кам'яне або буре вугілля, або торф, або деревні відходи), або продукту його неповної деструкції у вигляді лігніну, коксу або деревного вугілля, причому розмір частинок порошку неорганічного матеріалу, принаймні, у 1,4 рази більший, ніж частинки порошку біологічного матеріалу або продукту його

неповної деструкції, суміш змішують у співвідношенні 1,5:100 - 40:100 відповідно, піддають її термічній обробці у відновлювальній атмосфері при температурі 580-1100°C, отриманий при цьому спек змішують, переважно, з морською водою у співвідношенні 1:1,0 - 1:1,2, без попереднього охолодження у безводному середовищі, подрібнюють до розміру частинок мінус 0,1мм та відділяють від осаду декантаційним відмулюванням. Отриманий вуглецевомінеральний продукт відмивають у очищеній воді та отримують вуглецевомінеральний сорбент, а воду подають на очищення від фталатів та миш'яку, а також органічних речовин, іонів важких металів та радіонуклідів. Після декантаційного відмулювання утворюються також відходи гематиту, магнетиту та вюстититу, які надходять на металургійну переробку.

Автори провели дослід, які показали, що при розмірі частинок неорганічного матеріалу більших, принаймні, у 1,4 рази ніж частинки біоколоїдного матеріалу або продукту його неповної деструкції, оптимальним є покриття дрібними частинками біоколоїдного матеріалу або продукту його неповної деструкції більших частинок неорганічного матеріалу, під час нагріву такої суміші до температури термодеструкції вуглецевомішуючого біоколоїдного матеріалу, органічні сполуки, що виділяються з нього в контактній зоні, швидко проникають у глибину неорганічних частинок, хемосорбуються у порах та закупорюють їх, під час наступного нагрівання хемосорбовані органічні речовини повністю розкладаються до вуглецю, з виділенням газоподібних продуктів, які утворюють тиск, що достатній для прориву карбонізованого (науглецьованого) шару, при цьому усередині гідрофільних пор неорганічного матеріалу утворюються більш дрібні нанометрові гідрофобні

"пляшкоподібні" пори. За даними адсорбційного дослідження на приборі "Quantachrome 2" "горловинки" таких пор мають поперечні розміри 1-2нм, у той же час, радіус внутрішніх порожнин пор складає 10-20нм. В такі гідрофобні пори легко проникають фталати та з'єднання миш'яку, а їхній вихід назовні утруднений через гідрофільність зовнішніх частин "горловинок". Миш'як хемосорбується на Fe-центрах поверхні сорбенту, а також додатково фіксується у порах за рахунок утворення комплексів з графітовидними структурами [Некрасов Б. Ф. Курс общей химии, Т. 3. Москва, Химия, 1970, стр. 30].

Викладений механізм утворення селективного до фталатів та миш'яку сорбенту підсилюється при підвищенні співвідношення неорганічних та біоколоїдних частинок вище значення 1,4, але не реалізується при зменшенні співвідношення нижче, ніж 1,4. Це пояснюється тим, що органічні продукти розкладання, через зниження поверхні контакту частинок, не просочують неорганічний матеріал та розкладаються до утворення продукту, що містить гідрофобні науглецьовані "пляшкоподібні" мікропори.

Мінімальна температура проведення термічної обробки 580°C тому, що при такій температурі практично повністю видаляються фталати, які можуть утворюватися при термічному розкладанні органічних продуктів при більш низьких (300-550°C) температурах, що підтверджується дослідними даними, отриманими авторами з використанням хромато-маспектрометрії та рентгенофлюоресцентного аналізу, які представлені у таблиці 2 - вплив температури на видалення фталатів та As₂O₃ з вуглецевомінерального сорбенту протягом 1 години.

