



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005104780/15, 21.02.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
21.02.2005

(43) Дата публикации заявки: 10.08.2006

(45) Опубликовано: 27.05.2007 Бюл. № 15

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: ВИНОГРАДОВ С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. /Под ред. проф. В.Н.Кудрявцева, вып.3, приложение к ж. "Гальванотехника и обработка поверхности". - М: Глобус, 1998, с.164, 189, 223. RU 2125022 C1, 20.01.1999. RU 2141456 C1, 20.11.1999. US 5453203 A, 26.09.1995. US 5510037 A, 23.04.1996. JP 2002192165 A, 10.07.2002. JP 58098185 A1, 10.06.1983.

Адрес для переписки:

427968, Удмуртская Республика, г. Сарапул,  
ул. Калинина, 3, ОАО "Элеконд", главному  
инженеру А.В. Степанову

(72) Автор(ы):

Легошина Вера Рашидовна (RU),  
Степанов Александр Викторович (RU),  
Лебедев Виктор Петрович (RU),  
Бушланова Светлана Ивановна (RU),  
Мухамеджанов Рафаэль Равильевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Открытое акционерное общество "Элеконд" (RU)

## (54) СПОСОБ ЛОКАЛЬНОЙ РЕАГЕНТНОЙ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАННЫХ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ, МАРГАНЦА

(57) Реферат:

Изобретение относится к очистке сточных вод производств, где образуются концентрированные стоки, содержащие ионы тяжелых металлов, марганца. Способ включает перевод ионов тяжелых металлов, марганца в малорастворимые соединения путем нейтрализации сточных вод с помощью водного раствора щелочного реагента, осаждение этих соединений с помощью добавления водных растворов сульфата алюминия, как коагулянта и полиакриламида, как флокулянта в нейтрализованные стоки, отстаивание стоков, фильтрацию осадка с помощью фильтровального материала и последующий слив в кислотощелочную канализацию очищенных стоков с содержанием ионов тяжелых металлов, марганца не выше предельно допустимых концентраций. В начале цикла очистки производят активацию собранных отработанных стоков добавлением водного

раствора универсального промывочного технического средства; нейтрализацию стоков производят с помощью концентрированного, 46%-ного водного раствора щелочи до получения слабощелочной среды в стоках, содержащих ионы тяжелых металлов, или щелочной среды в стоках, содержащих ионы марганца. Затем вводят концентрированные водные растворы коагулянта (140 г/дм<sup>3</sup>) и флокулянта (2 г/дм<sup>3</sup>) в количестве 100 мл на 100 л в нейтрализованные стоки с ионами тяжелых металлов или в соотношении 1:60 по объему в нейтрализованные стоки с ионами марганца. В качестве фильтровального материала применяют хемосорбционное волокно на основе полиакрилонитрильного волокна. Данный способ позволяет производить очистку концентрированных стоков с высокой эффективностью и получать концентрированные шламы как дополнительно утилизируемые продукты. 1 табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

**C02F 9/04** (2006.01)**C02F 1/62** (2006.01)**C02F 1/64** (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2005104780/15, 21.02.2005**(24) Effective date for property rights: **21.02.2005**(43) Application published: **10.08.2006**(45) Date of publication: **27.05.2007 Bull. 15**

Mail address:

**427968, Udmurtskaja Respublika, g. Sarapul,  
ul. Kalinina, 3, OAO "Ehlekond", glavnomu  
inzheneru A.V. Stepanovu**

(72) Inventor(s):

**Legoshina Vera Rashidovna (RU),  
Stepanov Aleksandr Viktorovich (RU),  
Lebedev Viktor Petrovich (RU),  
Bushlanova Svetlana Ivanovna (RU),  
Mukhamedzhanov Razaehl' Ravil'evich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo "Ehlekond"  
(RU)**

(54) **METHOD OF THE LOCAL REACTANT PURIFICATION OF THE SPENT CONCENTRATED SOLUTIONS FROM IONS OF THE HEAVY METALS AND MANGANESE**

(57) Abstract:

FIELD: environmental protection; methods of purification of the industrial waste waters containing the concentrated solutions with ions of the heavy metals and manganese.

