



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C02F 1/52 (2021.02); C02F 1/66 (2021.02); B01D 21/01 (2021.02)

(21)(22) Заявка: 2019122774, 17.07.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.07.2019Дата регистрации:
16.07.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 17.07.2019

(43) Дата публикации заявки: 18.01.2021 Бюл. № 2

(45) Опубликовано: 16.07.2021 Бюл. № 20

Адрес для переписки:

429959, Чувашская Респ., г. Новочебоксарск,
ул. Винокурова, 56, ООО "Средняя Волга"

(72) Автор(ы):

Шамуков Станислав Иванович (RU),
Тихонова Галина Григорьевна (RU),
Десяткова Екатерина Леонидовна (RU),
Тарасова Александра Сергеевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью
"Средняя Волга" (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: EP 672624 A1, 20.09.1995. EA 26535
B1, 28.04.2017. RU 2386592 C2, 20.04.2010. RU
2463256 C2, 10.10.2012. RU 2108301 C1,
10.04.1998.

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу очистки сточных вод. Способ очистки сточных вод включает обработку сточных вод гидроокисью кальция и связывание образовавшихся гидроокисей тяжелых металлов карбонатом кальция. Карбонат кальция вводят в массовом соотношении к гидроокиси кальция 1:4-8 в пересчете на сухое вещество, при достижении показателя рН значения 10-11 вводят флокулянт, отделяют осадок, а осветленную часть водной системы подкисляют диоксидом углерода до

достижения показателя рН значения 6,5-8,5. В случае присутствия в исходной сточной воде ионов магния после обработки диоксидом углерода в водную систему дополнительно вводят флокулянт и отделяют образовавшийся осадок. Технический результат заключается в повышении степени очистки сточных вод, соответствующих нормам ПДК, установленным для вод рыбохозяйственного назначения. 2 з.п. ф-лы, 6 пр., 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C02F 1/52 (2006.01)
C02F 1/66 (2006.01)
B01D 21/01 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C02F 1/52 (2021.02); C02F 1/66 (2021.02); B01D 21/01 (2021.02)(21)(22) Application: **2019122774, 17.07.2019**(24) Effective date for property rights:
17.07.2019Registration date:
16.07.2021

Priority:

(22) Date of filing: **17.07.2019**(43) Application published: **18.01.2021 Bull. № 2**(45) Date of publication: **16.07.2021 Bull. № 20**

Mail address:

**429959, Chuvashskaya Resp., g. Novocheboksarsk,
ul. Vinokurova, 56, OOO "Srednyaya Volga"**

(72) Inventor(s):

**Shamukov Stanislav Ivanovich (RU),
Tikhonova Galina Grigorevna (RU),
Desyatskova Ekaterina Leonidovna (RU),
Tarasova Aleksandra Sergeevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennostyu
"Srednyaya Volga" (RU)**(54) **METHOD FOR WASTE WATER PURIFICATION FROM HEAVY METAL IONS**

(57) Abstract:

FIELD: wastewater treatment.

SUBSTANCE: wastewater treatment method includes the treatment of wastewater with calcium hydroxide and the binding of the formed heavy metal hydroxides with calcium carbonate. Calcium carbonate is introduced in a mass ratio to calcium hydroxide 1: 4-8 in terms of dry matter, when a pH value of 10-11 is reached, a flocculant is introduced, the precipitate is separated, and the clarified part of the aqueous system

is acidified with carbon dioxide until the pH value is 6.5 -8.5. In the case of the presence of magnesium ions in the original wastewater after treatment with carbon dioxide, a flocculant is additionally introduced into the water system and the formed sediment is separated.

EFFECT: increased degree of wastewater purification, corresponding to the MPC standards established for fishery waters.

3 cl, 6 ex, 1 tbl

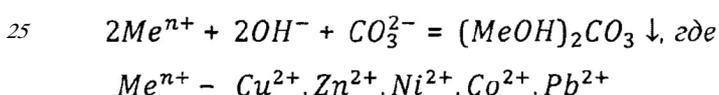
Изобретение относится к очистке промышленных сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов (меди, цинка, свинца, железа и др.).

