

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2735839

### СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ НИКЕЛЯ

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» (RU)*

Авторы: *Смирнов Юрий Дмитриевич (RU), Исаков Александр Евгеньевич (RU), Матвеева Вера Анатольевна (RU), Кузмицкая Ольга Олеговна (RU)*

Заявка № 2020121094

Приоритет изобретения 25 июня 2020 г.

Дата государственной регистрации в  
Государственном реестре изобретений  
Российской Федерации 09 ноября 2020 г.

Срок действия исключительного права  
на изобретение истекает 25 июня 2040 г.

*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

*Г.П. Ивлев*





(51) МПК  
*B01J 20/30* (2006.01)  
*C02F 1/28* (2006.01)  
*B01J 20/12* (2006.01)  
*B01J 2/14* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

*B01J 20/30 (2020.08); C02F 1/28 (2020.08); B01J 20/12 (2020.08); B01J 2/14 (2020.08)*

(21)(22) Заявка: 2020121094, 25.06.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 25.06.2020

Дата регистрации:  
 09.11.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 25.06.2020

(45) Опубликовано: 09.11.2020 Бюл. № 31

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,  
 Патентно-лицензионный отдел

(72) Автор(ы):

Смирнов Юрий Дмитриевич (RU),  
 Исаков Александр Евгеньевич (RU),  
 Матвеева Вера Анатольевна (RU),  
 Кузмицкая Ольга Олеговна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное  
 образовательное учреждение высшего  
 образования «Санкт-Петербургский горный  
 университет» (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете

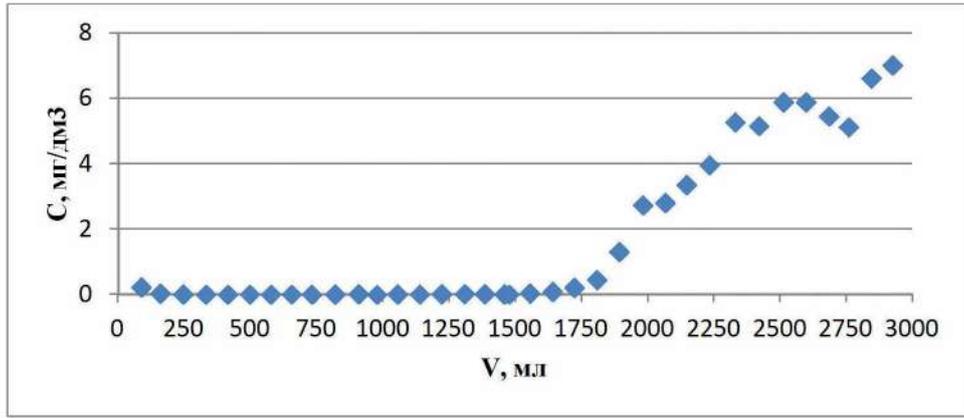
о поиске: RU 2571116 C2, 20.12.2015. RU  
 2624319 C1, 03.07.2017. RU 2082491 C1,  
 27.06.1997. WO 2018139941 A1, 02.08.2018.  
**ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ  
 НИКЕЛЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
 ГИДРОЗОЛЕЙ МОНТМОРИЛЛОНИТА  
 (ГАНЕБНЫХ Е.В.), ЖУРНАЛ: ЗДОРОВЬЕ  
 НАЦИИ И СРЕДА ОБИТАНИЯ, ВЫПУСК  
 1 ЯНВАРЬ 2010, СТР.43-46.**

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ НИКЕЛЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химической технологии, в частности к технологии получения сорбента, предназначенного для использования в области экологии для очистки водных объектов, в частности применяется для очистки сточных вод от ионов никеля сорбцией. Настоящее изобретение касается способа получения сорбента для очистки сточных вод от ионов никеля, который включает в себя высушивание и измельчение шлама. В качестве шлама используют гранулированный нефелиновый шлам, который измельчают до крупности менее 0,35 мм, затем добавляют вендскую глину в

количестве от 15 до 20% от массы шихты и перемешивают до получения однородной массы, которую направляют на гранулирование до размеров от 1 до 4 мм в диаметре, полученные гранулы высушивают при температуре от 100 до 110°C в течение не менее 1 ч и обжигают при температуре от 600 до 700°C в течение не менее 1 ч. Техническим результатом является получение прочного гранулированного продукта, позволяющего с высокой эффективностью выполнять очистку сточных вод. 1 табл., 3 пр., 2 ил.