SUBSTANCE: the invention is pertaining to purification of the industrial waste waters containing the concentrated solutions with ions of the heavy metals and manganese. The method provides for transformation of ions of the heavy metals and manganese into the low-soluble compounds by neutralization of the waste waters using the water solution of the alkaline reactant, settling of these compounds by means of addition of the water solutions of aluminum sulfate - as the coagulant and polyacrilamide - as the flocculant into the neutralized waste waters, settling-out of the neutralized waste waters, filtration of the settlings by means of the filtration material and the subsequent drain in the acidic-alkaline drainage of the purified waste waters with the contents of the ions of the heavy metals and manganese not exceeding the maximum permissible concentrations. In the beginning of the purification cycle conduct activation of the gathered spent waste waters by

addition of the water solution of the universal flushing technical mean. The waste waters neutralization is conducted by means of the concentrated 46 % water solutions of alkali up to production of the alkaline medium in the waste waters containing the ions of the heavy metals, or the alkaline medium in the waste waters containing the ions of manganese. Then introduce the concentrated water solutions of the coagulant (140 g/dm<sup>3</sup>) and the flocculant (2 g/dm<sup>3</sup>) in quantity of 100 ml per 100 l into the neutralized waste waters with ions of the heavy metals or in the ratio of 1:60 to the volume into the neutralized waste waters with ions of manganese. As the filtration material apply the chemisorption fiber on the basis of polyacrylonitrile fibers. The given method allows to conduct purification of the concentrated waste waters with the high efficiency and to produce the concentrated slimes as the additional reutilizable products.

EFFECT: the invention allows to conduct purification of the concentrated waste waters with the high efficiency and to produce the concentrated slimes as the additional reutilizable products.

1 ex

Изобретение касается всех производств, в процессе деятельности которых образуются стоки как из растворов, содержащих ионы тяжелых металлов, так и из растворов, содержащих ионы марганца, вышеустановленной предельно допустимой концентрации, и относится непосредственно к способам очистки отработанных растворов, особенно

5 концентрированных растворов.

Основные направления инженерной защиты окружающей природной среды от загрязнения и других видов антропогенных воздействий включают внедрение ресурсосберегающей, безотходной или малоотходной технологии, утилизацию и

10 детоксикацию отходов и, главное, экологизацию всего производства, при которой обеспечивалось бы включение всех видов взаимодействия с окружающей средой в естественные циклы круговорота веществ. Поэтому остается актуальной задачей разработка локальной, в условиях конкретного производственного участка предприятия, системы очистки стоков, включающей способ очистки, который можно было бы распространить на все подобные производства.

15 Известен способ очистки сточных вод с помощью ионообменных смол, описанный в учебном пособии С.С.Виноградова «Экологически безопасное гальваническое производство», под редакцией проф. В.Н.Кудрявцева, выпуск 3, приложение к журналу "Гальванотехника и обработка поверхности", М., «Глобус», 1998 г., с.164, 189, 223, согласно которому при ионообменной очистке из сточных вод гальванических производств

20 удаляют соли тяжелых, щелочных и щелочноземельных металлов, свободные минеральные кислоты и щелочи, а также некоторые органические вещества с помощью синтетических ионообменных смол (ионитов). Ионный обмен происходит в эквивалентных отношениях и в большинстве случаев является обратимым. Ионообменную очистку сточных вод обычно осуществляют путем их последовательного фильтрования через

25 катиониты (в форме  $H^+$ ) и аниониты (в форме  $OH^-$ ), что позволяет очистить растворы до требуемых предельно допустимых концентраций, вернуть в оборот до 95% очищенной воды и утилизировать тяжелые металлы.

Недостатками этого способа очистки являются необходимость как предварительного отделения промывных вод от концентратов, так и предварительной очистки сточных вод от

30 масел, поверхностно-активных веществ, растворителей и органических веществ; большой расход реагентов для регенерации ионитов и обработки смол; образование вторичных отходов, требующих дополнительной переработки, а также громоздкость оборудования и высокая стоимость самих смол.