Большинство современных способов очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов основываются на их осаждении в виде гидроксидов при подщелачивании до pH 10-12,5 с последующей коагуляцией, отделением осадка и доочисткой (Коган Б.И. Современные методы очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Обзорная инф. Института "Цветметинформация". Серия "Охрана окружающей среды". - М., 1975). Гидролитические методы имеют достаточные скорость и глубину осаждения, однако, для сброса очищенных вод в водоемы рыбохозяйственного назначения требуется дополнительная очистка до достижения ПДК_{рыбхоз}.

Показатели произведения растворимости гидроксидов тяжелых металлов составляют для меди $PR(Cu(OH)_2)=5 \cdot 10^{-20}$, для никеля $PR(Ni(OH)_2)=2 \cdot 10^{-15}$, для кобальта $PR(Co(OH)_2)=1 \cdot 10^{-20}$, для цинка $PR(Zn(OH)_2)=1 \cdot 10^{-20}$, для свинца $PR(Pb(OH)_2)=1 \cdot 10^{-20}$, следовательно, остаточная концентрация катионов меди, никеля, цинка и других металлов может превышать требования ПДК_{рыбхоз}.

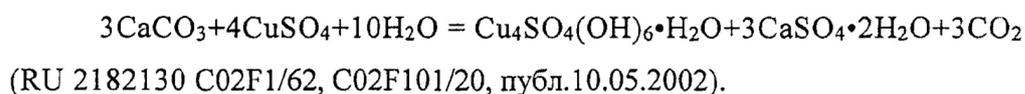
Известно, что растворимость основных углекислых солей тяжелых металлов практически равна нулю (Милованов Л.В. Очистка и использование сточных вод предприятий цветной металлургии, Москва, изд. «Металлургия», 1971 г., с. 176).

Поэтому для достижения требования ПДК_{рыбхоз} по концентрации ионов тяжелых металлов необходимо получение комплексных карбонатных солей, содержащих в качестве катиона - ион тяжелого металла, а анионов - гидроксильные и карбонатные группы по следующей реакции:



Известен способ очистки сточных вод от ионов меди обработкой водной суспензией известняка и цементного клинкера с концентрацией не менее 1 мас. % (SU 1214605, C02F1/62, пр. 05.09.1984), с осаждением ионов меди и др. металлов в виде двойных солей - кальцийалюмосиликатов, практически нерастворимых при любом солевом составе воды. Преимуществами указанного способа является проведение процесса в одну стадию без предварительного подщелачивания. Недостатки - невысокая степень очистки, т.к. остаточное содержание меди, цинка и свинца составляет 0,01 мг/дм³ что значительно превышает ПДК_{рыбхоз}.

Известен способ обработки сточных вод, содержащих ионы меди, в котором в сточные воды без предварительного подщелачивания добавляется молотый известняк в количестве, зависящем от содержания меди в растворе. По окончании реакции (по достижении остаточной концентрации меди ниже 0,01 мг/дм³) осадок отделяется от раствора и обрабатывается острым паром (145-160°C) без предварительной сушки. Полученная рыхлая масса, содержащая полуводный сульфат кальция и до 30% меди в форме оксида, затворяется водой при водотвердом соотношении 1:5-1:2 и гранулируется. При этом гипсовое вяжущее не вносится дополнительно, а образуется непосредственно при осаждении меди из кислых и нейтральных растворов на природных карбонатах кальция:



К недостаткам этого способа также относится невысокая степень очистки от ионов меди ($0,01 \text{ мг/дм}^3$).

