

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **10334**

(13) **С1**

(46) **2008.02.28**

(51) МПК (2006)

С 02F 1/28

В 01J 20/22

С 02F 1/62

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ХРОМА (III) И (VI)

(21) Номер заявки: а 20050654

(22) 2005.06.30

(43) 2007.04.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Жукова Инна Леонидовна; Орехова Светлана Ефимовна; Ащуйко Валерий Аркадьевич; Хмылко Людмила Ивановна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) RU 2125021 C1, 1999.

BY a 20020555, 2003.

RU 2223812 C1, 2004.

RU 2079359 C1, 1997.

RU 2109691 C1, 1998.

RU 95109058 A1, 1997.

SU 1623974 A1, 1991.

SU 1495307 A1, 1989.

SU 1498551 A1, 1989.

SU 1296209 A1, 1987.

SU 891141, 1981.

(57)

Способ очистки сточных вод от ионов хрома (III) и (VI), включающий восстановление ионов хрома (VI) до ионов хрома (III) и удаление ионов хрома (III) сорбцией, **отличающийся** тем, что процесс восстановления ионов хрома (VI) и сорбцию ионов хрома (III) ведут при $0,6 \leq \text{pH} \leq 6,0$ на сорбенте, полученном путем модификации целлюлозосодержащего материала, в частности древесных опилок, льнотресты или костры, с размером частиц 0,5-5,0 мм водным раствором карбамида и фосфорной кислоты, взятых в массовом соотношении 1 : (0,5-2,0), при температуре 90-95 °С в течение 0,3-1,0 ч при массовом соотношении твердой фазы к жидкой, составляющем 1 : (4,5-5,4), и последующих термообработки при 140-160 °С в течение 0,3-1,0 ч, отмывки от избытка модифицирующих веществ до значения pH промывных вод, равного 6,0, и сушки при температуре 90-105 °С до постоянной массы.

Изобретение относится к очистке сточных вод промышленных предприятий от ионов хрома (III) и (VI) и может быть использовано в производствах, применяющих хромсодержащие электролиты, пассивацию, дубление кож и т.д.

Известен способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов [1], заключающийся в том, что древесину лиственных пород обрабатывают раствором состава: фосфорная кислота 0,5-2,0 моль/л, мочевины 2-6 моль/л, при температуре 60-90 °С в течение 1-3 ч при соотношении т : ж = 1:(5-20). Далее материал отжимают, сушат и подвергают термообработке при температуре 140-170 °С в течение 1-3 ч. После отмывки и сушки получают сорбент с обменной емкостью 3,1-4,6 мг-экв/г.

ВУ 10334 С1 2008.02.28

ВУ 10334 С1 2008.02.28

Недостатком данного способа является высокая продолжительность пропитки и термообработки, большой расход опилок и реагентов, и вследствие этого повышенная энергоемкость процесса.

Наиболее близким техническим решением является способ очистки водных растворов от хрома (VI) [2], заключающийся в том, что взаимодействие хрома (VI) с древесными опилками осуществляют адсорбцией хрома (VI) при $2,75 < \text{pH} < 6$ и сорбционной обменной емкости (СОЕ) 2,5-3,0 мг хрома на 1 г опилок, pH раствора регулируют непрерывной нейтрализацией раствора до оптимальных значений и/или до восстановления при $\text{pH} < 2$ и расходе опилок более 40 г на 1 г хрома.

Недостатками данного способа являются низкая сорбционная обменная емкость, необходимость постоянного регулирования pH раствора и высокий расход реагентов.

Задачей изобретения является оптимизация параметров получения сорбционного материала на основе целлюлозосодержащих материалов, увеличение его сорбционной обменной емкости по ионам хрома (III) и (VI) и тем самым уменьшение расхода сорбционного материала на единицу поглощаемого адсорбата.

Технический результат заключается в увеличении сорбционной обменной емкости по ионам хрома (III) и (VI), снижении расхода сорбционного материала и уменьшении энергозатрат при получении сорбционного материала.

Поставленная задача решается при использовании в качестве сорбента целлюлозосодержащих материалов (древесных опилок, льнотресты, костры) с размером частиц 0,5-5,0 мм, модифицированных водным раствором карбамида и фосфорной кислоты, взятых в массовом соотношении 1:(0,5-2,0), при температуре 90-95 °С в течение 0,3-1,0 ч при массовом соотношении твердой фазы к жидкой, составляющем 1:(4,5-5,4), и последующих термообработки при 140-160 °С в течение 0,3-1,0 ч, отмывки от избытка модифицирующих веществ до значения pH промывных вод, равного 6,0, и сушки при температуре 90-105 °С до постоянной массы.

Основные стадии синтеза сорбентов:

1. Подготовка исходного материала с отделением крупных частиц в виде сколов, обрезков, кусков коры и выделением фракции 0,5-5 мм. Для получения сорбентов пригодны опилки хвойных и лиственных пород древесины и их смесь, льнотреста, костра.

2. Приготовление пропиточного раствора, заключающееся в смешении реагентов в определенной пропорции.

3. Пропитка подготовленного материала фосфорилирующим раствором, содержащим карбамид и фосфорную кислоту, осуществляется в реакторе с паровым обогревом при постоянном перемешивании в течение 0,3-1,0 ч при температуре 90-95 °С (массовое соотношение твердой фазы к жидкой 1:(4,5-5,4)). Пропитанный материал выгружается из реактора и избыток фосфорилирующего раствора удаляется путем отжима.