Фиг. 1

R U 2 7 3 5 8 3 9 C 1 6 3 8 3 9

R U 2 7 3 5 8 3 9 C 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*B01J 20/30* (2006.01)  
*C02F 1/28* (2006.01)  
*B01J 20/12* (2006.01)  
*B01J 2/14* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*B01J 20/30 (2020.08); C02F 1/28 (2020.08); B01J 20/12 (2020.08); B01J 2/14 (2020.08)*(21)(22) Application: **2020121094, 25.06.2020**(24) Effective date for property rights:  
**25.06.2020**Registration date:  
**09.11.2020**

Priority:

(22) Date of filing: **25.06.2020**(45) Date of publication: **09.11.2020 Bull. № 31**

Mail address:

**199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2,  
Patentno-litsenziyonnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Smirnov Iurii Dmitrievich (RU),  
Isakov Aleksandr Evgenevich (RU),  
Matveeva Vera Anatolevna (RU),  
Kuzmitskaia Olga Olegovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe biudzhethnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniia «Sankt-Peterburgskii gornyi  
universitet» (RU)**(54) **METHOD OF PRODUCING SORBENT FOR PURIFICATION OF WASTE WATER FROM NICKEL IONS**

(57) Abstract:

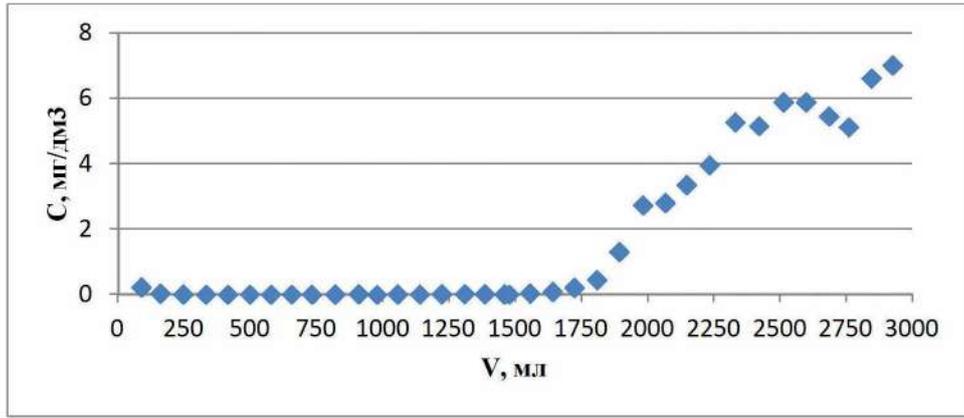
FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to chemical engineering, particularly to production of a sorbent intended for use in the field of ecology for purification of water bodies, in particular, for purification of waste water from nickel ions by sorption. Present invention relates to a method of producing a sorbent for purifying waste water from nickel ions, which involves sludge drying and grinding. Sludge used is granular nepheline sludge, which is ground to size of less than 0.35 mm,

then adding Vendian clay in amount of 15 to 20% of weight of charge and stirring until homogeneous mass is obtained, which is directed for granulation to size from 1 to 4 mm in diameter, obtained granules are dried at temperature from 100 to 110°C for at least 1 hour and fired at temperature from 600 to 700°C for not less than 1 hour.

EFFECT: obtaining a strong granulated product which enables high-efficiency treatment of waste water.

1 cl, 1 tbl, 3 ex, 2 dwg



Фиг. 1

R U 2 7 3 5 8 3 9 C 1 6 3 8 3 9

R U 2 7 3 5 8 3 9 C 1

Изобретение относится к области химической технологии, в частности к технологии получения сорбента, предназначенного для использования в области экологии для очистки водных объектов, в частности применяется для очистки сточных вод от ионов никеля сорбцией.

