

(19)



(10) **LT 4109 B**

(12)

## **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patento numeris: **4109**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C02F 1/62**

(21) Paraiškos numeris: **95-054**

(22) Paraiškos padavimo data: **1995 05 23**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1996 11 25**

(45) Patento paskelbimo data: **1997 02 25**

(72) Išradėjas:

**Julijus Budilovskis, LT**

(73) Patento savininkas:

**Julijus Budilovskis, Žirgo g. 5-24, 2040 Vilnius, LT**

(74) Patentinis patikėtinis:

**Ona Vaičiulienė, 32, Perkūno g. 9-46, 2050 Vilnius, LT**

(54) Pavadinimas:

**Vandens valymo nuo sunkiųjų metalų ir kitų teršalų būdas, koloidinė vandens valymo sistema ir jos gavimo būdas**

(57) Referatas:

Išradimas yra iš vandens valymo srities, pirmoje eilėje liečias sunkiųjų metalų jonų valymą; gali būti panaudotas galvanikos, spausdintų plokščių, odos-kailių apdirbimo, detergentų gamybos nuotėkoms valyti, dažų, fosforo pašalinimui iš nuotėkų arba kaip viena iš pakopų, apdorojant komunalines nuotėkas, spalvotoje metalurgijoje, geriamo vandens paruošime ir kt.

Valant nuotėkas nuo sunkiųjų metalų, jos apdorojamos koloidine sistema, t.y. elektrogeneruota suspensija, gaunama tirpinant vandenyje elektrocheminiu būdu geležies anodus, tirpalą periodiškai prapučiant oru, kol 10-20 % ištirpusios geležies pereis į trivalentę būklę. Laikant ilgesnį laiką, suspensija turi būti stabilizuota.

Išradimas yra iš vandens valymo srities, pirmoje eilėje liečiantis sunkiųjų metalų jonų valymą. Gali būti panaudotas galvanikos ir spausdintų plokščių, odos ir kailių apdirbimo, detergentų gamybos nutekamiesiems vandenims valyti, dažų ir fosforo nuėmimui iš nuotėkų, kaip viena iš pakopų komunalinių nuotėkų valymo stotyse, spalvotoje metalurgijoje, geriamo vandens paruošime.

Yra žinomas teršiančių jonų pašalinimo iš vandens terpės būdas, numatantis tirpstančių geležies anodų panaudojimą: elektrocheminiu būdu generuojant iš anodų geležies jonus atskiroje vandens terpėje su pH, neaukštesniu kaip 2.8, ir vėliau sumaišant šią terpę su geležies jonais bei valomu vandeniu (JAV patentas Nr. 4693789, kl 204/149, 1987).

Šio būdo trūkumai - gana didelis elektrogeneruoto tirpalo sunaudojimas, o taip pat nepakankamas tokių metalų kaip kobaltas, manganas ir kai kurių kitų nuvalymo laipsnis.

Yra žinomas nutekamųjų vandenų išvalymo nuo sunkiųjų metalų būdas, kurio esmė - palaipsniškas nutekamųjų vandenų apdorojimas: pradžioje geležies (III) hidroksidu, o vėliau - geležies (II) hidroksidu (TSRS autorinis liudijimas Nr. 778 181, CO2 F I/62, 1983). Šis būdas leidžia išvalyti nutekamuosius vandenius nuo įvairių sunkiųjų metalų jonų, bet reikalauja atskiro abiejų nukenksminančių elementų paruošimo; be to, būtina atsiminti, kad geležies (II) hidroksidas nepastovus ir palaipsniui oksiduojasi iki geležies (III) hidroksido. Šis būdas nėra efektyvus, nukenksminant sunkiųjų metalų kompleksinius junginius.

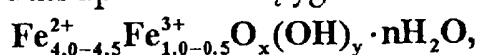
Yra žinomas būdas, kaip gauti elektrogeneruotą koaguliantą, skirtą nutekamųjų vandenų valymui, elektrolizuojant vandeninį natrio chlorido tirpalą (kurio pralaidumas ne mažesnis kaip  $3 \cdot 10^{-3} \text{ om}^{-1}, \text{ cm}^{-1}$ ) ir naudojant tirpstančius drožlinius geležies anodus (TSRS autorinis liudijimas Nr. 675 089, kl.CO2 F I/46, 1979.). Šis būdas numato koagulianto dribsnių praplovimo ir tankinimo etapus, bet nenumato, kaip kontroliuoti geležies (II) ir geležies (III) santykį.

