

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2466105

### СПОСОБ ОБРАБОТКИ ИЛОВОГО ОСАДКА

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный горный университет" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2011123300

Приоритет изобретения 08 июня 2011 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 10 ноября 2012 г.

Срок действия патента истекает 08 июня 2031 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Б.П. Симонов

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Симонов", is written over the printed name of the head of the Federal Service for Intellectual Property.



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2466105**

(13) **C1**

(51) МПК  
*C02F11/14* (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2011123300/05, 08.06.2011**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента: **08.06.2011**

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **08.06.2011**

(45) Опубликовано: **10.11.2012**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2338699 C2, 20.11.2008. RU 2057088 C1, 27.03.1996. RU 2220923 C1, 10.01.2004. RU 2321553 C2, 10.04.2008. US 5888404 A, 30.03.1999.**

Адрес для переписки:

**199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2, ФГБОУ ВПО "Санкт-Петербургский государственный горный университет", отдел ИС и ТТ**

(72) Автор(ы):

**Пашкевич Мария Анатольевна (RU),  
Смирнов Юрий Дмитриевич (RU),  
Моисеева Ксения Анатольевна (RU),  
Петрова Татьяна Анатольевна (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный горный университет" (RU)**

(54) СПОСОБ ОБРАБОТКИ ИЛОВОГО ОСАДКА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области разделения суспензий и может быть использовано при очистке сточных вод и утилизации илового осадка в углехимической, пищевой, нефтехимической отраслях промышленности. Иловый осадок, содержащий катионы марганца, железа, меди, никеля и свинца, обезвоживают и в течение 2-3 ч при 20-80°C и pH 1-5 обрабатывают кислотой, в качестве которой используют серную, соляную или щавелевую кислоты, полученный при этом осадок, содержащий нерастворимую соль свинца, отделяют от раствора, который затем обрабатывают щелочью при pH 7-9, а выпавший при этом осадок, содержащий гидроксиды марганца, железа, меди и никеля, отделяют от раствора и обезвоживают, при этом водный раствор, полученный при обезвоживании, направляют на рециркуляцию, а этот обезвоженный осадок далее обрабатывают азотной кислотой при 50-170°C и pH 2-5 с добавлением осадителя - гидроксида аммония, при этом полученный осадок, содержащий оксиды марганца и железа, и раствор, содержащий катионы меди и никеля, разделяют и переводят на экстракцию. Способ позволяет повысить экологичность хранения илового осадка без образования лито-, атмо- и гидрохимических ореолов загрязнения и позволяет извлечь из илового осадка соединения, содержащие катионы марганца, железа, меди, никеля и свинца с последующим их разделением. 7 з.п. ф-лы, 1 ил.

Изобретение относится к области разделения суспензий и может быть использовано при утилизации илового осадка сточных вод в углехимической, пищевой, нефтехимической отраслях промышленности, при очистке сточных вод индустрии строительных материалов, а также сточных вод коммунального хозяйства при разделении суспензии на жидкую и твердую фазы.

Известен способ комплексной переработки и утилизации осадков сточных вод (патент RU № 2293070, опубл. 10.02.2007), заключающийся в предварительном обезвоживании осадков первичных отстойников и активного ила, смешивании с песком из песколовок, обеззараживании посредством реагента и получении продукта утилизации посредством дополнительного обезвреживания осадков обеззараживающим реагентом, в качестве которого используют комплексный порошковый реагент следующего состава: глина 40-60 мас.%, известь 2-40 мас.%, цемент 5-40 мас.%, комплексообразователь, выбранный из ряда: смесь оксидов металлов, зола, дробленый шлак, доломитовая мука, молотый известняк 5-10 мас.%. Количество реагента составляет 10-30 мас.% от веса смеси.

Основным недостатком является то, что утилизируемые осадки сточных вод должны характеризоваться невысоким классом опасности, что практически недостижимо для осадков химических и нефтехимических производств.

Известен способ обработки при очистке сточных вод осадка (патент RU № 2338699, опубл. 20.11.2008), принятый за прототип. Осадок, содержащий органические вещества, двухвалентное железо и фосфор, обрабатывают при 0-100°C кислотой при pH 1-5 для растворения двухвалентного железа и фосфора из осадка. Молярное отношение железа к фосфору в осадке после растворения выше чем 1:1. В осадок добавляют окислитель, выбранный из пероксида водорода и персоединений, двухвалентное железо при этом окисляется по реакции Фентона до трехвалентного железа. Трехвалентное железо осаждается в виде фосфата трехвалентного железа, в процессе протекания реакции Фентона образуются свободные радикалы с дезодорирующим и дезинфицирующим эффектом, затем осадок обезвоживают при pH самое большее 7, и водный раствор, полученный при обезвоживании, направляют на рециркуляцию в процесс очистки сточных вод.

