

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2805732

СПОСОБ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

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

Авторы: *Матвеева Вера Анатольевна (RU), Сверчков Иван Павлович (RU), Смирнов Юрий Дмитриевич (RU), Сахабутдинова Элина Рустамовна (RU)*

Заявка № 2023112594

Приоритет изобретения 16 мая 2023 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 23 октября 2023 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 16 мая 2043 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Ю.С. Зубов





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01J 20/24 (2023.08); B01J 20/3071 (2023.08); B01J 20/3021 (2023.08); C02F 1/286 (2023.08); C02F 1/62 (2023.08); C02F 2101/20 (2023.08)

(21)(22) Заявка: 2023112594, 16.05.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
16.05.2023Дата регистрации:
23.10.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 16.05.2023

(45) Опубликовано: 23.10.2023 Бюл. № 30

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

Матвеева Вера Анатольевна (RU),
Сверчков Иван Павлович (RU),
Смирнов Юрий Дмитриевич (RU),
Сахабутдинова Элина Рустамовна (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 2176617 C1, 10.12.2001. RU
2031849 C1, 27.03.1995. CN 110465264 A,
19.11.2019. CN 103406102 B, 09.12.2015. JP
5142490 B2, 13.02.2013. Сокену С.Ж. и др.
"Возможность использования лузги гречихи
в качестве сорбента для очистки сточных вод
от ионов тяжелых металлов", Безопасность,
защита и охрана окружающей природной
среды: фундаментальные и (см. прод.)

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов с использованием сельскохозяйственных отходов. В качестве сорбента для очистки сточных вод используют предварительно высушенные, измельченные до размеров не более 0,3 см стебли сельскохозяйственных растений и лузги гречихи. Лузгу гречихи предварительно обрабатывают водой, температура которой не менее 40°C. Далее в реактор помещают предварительно подготовленные стебли сельскохозяйственных растений и лузги гречихи в соотношении 1:4 и

экстрагируют водой при температуре от 115 до 120°C. Затем полученную смесь добавляют в емкость со сточной водой и выдерживают не менее 90 мин. После этого фильтруют с получением жидкой фазы, которую перекачивают в другую емкость, где проводят химический анализ содержания тяжелых металлов и твердой фазы. Остатки органического сорбента отправляют на утилизацию. Техническим результатом является повышение эффективности степени очистки сточных вод от тяжелых металлов. 4 ил., 3 табл., 3 пр.

(56) (продолжение):

прикладные исследования, Сборник докладов всероссийской научной конференции, Белгород, 2020, издательство: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, с.85-88.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C02F 1/28 (2006.01)
C02F 1/62 (2006.01)
B01J 20/24 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

B01J 20/24 (2023.08); *B01J 20/3071* (2023.08); *B01J 20/3021* (2023.08); *C02F 1/286* (2023.08); *C02F 1/62* (2023.08); *C02F 2101/20* (2023.08)

(21)(22) Application: **2023112594, 16.05.2023**(24) Effective date for property rights:
16.05.2023Registration date:
23.10.2023

Priority:

(22) Date of filing: **16.05.2023**(45) Date of publication: **23.10.2023 Bull. № 30**

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**Matveeva Vera Anatolevna (RU),
Sverchkov Ivan Pavlovich (RU),
Smirnov Iurii Dmitrievich (RU),
Sakhabutdinova Elina Rustamovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

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

(54) **METHOD FOR WASTEWATER PURIFICATION FROM HEAVY METALS**

(57) Abstract:

FIELD: agriculture.

SUBSTANCE: methods for treating wastewater from heavy metal ions using agricultural waste. Pre-dried stems of agricultural plants and buckwheat husks, crushed to a size of no more than 0.3 cm, are used as a sorbent for wastewater treatment. Buckwheat husks are pre-treated with water at a temperature of at least 40°C. Next, pre-prepared stems of agricultural plants and buckwheat husks are placed in the reactor in a ratio of 1:4 and extracted with water at a temperature of 115 to

120°C. Then the resulting mixture is added to a container with waste water and kept for at least 90 minutes. After this, it is filtered to obtain a liquid phase, which is pumped into another container, where a chemical analysis of the content of heavy metals and the solid phase is carried out. The remaining organic sorbent is sent for disposal.

