

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2813073

СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ОСАДКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

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

Авторы: *Пашкевич Мария Анатольевна (RU), Смирнов Юрий Дмитриевич (RU), Патокин Дмитрий Александрович (RU), Данилов Александр Сергеевич (RU)*

Заявка № 2023116324

Приоритет изобретения 21 июня 2023 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 06 февраля 2024 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 21 июня 2043 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Ю.С. Зубов





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C02F 11/14 (2023.08)

(21)(22) Заявка: 2023116324, 21.06.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.06.2023

Дата регистрации:
06.02.2024

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 21.06.2023

(45) Опубликовано: 06.02.2024 Бюл. № 4

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

Пашкевич Мария Анатольевна (RU),
Смирнов Юрий Дмитриевич (RU),
Патокин Дмитрий Александрович (RU),
Данилов Александр Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Санкт-Петербургский горный
университет императрицы Екатерины II"
(RU)

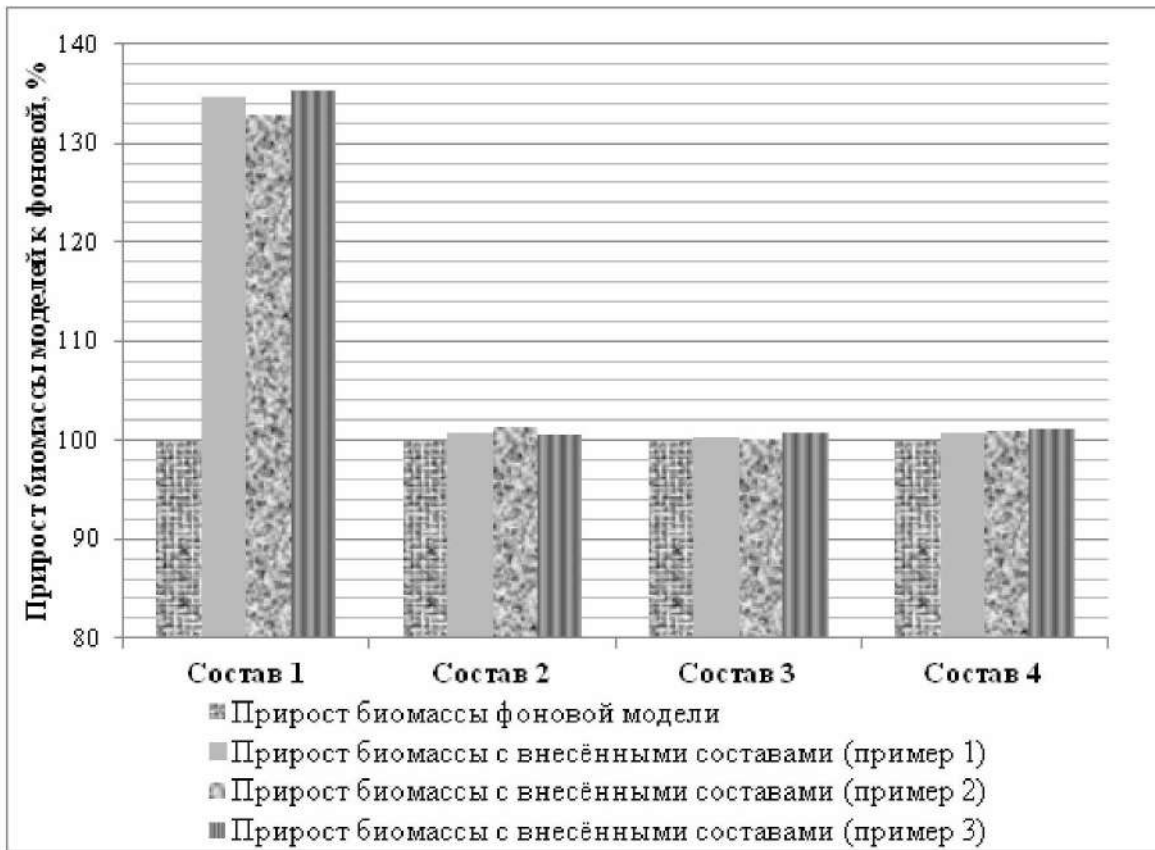
(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2623775 C2, 29.06.2017. RU
2533481 C2, 20.11.2014. RU 2559505 C2,
10.08.2015. WO 2005077835 A1, 25.08.2005. US
10315942 B2, 11.06.2019. US 10086346 B2,
02.10.2018. RU 2747779 C1, 14.05.2021. RU
2463280 C2, 10.10.2012. WO 2019158814 A1,
22.08.2019.

(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ОСАДКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области экологии и рекультивации нарушенных земель и может быть использовано с целью получения минеральных добавок для внесения в почвы при проведении мелиоративных работ, а также для использования в цветоводстве и окультуривании истощённых почв. При переработке осадка сточных вод производства нитроцеллюлозы осуществляют обработку влажного нитроцеллюлозного осадка раствором агента и перемешивание. Осадок сточных вод обезвоживают до влажности не менее 50%. Загружают в водный раствор агента, в качестве которого используют серную кислоту концентрацией от 30 до 40 мас.%. Содержание нитроцеллюлозы в реагирующей смеси составляет не более 10 мас.%. Осуществляют постоянное

перемешивание в температурном диапазоне от 20 до 30°C в течение не менее 60 минут. Суспензию промывают на фильтрах. Промывку осуществляют дистиллированной водой до достижения рН от 6,5 до 7,5 ед., с получением твердой и жидкой фаз. Твердую фазу - разрушенные молекулы нитроцеллюлозы и сульфат кальция - отправляют на дальнейшее прокаливание на песчаной бане при температуре не менее 250°C, с получением минеральных почвенных добавок. Жидкую фазу - водорастворимые соли металлов, серную кислоту и продукты восстановления азотной кислоты - отправляют на утилизацию. Обеспечивается ускорение процесса зарастания рекультивируемых территорий. 1 ил., 14 табл.