5 Известен способ получения коагулянта для очистки природных и сточных вод (патент РФ № 2195434, опубл. 27.12.2002 г.), заключающийся в обработке шлама смесью карбонатных и сульфатных солей щелочных металлов ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  или их смеси), причем в качестве исходного продукта для получения реагента используют шлам, являющийся промежуточным продуктом производства глинозема, который  
10 отбирают в виде осадка и обрабатывают необходимым объемом 2%-ного водного раствора бикарбоната натрия и сульфата натрия в соотношении 1:1 в течение не менее 5 мин, после чего полученную смесь отфильтровывают, а полученный осадок высушивают и измельчают до порошкообразного состояния.

15 Недостатками способа является коагулирующее действие адсорбента, требующее дополнительной операции очистки воды от хлопьев реагента.

Известен способ окомкования кальцийсодержащих шламов и/или порошково-пылевидных материалов (патент РФ № 2527469, опубл. 27.08.2014 г.), включающий подготовку исходных материалов к окомкованию путем обеспечения необходимой влажности, введение реагента, представляющего собой сульфатсодержащее вещество,  
20 в качестве которого применяют серную кислоту и/или ее водорастворимые соли, при этом указанный реагент вводят в количестве 0,06-0,2 граммов сульфат-иона на один грамм сухого исходного материала, осуществляют перемешивание компонентов до однородной массы при температуре 20-60°C, окомкование подготовленного материала, а полученный окомкованный гранулированный материал сушат при температуре 65-  
25 170°C в течение 1-2,5 ч.

Недостатками данного способа является усложненность передела по подготовке материала к грануляции, а именно необходимость использования дополнительной операции фильтрации перед гранулированием материала.

30 Известен способ очистки сточных вод от ионов меди (патент РФ № 2433960, опубл. 20.11.2011 г.), включающий обработку сорбентом, путем фильтрации сточных вод через сорбент, причем в качестве сорбента используют нефелиновый шлам, а высота слоя сорбента от 0,035 до 0,045 м.

35 Недостатком данного способа является использование чистового нефелинового шлама, который при уплотнении во влажном состоянии имеет свойство конденсироваться в монолитный водостойкий материал, замедляя скорость последующей фильтрации.

Известен способ гранулирования мелкодисперсных материалов (патент РФ № 2082491, опубл. 27.06.1997 г.), включающий подачу увлажненного материала на вращающуюся тарель гранулятора, причем перед подачей материала на тарель к нему  
40 при перемешивании добавляют зародышевые частицы фракции 50 - 300 мкр в количестве 25 - 30 % от объема материала.

Недостатками данного способа является необходимость строгого контроля параметров гранулятора, а также необходимость введения большого количества зародышевого материала (до 30 % от массы шихты), снижающего сорбционную  
45 способность материала.

Известен способ получения адсорбента-коагулянта на основе красного шлама (патент РФ № 2571116, опубл. 20.12.2015 г.), принятый за прототип, включающий в себя кислотную обработку красного шлама для его активирования и последующие этапы

5 фильтрации полученной суспензии, отделение осадка, его высушивание и измельчение, причем активирование красного шлама проводят в один этап, который осуществляют промыванием красного шлама путем декантации 6-10 моль/л раствором соляной кислоты (HCl) в соотношении т:ж=1:3-5 при непрерывном перемешивании в течение 1

5 часа при комнатной температуре до уровня pH не более 4. Недостатком способа является большой расход раствора экологически опасной соляной кислоты в 3-5 раз превышающий массы сухого шламового материала.

Техническим результатом является получение прочного гранулированного продукта, позволяющего с высокой эффективностью выполнять очистку сточных вод.

10 Технический результат достигается тем, в качестве шлама используют гранулированный нефелиновый шлам, который измельчают до крупности менее 0,35 мм, затем добавляют вендскую глину в количестве от 15 до 20% от массы шихты и перемешивают до получения однородной массы шихты, которую направляют на гранулирование до размеров от 1 до 4 мм в диаметре, полученные гранулы высушивают

15 при температуре от 100 до 110°C в течение не менее 1 часа и обжигают при температуре от 600 до 700°C в течение не менее 1 часа.

Способ поясняется следующими фигурами:

фиг. 1 - график зависимости изменения концентрации ионов никеля от объема пропущенного через слой сорбента раствора;

20 фиг. 2 - график зависимости скорости прохождения раствора через сорбент от объема прошедшего раствора.