EFFECT: increasing the efficiency of the degree of wastewater purification from heavy metals.

1 cl, 4 dwg, 3 tbl, 3 ex

Изобретение относится к способам очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов с использованием сельскохозяйственных отходов.

Известен способ получения сорбента из лузги подсолнечника (патент RU №2650979, опубл. 18.04.2018), включающий замачивание лузги, сушку до постоянной массы и
5 измельчение с помощью лабораторной мельницы до фракции 0,3-0,5 мм, отличающийся тем, что замачивание лузги проводят в 0,5 М растворе гидроксида натрия в течение 45 минут, а сушат в поле СВЧ с удельной мощностью 0,1-0,5 Вт/см.

К недостаткам способа относятся низкая эффективность технологического процесса, обусловленная использованием щелочи, в том числе с высокой концентрацией, высоким
10 расходом промывных вод, необходимость специального оборудования для сушки сорбента.

Известен способ получения сорбента для комплексной очистки воды и поверхности почвы от нефтепродуктов и тяжелых металлов (патент RU №2198987, опубл. 20.02.2003) на основе сапропеля, отличающийся тем, что кроме сапропеля сорбент содержит
15 обуглероженную льняную костру при следующем соотношении компонентов, вес.%: сапропель 50-80%, обуглероженная костра - 20-50%.

Недостатками способа являются долгий процесс обуглероживания костры, и необходимость дополнительного обезвоживания сапропеля.

Известен способ получения сорбента для сбора нефти и нефтепродуктов при их
20 разливах путем утилизации рисовой шелухи (патент RU №2304559, опубл. 20.08.2007), в котором сорбент получают из фракции рисовой шелухи до 3 мм, которую затем направляют на термообработку пиролизом при температуре 350-500°C в течение от 10 до 30 мин, а остальной объем рисовой шелухи фракцией свыше 3 мм используют для получения высокочистого диоксида кремния.

Недостатками способа являются необходимость применения высокотемпературной
25 обработки материалов.

Известен способ получения сорбента для очистки воды (патент RU №2579129, опубл. 27.03.2016), включающий обработку гречневой лузги в растворе модифицирующего
30 вещества, отделение твердой фазы фильтрованием, промывку и сушку, отличающийся тем, что в качестве модифицирующего вещества используют раствор гидроксида натрия с концентрацией равной 500 мг/л, а обработку ведут в течение двух часов при комнатной температуре при соотношении твердой фазы и раствора гидроксида натрия равном 1: (3-5).

Недостатком данного способа является низкая эффективность технологического
35 процесса, обусловленная использованием щелочи, в том числе с высокой концентрацией, высоким расходом промывных вод.

Известен способ очистки сточных вод от тяжелых металлов (патент RU №2176617, опубл. 10.12.2001), принятый за прототип, включающий фильтрование через слой
40 сорбента лигноуглеводной природы, содержащий измельченную кору хвойных пород древесины, а в качестве лигноуглеводного материала используют корковую часть коры хвойных пород, предварительно проэкстрагированную горячей водой, а очистку ведут при температуре 25-38°C и при скорости потока 0,2-0,35 м/ч.

Недостатком данного способа дополнительный контроль содержания тяжелых металлов в коре деревьев городских агломераций.

Техническим результатом является повышение эффективности степени очистки
45 сточных вод от тяжелых металлов.

Технический результат достигается тем, что в качестве сорбента используют
предварительно высушенных, измельченных до размеров не более 0,3 см стебли

сельскохозяйственных растений и лузги гречихи, которую предварительно обработана водой температура которой не менее 40°C, далее в реактор помещают предварительно подготовленные стебли сельскохозяйственных растений и лузги гречихи в соотношении 1:4, и экстрагируют водой, при температуре от 115 до 120°C, затем полученную смесь добавляют в емкость со сточной водой и выдерживают не менее 90 мин, после этого фильтруют с получением жидкой фазы, которую перекачивают в другую емкость, где проводят химический анализ содержания тяжелых металлов и твердой фазы, остатки органического сорбента, которую отправляют на утилизацию.

