#### РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



# (19)

2 725 315<sup>(13)</sup> C1

(51) M<sub>П</sub>K CO2F 1/58 (2006.01) C02F 1/28 (2006.01) CO2F 1/52 (2006.01) CO2F 1/72 (2006.01) CO2F 9/04 (2006.01)

#### ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

### (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) CIIK

C02F 1/58 (2019.08); C02F 1/281 (2019.08); C02F 1/5236 (2019.08); C02F 1/722 (2019.08); C02F 9/00 (2019.08)

(21)(22) Заявка: 2019107756, 19.03.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента: 19.03.2019

Дата регистрации: 02.07.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 19.03.2019

(45) Опубликовано: 02.07.2020 Бюл. № 19

Адрес для переписки:

410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, ЦПУ, СГУ, Романовой Н.В.

(72) Автор(ы):

Демахин Анатолий Григорьевич (RU), Демахин Сергей Анатольевич (RU), Акчурин Сергей Вячеславович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Демахин Анатолий Григорьевич (RU), Демахин Сергей Анатольевич (RU), Общество с ограниченной ответственностью "Зиракс" (RU)

N

S

ယ

C

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2598935 C1, 10.10.2016. RU 2336946 C2, 27.10.2008. US 7713421 B2, 11.05.2010. US 8080163 B2, 20.12.2011. RU 2390500 C1, 27.05.2010. KIEM B. VU et al, REVIEW OF ARSENIC REMOVAL TECHNOLOGIES FOR CONTAMINATED GROUNDWATERS, ARGONNE NATIONAL LABORATORY CHEMICAL ENGINEERING DIVISION, April 2003. RU 2100288 C1, 27.12.1997. RU 2481153 C2, 27.12.2012.

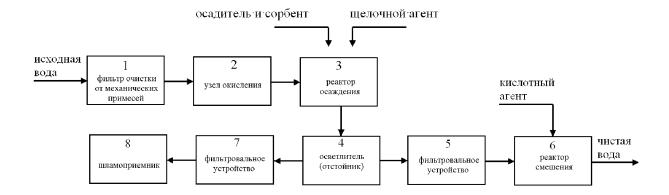
#### (54) СПОСОБ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ СОЕДИНЕНИЙ МЫШЬЯКА

#### (57) Реферат:

Изобретение относится к водоподготовке и может быть использовано при получении питьевой воды. Способ включает последовательную обработку воды окислителем, обеспечивающим перевод соединений мышьяка (III) в соединения мышьяка (V), осадителем и сорбентом. В качестве осадителя используют растворимые соли двухвалентного железа, или марганца, или меди, или кобальта, или никеля, или цинка, или их смесей. После обработки

осадителем вводят щелочной агент для создания среды со значением рН 9-9,2, а в качестве сорбента выбирают оксид магния, имеющий структуру периклаза, или оксигидроксид железа. Технический результат заключается в достижении очистки воды по соединениям мышьяка до значений 10 мкг/л и меньше, а также в снижении содержания тяжелых металлов в очишенной воде. 5 з.п. ф-лы, 1 ил., 2 табл., 12 пр.

S 2 2



Ŋ

253

2

~

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

## (19) **DII** (11)

RU ...

**2 725 315**<sup>(13)</sup> **C1** 

(51) Int. Cl. *C02F 1/58* (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

*C02F 1/52* (2006.01) *C02F 1/72* (2006.01)

C02F 9/04 (2006.01)

### (12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C02F 1/58 (2019.08); C02F 1/281 (2019.08); C02F 1/5236 (2019.08); C02F 1/722 (2019.08); C02F 9/00 (2019.08)

(21)(22) Application: **2019107756**, **19.03.2019** 

(24) Effective date for property rights: 19.03.2019

Registration date: 02.07.2020

Priority:

(22) Date of filing: 19.03.2019

(45) Date of publication: **02.07.2020** Bull. № **19** 

Mail address:

410012, g. Saratov, ul. Astrakhanskaya, 83, TSPU, SGU, Romanovoj N.V.

(72) Inventor(s):

Demakhin Anatolij Grigorevich (RU), Demakhin Sergej Anatolevich (RU), Akchurin Sergej Vyacheslavovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Demakhin Anatolij Grigorevich (RU), Demakhin Sergej Anatolevich (RU), Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennostyu "Ziraks" (RU)

\_

N

S

ယ

S

#### (54) METHOD OF PURIFYING WATER FROM ARSENIC COMPOUNDS

(57) Abstract:

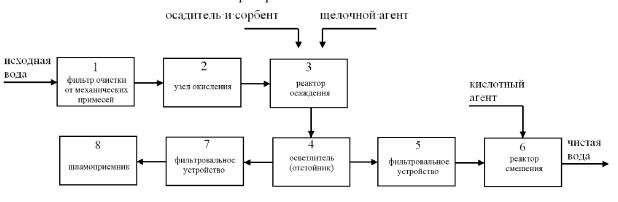
FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to water treatment and can be used in production of drinking water. Method involves sequential treatment of water with an oxidant which enables to convert arsenic compounds (III) to arsenic compounds (V), a precipitant and a sorbent. Precipitant used is soluble salts of divalent iron, or manganese, or copper, or cobalt, or nickel, or zinc, or mixtures thereof. After treatment with precipitator

alkaline agent is introduced to create medium with pH value 9–9.2, and sorbent is magnesium oxide with periclase structure or iron oxyhydroxide.