Наиболее близким к предлагаемому изобретению является способ очистки сточных вод, содержащих растворенные ионы тяжелых металлов, таких как, двухвалентное и трехвалентное железо, алюминий, хром, медь, марганец, никель, свинец (ЕР 0672624, С02F 1/52; С02F 1/66, пр. 21.02.1994). Согласно этому способу растворенные частицы металлов адсорбируются на поверхности частиц карбоната кальция и осаждаются с ним. Для образования осадка карбоната кальция в водную систему первоначально вводят дисперсный гидроксид щелочноземельного металла (преимущественно водную суспензию гидроксида кальция) и через полученную водную суспензию пропускают диоксид углерода до достижения показателя рН среды 7,0-7,5, при этом образуется осадок карбоната кальция, на поверхности которого адсорбируются ионы тяжелых металлов.

Согласно описанию изобретения этот способ может быть использован для удаления загрязняющих веществ в любой концентрации, но преимущественно, когда концентрация загрязняющего вещества является относительно низкой, например, между 1000 ч./млн. и максимально допустимой концентрацией, подходящей для целей питьевой воды.

Недостатком данного способа является также недостаточная очистка, из приведенных в описании примеров видно, что способ позволяет очистить сточные воды, например от ионов меди до концентрации $0,02-0,06 \text{ г/дм}^3$; никеля до $0,02-0,17 \text{ г/дм}^3$, что явно недостаточно для сброса в водоемы рыбохозяйственного назначения, согласно принятым в РФ нормативам.

Технической задачей предлагаемого изобретения является повышение степени очистки сточных вод.

Указанная задача решается за счет того, что в способе очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, включающем обработку сточных вод гидроокисью кальция и связывание образовавшихся гидроокисей тяжелых металлов карбонатом кальция, согласно изобретению, карбонат кальция вводят в водную систему в массовом соотношении к гидроокиси кальция 1:4-8 в пересчете на сухое вещество, при достижении показателя рН значения 10-11 вводят флокулянт, осадок отделяют известными методами, а полученную, осветленную часть водной системы подкисляют диоксидом углерода до достижения показателя рН значения 6,5-8,5.

В качестве источника карбоната кальция используют природный известняк.

В качестве флокулянта используют высокополимеризованный анионный флокулянт, или высокополимеризованный катионный флокулянт или их смесь в виде 0,1% растворов.

В случае присутствия в исходной сточной воде ионов магния, после обработки диоксидом углерода в водную систему дополнительно вводят флокулянт и отделяют образовавшийся осадок.

Далее приведены примеры очистки шахтной воды заявленным способом.

Используемые рабочие реагенты:

- Известняк (мел мелкодисперсный);
- Известь строительная (гашеная кальциевая), сорт. 1 по ГОСТ 9179-77;
- Флокулянт Floпам AN934 - высокополимеризованный анионный флокулянт;
- Флокулянт катионный серии Floпам FO 4650 SSH;
- Углекислота (сжиженный CO_2).

Пример 1.

К 1,0 л шахтных вод горного обогатительного комбината с установленными

показателями рН и содержания загрязняющих катионов тяжелых металлов добавили 10% известково-известняковую суспензию в количестве 45 г (из расчета 4,0 г сухой извести (оксида кальция) и 0,5 г сухого мела мелкодисперсного (карбоната кальция), мас. соотношение 8:1) до доведения показателя рН=10,5. При перемешивании в течение 1 часа происходит образование основных карбонатов тяжелых металлов.

После завершения процесса перемешивания в полученную водную систему добавили 3 мл 0,1% рабочего раствора флокулянта Floram AN934 и 3 мл 0,1% рабочего раствора флокулянта Floram FO 4650 SSH при интенсивном перемешивании во время дозирования.

В процессе обработки рабочими растворами флокулянтов происходит образование крупных флокул и разделение пробы воды на: сгущенную и осветленную части, сгущенную часть отделяют методом декантации или в делительной воронке.

Осветленную часть фильтруют на воронке Бюхнера через двойной слой фильтра «белая лента».

Полученный фильтрат с рН=10,5 нейтрализуют до рН=6,5÷8,5 углекислотой (сжиженный CO₂).