Фиг. 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C02F 11/14 (2023.08)

(21)(22) Application: **2023116324, 21.06.2023**

(24) Effective date for property rights:
21.06.2023

Registration date:
06.02.2024

Priority:

(22) Date of filing: **21.06.2023**

(45) Date of publication: **06.02.2024** Bull. № 4

Mail address:

**190106, Sankt-Peterburg, 21 liniya, V.O., 2, FGBOU
VO Sankt-Peterburgskij GU, Patentno-
litsenzionnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Pashkevich Mariya Anatolevna (RU),
Smirnov Yuriy Dmitrievich (RU),
Patokin Dmitrij Aleksandrovich (RU),
Danilov Aleksandr Sergeevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij gornyj
universitet imperatritsy Ekateriny II" (RU)**

(54) **METHOD FOR PROCESSING SEWAGE SLUDGE FROM NITROCELLULOSE PRODUCTION**

(57) Abstract:

FIELD: environmental protection.

SUBSTANCE: invention can be used to obtain mineral additives for application to soils during reclamation work, as well as for use in floriculture and cultivation of depleted soils. When processing sewage sludge from nitrocellulose production, the wet nitrocellulose sludge is treated with an agent solution and mixed. Sewage sludge is dewatered to a moisture content of at least 50%. The agent is loaded into an aqueous solution, which is sulphuric acid with a concentration of 30 to 40 wt.%. The content of nitrocellulose in the reacting mixture is no more than 10 wt.%. Perform constant stirring in the temperature

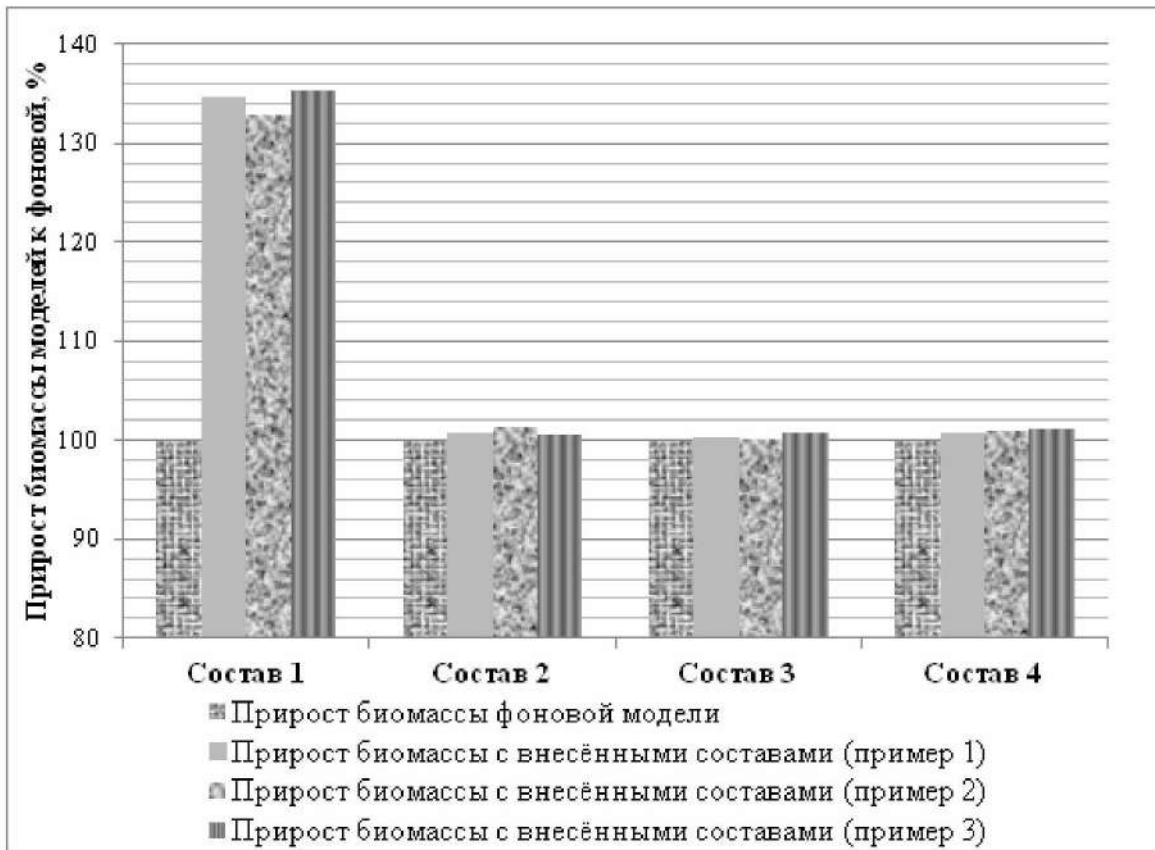
range from 20 to 30 °C for at least 60 minutes. The suspension is washed on filters. Washing is carried out with distilled water until the pH reaches 6.5 to 7.5 units, obtaining solid and liquid phases. The solid phase - destroyed nitrocellulose molecules and calcium sulphate - is sent for further calcination in a sand bath at a temperature of at least 250 °C, with production of mineral soil additives. The liquid phase - water-soluble metal salts, sulphuric acid and nitric acid reduction products - is sent for disposal.