EFFECT: technical result consists in achieving water purification by arsenic compounds to values of 10 mcg/l and less, as well as in reducing content of heavy metals in purified water.

6 cl, 1 dwg, 2 tbl, 12 ex



Изобретение относится к проблеме водоподготовки, в частности к очистке воды из источников водозабора от соединений мышьяка, а также попутно от тяжелых металлов, фосфат- и силикат-ионов, и может быть применено при получении питьевой воды, а также для очистки некоторых промстоков от указанных токсикантов.

Известно, что ввиду остроты проблемы, которая привела к необходимости изменения 5 уровня предельно допустимой концентрации (ПДК) по мышьяку в воде до уровня 10 мкг/л (World Health Organization (WHO): Arsenic in drinking water, Fact sheet No 210 (2001) http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs210/en/print.html), в мире идет усиленный поиск эффективных и, в тоже время, дешевых способов очистки воды от указанных токсикантов. В общем виде все существующие подходы могут быть сведены в четыре группы: мембранные технологии (Kartinen E.O. An overview of arsenic removal process / Kartinen, E.O., Martin, C.J. // Desalination. 1995. V. 103. P. 79-88), процессы адсорбции (Pal B.N. Granular ferric hydroxide for climination of arsenic from drinking water / B.N. Pal. Proc. of BUET-UNU Workshop Technologies for removal of arsenic from drinking water. Dhaka, Bangladesh, 2001. P. 59-68), ионного обмена (Korngold E. Arsenic removal from drinking water by anion exchange / Korngold, E., Belayev, N., Aronov, L. // Desalination. 2001. V. 141. P. 81-84) и осаждения/коагуляции/фильтрации (Hering J.G. Arsenic removal from drinking water during coagulation / Hering, J.G., Chen, P.J., Wilkie, J.A., Elimelech, M. // J. Environ. Eng. 1997. V. 8. P. 800-807). Отдельным направлением является метод подземной аэрации воды, предложенный исследователями из Белфаста (Gupta Sen B., Bandopadhyay A., Nag N. K., Mukhopadhyay S., Mazumdar A. Subterranean Arsenic Removal - A journey to the future / International Conference on Water Quality with special reference to Arsenic. Jule 4. 2014. http: //www.researchgate.net/publication/ 228326538\_Subterranean\_ Arsenic\_ Removal\_\_A\_journey\_to\_the\_future), но его возможности, несмотря на определенное практическое тестирование, еще до конца не выяснены. По каждому направлению идет совершенствование существующих технологических решений, приводящее к улучшению экономических показателей процессов (EPA: Technologies and coast for removal of arsenic from drinking water. International Consultants. Inc., Malcolm Pirnie, Inc., The Cadmus Group. Inc.. Under Contract with the USEPA No. 68-C6-0039. EPA 815-R00-028. 2000).

Для индивидуальных потребителей воды, использующих различные картриджи, очистка воды в основном производится за счет процессов сорбции и ионного обмена. В ряду разработчиков способа очистки указанными процессами выделяется немецкая фирма GEH-Wasserchemie GmBH&Co.KG, выпускающая препарат GEH-102, фирма Вауег AG, поставляющая на рынок сорбент Вауохіdе ЕЗЗ. Последний представляет собой гранулированный оксигидроксид железа (FeOOH) с размером гранул 0,5 - 2,0 мм и удельной поверхностью 150 м²/г. Концерн Lanxess разработал продукт Lewatit FO36. Это гибридный материал, состоящий из слабоосновной анионообменной смолы на основе полистирола регулярного строения и неорганического оксида железа (около 15% по массе), равномерно распределенного в порах матрицы смолы.

30

40

Что касается промышленной водоподготовки, то здесь базовым является процесс окисления, осаждения/коагуляции/фильтрации, детально описанный в значительном числе публикаций. Удаление соединений мышьяка достигается путем соосаждения анионов мышьяковой и мышьяковистой кислот на гидроксиде железа (алюминия) (III). Обменный процесс хорошо адаптирован к водам различного состава и позволяет осуществлять очистку до уровня ПДК. Однако этому методу присущи серьезные недостатки, приносящие существенный экологический ущерб окружающей среде:

- продукт соосаждения ( $Me(OH)_3$ ) вместе с токсикантом фактически выбрасывается в окружающее пространство, где под действием осадков мышьяк вновь вымывается и

поступает в грунтовые воды;

10

40

- накапливающиеся огромные объемы осадителя сами по себе также выступают в роли токсиканта по отношению к окружающей среде.

