



УКРАЇНА

(19) UA (11) 85162 (13) C2

(51) МПК (2006)

B01J 20/16 (2008.01)

B01J 20/20

C02F 1/28

B01D 15/00

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

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ БІОСОРБЕНТУ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ ВІД РАДІОНУКЛІДІВ ТА ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

1

(21) 2004021416

(22) 27.02.2004

(24) 12.01.2009

(46) 12.01.2009, Бюл.№ 1, 2009 р.

(72) ЛОБАЧ ГЕННАДІЙ ОЛЕКСАНДРОВИЧ, UA,  
МАЛАХА ІРИНА МИКОЛАЇВНА, UA(73) ДЕРЖАВНЕ СПЕЦІАЛІЗОВАНЕ ПІДПРИЄМСТВО  
"ЦЕНТР ПЕРЕРОБКИ ТА ЗАХОРОНЕННЯ  
ТЕХНОГЕННИХ ВІДХОДІВ", UA

(56) SU 1824758, 27.04.1996, A1

SU 1738327, 07.06.1992, A1

SU 1827862, 20.03.1996, A1

RU 2079359, 20.05.1997, C1

RU 2062647, 27.06.1996, C1

(57) 1. Спосіб одержання сорбенту для очищення  
водних середовищ від важких металів та радіонуклідів,  
що включає віджимання соку з рослинної

2

сировини та промивання водою одержаного прес-  
залишку, відділення від води та сушку, який **відрізняється**  
тим, що беруть прес-залишок від зеленої листо-стеблевої  
маси трав'янистих рослин після віджимання клітинного  
соку, а промивання здійснюють підкисленою водою.2. Спосіб одержання сорбенту для очищення  
водних середовищ від важких металів та радіонуклідів  
за п.1, який **відрізняється** тим, що промивання  
здійснюють шляхом перемішування прес-залишку з  
підкисленою водою протягом 5,0-15,0 хвилин, при  
масовому співвідношенні прес-залишок - вода від 1:4,0  
до 1:0,6.3. Спосіб одержання сорбенту для очищення водних  
середовищ від важких металів та радіонуклідів за п.1,  
який **відрізняється** тим, що беруть підкислену воду з  
рН 3,5-4,0.

Винахід відноситься до способів одержання сорбентів для очищення водних середовищ від радіонуклідів та іонів важких металів, на основі природних полімерів рослинного походження, а більш конкретно він стосується технології виробництва біосорбентів з відходів переробки рослинної біомаси і може бути використаний для очищення промислових стічних вод гірничо-переробних і гальванічних виробництв, а також для регенерації технологічних розчинів травлення металевих виробів з метою їхньої поверхневої дезактивації.

В результаті техногенної діяльності людини, а особливо в наслідок аварій на екологічно небезпечних виробництвах відбувається забруднення земель та вод. Серед забруднювачів одними з найнебезпечніших є важкі метали та довго-існуючі радіонукліди, оскільки забруднення ними завдає суттєвої екологічної шкоди навколишньому середовищу, здоров'ю людей та тваринному світу, а в ряді випадків може привести до надзвичайних ситуацій і виникненню зон екологічного лиха.

Сорбційне очищення є ефективним і поширеним в практиці способом видалення забруднень з водних середовищ. Перевагою цього способу є висока швидкість очищення та відносна дешевизна його реалізації. Головним питанням сорбційного очищення водних середовищ є пошук ефективних і дешевих сорбентів, які можуть бути легко регеновані або утилізовані без вторинного забруднення навколишнього середовища. При цьому важливу роль відіграє доступність і дешевизна сировини, а також простота і дешевизна технології їхнього виробництва.

У патентній літературі описані численні способи одержання сорбентів із відходів переробки рослинної біомаси, що не тільки забезпечує широку сировинну базу для цих технологій, але і дозволяє утилізувати виробничі відходи, що у великих кількостях утворюються в мікробіологічній, харчовій, деревообробній, текстильній промисловості і сільському господарстві.