4. Последующая сушка и термообработка пропитанного материала осуществляются при 140-160 °С в течение 0,3-1,0 ч. Заданный интервал температур и время термообработки являются оптимальными для получения сорбционного материала с высокими показателями сорбционной обменной емкости.

5. Отмывка термообработанного материала от избытка модифицирующих веществ на поверхности до значения pH промывных вод, равного 6.

6. Сушка полученного сорбционного материала при температуре 90-105 °С до постоянной массы.

Использование данного способа позволит оптимизировать процесс очистки сточных вод от ионов хрома (VI) и (III) за счет снижения расхода сорбционного материала и реагентов.

Сорбцию осуществляли из 100 мл 1,0-0,05 н. исходного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Исходный раствор готовили растворением в воде соли $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ марки х.ч. Определение содержания ионов хрома (III) в растворе осуществляли их переводом в ионы хрома (VI) с использова-

ВУ 10334 С1 2008.02.28

нием в качестве восстановителя персульфата аммония и индикатора N-фенилантрапиловой кислоты и последующим титрованием солью Мора, кислотно-основные характеристики раствора контролировали рН-метром. Сорбционную обменную емкость определяли по убыли концентрации хрома на 1 г сорбента.

Сорбционная обменная емкость исследуемых материалов по Cr^{3+} находится в интервале 2,5-4,5 ммоль-экв/г для сорбентов, полученных на основе древесных опилок, и 3,0-5,5 ммоль-экв/г для сорбентов, полученных на основе целлюлозы, льнотресты и костры для исследуемого интервала концентраций раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Зависимость сорбционной обменной емкости материала, полученного фосфорилированием измельченной древесины (опилок) из 0,1 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ от массового соотношения компонентов пропиточного раствора (карбамид : фосфорная кислота), представлена в табл. 1.

По предлагаемому способу предпочтительно массовое соотношение компонентов пропиточного раствора $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1:(0,5-2,0)$.

Снижение доли фосфорной кислоты приводит к уменьшению сорбционной обменной емкости, а при снижении доли карбамида ниже указанного интервала несвязанная фосфорная кислота в процессе синтеза сорбента разрушает структуру древесины (приводит к ее обугливанию).

Таблица 1

Массовое соотношение компонентов		СОЕ, ммоль-экв/г
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	H_3PO_4	Cr^{+3}
1	1	3,5
1	2	2,0
1	0,5	2,5

Степень восстановления ионов хрома (VI) (C/C_0 , %) и сорбционная обменная емкость по ионам хрома (III) (ммоль-экв/г) для сорбента, полученного фосфорилированием древесных опилок модифицирующим раствором с соотношением компонентов 1 : 1 из 0,1 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в исследуемом интервале значений рН, представлены в табл. 2.

Таблица 2

рН	C/C_0 , %	СОЕ, ммоль-экв/г
0,6	95	3,5
1,2	75	3
2,4	35	0,5
6,0	10	0,2

Предлагаемый интервал значений рН является предпочтительным, так как увеличение значений рН приводит к резкому уменьшению скорости восстановления ионов хрома (VI) и сорбционной обменной емкости по ионам хрома (III).

Заявляемый способ иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1

Навеску (2 г) сорбента, полученного фосфорилированием древесных опилок, взвешенную на аналитических весах, помещали в стакан и заливали 100 мл 1,0-0,05 н. раствора соли $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ периодически перемешивая. Требуемое значение рН раствора ($0,6 < \text{pH} < 1,2$) устанавливали по H_2SO_4 . Полное восстановление ионов хрома (VI) в исследуемом интервале значений рН происходит за 1 сутки при расходе сорбента 20-25 г на 1 г хрома в растворе.

Сорбционная обменная емкость исследуемых материалов по Cr^{3+} находится в интервале 42-80 мг-экв/г при указанных значениях рН.

ВУ 10334 С1 2008.02.28

Пример 2

Навеску (6 г) сорбента, полученного фосфорилированием древесных опилок, взвешенную на аналитических весах, помещали в стеклянную колонку диаметром 20 мм, заливали 40 мл дистиллированной воды и оставляли на 24 ч для набухания. 1,0-0,05 н. раствор, содержащий ионы хрома (VI) с $\text{pH } 0,6 < \text{pH} < 1,2$, установленным по H_2SO_4 , пропускали через слой сорбента со скоростью 50 мл/ч. Концентрацию ионов хрома (III) и (VI) контролировали на выходе из колонки. Динамическая сорбционная обменная емкость исследуемых материалов по Cr^{3+} находится в интервале 35-70 мг-экв/г при указанных значениях pH.

Остальные примеры удаления ионов хрома (III) и (VI) из водных растворов отличаются от рассмотренного выше материалом, на основе которого был синтезирован сорбент, т.е. основой для получения сорбента служили льнотреста, костра.

Предлагаемый способ очистки позволяет осуществить в одну стадию удаление из растворов высокотоксичных ионов хрома (VI) и образующихся в результате восстановления ионов хрома (III).

Использование предлагаемого способа по сравнению с прототипом позволит сократить расход сорбционного материала, обеспечить удаление из растворов высокотоксичных ионов хрома (VI) и образующихся в результате контакта с сорбционным материалом восстановленных ионов хрома (III), увеличить сорбционную емкость сорбента.