Кроме того, метод имеет ограничение по количеству выводимых соединений мышьяка в очищаемой воде - приблизительно до 2,5 мг/л. Это связано с возможностью введения в воду растворимых соединений указанных металлов только в определенных пределах, обусловленных поддержанием необходимых санитарно-эпидемиологических требований по вводимым анионам  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Известен способ очистки воды осаждением соединений мышьяка солями железа (III), (см. патент на изобретение РФ № 2598935, МПК С02F 1/58, опубл. 10.10.16), включающий последовательную обработку воды окислителем, осадителем на основе соединений железа (III) с получением гетерогенной системы, ее коагуляцию с получением осадка и отстоя воды и фильтрацию отстоя воды, при этом осадок, содержащий гидроксид железа (III) с осажденными соединениями мышьяка(V) и металлов, растворяют в кислоте и обрабатывают сероводородом с последующим удалением соединений мышьяка в форме малорастворимого соединения, а раствор соли железа (III) направляют на новый цикл очистки воды.

Данный способ частично устраняет недостатки вышеуказанных аналогов, однако и он не в полной мере ликвидирует недостатки метода промышленной водоподготовки.

Наиболее близким к описываемому способу по своей технической сущности и достигаемому эффекту является способ удаления соединений мышьяка из водных растворов, включающий последовательную обработку воды окислителем, щелочным осадителем (lime softening), и сорбентом, коагуляцию и фильтрацию осадка, при этом, обработку водного раствора, содержащего соединения мышьяка, проводят гидроксидом кальция (Kiem B. Vu, Michael D. Kaminski and Luis Nunez. Review of arsenic removal technologies for contaminated groundwaters. 2003. p. 20, 25).

Однако предложенное техническое решение не позволяет достигать необходимой степени очистки. Кроме того, время коагуляции выделяемого осадка превышает 10 ч, что существенно осложняет технологический процесс очистки. Однако самый главный недостаток прототипа заключается в том, что отделяемая твердая фаза не в полной мере удовлетворяет требованиям к объектам для утилизации вследствие достаточно высокой растворимости арсената кальция. Кроме того, арсенат кальция взаимодействует с диоксидом углерода на воздухе, с образованием карбоната и растворимых соединений мышьяка (Набойченко С.С., Мамяченков С.В., Кареслов С.В. Мышьяк в цветной металлургии / Под ред. С.С. Набойченко. Екатеринбург: УрО РАН. 2004. С. 215).

Технической проблемой заявленного изобретения является разработка такого способа очистки воды, в ходе реализации которого будут превышены технические показатели способа-прототипа.

Технический результат заключается в улучшении качества очистки воды, а именно: достижение показателей качества воды по соединениям мышьяка ( $\leq 10$  мкг/л), попутно тяжелым металлам ( $\leq \Pi Д K$ ) и соединениям фосфорной и кремниевой кислот ( $\leq \Pi Д K$ ), а также в уменьшении воздействия на окружающую среду вследствие вывода осаждаемых токсикантов в компактной, легкофильтруемой, труднорастворимой форме, пригодной для последующей утилизации.

Поставленная проблема и технический результат достигается тем, что в способе очистки воды от соединений мышьяка, включающем последовательную обработку воды окислителем, обеспечивающим перевод соединений мышьяка (III) в соединения мышьяка (V), осадителем и сорбентом при перемешивании полученной системы,

коагуляцию и фильтрацию осадка, согласно изобретению, в качестве осадителя используют растворимые соли двухвалентных железа, или марганца, или меди, или кобальта, или никеля, или цинка или их смеси, дополнительно после обработки осадителем вводят щелочной агент для создания среды со значением рН, близким к гидратообразованию катионов указанных металлов, а в качестве сорбента выбирают соединение, работающее в щелочной среде, отделяют образующийся осадок в труднорастворимой форме для последующей утилизации.

Процесс окисления проводят окислителем, взятым в количестве, предусматривающим отсутствие его избытка после перевода соединений мышьяка (III) в соединения мышьяка (V). В качестве окислителя применяют преимущественно гипохлорит натрия или пероксид водорода. Количество осадителя по отношению к соединениям мышьяка (V) берут в соотношении  $1\div(1,5-3)$  от стехиометрического в соответствие с уравнениями реакций осаждения. Суммарное время перемешивания системы в процессах осаждения и сорбции составляет 1-1,5 ч, а время коагуляции осадка составляет 1-3 ч.