Відомі способи виробництва сорбентів з біомаси мікроорганізмів, наприклад спосіб, згідно якому біомасу обробляють надлишком 0,25 - 1,25

(13) C2

(11) 85162

(19) UA

молярного лужного розчину при температурі 50° - 100°C, промивають, висушують і використовують для сорбції катіонів металів [1]. Або спосіб отримання сорбентів, за яким біомасу мікроорганізмів обробляють сумішшю вуглеводневого розчинника і спирту при температурі 10° - 80°C протягом 2-6 годин, відділяють тверду фазу, промивають її дистильованою водою, висушують та подрібнюють [2].

Широко відома технологія виготовлення сорбентів, заснована на використанні в якості сировини тирси, яку для підвищення сорбційної ємності піддають хіміко-термічній модифікації, тобто обробці розчинами хімічних речовин з нагріванням, наприклад, сумішшю ортофосфорної кислоти з диметилформамідом, при температурі кипіння протягом 2-5 годин, після чого твердий залишок відділяють фільтрацією, відмивають дистильованою або демінералізованою водою, сушать та подрібнюють [3]. Відоме використання і інших речовин, наприклад 0,1 розчину їдкого калію при кип'ятінні 0,5 години [4] або розчином 1,3,5-трио (2-оксиметил) гексагідротриазину.

Незважаючи на використання доступної і дешевої сировини, якими є деревна тирса, вартість сорбентів, отриманих за такою технологією, залишається порівняно високою, що обумовлено застосуванням дорогих хімічних речовин та витратами енергії на нагрівання. Крім цього, при використанні таких сорбентів хімічні модифікатори можуть переходити у водну фазу, яка очищається, а це буде приводити до її вторинного хімічного забруднення токсичними речовинами.

Відома технологія виробництва сорбентів для важких металів, яка заснована на використанні відходів сільськогосподарського виробництва, а саме житньої соломи. При цьому соломі після повітряної сушки подрібнюють до 5см. та обробляють в 0,01 н. розчині гідроксиду натрію при атмосферному тиску та при 20°C протягом доби і промивають кінцевий продукт водою, а за цим сушать [4]. Відоме також використання і вівсяної соломи [5]. За цією технологією попередньо подрібнену до порошкоподібного стану соломі обробляють гідроксидом натрію з концентрацією 0,1-2 н. при температурі кипіння протягом 2-5 годин.

Як і у випадку технології з використанням тирси, технологія виготовлення сорбентів заснована на використанні соломи злакових культур має дуже широку базу дешевої сировини. Однак, застосування хімічних реагентів суттєво підвищує вартість продукції. Крім цього, дана технологія при великих потужностях вимагає громіздкого обладнання, адже процеси хімічної обробки продовжуються майже добу. Суттєвим недоліком є і те, що необхідна промивка водою продукту для видалення з нього хімічного реагенту, а це створює проблему з переробкою великих об'ємів відпрацьованої води.

Більш простими, насамперед з погляду на необхідне обладнання, є способи виробництва сорбентів з використанням у якості вихідної сировини відходів харчової промисловості, наприклад поліцукровмістних речовин (буряковий жом, солодові ростки, пшеничні висівки, біомаса міцеляльних

грибів *Trichoderma* або *Aspergillus*). Шляхом нескладної термообробки цих біомас (при відповідних температурних режимах) з наступною сушкою та подрібненням [7] отримують досить ефективні сорбенти, без використання хімічних реагентів. Вихідна сировина для даної технології, хоча і є відходами, однак використовується в сільському господарстві як корм, чи як кормова добавка до корму у тваринництві, і використовувати її як сировину для виготовлення сорбентів не вигідно.

Найпростіше отримати ефективний сорбент можна на основі соєвої окари, яка є відходом при виробництві соєвого молока. При цьому окара у вигляді однорідної пасти без будь-якої підготовки, висушується та подрібнюється [8]. Хоча ця технологія дуже проста, але практичного використання не має, бо окара соєва сама є цінним кормом для тварин.

Простою є технологія отримання сорбенту з відходів, отриманих при виробництві ліків з солодки голої. За цим способом солодку подрібнюють кип'ятять у воді до 2 годин і віджимають рідину. Отриманий залишок при виготовленні сорбенту промивають водою та висушують. Сировина для цього способу не становить будь-якої цінності, але її об'єми настільки незначні, що не мають практичного використання [9].

