



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **140420** (13) **U**
(51) МПК
B01J 20/10 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2019 08219</p> <p>(22) Дата подання заявки: 15.07.2019</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.02.2020</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.02.2020, Бюл.№ 4</p>	<p>(72) Винахідник(и): Хоботова Еліна Борисівна (UA), Грайворонська Інна Валеріївна (UA), Ларін Василь Іванович (UA), Калюжна Юлія Сергіївна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АВТОМОБІЛЬНО-ДОРОЖНІЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Ярослава Мудрого, 25, м. Харків, 61002 (UA), Хоботова Еліна Борисівна, вул. Академіка Павлова, 311, кв. 148, м. Харків, 61148 (UA), Грайворонська Інна Валеріївна, Садовий проїзд, 20, кв. 64, м. Харків, 61100 (UA), Ларін Василь Іванович, Червоношкільна набережна, 22, кв. 74, м. Харків, 61125 (UA), Калюжна Юлія Сергіївна, вул. Грозненська, 46, кв. 53, м. Харків, 61124 (UA)</p>
---	--

(54) СПОСІБ ОЧИСТКИ СТИЧНИХ ВОД ВІД ОРГАНІЧНИХ БАРВНИКІВ ЗА ДОПОМОГОЮ ГРАНУЛЬОВАНОГО ДОМЕННОГО ШЛАКУ ІЗ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯМ ЗАМКНЕНОСТІ ВОДОСПОЖИВАННЯ

(57) Реферат:

Спосіб очистки стічних вод від органічних барвників за допомогою металургійного шлаку, який включає хімічну активацію шлаку при 20 °С протягом 24 годин, згідно з корисною моделлю як сорбент використовують гранульований доменний шлак, у якому визначають наявність мінералів силікатів і алюмосилікатів Са і сполук в аморфному стані та який активують водою, після чого шлак подають на стадію сорбції в статичному режимі протягом 24 годин.

UA 140420 U

Корисна модель стосується очистки стічних вод від органічних барвників з використанням твердих промислових відходів як сорбентів і може бути використана на підприємствах з виробництва органічних сполук і у текстильній промисловості.

Відомий спосіб збору нафтопродуктів у природних і штучних водних шляхах за допомогою сумісно осаджених гідроксидів алюмінію і магнію [Marchenko L. A., Kasyanov G. I., Marchenko A. A., Nizhivenko M. V. Using Modified Sorbents for Reducing Negative Impact of Oil-Containing Industrial Wastes on Natural and Artificial Waterways. Orient. J. Chem., 2015, 31(3). DOI:http://dx.doi.org/10.13005/ojc/310342], при якому для синтезу сорбенту змішують 1 Н розчини нітратів магнію і алюмінію у молярному відношенні 4:1, додають 5 об'ємів води і 1 Н розчин NaOH. Осад промивають водою і модифікують полімером полігексаметиленгуанідином. Матеріали гранулюють (фракція 2,5-3,0 мм) при 120 °С. Недоліками даного способу є обмежена сфера використання (тільки нафтопродукти), важкий процес синтезу сорбенту, велика витрата води, велика енергоємність процесу, відсутність перспектив утилізації відпрацьованого сорбенту.

Відомий спосіб очистки забруднених ґрунтових вод від іонів важких металів, наприклад Cr(VI), неорганічних аніонів і хлорованих органічних сполук при їх пропусканні через пористий шар сталевого шлаку як сорбенту [US6602421B2 USA, B01J20/28016, Method for purifying contaminated groundwater using steel slag], при якому виготовляють бар'єр із фракцій сталевого шлаку 0,6-2,0 см, який розміщують на шляху потоку ґрунтових вод з періодичною заміною відпрацьованого шлаку. Недоліками даного способу є мала селективність і сорбційна ємність шлаку як сорбенту, що визначається різною природою сорбатів і обмежена сфера використання відпрацьованого сорбенту по причині токсичності сорбатів.

Як найближчий аналог вибрано спосіб отримання сорбенту на основі металургійного шлаку [Патент України № 65734. Спосіб отримання сорбенту на основі металургійного шлаку], в якому шлак на основі діопсиду подрібнюють до розміру 1,2-2,0 мм, хімічно активують при 20 °С 0,5 М розчином сульфатної кислоти протягом 24 годин з послідовною дворазовою промивкою дистильованою водою і висушуванням природним шляхом протягом 8-12 годин. Отриманий по даній технології сорбент може бути використаний для очистки води від органічних барвників з метою зниження ступеня забарвленості стічних вод. Недоліком способу є те, що процес активації шлакового сорбенту потребує витрат різних хімічних реагентів та великої кількості води. Використання сульфатної кислоти ускладнює умови праці у робітничій зоні. Процес висушування сорбенту є довготривалим, його необхідність не обґрунтовується.