отфильтрованную воду доводят кислотным агентом до значения pH, пригодного к употреблению.

Таким образом, вывод токсикантов осуществляется посредством проведения двух процессов: осаждения и сорбции. Первый процесс осуществляется путем применения в качестве осадителя растворимых соединений, содержащих в своем составе двухвалентные катионы железа, марганца, меди, кобальта, никеля, цинка или их смесей при значениях рН, близких к гидратообразованию указанных металлов. Второй процесс реализуется путем применения сорбентов, работающих в щелочной среде.

Элементами новизны предложенных технических решений являются следующие:

- выведение из очищаемых сред основного количества токсикантов прямой обменной реакцией с соединениями, содержащими ранее указанные катионы двухвалентных металлов при разработанных условиях;
  - разработка условий полноты протекания необходимых обменных процессов (количество реагентов, значение рН, времени протекания реакций);
- достаточно полное протекание обменных процессов вывода токсиканта в
   малорастворимой форме (≥99%), что позволяет резко повысить эффект последующей сорбции остатков токсиканта;
- вывод токсикантов в труднорастворимой, легкофильтруемой форме для утилизации. Сущность предлагаемого способа очистки воды от соединений мышьяка, попутно соединений тяжелых металлов и солей фосфорной и кремниевой кислот, заключается в том, что в очищаемую воду вводят расчетное количество окислителя (гипохлорит натрия, пероксид водорода и др.), перемешивают систему в течение 15-60 мин (в зависимости от типа окислителя), добавляют 1,5-3,0-кратное по стехиометрии расчетное количество соли осадителя (избыточное количество осадителя обуславливается возможностью изменения концентрации соединений мышьяка в очищаемой воде, а также наличием в ней солей фосфорной и кремниевой кислот), доводят рН системы до величины, близкой к величине гидратообразования катиона металла осадителя. Указанное требование доведение рН до значения величины гидратообразования катиона металла осадителя обусловлено необходимостью разрушения гидратов металлов, в которых связь катиона с молекулами воды прочнее, чем с анионами
- токсикантов ( $HAsO_4^{2-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $HSiO_3^{-}$ ). Перевод солей в гидроксиды соответствующих металлов ( $Fe(OH)_2$ ,  $Mn(OH)_2$ ,  $Cu(OH)_2$   $Co(OH)_2$ ,  $Ni(OH)_2$ ,  $Zn(OH)_2$ ,) разрушает гидраты металлов, вследствие чего создаются условия образования нерастворимых солей

токсикантов. Систему перемешивают в течение 1 ч и далее вводят в нее сорбент, работающий в щелочной среде, из расчета 0,5 г на 1 л воды. В его присутствии система дополнительно перемешивается в течение 30 мин и далее направляется на коагуляцию (фильтрацию) осадка.

При воздействии на очищаемую воду, доведенную до нужного значения рH, указанными осадителями соли мышьяковой кислоты (а также фосфорной и кремниевой кислот) взаимодействуют с катионами Me<sup>2+</sup> осадителей:

$$HAsO_4^{2-} + Me^{2+} \rightarrow Me_3(AsO_4)_2 \downarrow + H_2O$$

<sup>10</sup> 
$$\text{HPO}_4^{2-} + \text{Me}^{2+} \rightarrow \text{Me}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$$

5

$$HSiO_3^- + Me^{2+} \rightarrow MeSiO_3 \downarrow + H_2O$$

Важным обстоятельством является то, что в большинстве применяемых систем избыток осадителя (если он остается) в форме гидроксидов металлов во время установления равновесия в системе в ходе перемешивания окисляется, переходя в малорастворимые гидроксиды Fe(III) и Mn (IV):

$$4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$$

$$2Mn(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Mn(OH)_4 \downarrow$$

Кроме того, при созданном необходимом значении рН системы катионы тяжелых металлов-токсикантов перейдут в соответствующие малорастворимые гидроксиды:

$$Me^{n+} + nOH^{-} \rightarrow Me(OH)_n \downarrow$$

Если в системе остается несвязанный осадителем токсикант, то он удаляется вводимым сорбентом, что гарантирует степень очистки ≤ПДК. После отделения осадков-токсикантов (арсенаты, гидроксиды, фосфаты, силикаты) фильтрат воды корректируется до заданного значения рН (7,0-9,0) кислотным агентом (например 10%ным раствором соляной или серной кислоты) и направляется потребителю.

В результате, представленный способ позволяет:

- гарантированно, независимо от концентрации соединений мышьяка в исходной воде, довести их уровень в очищаемом продукте до значений ≤10 мкг/л;
- снизить в очищаемой воде содержание тяжелых металлов, а также солей фосфорной и кремниевой кислот;
- вывести основной токсикант (соединения мышьяка) и попутно присутствующие соединения тяжелых металлов, а также соли фосфорной и кремниевой кислот в форме смеси малорастворимых соединений, являющихся пригодным для захоронения отходом IV класса опасности, что способствует уменьшению воздействия на окружающую среду.

