



(51) МПК
C02F 11/14 (2006.01)
C02F 1/56 (2006.01)
B01D 21/01 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2009122374/05**, 13.11.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.11.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
14.11.2006 EP 06123985.1

(43) Дата публикации заявки: **20.12.2010** Бюл. № 35

(45) Опубликовано: **10.08.2012** Бюл. № 22

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **WO 00/47527 A1, 17.08.2000. ВЕЙЦЕР Ю.И., МИНЦ Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. - М.: Стройиздат, 1984, с.42. JP 10249400 A, 22.09.1998. RU 2006103989 A, 10.06.2006. RU 2222502 C2, 27.01.2004. SU 994444 A, 07.02.1983. DE 4306652 A1, 08.09.1994. FR 2687396 A1, 20.08.1993.**

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **15.06.2009**

(86) Заявка РСТ:
EP 2007/062296 (13.11.2007)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/058973 (22.05.2008)

Адрес для переписки:

103735, Москва, ул.Ильинка, 5/2, ООО "Союзпатент", пат.пов. О.И.Воль, рег. № 1101

(72) Автор(ы):

РЕМИ Марк Жозеф Анри (ВЕ)

(73) Патентообладатель(и):

С.А. ЛУАСТ РЕШЕРШ Э ДЕВЕЛОПМЕН (ВЕ)

(54) СПОСОБ ОБРАБОТКИ ШЛАМОВ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано для обработки органических и маслянистых шламов сооружений по очистке муниципальных стоков, отходов сельскохозяйственного производства и пищевой промышленности. Для осуществления способа проводят добавление к шламам щелочного агента на основе извести и, по меньшей мере, одного анионного

органического флокулянта, флокуляцию шламов и разделение флокулированных шламов на обезвоженный шлам и жидкую фазу. Шлам, предназначенный для обезвоживания, имеет значение рН ниже 9. Щелочной агент на основе извести выбирают из группы, в которую входит негашеная известь, порошкообразная известь, которая была частично или полностью погашена, или гашеная известь в виде суспензии в водной

фазе, которой для достижения рН 12 в водном растворе $\text{NH}_4\text{Cl}/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, имеющем значение рН 7,5, необходимо время $t_{\text{pH}12}$ равное 90 с или меньше. Анионный органический флокулянт является анионным полимером, обладающим средней молекулярной массой свыше 500000 Да, предпочтительно свыше 1000000 Да, более

предпочтительно от $5 \cdot 10^6$ до $35 \cdot 10^6$ Да и наиболее предпочтительно от $15 \cdot 10^6$ до $30 \cdot 10^6$ Да. Способ обеспечивает простую, быструю и непрерывную технологию с достижением максимально полной флокуляции и получения однородного, стабильного, обезвоженного шлама. 9 з.п. ф-лы, 6 пр., 3 табл.

RU 2458013 C2

RU 2458013 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C02F 11/14 (2006.01)
C02F 1/56 (2006.01)
B01D 21/01 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2009122374/05, 13.11.2007**

(24) Effective date for property rights:
13.11.2007

Priority:

(30) Convention priority:
14.11.2006 EP 06123985.1

(43) Application published: **20.12.2010 Bull. 35**

(45) Date of publication: **10.08.2012 Bull. 22**

(85) Commencement of national phase: **15.06.2009**

(86) PCT application:
EP 2007/062296 (13.11.2007)

(87) PCT publication:
WO 2008/058973 (22.05.2008)

Mail address:

**103735, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO
"Sojuzpatent", pat.pov. O.I.Vol', reg. № 1101**

(72) Inventor(s):

REMI Mark Zhozef Anri (BE)

(73) Proprietor(s):

**S.A. LUAST REShERSh Eh DEVELOPMEN
(BE)**

(54) SLUDGE TREATMENT METHOD

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used to treat organic and oily sludge at treatment facilities for municipal wastes, agricultural and food industry wastes. To realise the method, a lime-based alkaline agent and at least one anionic organic flocculant are added to the sludge, the sludge undergoes flocculation and the flocculated sludge is separated into dehydrated sludge and a liquid phase. The sludge meant for dehydration has pH lower than 9. The lime-based alkaline agent is selected from a group comprising unslaked lime, powdered lime which is partially or completely slaked, or slaked lime in

form of a suspension in an aqueous phase which, in order to achieve pH=12 in the aqueous $\text{NH}_4\text{Cl}/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ solution having pH=7.5, a time $t_{\text{pH}12}$ equal to or less than 90 s is required. The anionic organic flocculant is an anionic polymer, having average molecular weight higher than 500000 Da, preferably higher than 1000000 Da, more preferably from $5 \cdot 10^6$ to $35 \cdot 10^6$ Da and even more preferably from $15 \cdot 10^6$ to $30 \cdot 10^6$ Da.