В ходе обработки углекислотой CO₂ происходит помутнение раствора, что свидетельствует об образовании дисперсных частиц CaCO₃, MgCO₃.

Пробу оставляют на 10-15 минут для формирования взвешенных частиц: CaCO₃, MgCO₃.

Далее в стакан добавляют по 0,3 мл 0,1% рабочих растворов анионного и катионного флокулянтов для осуществления процесса фазового разделения пробы на сгущенную и осветленную части.

Осветленную часть отделяют от осадка, фильтруют на воронке Бюхнера через двойной слой фильтра «белая лента», или отделяют методом декантации или в делительной воронке.

Очищенную воду проверяют на остаточное содержание ионов тяжелых металлов.

Примеры 2-5. Процесс очистки СВ вели аналогично примеру 1, но с добавлением разного количества известняка.

Пример 6 (сравнительный). Процесс вели аналогично примеру 1, но без добавления известняка.

Результаты очистки СВ по приведенным примерам представлены в Таблице.

№ при мера	Наименование пробы	Содержание ионов тяжёлых металлов, мг/дм ³					
		<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>	<i>Mn</i>
	Исходная вода	3,1	0,0081	0,0356	0,0513	0,027	0,023
	Очищенная вода, при мас. соот. извести и карбоната кальция						
1	8 : 1	<0,015	0,0003	0,0046	0,005	0,003	0,0017
2	8 : 1	<0,015	0,0004	0,0049	0,003	0,004	0,0019
3	4 : 1	<0,015	0,0024	0,0045	0,009	0,005	0,002
4	5 : 1	<0,015	0,0014	0,0066	0,009	0,003	0,002
5	7 : 1	0,0074	0,0009	0,001	0,006	0,006	0,008
	<i>Степень очистки, %</i>	<i>99,5</i>	<i>87,7</i>	<i>82,4</i>	<i>85,5</i>	<i>85,2</i>	<i>86,9</i>
6	Очищенная вода с исп. извести	0,054	0,0038	0,0178	0,015	0,0148	0,009
	<i>ПДКрыбхоз</i>	<i>0,1</i>	<i>0,001</i>	<i>0,01</i>	<i>0,01</i>	<i>0,006</i>	<i>0,01</i>

Как видно из таблицы, очистка СВ предлагаемым способом позволяет снизить содержание тяжелых металлов до норм ПДК, установленных для вод

рыбохозяйственного назначения.

Количество добавляемой гидроокиси кальция зависит от суммарного содержания загрязняющих катионов, ее должно быть достаточно для связывания всех ионов тяжелых металлов, содержащихся в СВ.

5 Гидроокись кальция и карбонат кальция могут быть введены в водную систему как в виде водной суспензии, так и в сухой твердой форме. Известняк может быть введен как после образования гидроксидов металлов, так и совместно гидроокисью кальция.

Выбор флокулянта зависит от содержащихся в исходной воде анионов. Если СВ
10 содержит хлориды и фториды, то используют смесь катионного и анионного флокулянтов, при их отсутствии достаточно использовать только анионный флокулянт.

(57) Формула изобретения

1. Способ очистки сточных вод, включающий обработку сточных вод гидроокисью
15 кальция и связывание образовавшихся гидроокисей тяжелых металлов карбонатом кальция, отличающийся тем, что карбонат кальция вводят в массовом соотношении к гидроокиси кальция 1:4-8 в пересчете на сухое вещество, при достижении показателя рН значения 10-11 вводят флокулянт, отделяют осадок, а осветленную часть водной системы подкисляют диоксидом углерода до достижения показателя рН значения 6,5-
20 8,5, а в случае присутствия в исходной сточной воде ионов магния после обработки диоксидом углерода в водную систему дополнительно вводят флокулянт и отделяют образовавшийся осадок.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве источника карбоната кальция используют природный известняк.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве флокулянта используют
25 высокополимеризованные анионный или катионный флокулянты, или их смесь в виде 0,1%-ного водного раствора.

30

35

40

45