Кроме того, разработанный способ очистки воды может быть адаптирован к любым стандартным установкам, применяемым на станциях водоподготовки.

Изобретение поясняется чертежом, на котором представлена блок-схема установки по очистке воды от соединений мышьяка, где:

- 1 фильтр очистки от механических примесей;
- 2 узел окисления;

- 3 реактор осаждения;
- 4 осветлитель (отстойник);
- 5 первое фильтровальное устройство;
  - 6 реактор смешения;
  - 7 второе фильтровальное устройство;
  - 8 шламоприемник.

Способ осуществляется следующим образом.

Воду из источника водозабора пропускают через фильтр очистки от механических примесей (1) и подают на узел окисления (2), где в очищаемую воду вводится расчетное количество окислителя (гипохлорит натрия, пероксид водорода, диоксид марганца и др.) для перевода растворенных в воде соединений мышьяка (III) в соединения мышьяка (V). Процесс окисления проводят заданным количеством окислителя так, чтобы в системе после перевода соединений мышьяка (III) в соединения мышьяка (V) не было избытка окислителя. Система перемешивается в течение 15-60 мин (в зависимости от типа окислителя) и затем поступает в реактор осаждения (3). Далее в реактор осаждения последовательно вводится 1,5-3,0-кратное по стехиометрии расчетное количество осадителя в виде солей двухвалентных железа, марганца, меди, кобальта, никеля, цинка или их смеси и щелочной агент для создания рН среды, близкой к величине гидратообразования катиона металла осадителя. Система снова перемешивается в течение 1 ч. По истечении заданного времени в реактор вводится сорбент, работающий в щелочной среде, из расчета 0,5 г на 1 л воды. В его присутствии система дополнительно перемешивается в течение 30 мин и далее направляется на коагуляцию в осветлитель (4) для осаждения основной части нерастворимых веществ. По мере накопления нерастворимых веществ на дне осветлителя (1-3 ч) осуществляют их отделение от жидкой фазы на втором фильтровальном устройстве (7) и перенос в шламоприемник (8). Утилизируемый осадок представляет собой смесь малорастворимых арсенатов, фосфатов, силикатов и гидроксидов металлов. Осветленная вода из осветлителя для отделения оставшейся части нерастворимых примесей пропускается через первое фильтровальное устройство (5). После отделения осадков-токсикантов (арсенаты, гидроксиды, фосфаты, силикаты) фильтрат воды поступает в реактор смешения (6), в котором с помощью кислотного агента (например, 10%-ного раствора соляной или серной кислоты) осуществляется коррекция рН очищенной воды до значений 7,0-9,0. Очищенная вода с корректированным значением рН направляется потребителю.

Следующие примеры иллюстрируют возможность предлагаемого способа. Пример 1

К 1 л воды, содержащей 1000 мкг/л соединений мышьяка (III), добавляли 0,35 мл раствора гипохлорита натрия (содержание активного хлора 2 г/л). Систему перемешивали в течение 15 мин. Затем в полученный раствор внесли 1,5-кратное по стехиометрии уравнения реакции количество хлорид марганца (II) и гидроксид натрия до создания рН среды равной 9,0. Систему перемешивали в течение 1 ч. По истечению заданного времени в объект ввели сорбент - 0,5 г оксида магния, имеющий структуру периклаза. В его присутствии система дополнительно перемешивалась в течение 30 мин. После этого полученную гетерогенную систему отстаивали (коагулировали) в течение 1 ч и фильтровали через бумажный фильтр. Фильтрат подкисляли 10%-ным раствором соляной кислоты до рН 7,0 и анализировали на содержание соединений мышьяка методом атомно-абсорбционной спектрометрии с генерацией гидридов. Результаты по очистке воды приведены в табл. 1.

Пример 2

30

К 1 л воды, содержащей 5000 мкг/л соединений мышьяка (III), добавляли 0,7 мл раствора гипохлорита натрия (содержание активного хлора 5 г/л). Систему перемешивали в течение 15 мин. Затем в полученный раствор внесли 3-кратное по стехиометрии уравнения реакции количество хлорид марганца (II) и гидроксид натрия до создания рН среды равной 9,0. Систему перемешивали в течение 1 ч. По истечению заданного времени в объект ввели сорбент - 0,5 г оксигидроксида железа. В его

присутствии система дополнительно перемешивалась в течение 30 мин. После этого полученную гетерогенную систему отстаивали (коагулировали) в течение 1,5 ч и отфильтровали через бумажный фильтр. Фильтрат подкисляли 10%-ным раствором соляной кислоты до рН 7,0 и анализировали на содержание соединений мышьяка методом атомно-абсорбционной спектрометрии с генерацией гидридов. Результаты по очистке воды приведены в табл. 1.