В основу корисної моделі поставлена задача полегшення процесу підготовки шлакового сорбенту, що містить силікати і алюмосилікати Ca і сполуки в аморфному стані, за рахунок виключення стадії подрібнення шлаку, протікання водної хімічної активації поверхні шлакових часток без подальшого висушування з забезпеченням високої сорбційної ємності і ефективності очистки стічних вод шляхом вилучення органічних барвників.

Задача вирішується за рахунок того, що запропонований спосіб отримання сорбенту на основі металургійного шлаку, який включає його хімічну активацію при 20 °С протягом 24 годин, відрізняється від вже відомого способу тим, що як сорбент використовують гранульований доменний шлак, у якому визначають наявність мінералів силікатів і алюмосилікатів Ca і сполук в аморфному стані та який активують водою, після чого шлак потрапляє на стадію сорбції в статичному режимі протягом 24 годин.

Приклад 1. Стосується визначення мінералогічного складу шлакового сорбенту у вигляді гранульованого доменного шлаку "Арселор Mittal Кривий Пір". Рентгенофазовий аналіз шлаку показав наявність мінеральних фаз: кварц SiO₂, альбіт NaAlSi₃O₈, кальцит CaCO₃, мусковіт K_{0,94}Na_{0,06}Al_{1,83}Fe_{0,17}Mg_{0,03}(Al_{0,91}Si_{3,09}O₁₀)(OH)_{1,65}O_{0,12}F_{0,23} геленіт Ca₂Al(Al, Si)₂O₇, окерманіт Ca₂MgSi₂O₇, ранкініт Ca₃Si₂O₇, псевдоволластоніт CaSiO₃, мервініт Ca₃MgSi₂O₈, мікроклін KAlSi₃O₈, ольдгаміт CaS. Наявність аморфних продуктів підтверджується дифрактограмами зразків шлаку. Підтвердженням сорбційних властивостей шлаку є високий (більше ніж 50 %) сумарний масовий вміст алюмосилікатів кальцію і магнію і наявність аморфних продуктів.

Приклад 2. Стосується сорбційних властивостей шлаку у вигляді кількісної характеристики - величини адсорбції а шлаку, яку визначали в статичному режимі при поглинанні шлаком органічного барвника метиленового синього (МС) за допомогою спектрофотометричного методу аналізу (оразраховували за формулою

$$\alpha = \frac{m}{(C_1 - C_2) \cdot V}, \text{ мг/г, (1)}$$

де α - початкова концентрація МС, 0,01 г/дм³;

$$\alpha = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{m}$$

- концентрація МС після адсорбції, г/дм³;

V - об'єм розчину МС при адсорбції, 100 мл;

m - маса навіски шлаку, 5 г.

5 За експериментальними даними побудована ізотерма адсорбції у вигляді залежності величини адсорбції від рівноважної концентрації МС. Ізотерма адсорбції не досягає граничного максимального значення α , що свідчить про високу ефективність адсорбції з утворенням полімолекулярного шару органічного барвника на поверхні сорбенту.

10 Приклад 3. Стосується вибору методу хімічної активації шлаку із забезпеченням високої сорбційної активності. Як активатори використовували воду і розчини 0,5 М H₂SO₄ і 1 М NaOH (таблиця 1). Максимальна величина адсорбції α МС не залежить від виду хімічної активації і для всіх активаторів дорівнює 0,2 мг/г. Найбільш швидка адсорбція протікає після кислотної активації шлаку. Більш повільна адсорбція - при обробці водою. Однак відмінності в швидкості адсорбції незначні. Виходячи з цього, з метою економії хімічних реагентів і виключення стадії промивання шлаку від активатора, можна рекомендувати попередню обробку водою протягом 15 24 годин, коли досягається величина адсорбції 0,19 мг/г, що складає 80 % від максимального значення α . Поверхні шлаків, модифіковані в процесі активації, в подальшому залишаються стабільними при сорбції органічних сполук з розчинів різної кислотності.