EFFECT: method provides a simple, fast and continuous technique while achieving complete flocculation and obtaining a homogeneous, stable, dehydrated sludge.

10 cl, 6 ex, 3 tbl

Настоящее изобретение относится к способу обработки шламов, включающему
- добавление к шламам, которые характеризуются первым значением рН,
щелочного агента на основе извести с целью повышения рН до второго значения,
которое выше первого значения,

5 - добавление, по меньшей мере, одного анионного органического флокулянта,
обладающего активностью при упомянутом втором значении рН,
- флокуляцию шламов,
- разделение флокулированных шламов на обезвоженный шлам и жидкую фазу.

10 Более конкретно, изобретение относится к обработке органических или
маслянистых шламов.

В контексте настоящего изобретения под органическими или маслянистыми
шламами подразумевают все шламы за исключением минеральных шламов согласно
15 классификации, приведенной на стр.119-123 публикации, использованной в настоящем
документе для ссылки: *Mémento technique de l'eau*, («Технический справочник по воде») 9^é éd., ed. du Cinquantenaire, Rueil-Malmaison: Degrémont, 1989, том 2. К категории
органических или маслянистых шламов относятся, например, шламы сооружений по
очистке муниципальных стоков и отходов сельскохозяйственного производства и
20 пищевой промышленности. Речь может также идти и о других шламах, которые
имеют более кислую реакцию. Исходный уровень рН этих шламов ниже 9 и зачастую
ниже 8.

Как правило, перед сгущением шламы сначала декантируют. Затем их подвергают
стадии агрегирования, которая называется коагуляцией и/или флокуляцией с
25 последующим обезвоживанием, то есть разделением на твердую и жидкую фазы,
которое проводят в большинстве случаев с использованием ленточного фильтра,
фильтр-пресса или центробежного декантатора. Помимо уменьшения объема цель
этой обработки заключается в облегчении погрузочно-разгрузочных операций со
шламом, его транспортировки и хранения.

Введение в шламы соединения кальция, обычно извести, зачастую связано в
упомянутой выше обработкой, которую проводят для обеззараживания и
стабилизации шламов с целью их долговременного хранения (штабелирование и т.д.) и
35 для заметного улучшения их свойств при применении (способность к прессованию в
виде гранул, способность к разбрасыванию и тому подобное) или для повышения их
агрономической ценности [Труды 5-й Европейской конференции по твердым
веществам биологического происхождения и органическим остаткам, Уэйкфилд
(Великобритания), ноябрь 2000, статья 66 (Acta 5th European Biosolids and Organic
40 Residuals Conference, Wakefield (UK), November 2000, paper 66)].

Под негашеной известью понимают твердое минеральное вещество, состоящее в
основном из окиси кальция СаО. В негашеной извести присутствуют примеси, в
частности такие соединения, как окись магния MgO, кремния SiO₂ или алюминия Al₂O₃
и тому подобное, в концентрации на уровне нескольких процентов. Понятно, что эти
45 примеси, которые приведены вышеуказанными формулами, на деле могут
присутствовать в других фазах. Более конкретно, оксид кремния в действительности
большой частью может состоять из силикатов.

Под гашеной или гидратной известью понимают совокупность твердых частиц,
50 состоящих главным образом из гидроксиды кальция Са(ОН)₂, которая была получена
путем "тушения" негашеной извести водой, иногда называемого "гидратацией".
Очевидно, что эта гашеная известь может содержать упомянутые выше примеси,
которые присутствовали в негашеной извести.

Под известковым молоком понимают водную суспензию, приготовленную из негашеной или гидратной извести.

Под анионным органическим флокулянтom понимают анионный полимер, обладающий молекулярной массой свыше 500000 Да, предпочтительно свыше 1000000 Да и наиболее предпочтительно свыше 5000000 Да. Обычно эти полимеры подразделяют в зависимости от длины цепи, в частности, на полимеры с короткой цепью и на полимеры с длинной цепью. Как правило, молекулярная масса полимеров с короткой цепью составляет в среднем от нескольких тысяч до нескольких десятков тысяч Дальтон. Их размер позволяет им просачиваться между другими молекулами, что придает им диспергирующие свойства. Молекулярная масса полимеров с длинной цепью составляет от нескольких сотен тысяч до нескольких миллионов Дальтон. Длинная цепочка позволяет им «соединять мостиками» другие молекулы, придавая им свойства флокулянта.