Недостатком является дорогостоящее, но только частичное решение проблемы утилизации осадка с извлечением ценных компонентов, так как осадки при очистке сточных вод являются сложными системами, содержащими катионы железа, марганца, свинца, меди, никеля.

Технической задачей является разработка такого способа обработки илового осадка, при котором повышают экологичность хранения илового осадка без образования лито-, атмо- и гидрохимических ореолов загрязнения за счет достижения высокой степени извлечения из илового осадка очистных сооружений сточных вод соединений, содержащих катионы марганца, железа, меди, никеля и свинца с последующим их разделением.

Техническим результатом является достижение высокой степени извлечения катионов марганца, железа, меди, никеля и свинца из илового осадка и экологичности дальнейшего хранения (после обработки)

Технический результат достигается тем, что в способе обработки илового осадка, содержащего органические и неорганические вещества, включающем обработку илового осадка кислотой при 20-80°C и pH 1-5, обезвоживание осадка и рециркуляцию водного раствора, полученного при обезвоживании, в процесс очистки сточных вод, иловый осадок, содержащий катионы марганца, железа, меди, никеля и свинца, обезвоживают и в течение 2-3 час обрабатывают кислотой, в качестве которой используют серную, соляную или щавелевую кислоты, полученный при этом осадок, содержащий нерастворимую соль свинца, отделяют от раствора, который затем обрабатывают щелочью при pH 7-9, а выпавший при этом осадок, содержащий гидроксиды марганца, железа, меди и никеля, отделяют от раствора и обезвоживают, при этом водный раствор, полученный при обезвоживании, направляют на рециркуляцию, а обезвоженный осадок далее обрабатывают азотной кислотой при 50-170°C и pH 2-5 с добавлением осадителя - гидроксида аммония, при этом полученный осадок, содержащий оксиды марганца и железа, и раствор, содержащий катионы меди и никеля, разделяют и переводят на экстракцию.

Иловый осадок может быть обезвожен до содержания твердого вещества, по меньшей мере, 83-87 мас.%.

Осадок, содержащий нерастворимую соль свинца, отделяют от раствора фильтрованием или отстаиванием.

Раствор, содержащий катионы марганца, железа, меди и никель, может быть обработан щелочью в сборнике с вертикальной мешалкой.

Осадок, содержащий гидроксиды марганца, железа, меди и никеля, может быть направлен на двухстадийное обезвоживание, первую стадию которого осуществляют в устройстве механического обезвоживания (ротационная решетка или ленточный пресс), а вторую стадию осуществляют центрифугированием или отстаиванием (на центрифуге).

Осадок, содержащий гидроксиды марганца, железа, меди и никеля, может быть обезвожен до содержания твердого вещества, по меньшей мере, 90 мас.%.

Осадок, содержащий оксиды марганца и железа, может быть отделен фильтрованием.

Экстракцию осадка, содержащего оксиды марганца и железа, и раствора, содержащего катионы меди и никеля, могут осуществлять в ступенчатых или роторно-дисковых экстракторах, а в качестве экстрагента используют нафтенновые или жирные высшие кислоты.

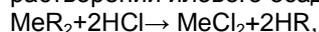
Иловый осадок содержит органические и неорганические вещества. Неорганические вещества илового осадка содержат катионы марганца, железа, меди, никеля и свинца. Обычно такой иловый осадок получен очисткой сточных вод предприятий химической и нефтехимической промышленности.

Обработка кислотой илового осадка, содержащего катионы марганца, железа, меди, никеля и свинца, обеспечивает растворение неорганических веществ и позволяет перевести катионы марганца, железа, меди, никеля и свинца из илового осадка в раствор и выделить в осадок катионы свинца в виде его нерастворимой соли. При обработке кислотой также происходит превращение органических веществ, например диоксида углерода, который выделяется в газообразной форме. Температура обработки 20-80°C и pH 1-5, продолжительность обработки 2-3 часа увеличивает скорость протекания химических реакций, степень извлечения катионов марганца, железа, меди, никеля и свинца в раствор и степень извлечения катионов свинца из раствора (получено экспериментально).

Сущность способа поясняется схемой, представленной на фиг.1. Способ осуществляют следующим образом:

1 - Перед обработкой иловый осадок обезвоживают до содержания твердого вещества, по меньшей мере, 83-87 мас.%. Если указанный предел не достигнут, необходимо провести повторное обезвоживание илового осадка.