### Пример 3

К 1 л воды, содержащей 10 000 мкг/л соединений мышьяка (III), добавляли 0,25 мл 2%-ного раствора пероксида водорода. Система перемешивалась в течение 1 ч. Затем в полученный раствор внесли 1,5-кратное по стехиометрии уравнения реакции количество хлорид марганца (II) и гидроксид натрия до создания рН среды равной 9,2. Систему перемешивали в течение 1 ч. По истечении заданного времени в объект ввели сорбент - 0,5 г оксида магния, имеющего структуру периклаза. В его присутствии система дополнительно перемешивалась в течение 30 мин. После этого полученную гетерогенную систему отстаивали (коагулировали) в течение 1 ч и фильтровали через бумажный фильтр. Фильтрат подкисляли 10%-ным раствором соляной кислоты до рН 7,0 и анализировали на содержание соединений мышьяка методом атомно-абсорбционной спектрометрии с генерацией гидридов. Результаты по очистке воды приведены в табл. 1.

### Пример 4

20

К 1 л воды, содержащей 1000 мкг/л соединений мышьяка (III), добавляли 0,35 мл раствора гипохлорита натрия (содержание активного хлора 2 г/л). Систему перемешивали в течение 20 мин. Затем в полученный раствор внесли 1,5-кратное по стехиометрии уравнения реакции количество сульфата железа (II) и гидроксид натрия до создания рН среды равной 9,0. Систему перемешивали в течение 1 ч. По истечению заданного времени в объект ввели сорбент - 0,5 г оксигидроксида железа. В его присутствии систему дополнительно перемешивали в течение 30 мин. После этого полученную гетерогенную систему отстаивали (коагулировали) в течение 1,5 ч и фильтровали через бумажный фильтр. Фильтрат подкисляли 10%-ным раствором серной кислоты до рН 7,5 и анализировали на содержание соединений мышьяка методом атомно-абсорбционной спектрометрии с генерацией гидридов. Результаты по очистке воды приведены в табл. 1.

### Пример 5

К 1 л воды, содержащей 5000 мкг/л соединений мышьяка (III), добавляли 0,12 мл 2%-ного раствора пероксида водорода. Систему перемешивали в течение 20 мин. Затем в полученный раствор внесли 1,5-кратное по стехиометрии уравнения реакции количество сульфата железа (II) и гидроксид натрия до создания рН среды равной 9,2. Систему перемешивали в течение 1 ч. По истечении заданного времени в объект добавили сорбент - 0,5 г оксида магния, имеющего структуру периклаза. В его присутствии систему дополнительно перемешивали в течение 30 мин. После этого полученную гетерогенную систему отстаивали (коагулировали) в течение 2 ч и отфильтровали через бумажный фильтр. Фильтрат подкисляли 10%-ным раствором серной кислоты до рН 7,5 и анализировали на содержание соединений мышьяка методом атомно-абсорбционной спектрометрии с генерацией гидридов. Результаты по очистке воды приведены в табл. 1.

#### Пример 6

45

К 1 л воды, содержащей 1000 мкг/л соединений мышьяка (III), добавляли 0,35 мл раствора гипохлорита натрия (содержание активного хлора 2 г/л). Систему

перемешивали в течение 20 мин. Затем в полученный раствор внесли 1,5-кратное по стехиометрии уравнения реакции количество смеси сульфата железа (II), хлорида марганца (II) и гидроксид натрия до создания рН среды равной 9,2. Систему перемешивали в течение 1 ч. По истечению заданного времени в объект вводили сорбент - 0,5 г оксида магния, имеющего структуру периклаза. В его присутствии систему дополнительно перемешивали в течение 30 мин. После этого полученную гетерогенную систему отстаивали (коагулировали) в течение 1 ч и отфильтровали через бумажный фильтр. Фильтрат подкисляли 10%-ным раствором соляной кислоты до рН 7,0 и анализировали на содержание соединений мышьяка методом атомно-абсорбционной спектрометрии с генерацией гидридов. Результаты по очистке воды приведены в табл. 1.