Известь можно добавлять к шламу до (предварительное известкование) или после (последующее известкование) упомянутого выше этапа обезвоживания.

Помимо того, что последующее известкование представляет собой дополнительный этап перемешивания в способе обработки шлама, эта дополнительная операция имеет ряд недостатков, в числе которых:

- нарушение структуры шлама,
- трудность перемешивания извести с обезвоженным шламом и, следовательно,
- неоднородность распределения извести в среде.

Все эти недостатки стали причиной более пристального внимания к добавлению извести до обезвоживания, т.е. предварительного известкования.

Упомянутое выше агрегирование обычно облегчается за счет добавления коагулянта, в числе которых могут быть соли железа или алюминия, как предлагается в заявке WO 2006/030102. Однако применение этих солей имеет ряд недостатков, среди которых существенное увеличение количества сухого вещества в шламе, агрессивное воздействие почти на все металлы, включая нержавеющую сталь, по причине их высокой коррозионной активности и опасность для операторов, обусловленная раздражающими и даже токсичными свойствами пыли, которая образуется при проведении манипуляций с этими солями.

Для устранения этих недостатков на практике стали осуществлять флокуляцию путем добавления органических соединений; в этом случае, для обработки органического шлама обычно применяют катионные флокулянты.

Однако согласно современным данным, приведенным в патенте EP 1154958 B1, катионные полимеры, как правило, быстро разрушаются при pH от 9 до 10. Поэтому в большинстве случаев предварительное известкование невозможно проводить непосредственно перед флокуляцией, поскольку катионный полимер не будет успевать действовать до того, как уровень pH шлама не достиг критической величины, после которой происходит дефлокуляция в результате добавления извести. В частности, в упомянутом выше европейском патенте EP 1154958 и в международной заявке WO 2005/014495 предложено решение этой проблемы путем использования специальных соединений кальция или магния, которые способствуют повышению pH шлама, достаточно отсроченному по времени, чтобы обеспечить катионному полимеру возможность действовать в качестве флокулянта до разделения твердой и жидкой фазы. Но эти упомянутые специфические соединения не подходят для всех случаев применения.

Действительно, на практике поддержание pH после известкования до конца

флокуляции ниже величины, при которой происходит распад катионного органического флокулянта, будет зависеть от количества извести, уровня отсроченной щелочной реакции использованной извести, содержания сухого вещества и буферных свойств жидкого шлама. Принимая во внимание то, что в промышленных условиях
5 содержание сухого вещества и буферные свойства шлама могут колебаться в довольно широких пределах, внедрение способов, использующих известь с отсроченным появлением щелочной реакции, иногда весьма сложно. Еще одним недостатком применения катионного органического флокулянта в сочетании с
10 известью является выделение летучих аминов, которое усиливается при повышенном уровне pH (CHANG, J.; ABU-ORF, M.; DENTEL, S., Alkylamine odors from degradation of flocculant polymers in sludges., Water Research, 2005, 39(14), pp.3369-3375). Наконец, применение соединений, задерживающих повышение pH, приводит к удлинению
15 комбинированной стадии флокуляции и известкования, несовместимой с некоторыми способами непрерывного обезвоживания.

С другой стороны, в заявке WO-9605142 предложен способ, который был указан в начале описания. Этот способ предусматривает флокуляцию не шлама, а потока сточных вод, имеющих pH более 10,2, который включает стадию повышения pH до
20 уровня выше 10,2, если первоначальный показатель был ниже, добавление ионов Mg и интенсивное перемешивание с флокулянтom с большой молекулярной массой, обладающим выраженными анионными свойствами. Повышение pH может достигаться добавлением любого вещества: MgO, извести или гидроокиси натрия. Аналогичным образом в заявке JP-54025268 описан способ флокуляции шлама,
25 включающий добавление щелочи, NaOH или KOH, для получения pH выше 10, с последующим добавлением CaCl₂ и добавлением анионного и/или неионного флокулянта. Эти два способа предусматривают несколько стадий, более конкретно, повышение pH шлама до уровня, превышающего 10, затем добавление Mg или CaCl₂, с
30 предварительным введением анионного флокулянта, что значительно удлиняет продолжительность обработки шлама или сокращает время флокуляции.