Таблиця 2

Температура °C	120	180	300	400	440	500	520	550	580	600
Залишковий вміст фталатів у сорбенті, %	2,60	2,60	1,96	0,92	0,51	2·10 ⁻³	1·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁶	1·10 ⁻⁸	Не виявлено
Залишковий вміст As ₂ O ₃ у сорбенті, %	1,21	1,21	1,07	3·10 ⁻¹	7·10 ⁻²	1·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁷	Не виявлено	Не виявлено

Дані таблиці 2 пояснюють, чому зростає вміст ДБФ у воді при використанні сорбенту у відомому способі (прототипі) (табл. 1), згідно з якою сорбент отримують при температурі 420-500°C, при цьому, за рахунок термохімічних реакцій в ньому утворюється та утримується до 200мкг ДБФ на 1г сорбенту. Під час контакту з водою такий сорбент не поглинає, а навпаки, частково віддає ДБФ водному середовищу.

Верхня границя температури 1100°C обрана через те, що вище цієї температури починається інтенсивне спікання композиції та часткове її розплавлення з утворенням шлаку. В таких умовах мікропори спікаються, їх об'єм різко зменшується, що обумовлює падіння адсорбційної спроможності карбонізованої композиції.

Така поведінка композиції також обумовлена вибором неорганічного матеріалу - осадової заліззовміщуючої глини або глиновміщуючої залізної руди морського походження, які утворилися з гли-

боководних осадів (пелоїдів) в результаті біоколоїдних процесів, з наступними процесами метаморфізму під впливом умов навколишнього середовища (тиск, температура, концентрація хімічно активних реагентів). Вони містять алюмосилікати різного мінералогічного складу та гідрооксиди заліза. У вказаних умовах кінцевими продуктами перетворення алюмосилікатів є монтморилоніт (феримонтморилоніт) з домішками гідроксидів та оксидів заліза (гетит, гематит, магнетит), які як і монтморилоніти, мають високу питому поверхню та утворюють евтектичні суміші, що плавляться при температурі 1100°C.

Авторами винаходу також було встановлено, що використання в якості неорганічного матеріалу залазовміщуючої глини та глиновміщуючої пелоїдної залізної руди морського походження обумовлено тим, що такі матеріали мають розвинуту систему пор та велику питому поверхню. Встановлено також рентгенофазовим аналізом, що міжпакетний

простір феримонтморилоніту має відстань зазорів до 1,6 нм за рахунок впровадження туди карбонатів в умовах морського перетворення структури, а тому до зазорів легко проникають органічні речовини у процесі випалу феримонтморилоніту, при цьому розширюючи їх та розкладаючись до вуглецевого каркасу, який утворює "пляшкоподібні" пори, які й забезпечують селективність сорбенту по відношенню до фталатів та з'єднань миш'яку, крім того, наявність каталітично активних іонів заліза та наночастинок оксидів заліза у структурі неорганічного матеріалу забезпечують інтенсивне та глибоке розкладання біологічного матеріалу або продуктів його неповної деструкції, а також наступну ефективну сорбцію з'єднань миш'яку при використанні сорбенту.

В якості біологічного матеріалу використовують лігнін, торф, камяне та буре вугілля, деревні відходи, тому, що у процесі їх попередньої термодеструкції (див. табл. 1, 2) утворюється значна кількість фталатів, модифікуючих поверхню феримонтморилоніту та його міжпакетного простору аж до 550-580°C, а при більш високих температурах вони створюють у порах неорганічного матеріалу структуру, яка володіє "пам'яттю" по відношенню до фталатів, чим і пояснюється селективна сорбція останніх.

Використання коксу або деревного вугілля у якості продукту деструкції біологічного матеріалу обумовлено тим, що такі продукти містять значну кількість летючих органічних речовин, а наявність каталітично активних наночастинок оксидів заліза та марганцю в неорганічному матеріалі та хімічно зв'язаної води, що виділяється у інтервалі температур 450-850°C, сприяє додатковому утворенню з коксу різних органічних з'єднань, які модифікують поверхню феримонтморилоніту, оксидів заліза та марганцю. Крім того, у контактній зоні частинок коксу або вугілля з оксидами заліза, при температурі 580-600°C починається процес відновлювання оксидів, з переходом гематиту (Fe_2O_3) в магнетит (Fe_3O_4), вустит (FeO) та металеве залізо з проміжним утворенням легкоплавких евтектик, що містять силікати заліза. Ці процеси приводять до спікання частинок коксу та вугілля з поверхнею частинок неорганічного матеріалу та утворенню вуглецевомінерального сорбенту.