2 - Иловый осадок, содержащий органические и неорганические вещества, содержащие катионы марганца, железа, меди, никеля и свинца, обрабатывают кислотой при 20-80°C и pH 1-5. В качестве кислоты используют как органические, так и неорганические кислоты, такие как серная, соляная, щавелевая кислоты. Использование серной и соляной кислот обеспечивает растворение сброженного осадка и отделение катионов свинца в виде нерастворимой соли. Использование щавелевой кислоты обеспечивает экологическую безопасность, т.к. она препятствует образованию высокотоксичных соединений при растворении илового осадка. Химической реакции для соляной кислоты



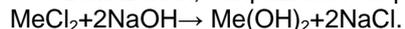
где Me - катионы металлов  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$  в иловом осадке,

R - органическая часть молекулы, в состав которой входит катион металла в иловом осадке.

Обработку кислотой осуществляют в одном или нескольких реакторах, соединенных последовательно, в течение 2-3 часов. Полученный осадок, содержащий нерастворимую соль свинца, отделяют от раствора фильтрованием или отстаиванием и, в зависимости от спроса и технических условий, либо обрабатывают на предприятии, либо транспортируют на предприятия металлургического профиля для дальнейшей обработки и извлечения.

3 - Раствор, содержащий катионы марганца, железа, меди и никеля, обрабатывают щелочью в сборнике с вертикальной мешалкой при pH 7-9. Обработка раствора, содержащего катионы марганца, железа, меди, никеля, щелочью при pH 7-9 обеспечивает образование осадка, содержащего гидроксиды марганца, железа, меди, никеля. pH не должно превышать 9 единиц, чтобы раствор оставался нейтральным.

Обработка раствора, содержащего катионы марганца, железа, меди, никеля, при нейтральном уровне pH предотвращает нежелательное растворение органических комплексов, которые не успели разложиться при первичной обработке с дальнейшим образованием экотоксикантов. Выпавший при этом осадок, содержащий гидроксиды марганца, железа, меди, никеля, отделяют от раствора и обезвоживают. Удаление избытка влаги поможет снизить объем реакционной смеси, что повлечет уменьшение капитальных затрат на реагентное и аппаратное хозяйство. Водный раствор, полученный при обезвоживании, направляют на рециркуляцию в процесс очистки сточных вод. Химическая реакция



где Me - катионы металлов  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ .

Осадок, содержащий гидроксиды марганца, железа, меди и никеля, направляют на двухстадийное обезвоживание. Первую стадию осуществляют в устройстве механического обезвоживания, таком как ротационная решетка или ленточный пресс. Вторую стадию осуществляют центрифугированием или отстаиванием (на центрифуге).

Осадок, содержащий гидроксиды марганца, железа, меди и никеля, обезвоживают до содержания твердого вещества, по меньшей мере, 90 мас.%.

4 - Обезвоженный осадок, содержащий гидроксиды марганца, железа, меди, и никеля, в реакторе обрабатывают азотной кислотой при 50-170°C и pH 2-5.



где Me - катионы металлов  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ .

Этим обеспечивают растворение указанного осадка. Катионы марганца, железа, меди и никеля переходят в раствор. Добавлением осадителя вызывают образование осадка, содержащего оксиды марганца и железа. В качестве осадителя используют гидроксид аммония.

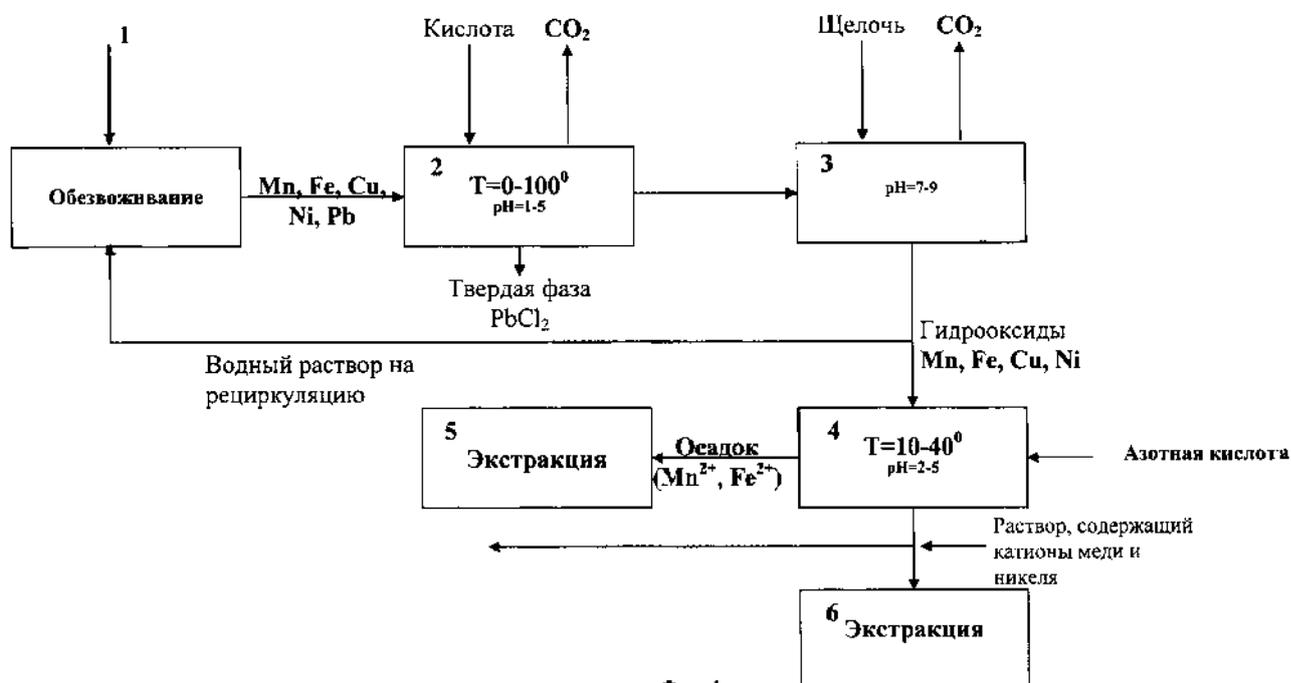
5 - Полученный при этом осадок, содержащий оксиды марганца и железа, отделяют фильтрованием и переводят на экстракцию и затем на реализацию. Раствор, содержащий катионы меди и никеля, переводят на экстракцию известным способом.

