

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2796659

**СПОСОБ ВОССТАНОВЛЕНИЯ  
ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА ИЗ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОТХОДОВ**

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

Авторы: *Пягай Игорь Николаевич (RU), Зубкова Ольга Сергеевна (RU), Зубакина Маргарита Александровна (RU)*

Заявка № 2022134212

Приоритет изобретения 26 декабря 2022 г.

Дата государственной регистрации  
в Государственном реестре изобретений  
Российской Федерации 29 мая 2023 г.

Срок действия исключительного права  
на изобретение истекает 26 декабря 2042 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
C02F 1/62 (2023.02); C02F 1/70 (2023.02); C02F 2101/22 (2023.02)

(21)(22) Заявка: 2022134212, 26.12.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
26.12.2022

Дата регистрации:  
29.05.2023

Приоритет(ы):  
(22) Дата подачи заявки: 26.12.2022

(45) Опубликовано: 29.05.2023 Бюл. № 16

Адрес для переписки:  
190106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,  
ФГБОУ ВО "Санкт-Петербургский горный  
университет", Патентно-лицензионный отдел

(72) Автор(ы):

Пягай Игорь Николаевич (RU),  
Зубкова Ольга Сергеевна (RU),  
Зубакина Маргарита Александровна (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 2731269 C1, 01.09.2020. CN  
103086536 A, 08.05.2013. RU 2214967 C2,  
27.10.2003. RU 2218311 C2, 10.12.2003. SU  
1819863 A1, 07.06.1993.

## (54) СПОСОБ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области обезвреживания технологических отходов, содержащих соединения токсичного шестивалентного хрома. Способ восстановления шестивалентного хрома из технологических отходов включает восстановление хрома (+6) до хрома (+3) и получение осадка гидроксида хрома (+3). В качестве сырья используют суспензию катализаторного шлама, которая представляет собой смесь жидкой и твердой фаз с содержанием хрома (+6) 1 г/л. Суспензию загружают в реактор

и нагревают при 70-85°C. Затем в нагретую пульпу вводят метабисульфит натрия при соотношении масса восстановителя/масса пульпы 0,005/1 и перемешивают при скорости 150-300 об/мин и времени 20-35 минут, с получением твердой фазы, содержащей хром (+3), которую отправляют на складирование, и жидкой фазы, содержащей сульфит натрия, которую отправляют на регенерацию. Обеспечивается обезвреживание техногенных отходов. 1 табл., 6 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C02F 1/62* (2006.01)  
*C02F 1/70* (2006.01)  
*C02F 101/22* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*C02F 1/62 (2023.02); C02F 1/70 (2023.02); C02F 2101/22 (2023.02)*(21)(22) Application: **2022134212, 26.12.2022**(24) Effective date for property rights:  
**26.12.2022**Registration date:  
**29.05.2023**

Priority:

(22) Date of filing: **26.12.2022**(45) Date of publication: **29.05.2023** Bull. № 16

Mail address:

**190106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2, FGBOU  
VO "Sankt-Peterburgskij gornyj universitet",  
Patentno-litsenziionnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Piagai Igor Nikolaevich (RU),  
Zubkova Olga Sergeevna (RU),  
Zubakina Margarita Aleksandrovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe biudzhethnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniia «Sankt-Peterburgskii gornyi  
universitet» (RU)**

(54) **METHOD FOR RECOVERY OF HEXAVALENT CHROMIUM FROM PROCESS WASTE**

(57) Abstract:

FIELD: waste disposal.