EFFECT: vegetation growth in the reclaimed areas is accelerated.

1 cl, 1 dwg, 14 tbl

RU 2 813 073 C1

RU 2 813 073 C1



Фиг. 1

Изобретение относится к области экологии и рекультивации нарушенных земель и может быть использовано с целью получения минеральных добавок для внесения в почву при проведении мелиоративных работ, а также для использования в цветоводстве и окультуривании истощенных почв.

5 Известен способ обезвреживания промышленных отходов нитратов целлюлозы (патент RU №2533481, опубл. 20.11.2014), заключающийся в сборе содержащих нитраты целлюлозы сточных вод, извлечение из последних нитратов целлюлозы и последующее их обезвреживание, причем обезвреживание отходов нитратов целлюлозы производят непосредственно в шламонакопителе или прудке-отстойнике обработкой
10 предварительно захороненного под многослойным дренажным грунтом осадка нитратов целлюлозы гашеной известью, размещенной в виде реагентного слоя выше уровня осадка, причем между осадком и реагентным слоем и выше него располагают дополнительные буферные дренажные слои из песка толщиной не менее 0,4 м, при этом верхний буферный слой из песка после формирования увлажняют водой, а находящийся
15 над ним грунт представляет собой поочередно размещенные слои земли, песка и плодородной почвы толщиной каждого слоя не менее 0,5 м.

Недостатком способа является обезвреживание опасных отходов, содержащих нитраты целлюлозы непосредственно в шламонакопителе или прудке-отстойнике, что при средней глубине гидротехнических объектов равной 2,0 метра увеличивает
20 вероятность самовозгорания нитратов целлюлозы при значительном понижении уровня грунтовых вод в период засух.

Известен способ аэробной переработки нитроцеллюлозосодержащих осадков сточных вод (НЦСОСВ) (Панкратов, А.А. Наука и промышленность: опыт взаимодействия в решении задач химической безопасности / А.А. Панкратов, П.Г. Черенков, А.Б. Лифшиц
25 // Химическая безопасность. - 2017. - Т. 1, № 1. - С. 238-255. - DOI 10.25514/CHS.2017.1.11448), состоящий из двух основных этапов аэробной ферментации - жидкофазной и твердофазной, с получением органо-минерального почвогрунта, предназначенный для рекультивации нарушенных земель непосредственно на промышленном объекте, сущность способа заключается в компостировании смеси
30 массы НЦСОСВ и древесной щепы в биореакторе с последующим внесением энзимного препарата Celluclean Classic 400L, предварительная обработка отходов производится непосредственно в объеме шламонакопителя, а подготовка технологической щепы, являющейся основным компонентом в последующем процессе реакторного компостирования, осуществляется тяжелым шредером, а затем мобильной дробилкой
35 древесных отходов.

К недостаткам способа относится многостадийность обработки осадков с внесением биопрепарата, что значительно увеличивает длительность проведения переработки отхода.

Известен способ переработки осадков сточных вод (патент RU №2668811, опубл.
40 02.10.2018), содержащих нитраты целлюлозы при помощи биологического деструктора нитроцеллюлозы «Центрум-MMS», который представляет собой смесь двух природных штаммов бактерий *Pseudomonas fluorescens* ВКМ В-6847 и *Rhodococcus erythropolis* АС-1769.

Недостатком способа биодеструкции при помощи биопрепарата является резкое
45 снижение функционального действия препарата при увеличении содержания нитратов целлюлозы в реакционной среде до 10%.

Известен круглогодичный способ утилизации осадка сточных вод и отходов деревообработки с помощью дождевых червей и вермикомпост из осадка сточных вод

и остатков древесины хвойных пород (патент RU № 2097368, опубл. 27.11.1997), заключающийся в смешивании биологического материала с отходами деревообработки, заселении дождевыми червями, отличающийся тем, что из свежих отходов деревообработки хвойных и/или лиственных пород укладывают маты слоем 2-100 см, причем биологический материал в виде избыточного активного ила в объемном соотношении ила к объему древесных отходов не менее 3:1, из вторичных отстойников фильтруют через опилочные маты, фильтрат отводят и подают в аэрационный бассейн (аэротенки) на рециклизацию, верхний слой опилок с обезвоженным активным илом механически собирают, из снятых опилочно-иловых слоев формируют бурты высотой до 1,5 м на открытых площадках и/или заполняют контейнеры для вермикомпостирования, заселяют червями бурты и/или контейнеры, бурты периодически поливают активным илом, за 15-30 дней до наступления стабильных холодов бурты для зимнего вермикомпостирования перебивают.

Недостатком способа является использование больших площадей площадок для компостирования.