Būdas, kuris siūlomas šiame išradime, leidžia pašalinti aukščiau nurodytuose būduose esančius trūkumus, kadangi kaip reagentas vandens nuo sunkiųjų metalų valymui naudojama koloidinė dispersinė sistema (toliau koloidinė sistema), t.y., geležies (II) ir (III) hidroksidų

suspensija su šarminio metalo chlorido priedu, kurios procentinė sudėtis yra :

|                           |               |
|---------------------------|---------------|
| Fe(OH) <sub>3</sub>       | 0.3 - 1.3     |
| Fe(OH) <sub>2</sub>       | 3.2 - 6.4     |
| Šarminio metalo chloridas | 0.3 - 1.0     |
| Vanduo                    | likusi dalis. |

Aišku, koloidinės sistemos kaip keturių komponentų mišinio apibūdinimas yra sąlyginis. Tiktai vandens dalis nurodytame sąstate gali būti apibūdinta, kaip laisva, nesurišta. Kita jo dalis, be to žymi dalis, yra surišta koloidinėje sistemoje. Tiksliau dalelių sudėtis gali būti apibūdinta sąlygine formule:



kur  $2x+y=10.5-11$ ;

$n=65-70$ .

Pagrindinis suspensijos gavimo būdas, kaip ir minėtu žinomu būdu, yra elektrocheminis generavimas, bet galima gauti suspensiją ir kitais būdais, pavyzdžiui, panaudojant lazerinį spinduliavimą.

Koloidinė sistema, skirta nuotėkų valymui, siūloma išradime, pagal valymo efektyvumą pralenkia koaguliantą, gautą minėtu būdu. Geležies hidroksidų dispersijos dalelės koloidinėje sistemoje yra (2-12)μm dydžio, užima (150-500) m<sup>2</sup>/g lyginamąjį paviršių, o suspensijos tankis - (1.05-1.1) g/cm<sup>3</sup>. Tokios charakteristikos leidžia pasiekti būtina nutekamųjų vandenų išvalymo laipsnį, naudojant (1-10)ml elektrogeneruotos geležies hidroksidų suspensijos vienam litrai nuotėkų, kai pH (8.0-9.4).

Nurodytos charakteristikos gaunamos dėka to, kad, tirpinant elektrocheminiu būdu geležies anodus, vykdomas periodinis besigaminančios dispersijos prapūtimas oru, kol (10-20) % ištirpusios anodinės geležies pereina į trivalentę būklę. Nurodytų ribų viršijimas žymiai susiaurina lyginamąjį suspensijos dalelių paviršių, sumažina jos sorbcinį imlumą ir jos, kaip koagulianto, aktyvumą, o to pasekoje pablogėja nutekamųjų vandenų valymo efektyvumas. Periodinis prapūtimas oru taip pat padeda supurenti besigaminančią suspensiją.

Be to, siūlomame koloidinės sistemos gavimo būde šarminio metalo chloridas, pridedamas į tirpalą prieš elektrolizės pradžią tam, kad padidintų elektros pralaidumą, pasilieka hidrodispersijoje, o tai sulėtina jos senėjimo procesą. Nuotėkų valymas aprašytos koloidinės sistemos pagalba gali būti vykdomas etapais. Nuotėkos, apdorojus jas geležies hidroksidu ir atskyrus susidariusias nuosėdas (pirmas etapas), dar kartą apdorojamos nauja suspensijos porcija (antras etapas).

Gautos antrajame etape nuosėdos naudojamos sekančios nuotėkų porcijos apdorojimui pirmajame etape.

Esant reikalui apdoroti nedidelius kiekius įvairių gamybos barų nuotėkių, elektrogeneruota suspensija gali būti paruošta iš anksto centralizuotai, o po to pristatyta į kiekvieną gamybos barą. Koloidinės sistemos stabilizavimui į ją pridedama (0.1-1.2) masės % medžiagos, parinktos iš grupės, kurios sudėtyje yra gamtiniai arba dirbtiniai aliumosilikatai, kalcio ortofosfatai, neorganiniai ar organiniai polielektrolitai.

Po stabilizacijos koloidinė sistema lieka aktyvi nemažiau 10 mėnesių.

Išradimas iliustruojamas pavyzdžiais, parodytais 2-oje lentelėje. Pirmieji keturi pavyzdžiai buvo atlikti žinomu būdu, kiti - pagal siūlomą išradimą.

Visais duotais atvejais bandymai buvo atlikti laboratorijoje, pridedant po 5 ml. koloidinės sistemos vienam litrui nuotėkų. Koloidinės sistemos kietoji fazė sudarė 60 mg/l, perskaičiavus į geležį. Nuotėkų ir koloidinės sistemos kontaktavimo laikas buvo (3-10) minučių. Liekamųjų sunkiųjų metalų koncentracijų analizė buvo atlikta atominės - absorbcinės spektroskopijos metodu.