Найближчим до запропонованого серед відомих є спосіб виготовлення сорбенту іонів важких металів та радіонуклідів на рослинній основі для очищення водних середовищ [10], за яким рослинною основою служать вижимки (залишок після пресування) від преса в процесі переробки насіння кавуна, які містять в основному клітковину і протеїново-вуглеводний компонент (комплекс). Зазначені віджимки (прес-залишок) відмивають водою до стану не підфарбованої води та сушать при 60-65°C до повітряно сухого стану, за цим подрібнюють та розсівають, відділяючи фракцію 0,2 - 2,0мм. В результаті отримують порошок коричневого кольору насипною масою 0,5-0,6г/см<sup>3</sup>, який містить не менше 35мас. % клітковини та протеїново-вуглеводний комплекс з вмістом азоту по Кьельдалю не менше 0,5мас. %.

Недоліком цього способу є обмежена сировинна база оскільки об'єми відходів від переробки кавунових зерен дуже малі в порівнянні з їх потребою та і зосереджені вони лише в південних районах.

Задачею запропонованого винаходу є удосконалення способу виробництва сорбенту для очищення водних середовищ від радіонуклідів та важких металів, в якому за рахунок використання іншої сировини та режиму її обробки забезпечена широка сировинна база.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі виготовлення сорбенту для очищення водних середовищ від важких металів та радіонуклідів, за яким прес-залишок після віджимання соку з рослинної сировини промивають водою, відділяють від води та висушують, запропоновано використовувати прес-залишок від зеленої листостеблової маси трав'янистих рослин після віджимання клітинного соку, а промивання здійснюють підкисленою водою.

Суттєвими ознаками запропонованого винаходу спільними з прототипом є такі:

- спосіб виготовлення сорбенту для очищення водних середовищ від важких металів та радіонуклідів;
  - прес-залишок після віджимання соку з рослинної сировини промивають водою;
  - прес-залишок відділяють від води;
  - прес-залишок висушують;
- До нових суттєвих ознак винаходу слід віднести:

- використовують прес-залишок від зеленої листостеблової маси трав'янистих рослин після віджимання клітинного соку;
- промивання здійснюють підкисленою водою.

Суть запропонованого способу ілюструється кресленням, на якому зображена послідовність операцій.

Запропонований спосіб здійснюється наступним чином.

Вихідною сировиною для виготовлення сорбенту за запропонованим способом є прес-залишок, який утворюється після видавлювання клітинного соку з зеленої листостеблової маси трав'янистих рослин. По цій технології (див схему) зелена листостеблова маса 1 свіжоскошеної сіяної або дикоростучої (лугової) трави, подрібнюється 2 та пресується 3 з отриманням рідкої фракції, тобто зеленого клітинного соку 4 і прес-залишку 5, так званий „трав'яний жом“. Найдоцільніше траву переробляти на шнековому пресі-екструдері, у якості якого може використовуватися шнековий прес для видавлювання фруктових, овочевих та виноградних соків, або шнековий прес спеціально виготовлений для видавлювання клітинного соку з трав. При цьому сік є цінною сировиною багатоцільового призначення. Зелений сік переробляють 11 шляхом коагуляції білків соку, відділення їх у вигляді пасти від сироватки (коричневого соку) з наступним консервуванням. При подальшій переробці 11 отримують білкові кормові добавки, харчові барвники, біологічно активні речовини, цукровміщуючі матеріали, компоненти для парфумів та косметики. Описана технологія від зеленої листостеблової маси трави 1 до зеленого соку 5 і далі до кінцевих продуктів загальною відомою і використовується в практиці. Отриманий при цьому прес-залишок у більшості випадків вважається відходом виробництва, бо поживні і кормові властивості його істотно знижені в результаті відділення соку.