SUBSTANCE: invention relates to neutralization of process waste containing compounds of toxic hexavalent chromium, namely for neutralization of catalyst sludge formed after dehydrogenation of isobutane. The invention relates to the field of disposal of process waste comprising compounds of toxic hexavalent chromium. The method for the recovery of hexavalent chromium from process waste includes the reduction of chromium (+6) to chromium (+3) and obtaining a precipitate of chromium hydroxide (+3). The raw material used is a suspension of catalyst sludge,

which is a mixture of liquid and solid phases with a chromium content (+6) of 1 g/l. The suspension is loaded into the reactor and heated at 70-85°C. Then, sodium metabisulfite is introduced into the heated pulp at a ratio of reducing agent mass/pulp mass of 0.005/1 and mixed at a speed of 150-300 rpm for 20-35 minutes to obtain a solid phase containing chromium (+3), which is delivered for storage, and the liquid phase comprising sodium sulphite, which is delivered for regeneration.

EFFECT: neutralization of man-made wastes.

1 cl, 1 tbl, 6 ex

Изобретение относится к области обезвреживания технологических отходов, содержащих соединения токсичного шестивалентного хрома, а именно для обезвреживания катализаторного шлама, образующегося после процесса дегидрирования изобутана. Способ переработки основан на восстановлении

5 шестивалентного хрома из жидкой фазы пульпы реагентом-восстановителем, в качестве которого применяется метабисульфит натрия, и может быть востребован в химической, нефтеперерабатывающей, нефтехимической, металлургической промышленности. Технология позволяет полностью очистить растворы от токсичных соединений хрома при слабощелочном значении pH без использования дополнительных реагентов.

10 Известен способ извлечения хрома (VI) из растворов с получением железо-хромового осадка (патент РФ № 2698810, опубл. 30.08.2019) с получением малообводненного железо-хромсодержащего осадка. Для восстановления в раствор вводят концентрированную серную кислоту и заранее активированную стальную стружку.

Недостатками способа является применение концентрированной серной кислоты,

15 необходимость активации железной стружки, а именно их обезжиривание, получение смеси осадков хрома и железа и длительность проведения процесса 1-3 суток.

Известен способ восстановления хрома (6+) в жидких отходах гальванического производства (патент РФ № 2675016, опубл. 14.12.2018). Для осуществления способа проводят обработку отработанных растворов реагентом-восстановителем, в качестве

20 которого используют моноэтаноламин, выдерживают полученную реакционную смесь в течение времени, достаточного для превращения хрома (+6) в хром (+3).

Недостатком способа является токсичность реагента-восстановителя, проведение реакции в кислой среде. Длительный процесс восстановления от 30 часов до 60 суток.

Известен способ удаления шестивалентного хрома из растворов, (патент РФ №

25 2160717, опубл. 20.12.2000) с использованием в качестве реагента-восстановителя тиосульфат натрия, добавляемого в точном стехиометрическом соотношении. После чего реакционную смесь облучают электронным пучком дозой 10-30 Мрад.

Недостатком способа является необходимость использования оборудования, позволяющее облучать нейтрализуемый раствор электронным пучком. Необходимость

30 применять радиационную защиту для ускоряющих элементов системы на время работы.

Известен способ переработки концентрированных растворов нанесения гальванических покрытий (патент РФ № 2218311, опубл. 10.12.2003). Обработку раствора проводят смесью бисульфита натрия, карбоната натрия и оксида кальция.

Недостатком способа является большое количество составляющих смеси-

35 восстановителя и, проведение реакции в кислой среде.

Известен способ переработки ингибитора коррозии, содержащего соединения шестивалентного хрома и морскую воду (патент РФ № 2731269, опубл. 01.09.2022). Способ переработки ингибитора коррозии, содержащего соединения шестивалентного хрома, включает подкисление исходного раствора до pH 2-3, обработку подкисленного

40 раствора восстановителем  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  или  $\text{NaHSO}_3$  и выделением полученного осадка при помощи железного купороса  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  или хлорида железа  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Затем раствор нейтрализуют раствором  $\text{NaOH}$  до pH 8-9.

Недостатком способа является проведение реакции в сильноокислой среде и применение дополнительных реагентов для осаждения гидроксида хрома и

45 нейтрализации раствора.

Техническим результатом является обезвреживание техногенных отходов.