Siūlomo valymo būdo išbandymas gamybinėmis sąlygomis pilnai patvirtino rezultatus, gautus laboratorinių bandymų metu. (žr. 2 lentelę). Be to, reikia pažymėti, kad, išskyrus sunkiųjų metalų pašalinimą, šis valymo būdas leidžia sumažinti organinių teršalų, detergentų ir kitų esančių vandenyje kiekį ir panaudoti išvalytą vandenį apykaitinėje vandens sistemoje.

Dar vienas siūlomo būdo privalumas - tai didelis patvarumas iššarminimui nuosėdų, prisotintų sunkiųjų metalų, gautų valant nuotėkas siūlomu būdu.

Išdžiovintas nuosėdas plakant parūgštintame vandenyje (ličate), o po to jas prafiltravus (šis bandymas atliktas gamybinėmis sąlygomis), eliuate esančių nikelio ir švino kiekis sudarė mažiau nei 0.05 mg/l, o cinko, geležies ir chromo - mažiau nei 0.01 mg/l.

Šie rezultatai pralenkia standartus, nustatytus iššarminimui JAV, Japonijoje, Vokietijoje. Be to, chromo, nikelio ir cinko išplovimas iš eliuato pasirodė esąs keliom eilėm mažesnis, nei atliekant tą patį bandymą po valymo žinomais būdais (žr. 3 lentelę).

Aukšto laipsnio vandens išvalymas leidžia naudoti siūlomą būdą, ruošiant vandenį techniniams ir buitiniams tikslams pirminiam valymui, o daugeliui atvejų ir be papildomo valymo.

1 lentelė

Iyginamieji rezultatai, gauti valant nuotėkas nuo sunkiųjų metalų  
žinomu (1-4) ir siūlomu (5-10) būdais

| Nr. | Priemaišų forma, būvis ir koncentracija mg/l      | Koloidinės sistemos būvis                                                              | Liekamosios priemaišų koncentracijos mg/l |
|-----|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 1   | Cr <sup>6+</sup> 31.4                             |                                                                                        | 0.15                                      |
|     | Zn <sup>2+</sup> 30.8                             |                                                                                        | 0.9                                       |
|     | Cu <sup>2+</sup> 18.9                             |                                                                                        | 0.2                                       |
|     | Ni <sup>2+</sup> 20.2                             |                                                                                        | 1.2                                       |
| 2   | Pb <sup>2+</sup> 15.2                             |                                                                                        | 5.1                                       |
|     | Cd <sup>2+</sup> 8.1                              |                                                                                        | 3.7                                       |
| 3   | Zn <sup>2+</sup> 30.8                             |                                                                                        | 12.5                                      |
|     | Cu <sup>2+</sup> 18.9                             |                                                                                        | 5.7                                       |
|     | Ni <sup>2+</sup> 20.2                             |                                                                                        | 8.5                                       |
|     | Surištos į kompleksus su etilendiamintetraacetatu |                                                                                        |                                           |
| 4   | Zn <sup>2+</sup> 30.8                             |                                                                                        | 8.4                                       |
|     | Cu <sup>2+</sup> 18.9                             |                                                                                        | 3.8                                       |
|     | Surištos į kompleksus su vyno rūgštimi            |                                                                                        |                                           |
| 5   | Cr <sup>6+</sup> 31.4                             | Naujai paruošta stabilizuota kalcio ortofosfatu 12 mėnesių išlaikyta po stabilizacijos | 0.001                                     |
|     | Zn <sup>2+</sup> 30.0                             |                                                                                        | 0.05                                      |
|     | Cu <sup>2+</sup> 21.0                             |                                                                                        | 0.01                                      |
|     | Ni <sup>2+</sup> 20.5                             |                                                                                        | 0.08                                      |
| 6   | Pb <sup>2+</sup> 35.0                             |                                                                                        | 0.01                                      |
|     | Cd <sup>2+</sup> 18.2                             |                                                                                        | 0.005                                     |
| 7   | Zn <sup>2+</sup> 30.0                             |                                                                                        | 0.07                                      |
|     | Cu <sup>2+</sup> 20.0                             |                                                                                        | 0.03                                      |
|     | Surištos į kompleksus su vyno rūgštimi            |                                                                                        |                                           |
| 8   | Zn <sup>2+</sup> 35.0                             | Naujai paruošta                                                                        | 0.11                                      |
|     | Cu <sup>2+</sup> 21.0                             |                                                                                        | 0.05                                      |
|     | Ni <sup>2+</sup> 22.0                             |                                                                                        | 0.1                                       |
|     | Surištos į kompleksus su etilendiamintetraacetatu |                                                                                        |                                           |