Способ очистки сточных вод от тяжелых металлов поясняется следующими фигурами:

Фиг. 1 - график зависимости степени очистки сточных вод от Cr от времени осаждения.

Фиг. 2 - график зависимости степени очистки сточных вод от Cu от времени осаждения.

Фиг. 3 - график зависимости степени очистки сточных вод от Fe от времени осаждения.

Фиг. 4 - график зависимости степени очистки сточных вод от Zn от времени

осаждения.

Способ осуществляется следующим образом. Стебли сельскохозяйственных растений, являющиеся сельскохозяйственными отходами, предварительно высушивают, измельчают до размеров не более 0,3 см. Измельчение проводят для увеличения сорбционной емкости и сельскохозяйственные отходы будут практически одинаковыми с размерами лузги гречихи. Лузгу гречихи предварительно обрабатывают водой в отдельной емкости при температуре не менее 40°C, при большей температуре происходит дополнительное выделение органических веществ. Далее в соотношении 1:4 измельченные стебли перемешивают с лузгой гречихи в отдельном реакторе и экстрагируют водой, нагретой до температуры от 115°C до 120°C. При обработке лузги температурой экстрагирования температурой менее чем 115°C не происходит синтез органических веществ для полной очистки сточных вод от тяжелых металлов. При экстрагировании водой температурой более чем 120 °C происходит увеличение концентрации органических веществ, что может привести к повторному загрязнению сточных данными соединениями. В емкость со сточной водой из реактора добавляют полученную обезвоженную смесь из сельскохозяйственных отходов, и выдерживают в сточной воде не менее 90 мин. Выдерживание смеси происходит не менее 90 минут, потому что при выдерживании большего количества времени эффективность очистки более не увеличивается. После этого производят фильтрацию с получением жидкой и твердой фазы. Жидкую фазу перекачивают в другую емкость, где проводят химический анализ содержания тяжелых металлов. Твердую фазу, остатки органического сорбента отправляют на дальнейшую утилизацию остатков органического сорбента и перекачку очищенной воды для дальнейшей стадии очистки в другую емкость. Остатки органического сорбента в дальнейшем утилизируют. Выдерживание смеси происходит не менее 90 минут, потому что при выдерживании большего количества времени эффективность очистки более не увеличивается. После этого очищенная сточная вода подвергается химическому анализу содержания тяжелых металлов.

Способ поясняется следующими примерами.

Пример 1. Пробы для примера отбирались на территории приборостроительного предприятия.

Способ очистки сточных вод осуществляли при помощи смеси из сельскохозяйственных отходов: стеблей и лузги гречихи. Лузгу гречихи предварительно обрабатывали водой при температуре 40°C. Стебли сельскохозяйственных растений предварительно высушивали, измельчали до размеров 0,3 см, далее в различных

соотношениях с лузгой гречихи экстрагировали водой, нагретой до температуры 120°C. Пробы сточной воды выдерживались в сорбенте в течение 2-х часов.

Затем при помощи фильтровальной бумаги «Синяя лента» вода отделялась от остатка и отправлялась на анализ на остаточное содержание тяжелых металлов при помощи атомно-эмиссионного спектрометра «ICPE-9000». В таблице 1 представлены результаты очистки сточных вод от тяжелых металлов гальванического цеха предложенным способом.

Исходя из таблицы 1 можно сделать вывод о том, что наиболее эффективным является способ очистки сточных вод от тяжелых металлов при помощи стеблей сельскохозяйственных растений и лузги гречихи, в соотношении 1/4, позволяющий очистить от ионов хрома, меди, железа и цинка в соотношении 99%, 69%, 96%, 70%.

Графики зависимости степени очистки сточных вод с содержанием различных тяжелых металлов от времени поясняется графиками, изображенными на фиг. 1 - 4 для каждого металла для примера 1.