Технический результат достигается тем, что в качестве сырья используют суспензию катализаторного шлама, которая представляет собой смесь жидкой и твердой фаз с

содержанием хрома (+6) 1 г/л, которую загружают в реактор и нагревают при температуре от 70 до 85°C, затем в нагретую пульпу вводят метабисульфит натрия при соотношении масса восстановителя/масса пульпы 0,005/1 и перемешивают при скорости от 150 до 300 об/мин и времени от 20 до 35 минут, с получением твёрдой фазы, содержащей хром (+3), которую отправляют на складирование и жидкой фазы, содержащей сульфит натрия, которую отправляют на регенерацию.

Способ осуществляется следующим образом. Исходный катализаторный шлам представляет собой суспензию, состоящую из жидкой и твердой фазы, содержащую 1 г/л шестивалентный хром. Среда жидкой фазыслабощелочная рН от 7 до 8, содержание хрома (6+) от 700 до 1200 мг/дм<sup>3</sup>, среда твёрдой фазыслабощелочная рН от 7 до 8.

Катализаторный шлам загружают в реактор и проводят нагрев при температуре от 70° до 85°C. Затем в нагретую пульпу вводят реагент-восстановитель, в качестве которого используется метабисульфит натрия, при соотношении масса восстановителя/масса пульпы 0,005/1. Далее запускают перемешивающее устройство и перемешивают при скорости от 150 до 300 об/минут в течении от 20 до 35 минут, при этом хром (6+) восстанавливается до хрома (+3). Далее проводят фильтрацию пульпы под вакуумом при разряжении в диапазоне от 98 до 100 кПа в качестве фильтрующего материала используют полиэфирную ткань. С получением твёрдой фазы представляет собой кек, в составе которого содержится масс. %: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-72,46; SiO<sub>2</sub>-11,61; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-11,74; K<sub>2</sub>O-2,49; CaO-0,28; TiO<sub>2</sub>-0,23; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,21, который отправляется на складирование и жидкая фаза, содержащая сульфит натрия, отправляется на регенерацию.

Способ поясняется следующими примерами.

Пример 1. Процесс восстановления осуществляется в закрытом реакторе с постоянным перемешиванием 100 об/мин при отношении массы восстановителя к массе пульпы 0,005 и температуре 60°. Хром восстанавливается в виде Cr(OH)<sub>3</sub> через 10 минут. Выпавший осадок отделяется фильтрацией под вакуумом от 98 до 100 кПа с использованием полиэфирной ткани. Процент восстановления составил - 60%. Результаты восстановления хрома (+6) метабисульфитом натрия, представлена в таблице 1.

Пример 2. Процесс восстановления осуществляется в закрытом реакторе с постоянным перемешиванием 150 об/мин при отношении массы восстановителя к массе пульпы 0,005 и температуре 70°C. Хром восстанавливается в виде Cr(OH)<sub>3</sub> через 20 минут под вакуумом от 98 до 100 кПа с использованием полиэфирной ткани. Выпавший осадок отделяется фильтрацией. Процент восстановления составил - 86%. Результаты восстановления хрома (+6) метабисульфитом натрия, представлена в таблице 1.

Пример 3. Процесс восстановления осуществляется в закрытом реакторе с постоянным перемешиванием 200 об/мин при отношении массы восстановителя к массе пульпы 0,005 и температуре 80°C. Хром восстанавливается в виде Cr(OH)<sub>3</sub> через 25 минут. Выпавший осадок отделяется фильтрацией под вакуумом от 98 до 100 кПа с использованием полиэфирной ткани. Процент восстановления составил - 93%. Результаты восстановления хрома (+6) метабисульфитом натрия, представлена в таблице 1.

Пример 4. Процесс восстановления осуществляется в закрытом реакторе с постоянным перемешиванием 300 об/мин при отношении массы восстановителя к массе пульпы 0,005 и температуре от 85°. Хром восстанавливается в виде Cr(OH)<sub>3</sub> через 35 минут. Выпавший осадок отделяется фильтрацией под вакуумом от 98 до 100 кПа с использованием полиэфирной ткани. Процент восстановления составил - 98%.