Известен способ переработки осадка сточных вод производства нитроцеллюлозы (патент RU № 2623775, опубл. 29.06.2017), принятый за прототип, заключающийся в загрузке влажного нитроцеллюлозного осадка в близкий к насыщению водный раствор гидроксида натрия или гидроксида калия с начальной температурой от 10 до 50°C при максимальной температуре реакционной смеси 95°C, а концентрации растворов щелочей при этом составляют для NaOH: 42 % масс., для KOH - 34 % масс., и 57 % масс., длительность процесса занимает от 30 до 50 минут.

К недостаткам способа относится получение в ходе переработки растворов, включающих низкомолекулярные соединения, нитраты и нитрита натрия, требующих последующие стадии утилизации или биологической очистки растворов.

Техническим результатом является ускорение процесса зарастания рекультивируемых территорий.

Технический результат достигается тем, что осадок сточных вод обезвоживают до влажности не менее 50%, далее загружают в водный раствор агента, в качестве которого используют серную кислоту концентрацией от 30 до 40 % масс., при этом содержание нитроцеллюлозы в реагирующей смеси должно быть не более 10 масс. %, с постоянным перемешиванием в температурном диапазоне от 20 до 30°C в течение не менее 60 минут, далее суспензию промывают на фильтрах, при этом промывку осуществляют дистиллированной водой до достижения от 6,5 до 7,5 ед. pH, с получением твердой фазы, разрушенные молекулы нитроцеллюлозы и сульфат кальция, которую отправляют на дальнейшее прокалывание на песчаной бане при температуре не менее 250°C, с получением минеральных почвенных добавок и жидкой фазы, водорастворимые соли металлов, серную кислоту и продукты восстановления азотной кислоты, которую отправляют на утилизацию.

Способ поясняется следующей фигурой:

фиг 1. - график сравнения прироста биомассы моделей почвенно-растительных комплексов в сравнении с фоновой моделью.

Способ переработки осадка сточных вод производства нитроцеллюлозы осуществляется следующим образом. Осадок сточных вод производства нитроцеллюлозы обезвоживают до влажности не менее 50%, до удаления свободной воды в аппарате для механического обезвоживания. Обезвоженный осадок перемешивается для гомогенизации в мешалке лопастного типа и далее порционно загружается в контактный аппарат, оснащенный лопастным перемешивающим

устройством и содержащий водный раствор серной кислоты концентрацией от 30 до 40 масс. % с поддержанием содержания нитроцеллюлозы в реагирующей смеси не более 10 масс. %. Процесс переработки в контактном аппарате осуществляется в течение не менее 60 минут с постоянным перемешиванием при температуре от 20°C до 30°C.

5 Полученная суспензия подвергается промывке на фильтрах для удаления свободного раствора серной кислоты. Промывка осуществляется дистиллированной водой или водным раствором гидроксида аммония концентрацией не более 10 масс. % до достижения от 6,5 до 7,5 ед. рН, с получением твердой фазы, имеющей в составе разрушенные молекулы нитроцеллюлозы и сульфат кальция, и жидкой фазы, имеющей
10 в составе водорастворимые соли металлов, серную кислоту и продукты восстановления азотной кислоты. Жидкую фазу далее отправляют на локальные очистные сооружения для утилизации. Твердую фазу отправляют на дальнейшее прокаливание на песчаной бане при температуре не менее 250°C. Прокаленная твердая фаза представляет собой конечный продукт пригодный для использования в качестве минеральных почвенных
15 добавок.

Способ поясняется следующими примерами.

Для оценки эффективности и достоверности предложенного способа утилизации нитроцеллюлозосодержащих осадков сточных вод был взят нитроцеллюлозосодержащий шлам химической промышленности с содержанием нитратов целлюлозы 18 масс. %, образующийся на стадии очистки сточных вод производства нитроцеллюлозосодержащей продукции, представляющий собой обводненный шлам торфоподобной массы коричневого цвета с включениями волокон нитроцеллюлозы, извести и песка, имеющий нейтральную реакцию среды, валовым содержанием мышьяка равным 199,0 мг/кг и степенью полимеризации равной 70.

25 Осадки сточных вод производства нитроцеллюлозы, содержащие нитраты целлюлозы, подаются в аппарат для механического обезвоживания и обезвоживаются до влажности не менее 50%, до удаления свободной воды. Диапазон подобран опытными путем и поясняется следующими примерами, результаты представлены в таблице 1.

30

Испытание	Влажность осадка, %	Результат
1.1	65*	Нитраты целлюлозы не воспламенялись от действия прямого огня, отсутствовал переход в детонацию
1.2	60	
1.3	55	
1.4	50	
35 1.5	45	Нитраты целлюлозы воспламенялись от действия прямого огня и искры со стабильным горением, но отсутствовал переход горения в детонацию
1.6	40	
1.7	35	Нитраты целлюлозы воспламенялись от действия прямого огня и искры, горение сопровождалось переходом в детонацию 7 из 10 случаев

40 Обезвоженный осадок перемешивается для гомогенизации и далее подается в контактный аппарат, содержащий необходимый объем раствора-деструктора, оснащенный лопастным перемешивающим устройством, датчиком температуры и подогревающими устройствами, для постоянного перемешивания полученной массы в температурном диапазоне от 20 до 30°C, обработка осадка производится в течении не менее 60 минут.

