

(11) Patent numeris: **3619**

(51) Int.Cl.⁵: **C02F 1/62**
C02C 5/12
C25B 1/00

(21) Paraiškos numeris: **IP2015**

(22) Paraiškos padavimo data: **1994 07 29**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 07 25**

(45) Patent paskelbimo data: **1995 12 27**

(31,32,33) Prioritetas: **3, 1991 09 30, LT**

(72) Išradėjas:
Julijus Budilovskis, LT
Jurij Dolmatov, LT

(73) Patent savininkas:
Julijus Budilovskis, Žirgo g. 5-24, 2040 Vilnius, LT

Jurij Dolmatov, Dzūkų g. 21-60, 2038 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:
Nutekamųjų vandenų valymo būdas, hidrodispersija nutekamiesiems vandenims valyti ir jos gavimo būdas

(57) Referatas:

Išradimas yra iš nutekamųjų vandenų valymo srities, pirmiausia susijęs su valymu nuo sunkiųjų metalų jonų ir gali būti naudojamas galvanikos, odos apdirbimo, spalvotosios metalurgijos ir kt. pramonės įmonių nutekamųjų vandenų valymui. Kaip reagentą siūloma naudoti hidrodispersiją, t.y. geležies (II ir III) oksihidrato elektrogeneruotą dispersiją su šarminio metalo chlorido priedu. Geležies oksihidrato dispersijos dalelės koloidinėje sistemoje yra 5-15 μm dydžio, užima 100-150 m^2/g lyginamąjį paviršių, o hidrodispersijos tankis lygus 1,05-1,15 g/cm^3 . Tokios charakteristikos leidžia pasiekti būtiną išvalymo laipsnį, naudojant 1-10 ml elektrogeneruotos geležies oksihidrato dispersijos i litrui nutekamųjų vandenų, kai pH 7,5-9,5.

Geležies oksihidrato hidrodispersijos gavimo būdas pagrįstas geležies anodų elektrocheminiu tirpinimu vandeniame tirpale, kurio elektros laidumas ne mažesnis kaip $3 \cdot 10^{-3} \Omega\text{m}^{-1} \text{cm}^{-1}$, ir elektrolizės metu hidrodispersija prapučiama oru. Proporcingas vysdomas tol, kol 10-20 % išilpusios geležies pereina į trivalentės geležies būklę. Hidrodispersija gali būti stabilizuojama, pridėdant 0,3-1,5 % modžiagoc, parinktos iš grupės, kurioje yra gamtiniai aliumosilikatai, kalcio ortoofsfatas, o taip pat neorganiniai ir organiniai polielektrolitai.

Išradimas yra iš nutekamųjų vandenų valymo srities, visų pirma skirtas sunkiųjų metalų jonų valymui; gali būti panaudotas galvanikos, odos apdirbimo, spalvotos metalurgijos ir kitų pramonės šakų nutekamųjų vandenų valymui.

Yra žinomas teršiančių jonų pašalinimo iš vandens terpės būdas, numatantis tirpstančių geležies anodų panaudojimą. Elektrocheminiu būdu generuojami iš anodų geležies jonai atskiroje vandens terpėje su pH neaukštesniu kaip 2,8. Vėliau abi terpės (su geležies jonais ir nutekamieji vandenys) sumaišomos (JAV patentas Nr. 4 693 798, 1987).

Šio būdo trūkumai - gana didelis elektrogeneruoto tirpalo sunaudojimas, o taip pat nepakankamas nuvalymo laipsnis tokiems metalams, kaip Co, Mn ir pan.

Yra žinomas būdas, kaip išvalyti nutekamuosius vandenius nuo sunkiųjų metalų jonų, kurio esmė - laipsniškas nutekamųjų vandenų apdorojimas: pradžioje - geležies (III) hidroksidu, o vėliau geležies (II) hidroksidu (TSRS aut. l. Nr. 778 181, 1985).