Способ осуществляется следующим образом. Нефелиновый шлам, который является отходом производства глинозема из нефелиновых руд, измельчается в шаровой мельнице в течение не менее 5 минут до крупности менее 0,35 мм. К нефелиновому шламу

25 добавляется глина в количестве от 15 до 20% от массы шихты. Глина должна обладать следующими свойствами: связующая способность, спекаемость, пористость, адсорбционная способность. Полученная шихта перемешивается до однородной массы в течение не менее 1 мин. Далее на тарельчатом грануляторе производится

30 гранулирование шихты до размеров от 1 до 4 мм в диаметре. Полученные гранулы высушиваются в сушильном шкафу при температуре в интервале от 100 до 110°C не менее 1 ч. Затем высушенные гранулы обжигаются в муфельной печи при температуре от 600 до 700°C не менее 1 ч. Полученный сорбент может использоваться для очистки сточных вод в условиях промышленного производства.

Способ очистки сточных вод от ионов никеля поясняется следующими примерами.

35 Пример 1. Навеску пробы нефелинового шлама, отобранной на шламовом поле предприятия ЗАО «БазэлЦемент-Пикалево», измельчили на шаровой мельнице в течение 5 минут. При помощи сит отобрали шлам крупностью менее 0,35 мм. Из нефелинового шлама и вендской глины, добавленной в количестве 17% от массы шихты, подготовили шихту для гранулирования массой 50 г. Гранулирование шихты произвели в тарельчатом

40 грануляторе. Шихту поместили на тарель гранулятора, в процессе вращения тарели шихту увлажняли дистиллированной водой при помощи pulverизатора.

Сформировавшиеся гранулы удаляли с тарели вручную при помощи ложки. Для гранулирования всего объема шихты потребовалось 40 минут. Крупность полученных гранул составила от 1 до 4 мм. Влажность полученных гранул составила 5,5-6 %.

45 Гранулированный шлам высушили в сушильном шкафу при температуре 100-110°C в течение 1 ч. Данные условия сушки обеспечивают влажность гранулированного шлама 0,65-0,75%. Высушенный гранулированный шлам обожгли муфельной печи при температуре 500-600°C в течение 1 ч. Данное время обжига является минимально

необходимым для схватывания глины. Обожженные гранулы оставили остывать в эксикаторе при нормальных условиях.

Пример 2. Навеску пробы нефелинового шлама, измельчили на шаровой мельнице в течение 5 мин. При помощи сит отобрали шлам крупностью менее 0,35 мм. Из нефелинового шлама и вендской глины, добавленной в количестве 17% от массы шихты, подготовили шихту для гранулирования массой 50 г. Гранулирование шихты произвели в тарельчатом грануляторе. Шихту поместили на тарель гранулятора, в процессе вращения тарели шихту увлажняли дистиллированной водой при помощи пульверизатора. Сформировавшиеся гранулы удаляли с тарели вручную при помощи ложки. Для гранулирования всего объема шихты потребовалось 40 мин. Крупность полученных гранул составила от 1 до 4 мм. Влажность полученных гранул составила 5,5-6%. Гранулированный шлам высушили в сушильном шкафу при температуре 100-110°C в течение 1 ч. Высушенный гранулированный шлам обожгли муфельной печи при температуре 600-700°C в течение 1 ч. Обожженные гранулы оставили остывать в эксикаторе при нормальных условиях.

Пример 3. Навеску пробы нефелинового шлама, измельчили на шаровой мельнице в течение 5 мин. При помощи сит отобрали шлам крупностью менее 0,35 мм. Из нефелинового шлама и вендской глины, добавленной в количестве 17 % от массы шихты, подготовили шихту для гранулирования массой 50 г. Гранулирование шихты произвели в тарельчатом грануляторе. Шихту поместили на тарель гранулятора, в процессе вращения тарели шихту увлажняли дистиллированной водой при помощи пульверизатора. Сформировавшиеся гранулы удаляли с тарели вручную при помощи ложки. Для гранулирования всего объема шихты потребовалось 40 мин. Крупность полученных гранул составила от 1 до 4 мм. Влажность полученных гранул составила 5,5-6 %. Гранулированный шлам высушили в сушильном шкафу при температуре 105°C в течение 1 ч. Высушенный гранулированный шлам обожгли муфельной печи при температуре 700-800°C в течение 1 ч. Обожженные гранулы оставили остывать в эксикаторе при нормальных условиях.