45 В качестве раствора агента используется серная кислота концентрацией от 30 % масс. до 40 % масс. за время принятое в изобретении прототипе, равному 50 минут Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Результаты обработки осадков в зависимости от концентрации H₂SO₄

Испытание	Концентрация H ₂ SO ₄ , масс. %	Результат
2.1	30,0	Остаточное содержание нитратов целлюлозы 10,0%*
2.2	32,5	Остаточное содержание нитратов целлюлозы 8,4%*
2.3	35,0	Остаточное содержание нитратов целлюлозы 7,9%*
2.4	37,5	Остаточное содержание нитратов целлюлозы 6,2%*
2.5	40,0	Остаточное содержание нитратов целлюлозы 1,5%*
2.6	45,0	80% осадка растворилось с образованием раствора высокомолекулярных соединений непригодных для следующих этапов
2.7	50,0	Полное разложение образцов. Образование раствора высокомолекулярных соединений непригодных для следующих этапов

Примечание: * Содержание нитроцеллюлозы определялось методом инфракрасной спектроскопии с прессованием таблеток обработанного осадка

Подбор температуры осуществлялся опытным путем за счет ориентации на время реакции и характеристики ее протекания, результаты представлены в таблице 3.

Испытание	Параметры		
	Максимальная температура смеси, °С	Время, мин	Результат
3.1	15,0	150,0	Отсутствие нитроцеллюлозы в обработанном осадке
3.2	20,0	100,0	
3.3	25,0	87,0	
3.4	30,0	50,0	Остаточное содержание нитроцеллюлозы 2,2%
3.5	30,0	55,0	Остаточное содержание нитроцеллюлозы 1,0 %
3.6	30,0	60,0	Отсутствие нитроцеллюлозы в обработанном осадке
3.7	35,0	-	Повышенная температура нарушила протекание процесса: произошло неконтролируемое разложение и выброс реакционной массы из сосуда
3.8	30,0	65,0	Отсутствие нитроцеллюлозы в обработанном осадке

Подача обезвоженного осадка проводится порционно, таким образом, чтобы массовая доля частиц осадка в суспензии не превышала 10%, результаты приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Параметры и результаты подбора массовой доли частиц осадка в реакционной среде

Испытание	Содержание нитроцеллюлозы в реакционной смеси, %	Результат
4.1	5,0	Принято по прототипу, протекание деструкции прошло устойчиво
4.2	6,0	Реакция протекала устойчиво, неконтролируемое разложение образцов с последующей детонацией образцов осадка в объеме раствора деструктора не происходили
4.3	7,0	
4.4	8,0	
4.5	9,0	
4.6	10,0	
4.7	10,5	Протекание реакции нарушено, выявлено неконтролируемое разложение образца с выбросом реакционной массы из объема суспензии
4.8	11,0	

Обработанный реагентами осадок в виде полученной суспензии подается на фильтры для удаления свободного раствора серной кислоты. Далее полученная суспензия промывается на фильтре. Промывка полученной массы, осуществляется дистиллированной водой или гидроксидом аммония и дистиллированной водой до достижения от 6,5 до 7,5 ед. рН. Промытую твердую фазу далее отправляют на

прокаливание на песчаной бане, образующиеся после промывки фильтраты растворов деструкторов отправляются на локальные очистные сооружения на утилизацию.

Затем промытую массу прокаливают на песчаной бане при температуре не менее 250⁰С для удаления влаги и летучих соединений мышьяка, содержащегося в исходном осадке. Температура прокаливания подобрана опытным путем, результаты приведены в таблице 5.

Испытание	Температура прокаливания, °С	Результат: Концентрация As*, мг/кг
5.1	200,0	97,4
5.2	225,0	54,8
5.3	250,0	Отсутствие
5.4	275,0	Отсутствие
5.5	240,0	11,2
5.6	245,0	1,9
5.7	255,0	Отсутствие

Примечание: * Измерения проводились с использованием рентгенофлуоресцентного метода анализа

Способ поясняется следующими примерами.

Для оценки эффективности и достоверности предложенного способа утилизации нитроцеллюлозосодержащих осадков сточных вод с получением составов минеральных почвенных добавок был взят нитроцеллюлозосодержащий шлам химической промышленности с содержанием нитратов целлюлозы 18 масс. %, образующийся на стадии очистки сточных вод производства нитроцеллюлозосодержащей продукции, представляющий собой обводненный шлам торфоподобной массы коричневого цвета с включениями волокон нитроцеллюлозы, извести и песка, имеющий нейтральную реакцию среды, валовым содержанием мышьяка равным 199,0 мг/кг и степенью полимеризации равной 70.

Пример 1. Осадок сточных вод, содержащий 18 масс. % нитратов целлюлозы обезвоживался до влажности 50 % в аппарате для механического обезвоживания до удаления свободной воды. Далее обезвоженный осадок перемешивался для гомогенизации в перемешивающем устройстве. Навеска подготовленного осадка равная 30,0 г загружалась в приготовленный раствор-деструктор порционно так, чтобы масса частиц нитроцеллюлозы в растворе не превышала 10% от всей массы раствора. В качестве раствор-деструкторов использованы растворы серной кислоты концентрациями 30 масс. % и 40 масс. %, приготовленные из химически чистой серной кислоты. Для промывки полученной массы до достижения от 6,5 до 7,5 ед. рН использовалась дистиллированная лабораторная вода и раствор гидроксида аммония концентрацией 10 масс. %, приготовленный из чистого для анализа водного раствора гидроксида аммония 25 масс. %. После чего полученные и промытые массы прокаливались при температуре не менее 250⁰С для удаления соединений мышьяка.