1 lentelės tęsinys

| Nr. | Priemaišų forma, būvis ir koncentracija mg/l      |      | Koloidinės sistemos būvis                                            | Liekamosios priemaišų koncentracijos mg/l |
|-----|---------------------------------------------------|------|----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 9   | Cr <sup>6+</sup>                                  | 30.0 | Naujai paruošta stabilizuota karboksilmetilceliuliozės natrio druska | 0.001                                     |
|     | Zn <sup>2+</sup>                                  | 30.0 |                                                                      | 0.03                                      |
|     | Cu <sup>2+</sup>                                  | 21.0 |                                                                      | 0.005                                     |
|     | Ni <sup>2+</sup>                                  | 20.0 |                                                                      | 0.08                                      |
| 10  | Zn <sup>2+</sup>                                  | 15.0 | Tas pat po 12 mėnesių                                                | 0.2                                       |
|     | Pb <sup>2+</sup>                                  | 12.2 |                                                                      | 0.2                                       |
|     | Cd <sup>2+</sup>                                  | 10.5 |                                                                      | 0.1                                       |
|     | Surištos į kompleksus su etilendiamintetraacetatu |      |                                                                      |                                           |

Pasiektas aukštas vandens išvalymo laipsnis leidžia panaudoti siūlomą būdą, ruošiant vandenį techniniams ir buitiniams tikslams, o taip pat pakartotinio vandens panaudojimo sistemoje.

2 lentelė

Rezultatai, gauti valant nuotėkį nuo sunkiųjų metalų siūlomu būdu  
gamybinėmis sąlygomis patikrinti Vokietijoje ir Lenkijoje\*

| Nr. | Metalai, esantys nuotėkyje                  | Koncentracijos<br>prieš valymą mg/l | Koncentracijos po<br>valymo mg/l |
|-----|---------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| 1   | 2                                           | 3                                   | 4                                |
|     | Galvaninio cecho nuotėkis<br>(Vokietija)    |                                     |                                  |
| 1   | Cinkas                                      | 5.1                                 | < 0.005                          |
|     | Chromas                                     | 25.5                                | < 0.01                           |
|     | Varis                                       | 8.9                                 | < 0.01                           |
| 2   | Spausdintų plokščių nuotėkis<br>(Vokietija) |                                     |                                  |
|     | Cinkas                                      | 0.31                                | < 0.002                          |
|     | Švinas                                      | 1.56                                | < 0.05                           |
|     | Nikelis                                     | 1.05                                | < 0.05                           |
|     | Geležis                                     | 113.0                               | < 0.005                          |
| 3   | Cinkas                                      | 65.0                                | 0.01                             |
|     | Švinas                                      | 1.67                                | < 0.05                           |
|     | Nikelis                                     | 79.3                                | 0.89                             |
|     | Geležis                                     | 51.8                                | 0.94                             |
|     | Chromas                                     | 53.4                                | 0.5                              |
|     | Varis                                       | 45.1                                | 0.01                             |
| 4   | Galvaninio cecho nuotėkis<br>(Lenkija)      |                                     |                                  |
|     | Baris                                       | 2.3800                              | <=0.0010                         |
|     | Kadmis                                      | 4.2020                              | 0.0015                           |
|     | Kobaltas                                    | 1.3380                              | 0.0235                           |
|     | Chromas bendras                             | 6010.0000                           | 0.1324                           |
|     | Chromas <sup>6+</sup>                       | 0.0055                              | 0.0022                           |
|     | Chromas <sup>3+</sup>                       | 6009.9945                           | 0.1202                           |
|     | Varis                                       | 1041.0000                           | 0.4759                           |
|     | Geležis                                     | 364.8000                            | 3.0210                           |
|     | Manganas                                    | 1.6500                              | 0.0246                           |
|     | Molibdenas                                  | 1.5800                              | 0.9838                           |
|     | Nikelis                                     | 62.2600                             | 0.0601                           |
|     | Švinas                                      | 30.9800                             | <=0.0010                         |
|     | Stroncis                                    | 0.4829                              | 0.0763                           |
|     | Titanas                                     | 1.2830                              | 0.4679                           |
|     | Volframas                                   | 7.8060                              | <=0.0010                         |
|     | Cinkas                                      | 438.9000                            | 0.1943                           |

\* Analizės atliktos Vokietijoje ir Lenkijoje atominiu emisiniu  
spektroskopu su induktyviai sulaikoma plazma ICP-AES.