В заявке JP-A-04-040286 предложено применять к шламу рыбной промышленности соединение кальция, растворимое в воде, и до или после этого применения, добавлять органический флокулянт, который может быть катионным, анионным или неионным.
35 В этих случаях принимают во внимание только pH водной фазы, которую рекомендуется нейтрализовать кислотой после добавления щелочного соединения кальция. Во всех приведенных примерах обработанные шламы сначала имеют сильную щелочную реакцию, и между применением соединения кальция и
40 добавлением органического флокулянта всегда проводят нейтрализацию. В качестве соединения кальция используют либо высокощелочные соединения типа извести, либо соли кальция, такие как галогениды, нитрат или ацетат. Цель изобретения состоит в получении воды, очищенной в результате обработки шлама.

Задачей настоящего изобретения является устранение недостатков упомянутых технологий, разработанных ранее, за счет создания простого, быстрого и
45 предпочтительно непрерывного способа обработки шлама, количество стадий которого будет максимально ограничено, и конечная цель которого состоит в достижении максимально полной флокуляции и получении однородного
50 обезвоженного шлама, обладающего лучшими свойствами в плане обеззараживания, стабилизации или другими свойствами, полезными при применении.

Для решения этой задачи настоящее изобретение предлагает способ обработки шламов как он изложен в начале описания, в котором у шлама, предназначенного для

обезвоживания, упомянутое первое значение рН составляет ниже 9, и щелочной агент на основе извести вызывает упомянутое повышение рН до упомянутого второго значения менее чем за 5 мин.

5 Способ обработки шлама по изобретению решает проблемы продолжительности флокуляции, связанной с предварительным известкованием, и/или позволяет сократить количество добавляемого флокулянта, в частности, по сравнению с использованием катионных флокулянтов. Кроме того, число стадий обработки шлама по изобретению ограничено, притом, что предлагаемый способ позволяет уменьшить
10 влажность обезвоженного шлама является простым, быстрым и адаптированным к целому ряду применений. Такой обезвоженный шлам по изобретению, обладает всеми свойствами, которыми обладает шлам, обработанный известью, в плане обеззараживания и стабилизации шлама с целью его длительного хранения (способность к штабелированию и т.п.), а также в плане заметного улучшения его
15 требуемых для применения свойств (способность к прессованию в виде гранул, способность к разбрасыванию и тому подобное) или для повышения его агрономической ценности.

Такой обработкой является предварительное известкование шлама.

20 Анионные флокулянты не проявляют активность в отношении флокуляции органического шлама, имеющего показатель рН ниже 10, и даже 11, или 12.

Изобретение решает проблему отсутствия активности анионных флокулянтов при добавлении к шламу, предназначенному для гидратации и имеющему показатель рН ниже 9, более конкретно ниже 8, щелочного агента на основе извести, который
25 способен быстро повысить значение рН до уровня выше 11, предпочтительно 12, с тем, чтобы обеспечить полную флокуляцию ставшим активным анионным флокулянтом до стадии разделения твердой/жидкой фракции (обезвоживание). Для этого повышение рН должно происходить достаточно быстро (менее чем за 5 мин, предпочтительно менее чем за 3 мин, более предпочтительно менее чем за 2 мин, или
30 даже менее чем за 1 мин), с тем, чтобы обезвоживание можно было начинать в кратчайшее время после добавления щелочного агента на основе извести и анионного флокулянта, при сохранении флокуляции шлама на удовлетворительном уровне.

Такой способ, предусматривающий применение анионного флокулянта, устраняет
35 недостаток преждевременного распада флокулянтов, который обычно наблюдается при использовании катионных флокулянтов.

Способ предусматривает, что щелочной агент на основе извести и, по меньшей мере, один упомянутый флокулянт предназначены для одновременного или
40 разделенного во времени использования для обработки шлама. Порядок введения веществ не является критическим. С равным успехом можно предусмотреть добавление извести до, одновременно или после внесения флокулянта, однако предпочтительно добавлять известь до внесения флокулянта.

Таким образом, способ обработки шлама по изобретению позволяет проводить
45 обработку посредством ограниченного числа стадий; после необязательной, обычно проводимой в начале стадии декантации/сгущения, выполняют только одну стадию добавления и перемешивания флокулянта, с которым связано добавление щелочного агента на основе извести, с последующей стадией обезвоживания (разделения твердой и жидкой фазы). При этом не требуется никакой другой предварительной,
50 промежуточной или последующей стадии, поскольку известкование объединено со стадией флокуляции. Кроме того, твердая фракция после обезвоживания обладает всеми преимуществами, которыми должен обладать шлам, обработанный известью, в

5 плане однородности, обеззараживания, удобства проведения погрузочно-разгрузочных операций и стабилизации шлама с целью его длительного хранения (способность к штабелированию и т.п.), а также в плане заметного улучшения его свойств, требуемых при применении (способность к прессованию в виде гранул, способность к разбрасыванию и тому подобное) или повышения его агрономической ценности.