Результаты лабораторных испытаний, показали, что гранулы нефелинового шлама, обожженные при температуре 650°C являются более прочными, чем гранулы, обожженные при температуре 550°C. Прочность гранул, обожженных при 750°C не увеличилась по сравнению с прочностью гранул, обожженных при температуре 650°C. Таким образом, оптимальный температурный интервал обжига, обеспечивающий необходимую прочность гранулированного материала, составляет 600-700°C.

Эффективность полученного сорбента для очистки сточных вод от ионов никеля доказана лабораторными испытаниями. В эксперименте были использованы: государственный стандартный образец состава водного раствора ионов никеля, 5 г/дм<sup>3</sup>; дистиллированная вода; колба мерная стеклянная, 1000 см<sup>3</sup>; стаканы лабораторные стеклянные, 100, 250, 1000 см<sup>3</sup>; весы лабораторные аналитические; фильтры бумажные типа «белая лента»; магнитная мешалка; атомно-абсорбционный спектрометр; штатив лабораторный; сорбционная колонка стеклянная; ватный диск; резиновая трубка, диаметр 0,5 см; роликовый зажим; пробирки пластиковые, 15 мл.

Для определения эффективности полученного сорбента для очистки сточных вод от ионов никеля был проведен эксперимент в статических условиях. Стаканы объемом 250 мл с модельными растворами (100 мл р-ра) и гранулированным нефелиновым шламом (5 г) установили на магнитную мешалку, где содержимое стаканов интенсивно перемешивали в течение часа при помощи магнитов. Далее растворы отстаивали в течение 10 минут, после чего отфильтровали через бумажные фильтры типа «белая

лента». Концентрация ионов никеля в модельных растворах после очистки гранулированным белитовым шламом определили методом атомной абсорбции на атомно-абсорбционном спектрофотометре. Эффективность очистки составила более 99 %.

5 Для определения эффективности полученного сорбента для очистки сточных вод от ионов никеля был проведен эксперимент в динамических условиях. В лабораторный штатив установили сорбционную колонку, в которую поместили ватный диск и засыпали гранулированный нефелиновый шлам. Под сорбционной колонкой установили  
10 стеклянный стакан объемом 250 мл. Модельный раствор поступал из лабораторного стакана объемом 1000 мл в сорбционную колонку по трубке, скорость поступления раствора регулировалась роликовым зажимом. Масса шлама в колонке - 5 г. Высота слоя сорбента составляла 0,035 м. Скорость прохождения модельного раствора через  
15 слой сорбента - 1 капля (0,05 мл) в 1-2 секунды. Концентрация модельного раствора - 10,1 мг Ni/дм<sup>3</sup>. Фильтрат отбирали в стакан каждые 20 мин, объем прошедшего раствора фиксировали. Объем пропущенного через слой сорбента раствора - 2926 мл. Временной интервал - 11 ч 45 мин. Результаты эксперимента приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Результаты эксперимента, проведенного в динамических условиях

№ п/п	Время, мин	Объем пропущенного р-ра, мл	Концентрация Ni, мг/дм <sup>3</sup>	Эффективность очистки, %	
20	1	20	88	0,222	97,802
	2	40	160	0,0402	99,602
	3	60	247	0,0071	99,93
	4	80	332	0,005	99,951
	5	100	415	0,005	99,951
	6	120	498	0,005	99,951
25	7	140	578	0,005	99,951
	8	160	656	0,005	99,951
	9	180	732	0,005	99,951
	10	200	820	0,008	99,92
	11	220	908	0,018	99,82
30	12	240	978	0,005	99,951
	13	260	1056	0,008	99,925
	14	280	1140	0,012	99,885
	15	300	1223	0,019	99,808
	16	320	1309	0,024	99,767
	17	340	1386	0,018	99,825
35	18	360	1459	0,01	99,901
	19	365	1478	0,005	99,95
	20	385	1556	0,043	99,577
	21	405	1641	0,089	99,117
	22	425	1724	0,214	97,89
	23	445	1809	0,453	95,514
40	24	465	1893	1,310	87,027
	25	485	1983	2,739	72,883
	26	505	2067	2,812	72,162
	27	525	2148	3,358	66,757
	28	545	2234	3,967	60,72
	29	565	2331	5,278	47,748
45	30	585	2421	5,168	48,829
	31	605	2514	5,896	41,622
	32	625	2599	5,8962	41,622
	33	647	2685	5,4595	45,946
	34	665	2760	5,1319	49,18