Таблица 1 - Результаты очистки сточных вод

Результаты очистки сточных вод от тяжелых металлов										
Состав смеси с/х отходов, %	рН до очистки/Т экстр. вод, °С	рН после очистки	Исходная концентрация Ме, мг/л				Концентрация Ме после очистки, мг/л, %			
			Cr	Cu	Fe	Zn	Cr	Cu	Fe	Zn
Лузга гречихи 100%	4,8 / 120	6,6	0,26	0,42	1,9	0,3	0,0025±0,0005	0,267 ± 0,035	0,058 ± 0,006	0,054 ± 0,009
99							36	96	82	
Стебли сельскохозяйственных растений 25%, лузга гречихи 75%		6,6					0,0025 ± 0,0005	0,130 ± 0,017	0,058 ± 0,006	0,064 ± 0,011
99							69	96	70	
Стебли сельскохозяйственных растений 50%, лузга гречихи 50%		6,0					0,050 ± 0,006	0,24 ± 0,03	0,350 ± 0,039	0,370 ± 0,063
81							43	82	0	
Стебли сельскохозяйственных растений 75%, лузга гречихи 25%		6,0					0,08 ± 0,01	0,98 ± 0,13	0,68 ± 0,08	1,30 ± 0,22
69							0	64	0	

Пример 2. Пробы для примера отбирались на территории приборостроительного предприятия.

Способ очистки сточных вод осуществляли при помощи смеси из сельскохозяйственных отходов: стеблей и лузги гречихи. Лузгу гречихи предварительно обрабатывали водой при температуре 50°C. Стебли сельскохозяйственных растений предварительно высушивали, измельчали до размеров 0,2 см, далее в различных соотношениях с лузгой гречихи экстрагировали водой, нагретой до температуры 115°C. Пробы сточной воды выдерживались в сорбенте в течение 2-х часов.

Затем при помощи фильтровальной бумаги «Синяя лента» вода отделялась от остатка и отправлялась на анализ на остаточное содержание тяжелых металлов при помощи атомно-эмиссионного спектрометра «ICPE-9000».

В таблице 2 представлены результаты очистки сточных вод от тяжелых металлов гальванического цеха предложенным способом.

Исходя из таблицы 2 можно сделать вывод о том, что наиболее эффективным является способ очистки сточных вод от тяжелых металлов при помощи стеблей сельскохозяйственных растений и лузги гречихи, в соотношении 1/4, позволяющий очистить от ионов хрома, меди, железа и цинка в соотношении 89%, 67%, 84%, 70%

Таблица 2 - Результаты очистки сточных вод										
Результаты очистки сточных вод от тяжелых металлов										
Состав смеси с/х отходов, %	рН до очистки/Т экстр. водой, °С	рН после очистки	Исходная концентрация Ме, мг/л				Концентрация Ме после очистки, мг/л, %			
			Cr	Cu	Fe	Zn	Cr	Cu	Fe	Zn
5 Лузга гречихи 100%	3,4 / 115	6,5	0,27	0,43	1,9	0,3	0,0025 ± 0,0005	0,29 ± 0,04	0,055 ± 0,007	0,065 ± 0,011
							99	33	97	78
10 Стебли сельскохозяйственных растений 25%, лузга гречихи 75%		6,5					0,030 ± 0,004	0,14 ± 0,02	0,30 ± 0,04	0,09 ± 0,02
							89	67	84	70
Стебли сельскохозяйственных растений 50%, лузга гречихи 50%		6,0					0,060 ± 0,008	0,24 ± 0,03	0,35 ± 0,05	0,37 ± 0,06
							78	44	82	0
15 Стебли сельскохозяйственных растений 75%, лузга гречихи 25%		6,0					0,090 ± 0,012	0,98 ± 0,13	0,68 ± 0,09	1,30 ± 0,22
							67	0	64	0

Пример 3. Очистка проводилась на территории приборостроительного предприятия гальванического цеха.

Отбирались сточные воды с гальванического цеха объемом 600 мл, далее добавлялся экстракт в соотношении 1/4. Жидкость перемешивалась в течение 2 часов, затем при помощи фильтров вода отделялась от остатка и отправлялась на анализ остаточного содержания тяжелых металлов при помощи атомно-эмиссионного спектрометра «ICPE-9000».

Способ очистки сточных вод осуществляли при помощи смеси из сельскохозяйственных отходов: стеблей и лузги гречихи. Лузгу гречихи предварительно обрабатывали водой при температуре 50°С. Стебли сельскохозяйственных растений предварительно высушивали, измельчали до размеров 0,4 см, далее в различных соотношениях с лузгой гречихи экстрагировали водой, нагретой до температуры 115°С. Пробы сточной воды выдерживались в сорбенте в течение 2-х часов.