Змішують порошки біологічного матеріалу або продукту його деструкції та неорганічного матеріалу у співвідношенні 1,5:100 - 40:100 тому, що при більш низькому вмісті біологічного матеріалу не досягається модифікація неорганічного матеріалу та знижується селективність отриманого сорбенту, а при більш високому вмісті біологічного матеріалу (40:100) утворюється вільний вуглець, який перетворюється у графіт з низькою питомою поверхнею, що знижує активність сорбенту.

Спек, без охолодження атмосферним повітрям, тобто у безводному середовищі змішують з

водою, тому що пари води додатково модифікують та збільшують вуглецеву поверхню сорбенту, сприяючи також його диспергуванню, що знижує витрати на механічне подрібнення.

Співвідношення Т:Р = 1:1,0 - 1:1,2 забезпечує достатню технологічну рухомість суспензії. Більш високе співвідношення Т:Р приводить до зниження корисної ємності апаратури, збільшенню капітальних витрат та зниженню продуктивності.

Під час подрібнення спеку у воді до значень розмірів частинок 0,1 мм досягається оптимальний розмір для відділення сорбенту від оклюдованих частинок оксидів заліза, а також додаткова механо-хімічна активація сорбенту молекулами та іонами води.

Оскільки неорганічний матеріал містить поряд із силікатами, оксиди заліза та марганцю, останні переходять у високощільні частки відновлених продуктів: заліза, сплавів з марганцем, вуститу, магнетиту, при цьому більш легкі та менш щільні силікати модифікуються також малощільним шаром вуглецю, а тому декантацією досягається ефективне відмюлювання сорбенту від щільних частинок заліза, його оксидів та сплавів з марганцем.

Приклади виконання способу.

Приклад 1.

Узяли 42 г біологічного матеріалу (антрацит), з розміром частинок мінус 0,10 мм, змішували з 500 г порошку неорганічного матеріалу пелюїдного морського походження (залізозмішуюча бентонітова глина з вмістом Fe_2O_3 - 29,4%, MnO - 0,5%), з розміром частинок мінус 0,14 мм (відношення розміру частинок неорганічного матеріалу та розміру частинок біологічного матеріалу дорівнює 1,4, масове співвідношення неорганічного матеріалу до біологічного матеріалу - 100:8,4). Суміш нагрівали протягом 1 години у відновлювальній атмосфері при температурі 1100°C, після чого скинули спек у воду до закінчення випарення води, довели співвідношення Т:Р до 1:1. Твердий продукт подрібнювали протягом 2 годин у шаровому млині до розміру частинок отриманого сорбенту мінус 0,1 мм. Відділили декантаційним відмюлюванням менш щільний вуглецевомінеральний сорбент від більш щільних частинок заліза та вуститу. Обидві суспензії відфільтрували, промили водою та висушили. Отримали 336 г вуглецевомінерального сорбенту з вмістом Fe_2O_3 - 9,6%, вуглецю - 4,7%, решта - пористий алюмосилікатний матеріал. Як відходи отримали 97 г порошку із суміші металевого заліза, магнетиту, вуститу та домішок алюмосилікатів. Суміш містить, у перерахунку на металеве залізо, 41,3% Fe. Відходи використовували для отримання залізного концентрату, а вуглецевомінеральний сорбент - для очищення рідин.

Отримані результати представлені у таблиці 3 (див. також таблицю 1).