10 Важно, чтобы повышение рН шлама было быстрым, чтобы максимально сократить продолжительность стадии флокуляции, которая предшествует обезвоживанию, и, в частности, позволить непрерывно проводить разделение твердой и жидкой фракции, более конкретно, с помощью центрифуг или ленточных фильтров.

15 Флокуляцию шлама по изобретению, более конкретно органического или маслянистого шлама, проводят с применением в качестве флокулянта анионного полимера, обладающего молекулярной массой более 500000 Да, предпочтительно более 1000000 Да, более предпочтительно от $5 \cdot 10^6$ до $35 \cdot 10^6$ Да и наиболее предпочтительно от $15 \cdot 10^6$ до $30 \cdot 10^6$ Да; и предварительное известкование по изобретению, связанное со стадией флокуляции, осуществляется путем добавления щелочного агента на основе извести.

20 В предпочтительном варианте осуществления изобретения щелочной агент на основе извести выбирают из группы, в которую входит негашеная известь, порошкообразная известь, которая была частично или полностью погашена, или гашеная известь, и используют в виде суспензии в водной фазе, которой для достижения рН 12 в водном растворе $\text{NH}_4\text{Cl}/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, с исходным значением рН 7,5, необходимо время $t_{\text{pH}12}$, равное 90 с или меньше, предпочтительно равное 60 с или меньше, при следующей процедуре определения времени $t_{\text{pH}12}$:

13,24 г NH_4Cl и 3,465 г $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ растворяют в 1 л деионизированной воды.

30 200 г раствора $\text{NH}_4\text{Cl}/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ наливают в химический стакан объемом 500 см^3 и подвергают механическому перемешиванию со скоростью 400 об/мин. Затем в этот раствор помещают электрод для определения рН, что позволяет регистрировать изменение рН во времени.

35 Взвешивают 1,2 г порошкообразной извести или, в случае применения известкового молока, эквивалентное количество по содержанию твердого вещества и помещают в раствор $\text{NH}_4\text{Cl}/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Исходное значение рН раствора составляет 7,5, этот показатель изменяется после добавления извести до уровня, превышающего 12.

Этот тест считается законченным, когда значение рН стабилизируется.

40 Процедуру повторяют еще раз и на основании двух полученных кривых определяют среднее время достижения значения рН 12, параметр, обозначенный как $t_{\text{pH}12}$.

45 Такую известь можно отнести к категории извести с ускоренным развитием щелочной реакции в отличие от извести с замедленным развитием щелочной реакции, которая обычно применялась в ранее разработанных способах. В частности, применение извести в форме известкового молока облегчает смешивание с обрабатываемым шламом.

50 Предпочтительно можно предусмотреть применение в качестве извести по изобретению извести как в порошкообразной форме, так и в форме суспензии, состоящей из частиц, d_{50} которых равен или меньше 30 мкм, предпочтительно равен или меньше 20 мкм.

Предпочтительно известью является негашеная известь, погашенная частично, содержание в которой гашеной извести или степень гидратации, составляет от 1 до 20% по массе. Предпочтительно, частицы такой извести имеют размер менее 500 мкм, предпочтительно 100 мкм.

В следующем воплощении варианта осуществления изобретения, известью является негашеная известь, погашенная частично, или известковое молоко, содержащее некоторое количество гидроокиси щелочного металла. Предпочтительно эта известь содержит гидроокись щелочного металла в количестве больше 0 и меньше 10% по массе. Предпочтительно в качестве гидроокиси щелочного металла используют NaOH или KOH.

Неожиданно оказалось, что добавление к любому шламу известкового молока, содержащего небольшое количество гидроокиси щелочного металла, более конкретно NaOH или KOH, которое составляет менее 10% по массе по отношению к $\text{Ca}(\text{OH})_2$, приводит к более быстрому повышению pH среды, чем добавление соответствующего известкового молока без примеси гидроокиси щелочного металла.

Более того, совершенно неожиданно оказалось, что обезвоженный шлам, полученный в результате предварительного известкования известковым молоком с добавлением гидроокиси щелочного металла, в итоге характеризуется содержанием сухого вещества, превышающим этот показатель обезвоженного шлама, который был получен в тех же условиях обработки, но при известковании соответствующим известковым молоком без добавок. Это снижение влажности является важным, поскольку оно кардинально увеличивает эффективность обработки шлама и известкования.