В таблице 3 представлены результаты очистки сточных вод на территории приборостроительного предприятия предложенным способом.

Исходя из таблицы 3 можно сделать вывод о том, что наиболее эффективным является способ очистки сточных вод от тяжелых металлов при помощи стеблей сельскохозяйственных отходов и лузги, в соотношении 1/4, позволяющий очистить от ионов хрома, меди, железа и цинка в соотношении 87%, 65%, 85%, 68%

Использование способа очистки сточных вод от тяжелых металлов позволяет повысить эффективность степени очистки от ионов тяжелых металлов Cr, Cu, Fe, Zn с высокой эффективностью за счет высокой сорбционной способности смеси сельскохозяйственных отходов и обеспечить их рациональное использование.

Таблица 3 - Результаты очистки сточных вод										
Результаты очистки сточных вод от тяжелых металлов										
Состав смеси с/х отходов, %	рН до очистки/Т экстр. водой, °С	рН после очистки	Исходная концентрация Ме, мг/л				Концентрация Ме после очистки, мг/л, %			
			Cr	Cu	Fe	Zn	Cr	Cu	Fe	Zn
45 Лузга гречихи 100%	6,1 / 115	6,8	0,65	1	12	0,56	0,0065 ± 0,0008	0,69 ± 0,09	0,48 ± 0,06	0,13 ± 0,02
							99	31	96	77

5	Стебли сельскохозяйственных растений 25%, лузга гречихи 75%	6,8					0,08 ± 0,01	0,35 ± 0,05	1,8	0,18 ± 0,03
							87	65	85	68
	Стебли сельскохозяйственных растений 50%, лузга гречихи 50%	6,5					0,16 ± 0,02	0,57 ± 0,07	2,16	0,55 ± 0,09
							76	43	82	2
	Стебли сельскохозяйственных растений 75%, лузга гречихи 25%	6,5					0,25 ± 0,03	1,2 ± 0,16	4,56	0,56 ± 0,09
							62	0	62	0

10

(57) Формула изобретения

Способ очистки сточных вод от тяжелых металлов, включающий фильтрование через слой сорбента лигноуглеводной природы, отличающийся тем, что в качестве сорбента используют предварительно высушенные, измельченные до размеров не более 0,3 см стебли сельскохозяйственных растений и лузги гречихи, которая предварительно обработана водой, температура которой не менее 40°C, далее в реактор помещают предварительно подготовленные стебли сельскохозяйственных растений и лузги гречихи в соотношении 1:4 и экстрагируют водой при температуре от 115 до 120°C, затем полученную смесь добавляют в емкость со сточной водой и выдерживают не менее 90 мин, после этого фильтруют с получением жидкой фазы, которую перекачивают в другую емкость, где проводят химический анализ содержания тяжелых металлов и твердой фазы, остатки органического сорбента отправляют на утилизацию.