Таблиця 3

Рідина	Вміст в рідині, мкг/дм ³			
	ДБФ до очистки	ДБФ після очистки	As до очистки	As після очистки
1. вода	10	Не виявлено	1000	Не виявлено
2. цукровий сироп	10	Не виявлено	1000	Не виявлено
3. вино "Кагор"	10	0,4	1000	Не виявлено
4. технологічні стоки	10	0,1	1000	5,6

Приклад 2

30г відходів продукту неповної деструкції коксівного вугілля (коксику) з розміром частинок мінус 0,05мм змішували з 200г порошку залізомарганцевої глинистої руди пелюїдного морського походження фракції мінус 0,16мм, що вміщує 2,14мас.% P_2O_5 , та, у перерахунку на елементи, - 39,7мас.% Fe й 11,3мас.% Mn (суміш оксидів Fe та Mn з алюмосилкатами, переважно феримонтморилонітом-нотронітом з домішками фосфатів). Масове співвідношення руди та коксиків 100:15, співвідношення розмірів частинок 3,12 (0,16:0,05). Отриману суміш нагрівали протягом 1,5 години у відновлювальній атмосфері при температурі 580°C. Спек скинули у воду та подрібнили у шаровому млині до розміру частинок мінус 0,10мм при Т:Р = 1:1,0, відділили декантаційним відмуджуванням 16г вуглецевомінерального сорбенту з вмістом вуглецю 3,7мас.%, ефективність якого відпові-

дала ефективності отриманого у прикладі 1 (див. таблицю 3). В якості відходу отримали 171г магнітного матеріалу. Після магнітного збагачення отримано 152г магнітного продукту з вмістом оксидів заліза - 48,3мас.%, у перерахунку на металеве залізо (відходи 1) та слабوماгнітний залізооксидно-силікатно-фосфатний продукт у кількості 18г (відходи 2). Останній вміщував 24мас.% Fe_2O_3 та 16,3мас.% P_2O_5 , решта - вуглесилікатна композиція. Відходи 2 використовують в якості фосфорного добрива, що містить до 0,5мас.% K, до 10мас.% Mn та мікроелементи Sr, Cs, Zn, Cr, Ni, Mo, Se, Br та ін. Відходи 1 використовують в якості напівпродукту для отримання залізного концентрату.

Інші приклади виконання способу отримання вуглецевомінерального сорбенту для очищення рідини від фталатів та миш'яку, у тому числі й за прототипом (№0) наведені у таблиці 4.

Таблиця 4

№№ прикладів	Компоненти суміші, масові долі									Співвідношення розмірів неорганічного та біологічного матеріалів	Температура випалу, °C	Вихід, мас.%	
	залізо-вміщуюча глина	глиниста залізна руда	кам'яне вугілля (антрацит)	буре вугілля	торф	деревинні відходи	лігніт	кокс	деревне вугілля			сорбенту	залізо-вміщуючого сорбенту
0	100	-	-	-	-	-	15	-	-	0,5	500	61,4	Газовидні органічні відходи
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,4	1100	67,2	19,4
2	-	100	-	-	-	-	-	15	-	3,1	580	8,0	76,0
3	-	100	-	-	-	-	1,5	-	-	3,1	900	6,5	78,3
4	-	100	-	-	-	-	40	-	-	3,1	900	15,3	74,1
5	-	100	-	1,5	-	-	-	-	-	3,1	900	7,8	77,1
6	-	100	-	-	1,5	-	-	-	-	3,1	900	6,9	75,4
7	-	100	-	-	-	1,5	-	-	-	3,1	900	7,1	79,1
8	-	100	-	-	-	-	-	-	15	3,1	900	8,3	75,7
9	-	100	-	-	-	-	-	15	-	3,1	1140	0,5	81,5

Результати іспитів отриманого сорбенту наведені у таблиці 5. Під №0 наведені результати іспитів сорбенту, отриманого за прототипом.