Упомянутый, по меньшей мере, один анионный органический флокулянт по изобретению может быть выбран, например, из группы, включающей полиэлектролиты на основе полимеров или сополимеров акриловой кислоты, акрилатов, акриламида и их смесей. Способ обработки шлама по изобретению, более конкретно обработки органического или масляного шлама, позволяет обеспечить обезвоживание шлама путем добавления анионного флокулянта в гораздо меньшем количестве, чем при применении катионного флокулянта, использовавшегося в ранее разработанных способах. Как правило, для данного шлама и фиксированного результата обезвоживания потребление анионного флокулянта уменьшается примерно на $1/2 - 2/3$ по сравнению с потреблением катионного флокулянта.

Другие способы осуществления способа по изобретению указаны в приложенной формуле изобретения.

Далее изобретение более подробно будет описано с помощью примеров, не являющихся ограничивающими. В этих примерах речь идет об известковом молоке с содержанием сухого вещества 20%. Эта суспензия была приготовлена путем взбалтывания 200 г гашеной извести ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) в $0,8 \text{ дм}^3$ воды. Известковое молоко, активированное едким натром, было получено на основе упомянутого известкового молока путем добавления при перемешивании NaOH в виде хлопьев, из расчета 2,5 г, 6,3 г и 15,9 г. Весовой процент NaOH по отношению к $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\% \text{ NaOH}/\text{Ca}(\text{OH})_2$) в трех вариантах известкового молока составляет соответственно 1,3%, 3,2% и 8%, а их теоретический показатель pH - 13,5, 13,9 и 14,3.

Анионный органический флокулянт, который был использован в примерах, поступает в продажу под торговым названием OPTIFLOC 4% anion и выпускается компанией Kemira Chemicals S.A. Можно также использовать, например, полимеры EM 630, EM 635, которые производит компания SNF Floerger®.

Если не указано иное, в приведенных ниже примерах, проценты указаны в расчете на массу.

Пример 1

Шлам со станции очистки промышленных стоков с содержанием сухого вещества (СВ) 1% был подвергнут обработке по изобретению путем добавления известкового молока и анионного флокулянта и последующему обезвоживанию способом, моделирующим удаление воды в центрифуге. Доза флокулянта составила 0,9% действующего вещества по отношению к содержанию сухого вещества в шламе, предназначенном для обработки. Доза извести в пересчете на эквивалент $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по отношению к СВ составила 20,5%.

По предпочтительному способу осуществления изобретения эту процедуру повторили, заменив известковое молоко известковым молоком с добавлением NaOH , которое описано выше с содержанием 3,2% NaOH по отношению к $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Для сравнения обработка была выполнена в третий раз, но на этот раз без добавления известкового молока. Флокуляция была обеспечена с помощью катионного флокулянта, как было рекомендовано в ранее разработанных способах, который был введен в минимальной дозе, позволяющей получить отделяемые от жидкости хлопья, а именно 3,1% действующего вещества по отношению к СВ.

Результаты содержания сухого вещества после обезвоживания (столбец СВПО %) и уменьшение количества шлама $(Q_2 - Q_1)/Q_1$, которое теоретически оценивает влияние добавления известкового молока на количество полученного шлама, приведены в таблице 1. Q_1 представляет собой количество шлама, полученное без добавления извести и Q_2 - количество шлама, полученное при добавлении извести перед обезвоживанием. В таблице также указаны тип известкового молока, тип флокулянта, доза флокулянта и доза извести, вносимые при каждом опыте.

В рамках этого примера применение по изобретению известкового молока и известкового молока с добавлением NaOH позволяет в три раза уменьшить дозу флокулянта, который вводят для обеспечения флокуляции, и позволяет сократить количество шлама. Более того, уменьшение количества шлама выражено в большей степени в случае использования известкового молока с добавлением NaOH (9,1% вместо 5,6%).

					Таблица 1	
Тип известкового молока	Тип флокулянта	Доза флокулянта, % действующего вещества/СВ	Доза извести, % $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{СВ}$	СВПО, %	$\frac{Q_2 - Q_1}{Q_1}$	
Отсутствует	Катионный	3,10		14,1		
ИМ 20% по изобретению	Анионный	0,90	20,5	18,0	-5,6%	
ИМ 20% по изобретению + 3,2% $\text{NaOH}/\text{Ca}(\text{OH})_2$	Анионный	0,90	20,5	18,7	-9,1%	
ИМ = известковое молоко						
СВ = сухое вещество шлама до обработки						
СВПО = содержание сухого вещества после обезвоживания.						