Прес-залишок, отриманий при видавлюванні соку з зеленої листостеблової маси трави служить сировиною для виготовлення сорбенту за запропонованим способом. Важливо, що при видавлюванні клітинного соку відбувається часткова демінералізація прес-залишку а також збільшення його питомої поверхні, що є позитивним фактором при виробництві сорбенту. За запропонованим способом Переробка 6 прес-залишку в сорбент полягає у промиванні 7 його шляхом перемішування з освітленою підкисленою водою з pH 3,5 - 4,0 в пропорції прес-залишок/вода від 1/0,4 до 1/0,6 протягом 5,- 10,0 хвилин (в залежності від щільності прес-залишку та стиглості трави). Воду для промивки підкислюють соляною кислотою (HCl). Така оброб-

ка приводить до того, що вміст металів у прес-залишку знижується за рахунок десорбції на 90-95% щодо вихідної листостеблової біомаси. Одночасно відбувається видалення з прес-залишку залишкових кількостей баластних речовин, тобто азотовмісних органічних компонентів клітинного соку (білків, пептидів, амінокислот). При цьому вміст іонів металів у воді після промивання підвищується незначно (на 2-5%). Така вода не є хімічними відходами і не становить небезпеки для вторинного забруднення навколишнього середовища при скиданні в каналізаційну систему. За цим сорбент обезводнюють 8, тобто відділяють із суміші. При цьому доцільно спочатку суміш згустити (для зменшення витрат енергії), відділяючи від неї воду шляхом відстоювання, або фільтрування. За цим згущений сорбент віджимають на тому ж шнековому пресі, що використовувється для віджимання соку з трав'яної маси та висушують.

По запропонованому способу з листостеблової трав'яної маси через прес-залишок отримують біосорбент 10, а сік є побічним, хоч і цінним продуктом виробництва, тоді як раніше сік був основним продуктом виробництва, а прес-залишок лише відходом виробництва. Впровадження запропонованого способу доцільно здійснювати шляхом модернізації вже існуючих виробництв, так званого мокрого фракціонування трав'яної біомаси, з використанням того-ж обладнання.

Використання сорбенту.

Виготовлений запропонованим способом сорбент використовується аналогічно будь-якому відомому для цього сорбенту. Стічні води змішують у ємності з сорбентом, після чого сорбент відділяють від очищеної води. При цьому відпрацьований сорбент доцільно попередньо відділити шляхом відстоювання або фільтрації, а за цим здійснити обезводнення, наприклад центрифугуванням або пресуванням у шнековому пресі, який використовується при «мокрому» фракціонуванні листостеблової біомаси. Зневоднений сорбент може використовуватися повторно для очищення стічних вод до досягнення насичення по сорбційних можливостях відносно іонів металів. Утилізація відпрацьованого сорбенту може проводитися шляхом спалювання з одержанням теплової енергії. При цьому сорбовані метали або радіонукліди переходять у попіл. Оскільки з прес-залишку разом з соком видаляються азотовмісні біополімери, то спалювання сорбенту не супроводжується викидом в атмосферу підвищених кількостей окислів азоту, які становлять небезпеку забруднення навколишнього середовища.

Приклади реалізації способу.

Приклад 1.

Одержання біосорбента здійснювалося наступним чином. До прес-залишку, який отримано після видавлювання соку із свіжоскошеної трави на пресі - екструдері серійного виробництва призначеного для видавлювання фруктових та овочевих соків (Т1-ВПО-20А або Т1-ВПО-30А) в кількості 1000кг сухого прес-залишку додали 500л. освітленої води підкисленої соляною кислотою до pH 4,0 і цю суміш перемішували протягом 10 хвилин. За цим суміш зневоднили, віджавши при питомому тиску

пресування 25кг/см.<sup>2</sup> та висушили. В результаті було отримано 960кг Сорбенту по сухій речовині.

Приклад 2.