6 - Экстракцию осадка, содержащего оксиды марганца и железа, и раствора, содержащего катионы меди и никеля, осуществляют в ступенчатых или роторно-дисковых экстракторах. В качестве экстрагента используют нефтяные или жирные высшие кислоты.

Способ позволяет извлечь из илового осадка очистных сооружений сточных вод соединений, содержащих катионы марганца, железа, меди, никеля и свинца с последующим их разделением и повысить экологичность хранения илового осадка без образования лито-, атмо- и гидрохимических ореолов загрязнения.

## Формула изобретения

1. Способ обработки илового осадка, содержащего органические и неорганические вещества, включающий обработку илового осадка кислотой при 20-80°C и pH 1-5, обезвоживание осадка и рециркуляцию водного раствора, полученного при обезвоживании, в процесс очистки сточных вод, отличающийся тем, что иловый осадок, содержащий катионы марганца, железа, меди, никеля и свинца, обезвоживают и в течение 2-3 ч обрабатывают кислотой, в качестве которой используют серную, соляную или щавелевую кислоты, полученный при этом осадок, содержащий нерастворимую соль свинца, отделяют от раствора, который затем обрабатывают щелочью при pH 7-9, а выпавший при этом осадок, содержащий гидроксиды марганца, железа, меди и никеля, отделяют от раствора и обезвоживают, при этом водный раствор, полученный при обезвоживании, направляют на рециркуляцию, а этот обезвоженный осадок далее обрабатывают азотной кислотой при 50-170°C и pH 2-5 с добавлением осадителя - гидроксида аммония, при этом полученный осадок, содержащий оксиды марганца и железа, и раствор, содержащий катионы меди и никеля, разделяют и переводят на экстракцию.
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что иловый осадок обезвоживают до содержания твердого вещества, по меньшей мере, 83-87 мас. %.
3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что осадок, содержащий нерастворимую соль свинца, отделяют от раствора фильтрованием или отстаиванием.
4. Способ по п.1, отличающийся тем, что раствор, содержащий катионы марганца, железа, меди и никеля, обрабатывают щелочью в сборнике с вертикальной мешалкой.
5. Способ по п.1, отличающийся тем, что осадок, содержащий гидроксиды марганца, железа, меди и никеля, направляют на двухстадийное обезвоживание, первую стадию которого осуществляют в устройстве механического обезвоживания (ротационная решетка или ленточный пресс), а вторую стадию осуществляют центрифугированием или отстаиванием (на центрифуге).
6. Способ по п.5, отличающийся тем, что осадок, содержащий гидроксиды марганца, железа, меди и никеля, обезвоживают до содержания твердого вещества, по меньшей мере, 90 мас. %.
7. Способ по п.1, отличающийся тем, что осадок, содержащий оксиды марганца и железа, отделяют фильтрованием.
8. Способ по п.1, отличающийся тем, что экстракцию осадка, содержащего оксиды марганца и железа, и раствора, содержащего катионы меди и никеля, осуществляют в ступенчатых или роторно-дисковых экстракторах, а в качестве экстрагента используют нефтеновые или жирные высшие кислоты.



Фиг. 1