Известен патент RU 02234463 C1, кл. C02F 1/52, опубл. 20.08.2004 г., в котором

35 описан способ очистки сточных вод, согласно которому выполняется очистка высококонцентрированных щелочных сточных вод и отработанных растворов при предварительном разбавлении их промывными или оборотными водами до содержания взвешенных веществ 8-15 г/л при водородном показателе pH 9,5 и выше с последующим осветлением коагуляцией с помощью хлорида магния в количестве 0,2-2 г/л и флокуляцией

40 с помощью полиакриламида или сульфометиленовой соли 2-метил 5-винилпиридина в количестве 1-5 мг/л и обеспечивается высокая степень очистки и утилизация шламов при пониженных затратах энергии.

Недостатками этого способа являются ограничение спектра производств производствами со щелочными стоками, то есть не рассматривается проблема содержания

45 ионов тяжелых металлов; необходимость предварительного существенного разбавления очищаемых растворов до приемлемой концентрации, что влечет за собой существенный расход воды и значительно удлиняет рабочий цикл очистки, и утилизации шламов на специально оборудованных полигонах, в результате чего вредные вещества загрязняют атмосферу и почву и могут попасть в подземные водные источники; сами же шламы не

50 представляют особой ценности для вторичного их использования, а все это не позволяет минимизировать ресурсо- и энергозатраты.

Известен патент JP 03287664, кл. C02F 1/62, опубл. 04.06.2002 г., в котором описан способ и устройство для обработки сточных вод, содержащих тяжелые металлы, согласно

которому выполняется нейтрализация сточных вод щелочью, затем добавляется высокомолекулярный коагулянт с последующим осаждением шлама, содержащего тяжелые металлы, осветленную воду выводят из процесса обработки, а часть шлама рециркулируют в процесс нейтрализации таким образом, что шлам сначала поступает в смесительный бак, а оттуда в бак нейтрализации, при этом щелочь подают либо в смесительный бак (когда содержание взвешенных загрязнений в сточных водах превышает заданное значение), либо в бак нейтрализации (когда содержание взвешенных загрязнений ниже заданного значения); соотношение рециркулируемого шлама и взвешенных загрязнений в сточных водах поддерживают в пределах 6-12.

Недостатком этого способа очистки является ограниченная возможность его применения - только для неконцентрированных растворов, невозможность очистить стоки до требуемых предельно допустимых концентраций, накопление неконцентрированных токсичных гальваношламов, использование которых в качестве вторичного сырья ограничено и которые подлежат размещению на городских полигонах, что способствует загрязнению окружающей среды.

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому изобретению (прототипом) является способ реагентной очистки от ионов тяжелых металлов промывных сточных вод, описанный в указанном выше учебном пособии, согласно которому очистка осуществляется путем перевода ионов тяжелых металлов в малорастворимые соединения (гидроксиды или основные карбонаты) за счет нейтрализации сточных вод с помощью различных щелочных реагентов, например гидроксидов кальция, натрия, магния, оксидов кальция, карбонатов натрия, кальция, магния. При нейтрализации кислых сточных вод известковым молоком, содержащим значительное количество известняка, а также растворами кальцинированной и каустической соды некоторые ионы тяжелых металлов осаждаются в виде

соответствующих основных карбонатов, которые менее растворимы в воде, чем соответствующие гидроксиды, в силу чего происходит более полный переход ионов тяжелых металлов в малорастворимую форму. Осаждение образующихся нерастворимых соединений осуществляется в отстойниках и занимает не менее 2-х часов. Для ускорения осветления нейтрализованных сточных вод к ним, перед их поступлением в отстойник, добавляется синтетический флокулянт в виде 0,1%-ного раствора полиакриламида в количестве 2-5 г на 1 м<sup>3</sup> сточных вод, в зависимости от содержания ионов тяжелых металлов. Влажность осадка после отстойников составляет 98-99,5%. Для снижения влажности осадка применяется дополнительное отстаивание в шламоуплотнителе в течение 3-5 суток с последующей подачей его на узел обезвоживания. Кроме того, в отдельных случаях перед сбросом очищенных сточных вод в канализацию или при последующем их обессоливании методами ионного обмена или электролиза требуется снижение концентрации взвешенных веществ в очищенной воде. В таком случае осветление стока осуществляется путем пропускания его через фильтры с песчаной или двухслойной (песок, керамзит) загрузкой, а также через фильтры с плавающей загрузкой.