Для визначення статичної сорбційної ємності сорбенту по окремих металах до 10г. сухого сорбенту додали 100мл водного розчину солі досліджуваного металу. Суміш перемішували протягом 5 хвилин та оджали при питомому тиску пресування 25кг/см.<sup>2</sup>. У вихідному і отриманому розчинах визначили залишковий вміст досліджуваного металу. По різниці концентрацій іонів металів у вихідному і отриманому розчинах розраховували питому сорбційну ємність (SC, мг/г) сорбенту для даного металу за формулою:

$$SC = \frac{(C_{in} - C_{out}) * V}{P}$$

Де:

P - вага сухого прес-залишку (г)

V - об'єм доданого розчину (л)

C<sub>in</sub> - вихідна концентрація металу в розчині (мг/л),

C<sub>out</sub> - кінцева концентрація металу в розчині (мг/л),

В цій послідовності виконані операції по визначенню статичної сорбційної ємності сорбенту по інших металах. Результати наведені в таблиці 1.

Таблиця 1. Показники сорбційної ємності сорбенту по окремих металах

Іон металу	Концентрація іонів металу в розчині, мг/л.		Сорбційна ємність. мг/г
	Вихідна, C <sub>in</sub>	Кінцева, C <sub>out</sub>	
Ni	294	15,4	2.79
Pb	1036	10,0	10.26
Co	295	13,0	2.82
Cd	562	32,8	5.29
Cu	320	5,5	3.15
Sr	438	14,0	4.24

Приклад 3.

Визначення сорбційної ефективності сорбційного вилучення металів із розчину за допомогою сорбенту.

Визначення сорбційної ефективності сорбційного вилучення металів проводили аналогічно тому, як це проводилося в прикладі 1, але при цьому використовували розчин суміші солей досліджуваних металів. У вихідному розчині та у отриманій рідині визначали вміст іонів досліджуваних металів і по різниці концентрацій металів в розраховували ефективність очищення (E, %) по формулі:

$$E = \frac{(C_{in} - C_{out}) * 100}{C_{in}}$$

Де:

C<sub>in</sub> - вихідна концентрація досліджуваного металу в розчині (мг/л),

C<sub>out</sub> - залишкова концентрація досліджуваного металу в розчині (мг/л),

Отримані результати наведені в таблиці 2.

Приклад 4. Визначення ефективності сорбенту при очищенні відпрацьованого технологічного розчину.

Сорбент у кількості 210г вмістили в колонку, через яку із швидкістю 200мл/годину прокачали 5.6л відпрацьованого розчину, що утворився після дезактивації виробів з нержавіючої сталі методом поверхневого травлення розчином тетрафторборної кислоти, в якому мітяться іони заліза, хрому, марганцю, нікелю. В вихідному розчині і розчині, що пройшов через колонку визначали вміст іонів наведених вище металів.

Розрахунок ефективності сорбційного вилучення провели по формулі наведеній в прикладі 3. Отримані результати наведено в таблиці 3.

Таблиця 2. Показники сорбційного вилучення важких металів сорбентом із прес-залишку сіяних і лугових трав по сумі важких металів.

Іон металу	Концентрація іонів металу в розчині, мг/л		Ефективність видалення, %
	Вихідна, $C_{in}$	Кінцева, $C_{out}$	
Ni	49	1.3	97%
Pb	173	5.0	97%
Co	94	2.2	98%
Cd	49	0.5	99%
Cu	53	0.1	99%
Sr	73	3.8	95%
Сума	491	12.9	97%

Таблиця 3. Показники ефективності сорбційного вилучення іонів металів із технологічного розчину отриманого при поверхневій дезактивації виробів із нержавіючої сталі травленням у розчині тетрафторборної кислоти.

Іон металу	Концентрація іонів металу в розчині, мг/л		Ефективність вилучення, %
	Початкова, $C_{in}$	Кінцева, $C_{out}$	
Fe(загальне)	2462.5	831.2	66%
Fe(II)	1400.0	792.2	43%
Fe(III)	1062.5	39.0	96%
Ni(II)	335.3	159.6	52%
Cr(III)	561.6	186.5	67%
Mn(II)	45.0	10.2	77%

Із наведених прикладів та таблиць видно:

Сорбційна ємність сорбенту (див. таблицю 1) відмінна для кожного з металів і становить від 3.0 до 10.0 мг/г.

Ефективності сорбційного вилучення металів із розчину за допомогою сорбенту складає (див. Таблицю 2) від 95 до 97 відсотків, в залежності від конкретного металу.