В таблице 6 приведены использованные масса навески осадка сточных вод, реагенты для деструкции нитратов целлюлозы в отходе и промывки полученных масс.

Реагенты	Пример 1		Пример 2		Пример 3			Пример 4	
	H ₂ SO ₄ (30%)	H ₂ O (дист.)	H ₂ SO ₄ (30%)	NH ₄ OH (10%)	H ₂ SO ₄ (40%)	NH ₄ OH (10%)	H ₂ O (дист.)	H ₂ SO ₄ (40%)	H ₂ O (дист.)
Необходимый объем, мл	80,0	120,0	80,0	70,0	75,0	65,0	50,0	75,0	150,0

В таблице 7 приведен химический состав по валовому содержанию элементов получаемых после переработки осадка сточных вод составов.

Таблица 7 - Химический состав получаемых после переработки осадка сточных вод составов					
Элемент		Валовое содержание элементов, мг/кг			
		Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4
5 Главные	<i>N</i>	36800	111200	92400	71700
	<i>K</i>	1420	-	-	26,1
10 Макроэлементы	<i>Ca</i>	122200	78750	65900	121400
	<i>S</i>	47300	89600	104400	45500
	<i>C</i>	17,85	12,22	12,87	19,26
	<i>H</i>	178500	122200	128700	192600
15 Микроэлементы	<i>Fe</i>	1048,0	3586,0	2482,0	1180,0
	<i>Pb</i>	2140,0	1355,5	1132,0	2017,0
	<i>Ti</i>	1326,0	996,0	854,7	1438,0
	<i>Cr</i>	117,3	190,2	134,0	78,3
	<i>Cu</i>	37,5	102,5	114,2	30,5
	<i>Zn</i>	-	39,7	51,8	-
	<i>Sr</i>	103,8	59,6	50,6	113,5
	<i>Mo</i>	24,6	15,9	21,7	26,1
	<i>Rb</i>	5,9	3,3	4,5	6,7
	<i>Mn</i>	-	78,3	-	70,5

20 Как видно из таблицы 2, получаемые составы отличаются повышенным содержанием азота и кальция. Наблюдается отсутствие в полученных составах мышьяка и наибольшие содержания свинца, по сравнению с другими тяжелыми металлами, которые лимитируют количество вносимого в почвы состава.

25 Для проведения оценки практического применения полученных при переработке осадков составов был отобран образец подзолистых почв Пермского края при pH равном от 6,0 до 7,5 и фоновым содержанием свинца 79,47 мг/кг. На основании ГОСТ Р 54651-2011 рассчитанные дозы внесения минеральных почвенных добавок с учетом фонового значения для образца почв представлены в таблице 8.

Таблица 8 - Результаты расчета доз составов минеральных добавок, возможных для внесения с учетом содержания тяжелых металлов				
	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4
$D_{cp}, \text{г/м}^2$	1114,06	1758,8	2106,1	1182,00

Пример 2.

35 Осадок сточных вод, содержащий 18 масс. % нитратов целлюлозы обезвоживался до влажности 50 % в аппарате для механического обезвоживания до удаления свободной воды. Далее обезвоженный осадок перемешивался для гомогенизации в перемешивающем устройстве. Навеска подготовленного осадка равная 150,0 г загружался в приготовленный раствор-деструктор порционно так, чтобы масса частиц
40 нитроцеллюлозы в растворе не превышала 10% от всей массы раствора. В качестве раствор-деструкторов использованы растворы серной кислоты концентрациями 30 масс. % и 40 масс. %, приготовленные из технической серной кислоты сорта 1 по ГОСТ 2184-2013. Для промывки полученной массы до pH от 6,5 до 7,5 ед. использовалась дистиллированная лабораторная вода и раствор гидроксида аммония концентрацией
45 10 масс. %, приготовленный из аммиака водного технического марки А с массовой долей аммиака не менее 25 масс. %. После чего полученные и промытые массы прокаливались при температуре не менее 250°C для удаления соединений мышьяка.

В таблице 9 приведены использованные масса навески осадка сточных вод, реагенты

для деструкции нитратов целлюлозы в отходе и промывки полученных масс.

5

	Пример 1		Пример 2		Пример 3			Пример 4	
Реагенты	H ₂ SO ₄ (30%)	H ₂ O (дист.)	H ₂ SO ₄ (30%)	NH ₄ OH (10%)	H ₂ SO ₄ (40%)	NH ₄ OH (10%)	H ₂ O (дист.)	H ₂ SO ₄ (40%)	H ₂ O (дист.)
Необходимый объем, мл	400,0	600,0	400,0	350,0	375,0	325,0	250,0	375,0	750,0

10 В таблице 10 приведен химический состав по валовому содержанию элементов получаемых после переработки осадка сточных вод составов