### Пример 7

К 1 л воды, содержащей 1000 мкг/л соединений мышьяка (III), добавляли 0,35 мл раствора гипохлорита натрия (содержание активного хлора 5 г/л). Систему перемешивали в течение 15 мин. Затем в полученный раствор вносили 1,5-кратное по стехиометрии уравнения реакции количество сульфат меди (II) и гидроксид натрия до создания рН среды равной 9,1. Систему перемешивали в течение 1 ч. По истечению заданного времени в объект вводили сорбент - 0,5 г оксида магния, имеющего структуру периклаза. В его присутствии система дополнительно перемешивалась в течение 30 мин. После этого полученную гетерогенную систему отстаивали (коагулировали) в течение 1,5 ч и отфильтровали через бумажный фильтр. Фильтрат подкисляли 10%-ным раствором серной кислоты до рН 7,0 и анализировали на содержание соединений мышьяка методом атомно-абсорбционной спектрометрии с генерацией гидридов. Результаты по очистке воды приведены в табл. 1.

### Пример 8

25

К 1 л воды, содержащей 5000 мкг/л соединений мышьяка (III), добавляли 0,12 мл 2%-ного раствора пероксида водорода. Систему перемешивали в течение 15 мин. Затем в полученный раствор внесли 3-кратное по стехиометрии уравнения реакции количество хлорид цинка (II) и гидроксид натрия до создания рН среды равной 9,2. Систему перемешивали в течение 1 ч. По истечению заданного времени в объект вводили сорбент -0,5 г оксигидроксида железа. В его присутствии система дополнительно перемешивалась в течение 30 мин. После этого полученную гетерогенную систему отстаивали (коагулировали) в течение 1,5 ч и отфильтровывали через бумажный фильтр. Фильтрат подкисляли 10%-ным раствором соляной кислоты до рН 7,0 и анализировали на содержание соединений мышьяка методом атомно-абсорбционной спектрометрии с генерацией гидридов. Результаты по очистке воды приведены в табл. 1.

### Пример 9

К 1 л воды, содержащей 5000 мкг/л соединений мышьяка (III), добавляли 0,7 мл раствора гипохлорита натрия (содержание активного хлора 5 г/л). Систему перемешивали в течение 15 мин. Затем в полученный раствор вносили 2-кратное по стехиометрии уравнения реакции количество хлорид никеля (II) и гидроксид натрия до создания рН среды, равной 9,0. Систему перемешивали в течение 1 ч. По истечению заданного времени в объект вводили сорбент - 0,5 г оксигидроксида железа. В его присутствии система дополнительно перемешивалась в течение 30 мин. После этого полученную гетерогенную систему отстаивали (коагулировали) в течение 1,5 ч и отфильтровывали через бумажный фильтр. Фильтрат подкисляли 10%-ным раствором соляной кислоты до рН 7,0 и анализировали на содержание соединений мышьяка методом атомно-абсорбционной спектрометрии с генерацией гидридов. Результаты по

очистке воды приведены в табл. 1.

Пример 10

К 1 л воды, содержащей 3000 мкг/л соединений мышьяка (III), добавляли 0,42 мл раствора гипохлорита натрия (содержание активного хлора 5 г/л). Систему перемешивали в течение 15 мин. Затем в полученный раствор вносили 1,5-кратное по стехиометрии уравнения реакции количество сульфат кобальта (II) и гидроксид натрия до создания рН среды, равной 9,0. Систему перемешивали в течение 1 ч. По истечению заданного времени в объект ввели сорбент - 0,5 г оксида магния, имеющего структуру периклаза. В его присутствии система дополнительно перемешивалась в течение 30 мин. После этого полученную гетерогенную систему отстаивали (коагулировали) в течение 1,5 ч и отфильтровывали через бумажный фильтр. Фильтрат подкисляли 10%ным раствором серной кислоты до рН 7,0 и анализировали на содержание соединений мышьяка методом атомно-абсорбционной спектрометрии с генерацией гидридов. Результаты по очистке воды приведены в табл. 1.

Пример 11

К 1 л воды, содержащей 10 000 мкг/л соединений мышьяка (III), добавляли 0,25 мл 2%-ного раствора пероксида водорода. Систему перемешивали в течение 15 мин. Затем в полученный раствор вносили 3-кратное по стехиометрии уравнения реакции количество смеси сульфата железа (II), хлорида марганца (II), сульфата меди (II), хлорида цинка (II), хлорида никеля (II), сульфат кобальта (II) и гидроксид натрия до создания рН среды, равной 9,0. Систему перемешивали в течение 1 ч. По истечению заданного времени в объект вводили сорбент - 0,5 г оксида магния, имеющего структуру периклаза. В его присутствии система дополнительно перемешивалась в течение 30 мин. После этого полученную гетерогенную систему отстаивали (коагулировали) в течение 1,5 ч и отфильтровывали через бумажный фильтр. Фильтрат подкисляли 10%-ным раствором соляной кислоты до рН 7,0 и анализировали на содержание соединений мышьяка методом атомно-абсорбционной спектрометрии с генерацией гидридов. Результаты по очистке воды приведены в табл. 1.