Пример 2

Шлам со станции очистки муниципальных стоков с содержанием сухого вещества 4,1% был обработан по изобретению известковым молоком, содержащим 1,3% NaOH по отношению к $\text{Ca}(\text{OH})_2$, была проведена его флокуляция анионным флокулянтom с последующим обезвоживанием, как описано в примере 1.

Эта операция была проведена повторно с применением либо известкового молока с содержанием 3,2% $\text{NaOH}/\text{Ca}(\text{OH})_2$, либо известкового молока с содержанием 8%

NaOH/Ca(OH)₂.

Для сравнения обработка шлама была выполнена без добавления известкового молока. В этом последнем случае флокуляция была обеспечена с помощью катионного флокулянта, который был введен в минимальной дозе, позволяющей

получить отделяемые от жидкости хлопья. Результаты представлены в таблице 2, которая аналогична таблице 1. В этой таблице также указаны тип известкового молока, тип флокулянта, доза флокулянта и доза извести, вносимые при каждом опыте.

В рамках этого примера применение известкового молока с добавлением NaOH позволяет в два раза уменьшить дозу флокулянта, который вводят для обеспечения флокуляции, и позволяет сократить количество шлама на 4-6%. Это уменьшение выражено тем сильнее, чем больше количество едкого натра, добавленного к известковому молоку.

Тип известкового молока	Тип флокулянта	Доза флокулянта, % действующего вещества/СВ	Доза извести, % Ca(OH) ₂ /СВ	СВПО, %	$\frac{Q2 - Q1}{Q1}$
Отсутствует	Катионный	1,05		21,4	
ИМ 20% по изобретению + 1,3% NaOH/Ca(OH) ₂	Анионный	0,53	30,0	28,9	-3,7%
ИМ 20% по изобретению + 3,2% NaOH/Ca(OH) ₂	Анионный	0,53	30,0	29,0	-4,1%
ИМ 20% по изобретению + 8% NaOH/Ca(OH) ₂	Анионный	0,53	30,0	29,7	-6,3%

Пример 3

Шлам со станции очистки муниципальных стоков с содержанием сухого вещества 3,5% был обработан по изобретению дозой 30% Ca(OH)₂/СВ, либо известковым молоком с содержанием СВ 20%, либо таким известковым молоком, которое было активировано добавлением NaOH из расчета 8% NaOH/Ca(OH)₂. Изменение рН шлама со станции очистки сточных вод после добавления извести регистрировали до получения величины, превышающей 12. Результаты показывают, что повышение рН происходит быстрее в случае обработки шлама известковым молоком, которое было активировано едким натром. В этом случае флокуляция с помощью анионного флокулянта может произойти уже через 30 секунд после известкования, тогда как при применении неактивированного известкового молока этот период составляет не менее 80 секунд.

Пример 4

Шлам со станции очистки муниципальных стоков с содержанием сухого вещества 3,1% был обработан дозой 30% извести/СВ, либо негашеной известью без пылевидной фракции, соответствующей ранее разработанной технологии обработки, показатель t_{pH12} которой составляет 330 с, либо по изобретению негашеной известью с повышенной скоростью реакции, показатель t_{pH12} которой составляет 44 с, либо негашеной известью, частично погашенной, степень гидратации которой составляет 10% и показатель t_{pH12} - 28 с.

Время, необходимое для достижения в обрабатываемом шламе уровня рН, превышающего 12, значительно превышает 5 мин (349 с) в случае использования негашеной извести по ранее разработанным способам. Этот период, напротив, существенно меньше 2 мин при использовании негашеной извести по изобретению (соответственно, 31 с и 70 с). Только эти два продукта по изобретению обеспечивают

флокуляцию шлама с помощью анионного флокулянта в технологической линии, предшествующую непрерывному обезвоживанию наиболее распространенными способами.

Пример 5

Шлам со станции очистки муниципальных стоков с содержанием сухого вещества 3,3% был обработан раствором едкого натра 50% с целью повышения его рН до уровня, превышающего 12. Опыты по флокуляции этого шлама с рН, превышающим 12, были проведены путем добавления возрастающих доз раствора анионного флокулянта концентрацией 3 г действующего вещества/дм³. Несмотря на введение максимальной дозы из расчета 5%/СВ действующего вещества анионного флокулянта, флокуляция в шламе отсутствовала.

Пример 6

Шлам со станции очистки муниципальных стоков с содержанием сухого вещества 3,3% был обработан по изобретению двумя типами негашеной извести по изобретению, которые были использованы в примере 4. Проводили флокуляцию анионным флокулянтom, смесь оставили на 15 мин и после этого провели обезвоживание способом, моделирующим удаление воды в центрифуге.