Таблиця 5

№№ при- клад.	Вміст Fe, мас. %			Вміст в рідині, що очищують, мкг/м ³					
	сорбент	відходи 1	відходи 2	ДБФ у вині		ДБФ у воді		As ₂ O ₃ у воді	
				вихідне	очищене	вихідна	очищена	вихідна	очищена
0	6,1	-	-	10	28	10	17	1000	560
1	10,2	41,3	17,9	10	0,4	100	14	1000	Не виявл.
2	7,8	48,3	-	10	0,5	-	-	1000	Не виявл.
3	11,2	42,1	-	10	1,8	-	-	1000	Не виявл.
4	7,5	51,4	-	10	1,0	-	-	1000	4
5	7,9	47,5	-	10	1,5	-	-	1000	Не виявл.
6	7,1	46,3	-	10	0,5	-	-	1000	Не виявл.
7	6,9	47,8	-	10	не виявл.	-	-	1000	Не виявл.
8	7,3	48,1	-	10	не виявл.	-	-	1000	Не виявл.
9	-	46,9	-	10	6	-	-	1000	116

З аналізу результатів, наведених у таблицях 4 та 5, можна зробити наступні висновки:

оптимальна температура відновного випалу знаходиться у межах 580-1100°C (переважно 900°C), температура, нижча ніж 580°C та вища за 1100°C приводить до погіршення селективності сорбенту по відношенню до фталатів та миш'яку, той же ефект відбувається при вмісті біолоїдного матеріалу менше, ніж 1,5мас.% та більше, ніж 40мас.%, при 100мас.% вмісті у суміші неорганічного матеріалу.

При використанні запропонованого способу досягається також отримання, поряд із сорбентом, збагаченого по залізу відходу, який може бути використаний в металургії, та відходу з підвищеним вмістом P₂O₅, який може бути використаний у сільському господарстві, як добриво та джерело мікроелементів, що покращує техніко-економічні показники способу.

Таким чином, запропонований спосіб володіє наступними перевагами перед прототипом:

- отримується ефективний селективний сорбент для очищення рідин від фталатів та миш'яку, крім того, сорбент в значній мірі поглинає з рідин інші розчинні органічні забруднювачі, важкі метали та радіонукліди;

- економічні переваги, які полягають у тому, що в одному процесі отримують не тільки сорбент, а й цінні відходи: залізовміщуючий концентрат та фосфорні добрива. Отже, спосіб є універсальним та може знайти застосування в очищенні води, у сільському господарстві, виноробстві, металургії та ін.;