Недостатками прототипа являются громоздкость оборудования; невозможность обработки на нем концентрированных растворов, то есть имеется необходимость существенного разбавления водой очищаемых стоков для предварительного снижения их концентрации; значительный расход реагентов; затрудненность извлечения из шлама ионов тяжелых металлов для их утилизации; потребность в значительных площадях для размещения шламоотвалов.

Задачей изобретения является очистка стоков, содержащих отработанные концентрированные растворы, как от ионов тяжелых металлов, например меди, никеля, цинка, меди-никеля, меди-никеля-цинка и др., так и от ионов марганца без предварительного их разбавления водой, при этом достигается технический результат, заключающийся в повышенной эффективности процесса очистки, когда обеспечивается резкое снижение содержания ионов тяжелых металлов, марганца с последующим достижением безопасных величин их концентрации в очищенных растворах без применения дополнительного оборудования и за существенно меньшее время и,

следовательно, получение нормативно очищенных стоков с наименьшими затратами.

Эта задача решается в предлагаемом способе локальной реагентной очистки отработанных концентрированных растворов от ионов тяжелых металлов, марганца, который включает в себя активацию, т.е. возбуждение или усиление активности («Словарь иностранных слов», М., изд. ООО «Русский язык - Медиа», 2003), стоков, последующую  
5 нейтрализацию их концентрированным водным раствором щелочи до получения определенной щелочной среды, которая необходима для последующего осаждения ионов тяжелых металлов, марганца с помощью концентрированных коагулянтов и флокулянтов и  
10 фильтрования с помощью хемосорбционного волокна, представляющего собой ионообменное волокно Na- или H-формы на основе полиакрилнитрильного волокна, например, марки ВИОН КН-1 ТУ 2272-112-17277875-2003, с целью извлечения ионов тяжелых металлов или марганца из жидкой среды. При этом активация не только позволяет  
15 ускорить процесс очистки сточных вод и других растворов без применения специальных ускоряющих процесс средств, но и дает синергический эффект, если производить ее с помощью универсального промывочного технического средства, представляющего собой  
20 водный раствор-комплекс неионогенных, ионогенных ПАВ с добавками, содержащий в качестве основных компонентов кремнийорганические композиции неионогенных ПАВ, гидроксида натрия, и ионогенных ПАВ - алкилбензолсульфонаты, и соли высших жирных кислот, например, марки УПТС2002 ТУ 2458-001-455229898-2002, действующего еще и как  
25 высокоэффективное моющее средство, ингибитор и деэмульгатор. Высокая эффективность очистки достигается за счет его избирательного воздействия на цепи химических веществ путем разрыва межфазового натяжения между поверхностью очищаемого отработанного  
раствора и реагента. В результате такой локальной реагентной очистки образуются концентрированные гальваношламы, содержащие ионы меди, никеля, цинка, железа, меди-  
30 никеля, меди-никеля-цинка и др., или шламы, содержащие ионы марганца, с влажностью осадка 52-70%, которые можно утилизировать на предприятиях, где они послужат вторичным сырьем.

Локальная реагентная очистка отработанных концентрированных растворов от ионов тяжелых металлов, марганца является ресурсосберегающим и малоотходным  
30 технологическим процессом, который позволяет очищать также и небольшие партии таких растворов, получать концентрированные шламы в качестве дополнительных продуктов и иметь прибыль от их реализации. При этом существенно снижается расход воды и реагентов и исключается накопление отходов, что способствует в конечном счете не  
35 только уменьшению токсичных отходов на городских полигонах, но и снижению загрязнений подземных водных источников и атмосферного воздуха. Более того, локальную очистку стоков по предложенному способу можно производить на любом предприятии с подобными стоками, обеспеченном приточно-вытяжной вентиляцией.

Предлагаемое изобретение реализовано в масштабах серийного производства на ОАО «Элеконд», г.Сарапул.

40 Принципиальная технологическая схема локальной реагентной очистки отработанных концентрированных растворов от ионов тяжелых металлов, марганца включает в себя следующие этапы:

1. Сбор отработанных концентрированных кислых растворов и концентрированных промывных вод в ванны-накопители и активация их с помощью водного раствора  
45 (разбавление 1:100) универсального промывочного технического средства путем добавления его в ванны в соотношении 1:1 по объему.