Šis būdas leidžia išvalyti nutekamuosius vandenius nuo įvairių sunkiųjų metalų jonų, bet reikalauja atskiro abiejų nukenksminančių reagentų paruošimo; be to, būtina atsiminti, kad geležies (II) hidroksidas nepastovus ir palaipsniui oksiduojasi iki geležies (III) hidroksido. Šis būdas nėra efektyvus, bandant nukenksminti metalų kompleksus.

Antrame būde nurodytus trūkumus galima pašalinti, panaudojant kaip reagentą nutekamųjų vandenų valymui išradime siūlomą hidrodispersiją, t.y. geležies (II ir III) oksihidrato elektrogeneruotą hidrodispersiją su šarminio metalo chlorido priedu, turinčią savo sudėtyje

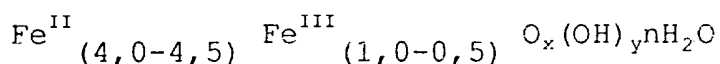
20-40 g/l kompleksinio geležies (II ir III) oksihidrato, perskaičiavus į geležį (II) - 80-90%, o taip pat 5-10 g/l šarminio metalo chlorido.

- 5 Yra žinomas būdas, kaip gauti elektrogeneruotą koagulantą, skirtą nutekamųjų vandenų valymui, elektrolizuojant vandeninį natrio chlorido tirpalą (kurio pralaidumas ne mažiau $3 \cdot 10^{-3} \text{ om}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), panaudojant tirpstančius drožlinius geležies anodus (TSRS aut. l. Nr. 675 089, 10 1979). Šis būdas numato praplovimo ir koagulianto dribsnių tankinimo etapus, bet nenumato, kaip kontroliuoti geležies (II) ir geležies (III) santykį.

15 Hidrodispersija, skirta nutekamųjų vandenų valymui, siūloma išradime, pagal valymo efektyvumą aplenkia koagulantą, gautą minėtuoju būdu. Geležies oksihidrato dispersijos dalelės koloidinėje sistemoje yra 5-15 μm dydžio, užima 100-150 m^2/g lyginamąjį paviršių, o hidrodispersijos tankis 1,05-1,15 g/cm^3 .

20

Dalelių sudėtis gali būti išreikšta formule:



- 25 $(2x+y=11-10,5; n=65-70)$, t.y., sistemos - kompleksinis geležies (II, III) oksihidratas - dalelės ir didžioji dalis vandens sistemoje yra surišta. Tokios charakteristikos leidžia pasiekti būtiną nutekamųjų vandenų išvalymo laipsnį, naudojant 1-10 ml elektrogeneruotos geležies oksihidrato dispersijos 1 litrui nutekamųjų vandenų, kai pH 7,5-9,5. 30

35 Nurodytos charakteristikos gaunamos dėka to, kad, tirpinant elektrocheminiu būdu geležies anodus, vykdomas periodinis besigaminančios hidrodispersijos prapūtimas oru, kol 10-20% ištirpusios anodinės geležies pereina į trivalentę būklę. Nurodytų ribų viršijimas žymiai su-

siaurina lyginamąjį hidrodispersijos dalelių paviršių, sumažina jos sorbcinį imlumą ir jos, kaip koagulianto, aktyvumą, o dėl to pablogėja nutekamųjų vandenių valymo efektyvumas. Periodinis prapūtimas oru taip pat padeda

5 supurenti besigaminančią hidrodispersiją.

Be to, siūlomame hidrodispersijos gavimo būde šarminio metalo chloridas (dažniausia natrio chloridas), pridamas į tirpalą prieš elektrolizės pradžią tam, kad pa-

10 didintų elektros pralaidumą iki ribos, ne mažesnės nei $3 \cdot 10^{-3} \text{ om}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, pasilieka hidrodispersijoje, o tai sulėtina jos senėjimo procesą.

Nutekamųjų vandenių valymas aprašytos hidrodispersijos

15 dėka gali būti vykdomas dviem pakopomis: nutekamieji vandenys, po jų apdorojimo geležies oksihidrato hidrodispersija ir atsiradusių nuosėdų atskyrimo (pirmoji pakopa), dar kartą apdorojami nauja hidrodispersijos porcija (antra pakopa). Gautos antroje pakopoje nuo-

20 sėdos naudojamos sekančios porcijos nutekamųjų vandenių apdorojimui pirmoje pakopoje.