25

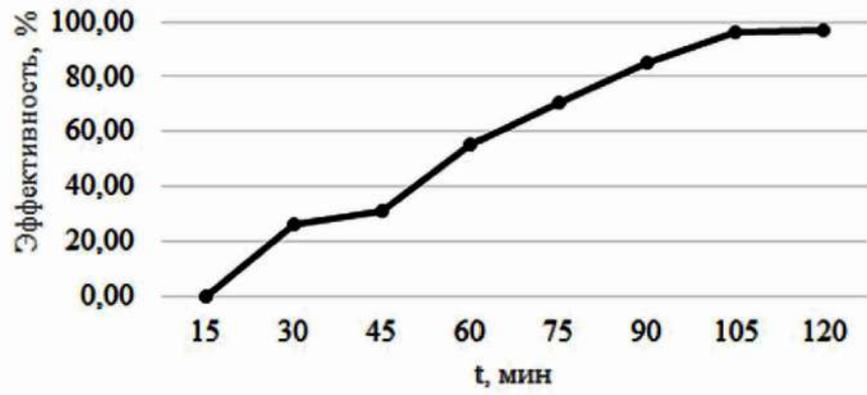
30

35

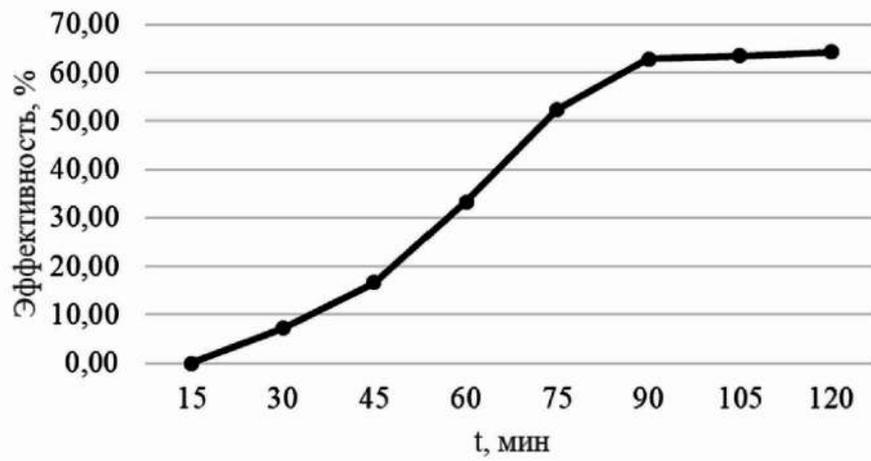
40

45

1

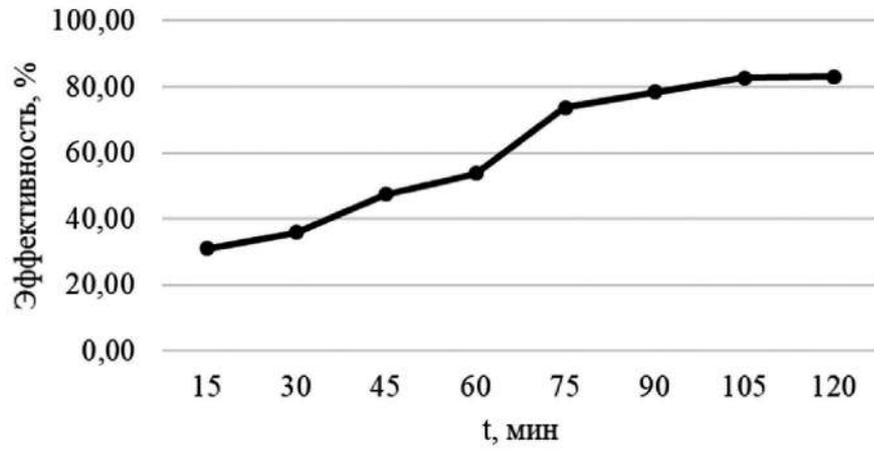


Фиг. 1

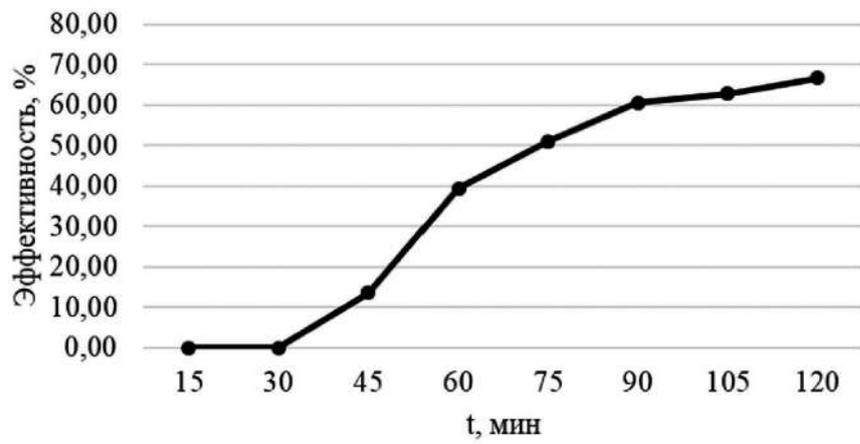


Фиг. 2

2



Фиг. 3



Фиг. 4