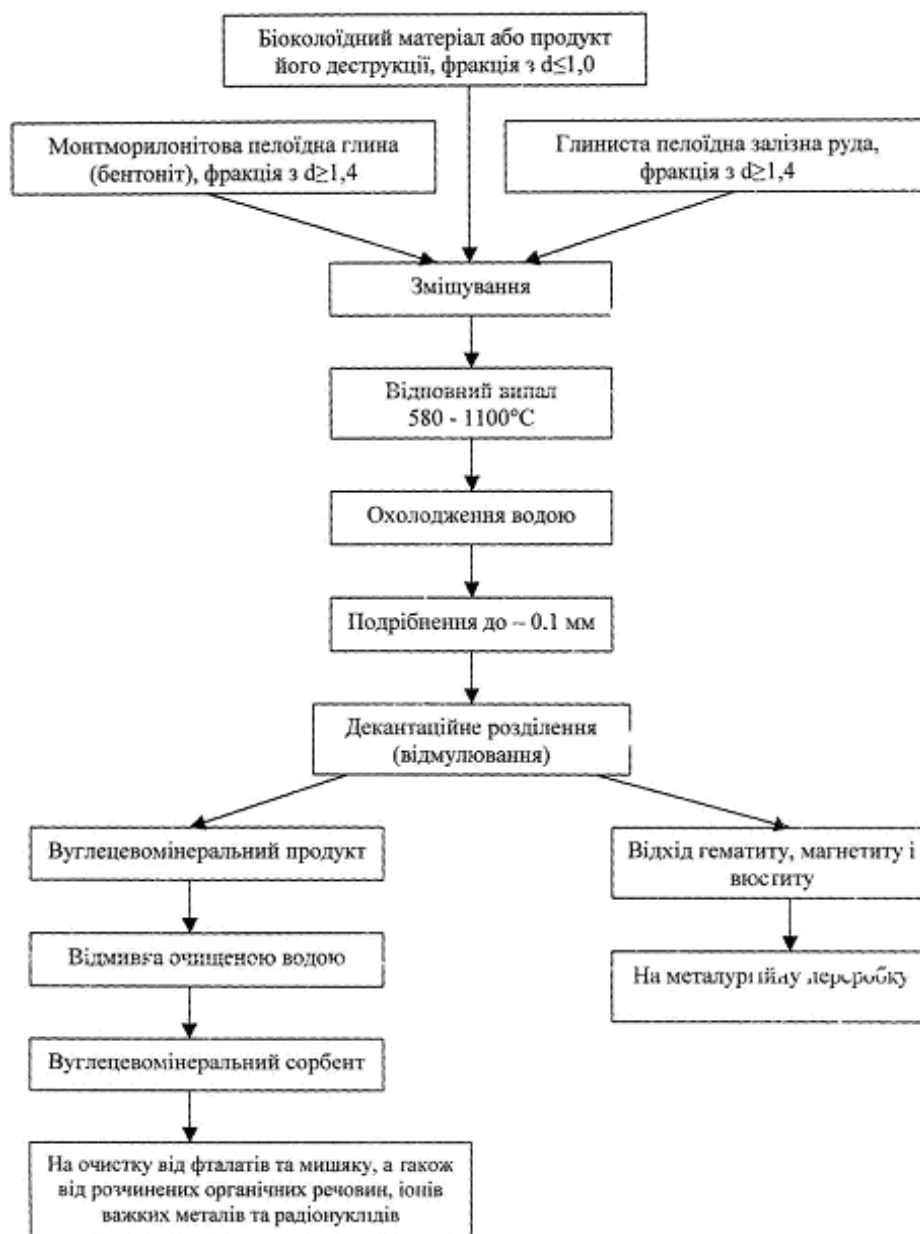
- спосіб простий у виконанні, може бути виконаний на стандартному обладнанні, наприклад, обертових випалових печах, які використовують в

металургії, під час виробництва мінеральних добрив та будівельних матеріалів;

- безвідходність, тому, що усі отримані матеріали знаходять промислове застосування;

- екологічно чистий, оскільки при вказаних співвідношеннях неорганічного та органічного біолоїдного матеріалів, останній в печі повністю перетворюється у вуглецеві структури завдяки високій каталітичній спроможності нанометрових частинок оксидів заліза, тобто процес протікає без виділення шкідливих смолистих речовин у газову фазу. Оксиди заліза перетворюються у компактні малоокисневі нерозчинні структури типу вюститу та не забруднюють рідини, що очищують, іонами заліза. Крім того, сорбент, що отриманий запропонованим способом, зв'язує на своїй поверхні та у мікропорах з'єднання миш'яку й фталати настільки міцно, що вони не видаляються навіть при нагріві до 500°C, а тому навіть відпрацьовані сорбенти не виділяють зв'язані фталати та миш'як у навколишнє середовище. Вони можуть бути використані як домішок у виробництві будівельних матеріалів або повторно як сорбенти після регенерації при температурах вищих ніж 580-600°C.

Випробування сорбенту, що отриманий запропонованим способом, на Феодосійському заводі він показали, що він у 8-10 разів знижує вміст ДБФ та на 20-30% - вміст шкідливих металів у виноматеріалі, без погіршення його органолептичних властивостей та стандартних фізико-хімічних показників, у т. ч. вміст у вині заліза, яке навіть знижується на 20-30%, при витраті сорбенту 50-100мг/дм³ виноматеріалу. Передбачається використання способу також для очищення води та попутного отримання сорбенту й фосфорних добрив під час переробки залізної руди Керченського родовища.



Фіг.