2. Нейтрализация концентрированным, 46%-ным, водным раствором щелочи (едкий натр) отработанного раствора с ионами тяжелых металлов до получения слабощелочной среды с водородным показателем pH 9-10, а отработанного раствора с ионами марганца -  
50 до получения щелочной среды с pH 12.

3. Введение концентрированных водных растворов коагулянта (сульфат алюминия - 140 г/дм<sup>3</sup>) и флокулянта (полиакриламид - 2 г/дм<sup>3</sup>) в нейтрализованные растворы с ионами тяжелых металлов в количестве 100 мл на 100 л, а в нейтрализованные растворы с ионами

марганца - в соотношении 1:60 по объему и тщательное перемешивание.

4. Перекачка нейтрализованных щелочных стоков в ванну-отстойник и отстаивание не менее 2 часов.

5. Фильтрация осветленного стока и осадка (обезвоживание) с помощью хемосорбционного волокна.

6. Слив очищенного раствора в кислотощелочную канализацию.

7. Упаковка концентрированного шлама в полиэтиленовые мешки для утилизации на другом предприятии.

Результаты, полученные в ходе промышленного внедрения локальной реагентной очистки гальваностоков (участок 1) и стоков с участка осаждения азотнокислого марганца (участок 2), а также экспериментальные данные по способу-прототипу приведены в таблице.

Представленные данные показывают высокую эффективность заявляемого способа, который позволяет получить резкое снижение концентрации ионов тяжелых металлов и марганца - до допустимых значений, которые способ-прототип сам по себе, без дополнительных мер, например последующего разбавления водой, не обеспечивает.

Очищаемые стоки с участка	Название ингредиента	Предельно допустимая концентрация, мг/дм <sup>3</sup>	Фактическая концентрация, мг/дм <sup>3</sup>		
			До очистки	После очистки	
				Заявляемый способ	Прототип
1	медь	0,02	5770	0,02-0,2	0,38-1,24
	никель	0,13	7550	0,13	0,25-0,7
	цинк	0,19	5400	0,2	0,3-0,7
	железо	0,95	6182	0,057	0,68-1,34
2	марганец	0,03	17000	0,03 и менее	1,46-1,8

#### Формула изобретения

Способ локальной реагентной очистки отработанных концентрированных растворов от ионов тяжелых металлов, марганца, заключающийся в переводе ионов тяжелых металлов, марганца в малорастворимые соединения путем нейтрализации сточных вод с помощью водного раствора щелочного реагента, осаждении этих соединений путем добавления водных растворов сульфата алюминия как коагулянта и полиакриламида как флокулянта в нейтрализованные стоки, отстаивании стоков, фильтрации осадка с помощью фильтровального материала и последующем сливе в кислотощелочную канализацию очищенных стоков с содержанием ионов тяжелых металлов, марганца не выше предельно допустимых концентраций, отличающийся тем, что в начале цикла очистки производят активацию собранных отработанных стоков добавлением 1:1 по объему водного раствора с разбавлением 1:100 универсального промывочного технического средства, представляющего собой водный раствор-комплекс неионогенных, ионогенных ПАВ с добавками, содержащий в качестве основных компонентов кремнийорганические композиции неионогенных ПАВ, гидроксида натрия, и ионогенных ПАВ-алкилбензолсульфонаты и соли высших жирных кислот, нейтрализацию стоков производят с помощью концентрированного 46%-ного водного раствора щелочи до получения слабощелочной среды с pH 9-10 в стоках, содержащих ионы тяжелых металлов, или щелочной среды с pH 12 в стоках, содержащих ионы марганца, введение концентрированных водных растворов коагулянта и флокулянта с концентрацией 140 г/дм<sup>3</sup> и 2 г/дм<sup>3</sup> соответственно, производят в количестве 100 мл на 100 л в нейтрализованные стоки с ионами тяжелых металлов, в соотношении 1:60 по объему в нейтрализованные стоки с ионами марганца, в качестве фильтровального материала применяют хемосорбционное волокно, представляющее собой ионообменное волокно Na- или H-формы на основе полиакрилонитрильного волокна.