Для сравнения обработка была выполнена повторно без добавления извести или с добавлением перед флокуляцией негашеной извести без пылевидной фракции, соответствующей ранее разработанной технологии обработки, которая была использована в примере 4. В двух последних случаях флокуляция была обеспечена добавлением катионного флокулянта, который был введен в минимальной дозе, позволяющей получить отделяемые от жидкости хлопья.

Результаты представлены в таблице 3. Хлопья, полученные после добавления негашеной извести без пылевидной фракции, разрушились в течение 15 мин, предшествующих этапу обезвоживания. Для этого варианта СВПО и отношение (Q2-Q1)/Q1 определить было невозможно. Применение негашеной извести по изобретению, напротив, позволяет получить хлопья, которые остаются стабильными во время периода покоя перед обезвоживанием, позволяет сократить примерно вдвое дозу используемого флокулянта и незначительно уменьшить количество получаемого шлама.

Тип известкового молока	τ _{рН12}	Тип флокулянта	Доза флокулянта, % действующего вещества/СВ	Доза извести, % Са(ОН) ₂ /СВ	СВПО, %	Таблица 3
						$\frac{Q2 - Q1}{Q1}$
Отсутствует		Катионный	1,00		23,2	
Негашеная известь без пылевидной фракции	330 с	Анионный	1,05	30,0	-	-
Негашеная известь по изобретению с повышенной скоростью реакции	44 с	Анионный	0,50	30,0	32,3	-0,5%
Негашеная известь, по изобретению, частично погашенная	28 с	Анионный	0,50	30,0	32,0	-0,2%

Эти примеры в совокупности четко показывают преимущества способа обработки шлама по изобретению, а также шлама, обработанного по изобретению.

Разумеется, что настоящее изобретение никоим образом не ограничивается способами осуществления, описанными выше, и что в них могут быть внесены изменения, не выходящие за рамки прилагаемой формулы изобретения.

Формула изобретения

1. Способ обработки шламов, включающий

5 - добавление к шламам, которые характеризуются первым значением рН, щелочного агента на основе извести с целью повышения рН до второго значения, которое выше первого значения,
- добавление, по меньшей мере, одного анионного органического флокулянта,
- флокуляцию шламов, и
10 - разделение флокулированных шламов на обезвоженный шлам и жидкую фазу, отличающийся тем, что шлам, предназначенный для обезвоживания, имеет первое значение рН ниже 9, тем, что упомянутый анионный органический флокулянт является активным при упомянутом втором значении рН, и тем, что щелочной агент на основе извести выбирают из группы, в которую входит негашеная известь, порошкообразная
15 известь, которая была частично или полностью погашена, или гашеная известь в виде суспензии в водной фазе, которой для достижения рН 12 в водном растворе $\text{NH}_4\text{Cl}/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, имеющем значение рН 7,5, необходимо время $t_{\text{pH}12}$, равное 90 с или меньше.

20 2. Способ по п.1, в котором упомянутый анионный органический флокулянт является анионным полимером, обладающим средней молекулярной массой свыше 500000 Да, предпочтительно свыше 1000000 Да, более предпочтительно от $5 \cdot 10^6$ до $35 \cdot 10^6$ Да и наиболее предпочтительно от $15 \cdot 10^6$ до $30 \cdot 10^6$ Да.

25 3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что упомянутое второе значение рН равно или выше 11, предпочтительно равно или выше 12.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что упомянутое повышение рН осуществляют менее 3 мин, предпочтительно менее 2 мин, в частности менее 1 мин.

30 5. Способ по п.1, отличающийся тем, что добавление щелочного агента на основе извести и добавление, по меньшей мере, одного упомянутого анионного органического флокулянта осуществляют одновременно или с разделением во времени.

35 6. Способ по п.1, отличающийся тем, что упомянутая известь состоит из частиц, d_{50} которых равен или меньше 30 мкм.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что известь является негашеной известью или частично погашенной известью, в которой доля гашеной извести составляет от 1 до 20 мас. %.

40 8. Способ по п.1, отличающийся тем, что известь является негашеной известью, частично погашенной, или известковым молоком, содержащим некоторое количество гидроокиси щелочного металла.

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что известь содержит гидроокись щелочного металла в количестве более 0 и менее 10 мас. %.

45 10. Способ по п.1, отличающийся тем, что упомянутый, по меньшей мере, один органический флокулянт выбирают из группы, включающей полиэлектролиты на основе полимеров или сополимеров акриловой кислоты, акрилата, акриламида и их смесей.

50