3 lentelė

Rezultatai, gauti iššarminant nufiltruotą nuosėdų eliuatą pagal DEV-S4 standartą\*

| Nr. | Metalai, esantys nuosėdose | Eliuatas, gautas bandant nuosėdas po tradicinio valymo mg/l | Eliuatas, gautas bandant nuosėdas po valymo pasiūlytu būdu mg/l |
|-----|----------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| 1   | Cinkas                     | < 0.01                                                      | < 0.01                                                          |
|     | Švinas                     | < 0.05                                                      | < 0.05                                                          |
|     | Nikelis                    | < 0.05                                                      | < 0.05                                                          |
|     | Geležis                    | < 0.01                                                      | < 0.01                                                          |
|     | Chromas                    | 5.37                                                        | < 0.01                                                          |
| 2   | Cinkas                     | 252                                                         | < 0.01                                                          |
|     | Švinas                     | < 0.05                                                      | < 0.05                                                          |
|     | Nikelis                    | 2.5                                                         | < 0.05                                                          |
|     | Geležis                    | < 0.01                                                      | < 0.01                                                          |

\* Kai kuriais atvejais koncentracija buvo žemiau prietaiso ICP-AES jautrumo ribos.

## Išradimo apibūžtis

1. Vandens valymo būdas, pagrįstas vandens apdorojimu geležies (III) ir geležies (II) hidroksidais, priemaišų nusodinimu ir nuosėdų atskyrimu, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad, į valomą vandenį vienu metu įveda geležies hidroksidus koloidinės sistemos forma, kurios sudėtis:  

$$\text{Fe}_{4.0-4.5}^{2+}\text{Fe}_{1.0-0.5}^{3+}\text{O}_x(\text{OH})_y \cdot n\text{H}_2\text{O},$$
kur  $2x+y=10.5-11$ ;  
 $n=65-70$ .
2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad koloidinę sistemą, kaip elektrogeneruotą suspensiją, stabilizuoja (0.1-1.2) % priedu medžiagos, parinktos iš grupės, kurioje yra gamtiniai arba dirbtiniai aliumosilikatai, kalcio ortofosfatas, neorganiniai ir organiniai polielektrolitai.
3. Būdas pagal 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad koloidinę sistemą prideda santykiu (0.8-12) ml į 1 litrą apdorojamo vandens, palaikant pH (8.2-9.4).
4. Būdas pagal 3 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad išdžiovina vandens valymo rezultate gautas nuosėdas, prisotintas sunkiaisiais metalais, ir suplaka su parūgštintu vandeniu, į tą vandenį (ličatą) pereina iš nuosėdų mažiau nei 0.05mg/l švino ir nikelio, mažiau 0.01 mg/l cinko, geležies, chromo ir kt. metalų.
5. Koloidinė sistema vandens valymui, turinti elektrogeneruotą vandeninę geležies hidroksidų suspensiją, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad, jos sudėtyje yra  

$$\text{Fe}_{4.0-4.5}^{2+}\text{Fe}_{1.0-0.5}^{3+}\text{O}_x(\text{OH})_y \cdot n\text{H}_2\text{O},$$
kur  $2x + y=10.5-11$ ;  
 $n=65-70$ .
6. Koloidinė sistema pagal 5 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad suspensijos dalelės yra (2-15)  $\mu\text{m}$  dydžio, jų lyginamasis paviršius (150-500)  $\text{m}^2/\text{g}$ , o suspensijos tankis (1.05-1.1)  $\text{g}/\text{cm}^3$ .
7. Koloidinė sistema pagal 6 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad jos sudėtyje yra papildomai (0.1-1.2) % stabilizuojančios medžiagos, parinktos iš grupės, į kurią įeina gamtiniai ir dirbtiniai aliumosilikatai, kalcio ortofosfatas o taip pat neorganiniai ir organiniai polielektrolitai.
8. Koloidinės sistemos, skirtos vandens valymui, gavimo būdas, pagrįstas geležies anodų (dažniausiai iš metalo atliekų) elektrocheminiu tirpinimu vandeniniame tirpale, kurio laidumas

nemažesnis nei  $3 \cdot 10^{-3} \text{ om}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ; b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad elektrolizės metu susidarančią suspensiją periodiškai prapučia oru.

9. Būdas pagal 8 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad prapūtimą oru vykdo tol, kol (10-20) % ištirpusios anodinės geležies pereina į trivalentę būklę.