Esant reikalui apdoroti įvairių gamybos barų nutekamųjų vandenių nedidelius kiekius, elektrogeneruota geležies

25 oksihidrato dispersija gali būti paruošta iš anksto centralizuotai, o po to pristatyta į kiekvieną gamybos barą. Tam, kad stabilizuotų hidrodispersiją, į ją pridama 0,3-0,1 masės % medžiagos, parinktos iš grupės, kurios sudėtyje yra gamtiniai aliumosilikatai, kalcio

30 ortofosfatas, neorganiniai ir organiniai polielektrolitai. Įvedus stabilizatorių, hidrodispersija stabilizuojasi, susidarant monomolekuliariniams absorbciniams sluoksniams ir ryšiams tarp dalelių.

35 Atlikus stabilizaciją, hidrodispersija lieka aktyvi ne mažiau 10 mėnesių.

Išradimas iliustruojamas šiais pavyzdžiais. Bandymai buvo atlikti statinėmis sąlygomis, naudojant laboratorinį 1,0 l talpos reaktorių. Nutekamųjų vandenų ir koagulianto (geležies (II, III) oksihidrato hidrodispersijos) kontaktavimo laikas buvo 30 min.

Rezultatai parodyti lentelėse (analizės atliktos atominės-absorbcinės spektroskopijos metodu).

10 Pavyzdžių numeriai I-IV, valant žinomu būdu.

Pavyzdžio Nr.	Teršalai, pradinės koncentracijos mg/l	Koagulianto (hidrodispersijos) dozė mg Fe/l arba ml	Liekamosios teršalų koncentracijos mg/l
I	Cr ^{VI} 62,4	Koaguliantas	0
	Zn ²⁺ 41,8	300 mg/l	0
	Cu ²⁺ 18,9	arba 10 ml	0
	Ni ²⁺ 28,2		0
II	Kompleksai su etilendiaminotetraacetatu		Koaguliantas 300 mg/l arba 10 ml
	Zn ²⁺ 41,8		12,5
	Cu ²⁺ 18,9		5,7
	Ni ²⁺ 28,2		8,5
III	Kompleksai su vyno rūgštimi		tas pats
	Zn ²⁺ 41,8		8,4
	Cu ²⁺ 18,9		3,9
IV	Pb ²⁺ 15,2	tas pats	5,1
	Cd ²⁺ 8,1		3,7

1	2	3	4	
Pavyzdžių numeriai V-XI, valant siūlomu būdu				
V	Cr ^{VI}	60,0	hidrodispersija,	0
	Zn ²⁺	60,0	stabilizuota kal-	0
	Cu ²⁺	27,0	cio ortofosfatu	0
	Ni ²⁺	35,2	(naujai pagamin-	0
			ta) 300 mg/l	
			arba 10 ml	
VI	Kompleksai su eti-		hidrodispersija,	
	lendiaminotetra-		stabilizuota kal-	
	acetatu		cio ortofosfatu	
	Zn ²⁺	35,0	(naujai pagamin-	0
	Cu ²⁺	21,0	ta) 300 mg/l	0
	Ni ²⁺	22,0	arba 10 ml	0
VII	Kompleksai su vy-		hidrodispersija,	
	no rūgštimi		išlaikyta 10 mėn.	
	Zn ²⁺	30,0	po stabilizato-	0
	Cu ²⁺	20,0	riaus kalcio or-	0
			tofosfato įvedi-	
			mo 300 mg/l arba	
			10 ml	
VIII	Pb ²⁺	35,0	tas pats	0
	Cd ²⁺	18,2		0
IX	Cr ^{VI}	60,0	hidrodispersija,	0
	Zn ²⁺	60,0	stabilizuota	0
			natrio karboksi-	
	Cu ²⁺	27,0	metilceliuliozės	0
	Ni ²⁺	35,2	druska 300 mg/l	0
			arba 10 ml	