Таблиця 1

Вплив виду хімічної активації гранульованого шлаку "Арселор Mittal Кривий Ріг" на показники адсорбції МС

Час активації	Вид активації		
	0,5 М H ₂ SO ₄	1 М NaOH	H ₂ O
Величина адсорбції α , мг/г			
4 год.	-	-	0,158
6 год.	-	-	0,178
24 год.	-	-	0,19
48 год.	-	-	0,195
3 доби	0,192	0,19	0,1952
5 діб	0,2	0,195	0,197
10 діб	-	0,196	0,2
12 діб	-	0,2	-

20 Приклад 4. Стосується стабільності шлаку "Арселор Mittal Кривий Ріг" у водних розчинах і десорбції поглинених сорбатів. Вимивання з шлаків власних компонентів. При тривалій витримці (1 міс.) в дистильованій воді шлаком сорбуються з води і одночасно вимиваються в воду певні катіони і аніони. Результати аналізу контрольного зразка води і води після витримки в ній шлаків представлені в таблиці 2. Зареєстрована сорбція нітрат-іонів шлаком. Відсутня сорбція хлорид - і сульфат-іонів, катіонів калію і натрію. Спостерігається зворотний процес надходження з шлаку вище перелічених іонів, поряд з катіонами кальцію. Концентрації вищевказаних іонів не перевищують вимог ДСТУ і СанПіН, тобто не спостерігається перевищення норм для стічної води по катіонах і аніонах. Підлогування води після витримки 25 шлаків пояснюється переходом в розчин іонів силікату і їх гідролізом.

30

Таблиця 2

Вплив шлаку "Арселор Mittal Кривий Ріг" на іоний склад води

Іони	Контрольний зразок	Масова концентрація, мг/дм ³		
		Вода після витримки шлаку	ДСТУ	СанПіН (ГДК)
Cl ⁻	12,6	16,9	350	350
SO ₄ ²⁻	4,8	21,1	500	500
NO ₃ ⁻	4,3	1,9	45	45

K ⁺	1,0	3,0	не норм.	не норм.
Na ⁺	3,7	12,7	не норм.	не норм.
Mg ²⁺	0,6	0,4	не норм.	20
Sr ²⁺	<0,5	0,3	7,0	7,0
Ca ²⁺	11,3	57,4	не норм.	не норм.
NH ₄ ⁺	-	0,6	не норм.	2,0
pH	8,0	11,5	-	-

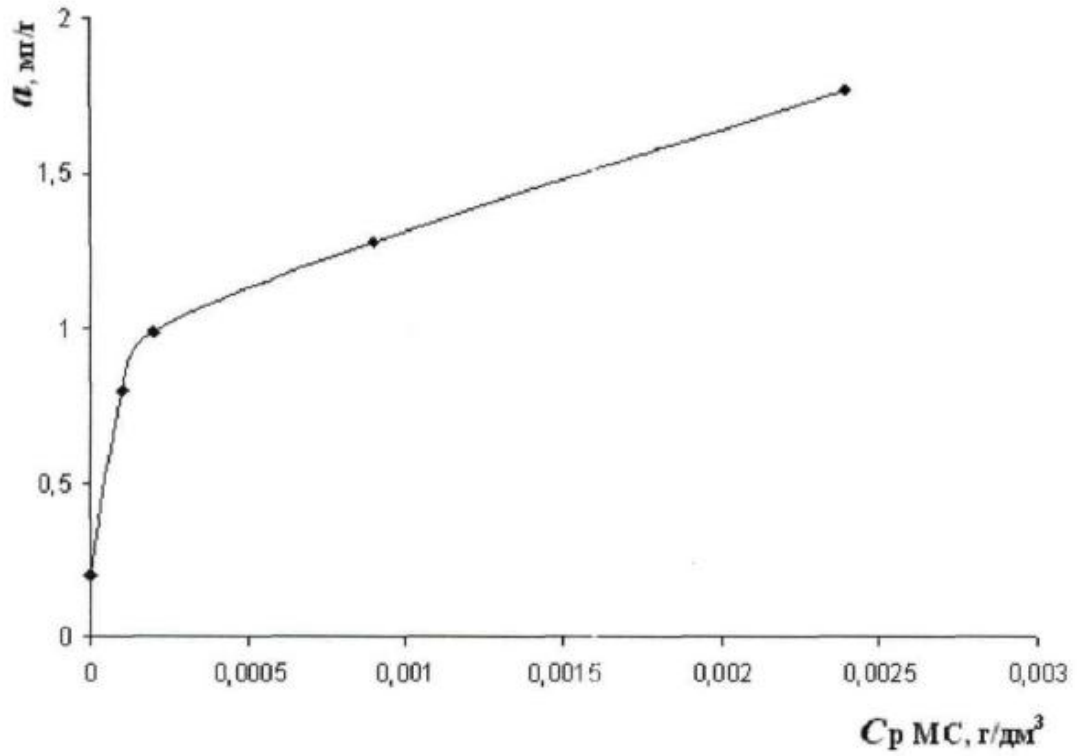
Десорбція поглинених органічних сполук. Витримка в воді шлаку, який сорбував МС до досягнення максимальної α , проводилася протягом 30 діб, після чого МС ні виявлено в контрольних зразках води. Таким чином, ефективність адсорбції підтверджується відсутністю десорбції МС з шлаку, що забезпечує безпеку його поховання та утилізації в виробництві будівельних матеріалів. Розглянутий спосіб очистки вод від органічних барвників з використанням шлакового сорбенту має наступні переваги: суттєве зниження концентрації органічних барвників у промислових стічних водах в умовах статичної сорбції на шлаку; хімічна інертність мінералів шлаку з одночасним проявленням сорбційної активності; вирішення екологічної проблеми накопичення багатотоннажних твердих відходів металургійних виробництв внаслідок їх використання для виробництва технічних матеріалів (сорбентів); відсутність споживання енергії при активації сорбенту; економія хімічних реагентів на активацію сорбенту; проведення ефективної хімічної активації сорбенту в одну стадію водою; відсутність десорбції сорбату МС із шлакового сорбенту і подальша утилізація відпрацьованого шлакового сорбенту як наповнювача бетонів і асфальтобетонів.