15

		Валовое содержание элементов, мг/кг			
Элемент		Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4
Главные	<i>N</i>	36630	111154	92840	71800
	<i>K</i>	1412	-	-	25,8
Макроэлементы	<i>Ca</i>	121900	78690	65872	121480
	<i>S</i>	47200	89540	104376	45487
	<i>C</i>	17,77	12,25	12,93	19,18
	<i>H</i>	177900	122180	129100	192400
Микроэлементы	<i>Fe</i>	1049,0	3642,0	2595,0	1199,0
	<i>Pb</i>	2138,0	1359,4	1141,3	2040,1
	<i>Ti</i>	1319,0	998,2	866,9	1445,3
	<i>Cr</i>	115,6	182,3	144,3	79,0
	<i>Cu</i>	36,6	104,5	112,6	33,1
	<i>Zn</i>	-	40,2	52,2	-
	<i>Sr</i>	102,5	60,7	51,3	112,8
	<i>Mo</i>	25,8	17,4	24,3	27,8
	<i>Rb</i>	5,8	3,2	4,7	7,2
<i>Mn</i>	-	79,1	-	68,4	

20

25

30 Как видно из таблицы, получаемые составы отличаются повышенным содержанием азота и кальция. Наблюдается отсутствие в полученных составах мышьяка и наибольшие содержания свинца, по сравнению с другими тяжелыми металлами, которые лимитируют количество вносимого в почвы состава.

35 Для проведения оценки практического применения полученных при переработке осадков составов был отобран образец подзолистых почв Пермского края при pH равном от 6,0 до 7,5 и фоновым содержанием свинца 79,47 мг/кг. На основании ГОСТ Р 54651-2011 рассчитанные дозы внесения минеральных почвенных добавок с учетом фонового значения для образца почв представлены в таблице 11.

40

	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4
Д _{ср} , г/м ²	2088,93	1753,80	1115,11	1168,62

Пример 3.

45 Осадок сточных вод, содержащий 18 масс. % нитратов целлюлозы обезвоживался до влажности 50 % в аппарате для механического обезвоживания до удаления свободной воды. Далее обезвоженный осадок перемешивался для гомогенизации в перемешивающем устройстве. Навеска подготовленного осадка равная 30,0 г загружался в приготовленный раствор-деструктор порционно так, чтобы масса частиц нитроцеллюлозы в растворе не превышала 10% от всей массы раствора.

В качестве раствор-деструкторов использованы растворы серной кислоты

концентрациями 30 масс. % и 40 масс. %, приготовленные разбавлением серной кислоты концентрацией 65 масс.%, полученной денитрацией из отработанной кислотной смеси фазы нитрования целлюлозы производства нитратов целлюлозы. Для промывки полученной массы до рН от 6,5 до 7,5 ед. использовалась водопроводная вода качества «Вода питьевая» и раствор гидроксида аммония концентрацией 10 масс. %, приготовленный из аммиака водного технического марки А с массовой долей аммиака не менее 25 масс. %. После чего полученные и промытые массы прокаливались при температуре не менее 250°C для удаления соединений мышьяка.

В таблице 12 приведены использованные масса навески осадка сточных вод, реагенты для деструкции нитратов целлюлозы в отходе и промывки полученных масс.

	Пример 1		Пример 2		Пример 3			Пример 4	
Реагенты	H ₂ SO ₄ (30%) из ОКС	H ₂ O	H ₂ SO ₄ (30%) из ОКС	NH ₄ OH (10%)	H ₂ SO ₄ (40%) из ОКС	NH ₄ OH (10%)	H ₂ O	H ₂ SO ₄ (40%) из ОКС	H ₂ O
Необходимый объем, мл	80,0	130,0	80,0	70,0	75,0	65,0	50,0	75,0	150,0

В таблице 13 приведен химический состав по валовому содержанию элементов получаемых после переработки осадка сточных вод составов.

		Валовое содержание элементов, мг/кг			
Элемент		Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4
Главные	<i>N</i>	36700	111080	92480	71890
	<i>K</i>	1519	-	-	29,3
Макроэлементы	<i>Ca</i>	124000	77680	64307	120097
	<i>S</i>	47188	90104	103106	46721
	<i>C</i>	17,94	12,47	12,99	19,74
	<i>H</i>	178700	122570	128890	193100
Микроэлементы	<i>Fe</i>	1152,4	3879,2	2742,0	1472,3
	<i>Pb</i>	2108,1	1179,4	1099,9	1994,5
	<i>Ti</i>	1330,0	989,7	861,1	1400,8
	<i>Cr</i>	122,8	199,4	149,6	81,4
	<i>Cu</i>	51,4	127,4	124,2	61,7
	<i>Zn</i>	-	41,2	55,3	-
	<i>Sr</i>	102,8	57,9	49,9	110,2
	<i>Mo</i>	26,1	17,2	22,6	28,0
	<i>Rb</i>	5,5	3,1	3,9	6,9
	<i>Mn</i>	-	85,4	-	74,8

Как видно из таблицы, получаемые составы отличаются повышенным содержанием азота и кальция. Наблюдается отсутствие в полученных составах мышьяка и наибольшие содержания свинца, по сравнению с другими тяжелыми металлами, которые лимитируют количество вносимого в почвы состава.

Для проведения оценки практического применения полученных при переработке осадков составов был отобран образец подзолистых почв Пермского края при рН равном от 6,0 до 7,5 и фоновым содержанием свинца 79,47 мг/кг. На основании ГОСТ Р 54651-2011 рассчитанные дозы внесения минеральных почвенных добавок с учетом фонового значения для образца почв представлены в таблице 14.