Результаты восстановления хрома (+6) метабисульфитом натрия, представлена в таблице 1.

Пример 5. Процесс восстановления осуществляется в закрытом реакторе с постоянным перемешиванием 350 об/мин при отношении массы восстановителя к массе пульпы 0,005 и температуре 87°C. Полностью весь хром восстанавливается в виде Cr (OH)<sub>3</sub> через 40 минут. Выпавший осадок отделяется фильтрацией под вакуумом от 98 до 100 кПа с использованием полиэфирной ткани. Процент восстановления составил - 99%. Результаты восстановления хрома (+6) метабисульфитом натрия, представлена в таблице 1.

Пример 6. Процесс восстановления осуществляется в закрытом реакторе с постоянным перемешиванием 350 об/мин при отношении массы восстановителя к массе пульпы 0,005 и температуре 90°C. Полностью весь хром восстанавливается в виде Cr (OH)<sub>3</sub> через 45 минут. Выпавший осадок отделяется фильтрацией под вакуумом от 98 до 100 кПа с использованием полиэфирной ткани. Процент восстановления составил - 99%. Результаты восстановления хрома (+6) метабисульфитом натрия, представлена в таблице 1.

Таблица 1 - Результаты восстановления хрома (+6) метабисульфитом натрия

| № опыта | Температура, t° | Время восстановления, мин | Масса восстановителя/масса пульпы | Скорость перемешивания об/мин | Процент восстановления, % | Примечание   |
|---------|-----------------|---------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|---------------------------|--|
| 1       | 60              | 10                        | 0,005                             | 100                           | 60                        | Не полное протекание реакции восстановления                |
| 2       | 70              | 20                        | 0,005                             | 150                           | 86                        | Не полное протекание реакции восстановления                |
| 3       | 80              | 25                        | 0,005                             | 200                           | 93                        | Полное протекание реакции восстановления                   |
| 4       | 85              | 35                        | 0,005                             | 300                           | 98                        | Полное протекание реакции восстановления                   |
| 5       | 87              | 40                        | 0,005                             | 350                           | 99                        | Полное протекание реакции восстановления                   |
| 6       | 90              | 45                        | 0,005                             | 350                           | 99                        | Полное протекание реакции восстановления, не целесообразно |

Протекание реакции восстановления хрома при оборотах мешалки 100-150 об/мин при температуре от 60° до 70° приводит к неполному переводу хрома (+6) в хром (+3), восстановление хрома при режиме перемешивания от 300 до 350 об/мин при от 87° до 90°C вести не целесообразно ввиду отсутствия значительного эффекта температуры и скорости перемешивания на выход продукта.

Предлагаемый способ восстановления шестивалентного хрома метабисульфитом натрия при температуре от 70° до 85°C позволит существенно уменьшить выбросы оксида серы в атмосферу и уменьшить опасность техногенных отходов.

#### (57) Формула изобретения

Способ восстановления шестивалентного хрома из технологических отходов, включающий восстановление хрома (+6) до хрома (+3) и получение осадка гидроксида хрома (+3), отличающийся тем, что в качестве сырья используют суспензию катализаторного шлама, которая представляет собой смесь жидкой и твердой фаз с содержанием хрома (+6) 1 г/л, которую загружают в реактор и нагревают при температуре от 70 до 85°C, затем в нагретую пульпу вводят метабисульфит натрия при соотношении масса восстановителя/масса пульпы 0,005/1 и перемешивают при скорости от 150 до 300 об/мин и времени от 20 до 35 минут, с получением твердой фазы, содержащей хром (+3), которую отправляют на складирование, и жидкой фазы,

содержащей сульфит натрия, которую отправляют на регенерацию.

5

10

15

20

25

30

35

40

45