1	2	3	4
X	Kompleksai su eti- lendiaminotetra- acetatu	Tas pats išlai- kiaus 10 mėn.	
	Zn ²⁺	15,0	0
	Pb ²⁺	12,0	0
	Cd ²⁺	10,5	0

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Nutekamųjų vandenų valymo būdas, kurį sudaro nutekamųjų vandenų apdorojimas geležies (II, III) oksihidratais, priemaišų nusodinimas ir nuosėdų atskyrimas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad į nutekamuosius vandenį tuo pat metu įveda geležies oksihidratus elektrogeneruotos hidrodispersijos forma, kurios sudėtyje yra

10

g/l

kompleksinio geležies (II, III) oksihidrato,	
perskaičiavus į geležį (II) (80-90%)	20 - 40,
šarminio metalo chlorido	5 - 10.

2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad elektrogeneruota geležies (II, III) oksihidrato hidrodispersiją ruošia iš anksto ir centralizuotai, stabilizuoja, pridedant į ją 0,3 - 1,5 % medžiagos, parinktos iš grupės, kurioje yra aliumosilikatai, kalcio ortofosfatas, neorganiniai ir organiniai polielektrolitai, ir stabilizuotą hidrodispersiją pristato į nutekamųjų vandenų valymo vietas.

20

3. Būdas pagal 1 arba 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad elektrogeneruotą geležies (II, III) oksihidrato hidrodispersiją įveda į nutekamuosius vandenį 1 - 10 ml vienam litrui nutekamųjų vandenų, kai pH 7,5 - 9,5.

25

4. Būdas pagal 3 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad nutekamuosius vandenį valo dviem pakopomis: jo metu apdoroja nutekamuosius vandenį, atskyrus nuosėdas, gautas apdorojus juos pirmoje pakopoje, apdoroja naują porciją elektrogeneruotos geležies oksihidrato dispersijos, o nuosėdas, gautas antroje pakopoje, naudoja nutekamųjų vandenų apdorojimui pirmoje pakopoje.

30

5. Hidrodispersija nutekamųjų vandenų valymui, susidedanti iš elektrogeneruotos geležies oksihidrato hidrodispersijos, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad ji turi,

5

g/l

kompleksinio geležies (II, III) oksihidrato,
perskaičiavus į geležį (II) 80 - 90 % 20 - 40
šarminio metalo chlorido 5 - 10.

6. Geležies (II, III) oksihidrato hidrodispersija pagal 5 punktą, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad geležies (II, III) oksihidrato dalelės yra 5 - 15 μm didumo, turi 100 - 150 m^2/g lyginamąjį paviršių, o hidrodispersijos tankis yra 1,05 - 1,15 g/cm^3 .

7. Geležies (II, III) oksihidrato hidrodispersija pagal 6 punktą, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad jos sudėtyje papildomai yra 0,3 - 1,5 % stabilizatoriaus, parinkto iš grupės, turinčios gamtinių aliumosilikatų, kalcio ortofosfato, o taip pat neorganinių ir organinių polielektrolitų.

8. Geležies oksihidrato hidrodispersijos, skirtos nutekamiesiems vandenims valyti, gavimo būdas, pagrįstas geležies anodų, dažniausiai iš metalo atliekų, elektrocheminiu tirpimu vandens tirpale, kurio elektros laidumas ne mažesnis negu $3 \cdot 10^{-3} \text{ om}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad elektrolizės metu hidrodispersiją 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 trivalentės geležies būklę.

30

10. Būdas pagal 9 punktą, b e s i s k i r i a m t i s
tuo, kad geležies oksihidrato hidrodispersija, skirta
nutekamųjų vandenų valymui, stabilizuoja, pridedant 0,3 -
1,5 % medžiagų, parinktos iš grupės, kurioje yra gam-
5 tiniai aliumosilikatai, kalcio ortofosfatas, o taip pat
neorganiniai ir organiniai polielektrolitai..