	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4
--	----------	----------	----------	----------

Д _{ср} , г/м ²	1130,9	2021,1	2167,6	1195,34
------------------------------------	--------	--------	--------	---------

Испытания по оценке степени эффективности полученных в трех примерах почвенных минеральных добавок проводились моделированием естественных условий для растительных сообществ, при внесении полученных составов с оценкой анализа прироста биомассы растений в период экспоненциального роста в течение 14 дней после их прорастания.

Искусственные модели почвенного слоя помещались в одинаковые микроклиматические условия при температуре 20°C и относительной влажности воздуха 60% с равномерным поливом, необходимым для поддержания необходимых условий влажности почвенных моделей

Для оценки была выбрана травосмесь, состоящая из овсяницы луговой (*Festuca pratensis*), райграса однолетнего (*Lolium multiflorum*), райграса пастбищного (*Lolium perenne*) и мятлика лугового (*Poa pratensis*), с учетом применения минеральных почвенных добавок на подзолистых почвах в лесной зоне умеренных широт.

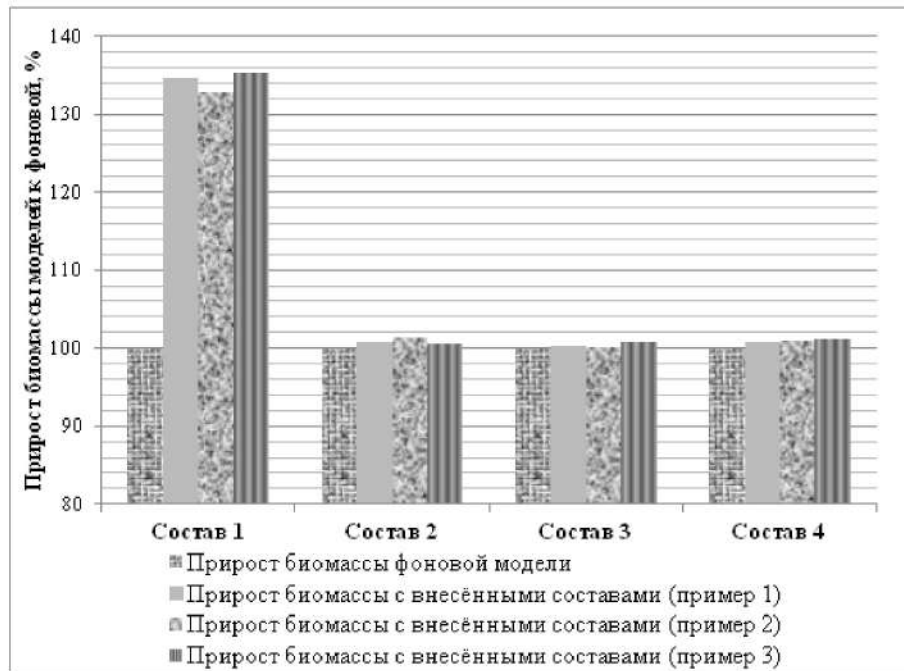
Полученные значения биомассы растений сравнивались с фоновой моделью, путем расчета процентного соотношения с фоном, представлены на фигуре 1.

Состав №1 по способу во всех трех примерах показал наилучшую динамику по приросту биомассы растений равную 34%, относительно фоновой модели. Минеральные почвенные добавки №2-№4 по способу п. 1 - п. 2 незначительно улучшают прирост биомассы относительно фоновой модели почвенно-растительного комплекса от 0,3% до 0,8%. Прирост биомассы при их использовании незначителен относительно фоновой модели, но в целом не ухудшает прирост биомассы растительного комплекса.

Способ утилизации нитроцеллюлозосодержащих осадков сточных вод с получением минеральных почвенных добавок, способных увеличить эффективность роста засеваемой травосмеси, что способствует и ускоряет процесс восстановления почвенно-растительного покрова территории. Способ обеспечивает деструкцию нитратов целлюлозы в осадках сточных вод за счет кислотного гидролиза и позволяет использовать переработанный продукт в качестве минеральных почвенных добавок.

(57) Формула изобретения

Способ переработки осадка сточных вод производства нитроцеллюлозы, заключающийся в обработке влажного нитроцеллюлозного осадка раствором агента и перемешивании, отличающийся тем, что осадок сточных вод обезвоживают до влажности не менее 50%, далее загружают в водный раствор агента, в качестве которого используют серную кислоту концентрацией от 30 до 40 мас.%, при этом содержание нитроцеллюлозы в реагирующей смеси должно быть не более 10 мас.%, с постоянным перемешиванием в температурном диапазоне от 20 до 30°C в течение не менее 60 минут, далее суспензию промывают на фильтрах, при этом промывку осуществляют дистиллированной водой до достижения от 6,5 до 7,5 ед. рН, с получением твердой фазы - разрушенные молекулы нитроцеллюлозы и сульфат кальция, которую отправляют на дальнейшее прокаливание на песчаной бане при температуре не менее 250°C, с получением минеральных почвенных добавок, и жидкой фазы - водорастворимые соли металлов, серная кислота и продукты восстановления азотной кислоты, которую отправляют на утилизацию.



Фиг. 1