Таблица 1

30 Значения концентраций соединений мышьяка в воде до и после ее очистки

35

40

Nº	Количество реагента	Сорбент	CAs до, мкг/л	CAs после, мкг/л
1	MnCl2 1,5 кр стех.	MgO 0,5 r/л	1 000	0,5
2	MnCl2 3 кр стех.	FeOOH 0,5 r/л	5 000	2,0
3	MnCl2 1,5 кр стех.	MgO 0,5 r/л	10 000	9,6
4	FeSO4 1,5 кр стех.	FeOOH 0,5 г/л	1 000	5,5
5	FeSO4 1,5 кр стех.	MgO 0,5 г/л	5 000	7,2
6	смесь MnCl2 FeSO4 1,5 кр стех	MgO 0,5 r/л	1000	8,3
7	CuSO4 1,5 кр стех.	MgO 0,5 г/л	1000	1,7
8	ZnCl2 3 кр стех.	FeOOH 0,5 r/π	5000	6,7
9	NiCl2 2 кр стех.	FeOOH 0,5 г/л	5000	7,0
10	CoSO4 1,5 кр стех.	MgO 0,5 г/л	3000	5,8
11	смесь MnCl2,FeSO4 CuSO4 , CoSO4, NiSO4, ZnCl2 1,5 кр стех	MgO 0,5 г/л	10 000	8,9
	L		İ	1

Пример 12

К 1 л воды, состава мг/л: Pb-0,02, Cd-0,110, Hg-0,0075, Fe-4,1, F<sup>-</sup>-17,9, As-7,0, добавляли 1,0 мл раствора гипохлорита натрия (содержание активного хлора 2 г/л). Систему перемешивали в течение 20 мин. Затем в полученный раствор вносили 1,5-кратное по стехиометрии уравнения реакции количество хлорид марганца (II) и гидроксид натрия до создания рН среды, равной 9,0. Систему перемешивали в течение 1 ч. По истечении заданного времени в объект вводили сорбент - 0,5 г оксида магния, имеющий структуру периклаза. В его присутствии система дополнительно перемешивалась в течение 30 мин. После этого полученную гетерогенную систему отстаивали (коагулировали) в течение 3 ч и фильтровали через бумажный фильтр. Фильтрат подкисляли 10%-ным раствором соляной кислоты до рН 7,0 и анализировали на содержание соединений мышьяка методом атомно-абсорбционной спектрометрии с генерацией гидридов. Результаты по очистке воды приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения концентраций тяжелых металлов и фтора в воде до и после ее очистки

45

5

10

15

20

25

N2	Элемент	CAs до, мг/л	CAs после, мг/л	
1	Свинец (Рb)	0,02	не обнаружено	
2	Кадмий (Cd)	0,110	не обнаружено	
3	Ртуть (Hg)	0,0075	не обнаружено	
4	Железо (Fe)	4,1	не обнаружено	
5	Фтор (F)	17,9	0,83	
6	Мышьяк (As)	7,0	0,0063	

Таким образом, применение предлагаемого способа очистки питьевой воды позволяет достигать требуемых показателей качества воды независимо от концентраций соединений мышьяка, снизить в очищенной воде содержание тяжелых металлов, а также солей фосфорной и кремниевой кислот, осуществляя вывод токсикантов в форме смеси малорастворимых соединений, являющихся пригодным для захоронения отходов IV класса опасности, что способствует уменьшению воздействия на окружающую среду.

#### (57) Формула изобретения

- 1. Способ очистки воды от соединений мышьяка, включающий последовательную обработку воды окислителем, обеспечивающим перевод соединений мышьяка (III) в соединения мышьяка (V), осадителем и сорбентом при перемешивании полученной системы, фильтрацию осадка, отличающийся тем, что в качестве осадителя используют растворимые соли двухвалентных железа, или марганца, или меди, или кобальта, или никеля, или цинка, или их смеси, дополнительно после обработки осадителем вводят щелочной агент для создания среды со значением рН 9-9,2, а в качестве сорбента выбирают оксид магния, имеющий структуру периклаза, или оксигидроксид железа.
- 2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что процесс окисления проводят окислителем, взятым в количестве, предусматривающем отсутствие его избытка после перевода соединений мышьяка (III) в соединения мышьяка (V).
- 3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве окислителя применяют преимущественно гипохлорит натрия или пероксид водорода.
- 4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что количество осадителя по отношению к соединениям мышьяка (V) берут в соотношении (1,5-3)÷1 от стехиометрического в соответствии с уравнениями реакций осаждения.
- 5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что суммарное время перемешивания системы в процессах осаждения и сорбции составляет 1-1,5 ч, а время ее отстаивания составляет 1-3 ч.
- 6. Способ по п. 1, отличающийся тем, что отфильтрованную воду доводят кислотным агентом до значения рH, пригодного к употреблению.

45

5

10

20

30