35	685	2846	6,6241	34,414
36	705	2926	7,0245	30,451

Графическая зависимость изменения концентрации ионов никеля в фильтрате от объема пропущенного через слой сорбента модельного раствора приведены на фиг. 1.

5 Графическая зависимость скорости прохождения модельного раствора через слой сорбента от объема прошедшего раствора приведена на фиг. 2.

По результатам эксперимента за 11 ч 45 мин через слой толщиной 0,035 м гранулированного нефелинового шлама массой 5 г пропустили около 3 л модельного раствора с концентрацией ионов никеля 10,1 мг/дм<sup>3</sup>. При пропускании первых 1,64 л раствора эффективность очистки не опускалась ниже 99,9%. Резкое падение эффективности очистки наблюдается после отметки 1,89 л.

10 Скорость прохождения раствора через слой сорбента в зависимости от объема пропущенного раствора не изменилась, поэтому рекомендуется применение гранулированного белитового шлама в качестве сорбента для очистки сточных вод в условиях промышленного производства.

Способ получения сорбента для очистки сточных вод от ионов никеля позволяет получить гранулированный продукт, дальнейшее использование которого позволяет повысить эффективностью очистки сточных вод от ионов никеля.

20 (57) Формула изобретения

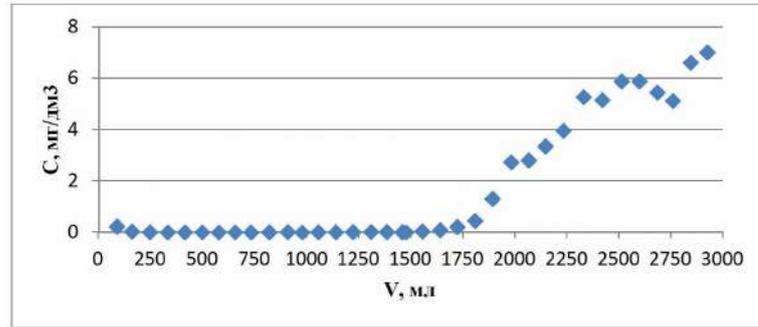
Способ получения сорбента для очистки сточных вод от ионов никеля, включающий в себя высушивание и измельчение шлама, отличающийся тем, что в качестве шлама используют гранулированный нефелиновый шлам, который измельчают до крупности менее 0,35 мм, затем добавляют вендскую глину в количестве от 15 до 20% от массы шихты и перемешивают до получения однородной массы, которую направляют на гранулирование до размеров от 1 до 4 мм в диаметре, полученные гранулы высушивают при температуре от 100 до 110°C в течение не менее 1 ч и обжигают при температуре от 600 до 700°C в течение не менее 1 ч.

30

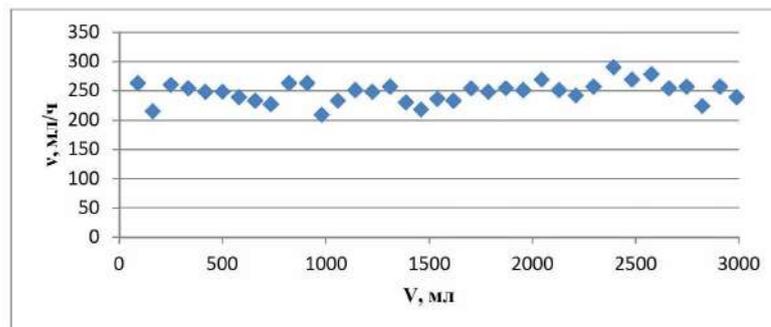
35

40

45



Фиг. 1



Фиг. 2