Приклад 5. Стосується розробки технологічної схеми адсорбційної очистки стічних вод від органічних барвників шлаковим сорбентом із забезпеченням замкненості циклу оборотного водоспоживання, яка наведена на фіг. 2, де 1 - відвал шлаку; 2 - аналіз мінерального складу шлаку та наявності аморфного стану речовин; 3 - резервуар активації шлаку; 4 - відстійник для знебарвлення стічних вод; 5 - текстильне підприємство.

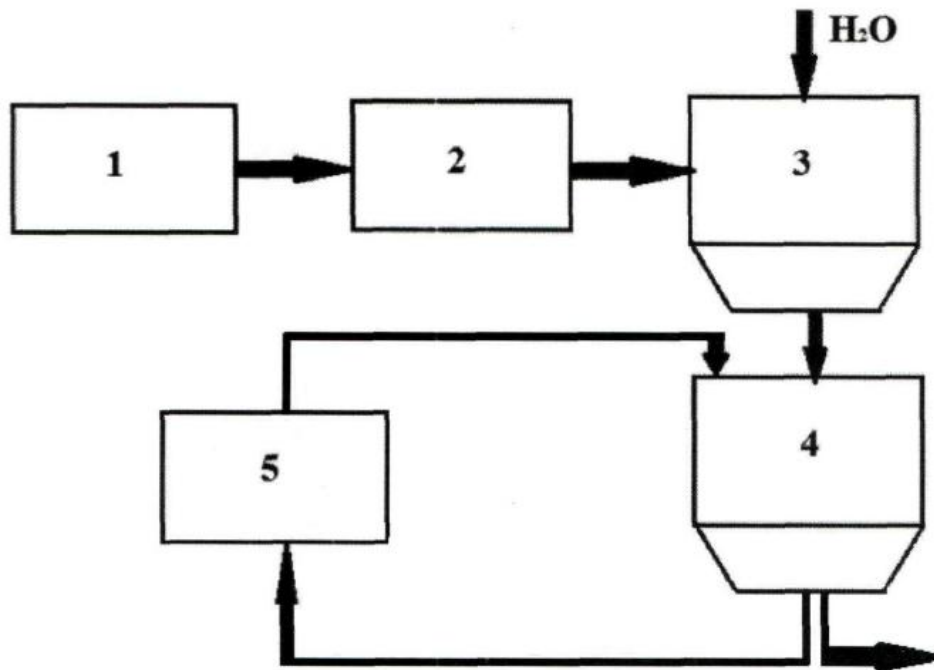
Гранульований доменний шлак з відвалу 1 потрапляє в блок 2 для аналізу мінерального складу. За відповідності мінерального складу необхідним вимогам шлак подається в резервуар 3 для хімічної активації водою. Вода може використовуватись багаторазово для активації порцій шлакового сорбенту, але, так як частина води буде втрачатись при декантуванні шлаку, передбачено коригування за обсягом води. Після активації шлаковий сорбент потрапляє в резервуар 4 адсорбційної очистки стічних вод, куди надходять забарвлені стічні води текстильного виробництва 5. Після закінчення циклу у адсорбері 4 очищена вода потрапляє на вихідне підприємство в технологічний процес. Цикл оборотного водоспоживання замкнувся. Шлак декантується і може використовуватися у будівельній галузі.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб очистки стічних вод від органічних барвників за допомогою металургійного шлаку, який включає хімічну активацію шлаку при 20 °С протягом 24 годин, який **відрізняється** тим, що як сорбент використовують гранульований доменний шлак, у якому визначають наявність мінералів силікатів і алюмосилікатів Са і сполук в аморфному стані та який активують водою, після чого шлак подають на стадію сорбції в статичному режимі протягом 24 годин.



Фіг. 1



Фіг. 2

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,
вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601