Ефективності сорбційного вилучення іонів металів із технологічного розчину, який утворюється при поверхневій дезактивації виробів із нержавіючої сталі травленням у розчині тетрафторборної кислоти (див. Таблицю 3) коливається в широкому діапазоні від 43 до 96 відсотків в залежності від конкретного іону.

За більшістю показників сорбент, отриманий по запропонованому способу, практично не відрізняється від сорбенту-прототипу. Однак він має незрівнянно ширшу сировинну базу, як за можливими об'ємами сировини так і за розповсюдженням сировини по кліматичних зонах. Крім цього, за способом-прототипом вихід сорбенту складає близько 75 відсотків від вихідної сировини, по сухій речовині, оскільки фракція (відсів) майже 25 відсотків відділяється із-за непридатності до використання.

У порівнянні з найбільш ефективним способом-аналогом, заснованим на отриманні сорбенту з тирси запропонований спосіб, забезпечує отримання сорбенту з швидкістю очистки водних середовищ у три рази більшою, при близьких значеннях сорбційної ємності.

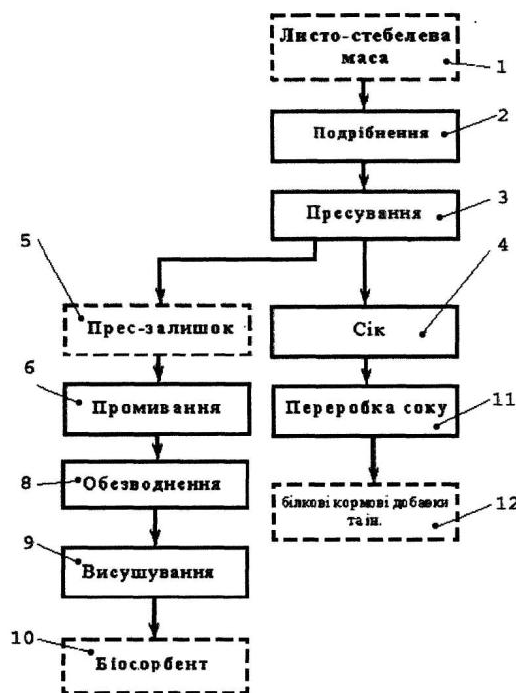
Відпрацьований сорбент можна утилізувати шляхом спалювання, з отриманням теплової енергії 17.23 МДж/кг сорбенту.

Перевагами запропонованого способу перед відомими є те, що сорбент отримують без модифікації сировини хімічними реагентами і за допомогою вже існуючого устаткування, яке використовується при «волоному» фракціонуванні листостеблової біомаси трав. «Вологе» фракціонування засноване на здрибнюванні і пресуванні листостеблової біомаси трав з одержанням прес-залишку і клітинного соку.

Вищеописаний спосіб обробки прес-залишку є ефективним, оскільки дозволяє одержати матеріал з відмінними від вихідної сировини сорбційними властивостями, що здатен сорбувати з водної фази більшу кількість іонів металів, ніж попередньо утримувалося в листостебловій біомасі.

Джерела інформації прийняті до уваги

1. Патент США N4690894, М. кл.<sup>5</sup> - С 12 N 1/38.
2. Авт. свідоцтво СРСР N 1792738, М. кл.<sup>5</sup> - В 01 J 20/22.
3. Патент Росії на винахід №2079359, М. кл.<sup>6</sup> - В01J 20/24.
4. Патент Росії на винахід №2089284, М. кл.<sup>6</sup> - В01J 20/24.
5. Патент на винахід ГДР 290003, М. кл.<sup>5</sup> - С 02 F 3/32, С 02 F 1/62).
6. Патент Росії на винахід №2163505, М. кл.<sup>6</sup> - В01J 20/24.
7. Патент Росії на винахід №2062646, М. кл.<sup>6</sup> - В01J 20/24.
8. Патент Росії на винахід №2210431, М. кл.<sup>6</sup> - В01J 20/24.
9. Патент Росії на винахід №2209114, М. кл.<sup>6</sup> - В01J 20/24.
10. Патент Росії на винахід №2212931, М. кл.<sup>6</sup> - В01J 20/24.



Фіг. 1