



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **103087** (13) **C2**
(51) МПК (2013.01)

C02F 3/00

C02F 11/02 (2006.01)

C02F 11/14 (2006.01)

C02F 101/20 (2006.01)

C02F 103/00 (2006.01)

C05F 11/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

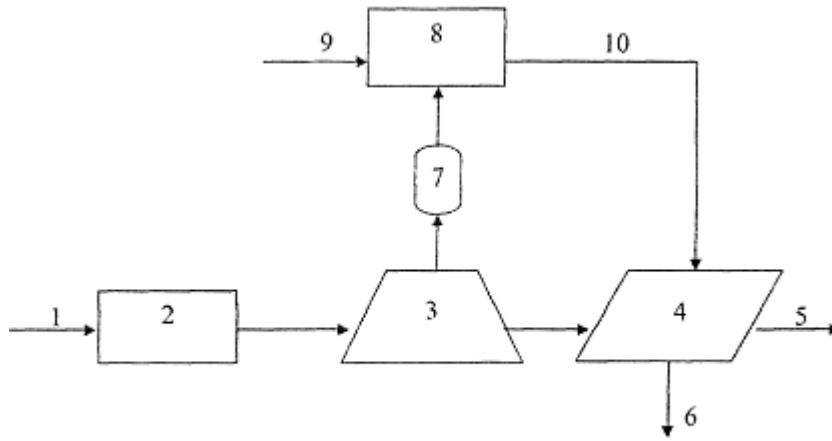
<p>(21) Номер заявки: а 2011 13337</p> <p>(22) Дата подання заявки: 14.11.2011</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 10.09.2013</p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: 11.06.2012, Бюл.№ 11</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.09.2013, Бюл.№ 17</p>	<p>(72) Винахідник(и): Черниш Єлізавета Юріївна (UA), Пляцук Леонід Дмитрович (UA)</p> <p>(73) Власник(и): Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007, Україна (UA)</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: UA 75293 C2, 15.03.2006 RU 2057088 C1, 27.03.1996 RU 2178391 C2, 20.01.2002 US 5976372 A, 02.11.1999 JP 2002210436 A, 30.07.2002 JP 2006055761 A, 02.03.2006</p>
---	--

(54) СПОСІБ ОБРОБКИ ОРГАНІЧНИХ ВІДХОДІВ З ВИДАЛЕННЯМ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

(57) Реферат:

Винахід належить до технології обробки осадів міських стічних вод та відходів хімічної промисловості з видаленням важких металів за допомогою сірководню. Заявлено спосіб обробки органічних відходів з видаленням важких металів, в якому органічні відходи і добавку з неорганічними сірковмісними сполуками піддають анаеробному збродженню з утворенням біогазу, який містить сірководень, що використовують для подальшого осадження важких металів у формі нерозчинних сульфідів та розділяють зброджену суміш на тверду і рідку фракцію, причому як добавку, яка містить неорганічні сірковмісні сполуки використовують неорганічні малорозчинні відходи хімічної промисловості, що належать до малонебезпечних речовин IV класу небезпеки, які змішують перед анаеробним збродженням з органічними відходами до одержання однорідної і стабілізованої суміші у співвідношенні, що забезпечує перехід малорозчинних сульфатів у розчин в концентрації не менше 1 грама іонів сірчаних сполук на літр осадів, при цьому анаеробне збродження проводять у мезофільному режимі.

UA 103087 C2



Фир.

Винахід належить до технології обробки осадів міських стічних вод та відходів хімічної промисловості з видаленням іонів важких металів за допомогою сірководню.

Відомий спосіб обробки осадів стічних вод з видаленням важких металів, що включає: промивку вихідного осаду, поділ шляхом ущільнення на зливну воду і ущільнений осад, обробку його кислотою, розділення на тверду фазу і рідку фазу, що містить іони важких металів, змішання рідкої фази з нейтралізуючим агентом і подальше розділення суміші на шлам, що містить важкі метали, і освітлену рідку фазу. Зливну воду використовують як нейтралізуючий агент. Анаеробна обробка частини потоку рідкої фази, яка містить іони важких металів, відбувається у присутності сульфатвідновлюючих бактерій (СВБ), що дозволяє осадити іони важких металів у формі сульфідів та відповідно підвищити ступінь очищення рідкої фази [пат. Росії №2057088, С02F 11/00, 1996].

Недоліком такого способу є складність технологічного процесу, застосування кислотних реагентів (наприклад, H_2SO_4) з одержанням середовища із високим ступенем агресивності (рН=2,0-2,8), що підвищує витрати на проведення процесу переробки, потребує спеціального корозійностійкого обладнання. Нейтралізація отриманої кислотної пульпи за допомогою лужних реагентів спричиняє процес сорбції частково переведених у рухомий стан оксидів важких металів. Таким чином, не забезпечується отримання екологічно безпечного продукту.

Відомий спосіб переробки осадів стічних вод у добриво [пат. України №75293, С05F 5/00, 2006], який включає змішування осадів із рослинним наповнювачем, наприклад відходами виноробства і добавкою, що містить мікроелементи - відходами рибальства, переважно медуз, зволоження та компостування суміші в анаеробних умовах. Завдяки високому вмісту сірки в медузах при їх розкладанні в компості утворюється сірководень, який реагує з іонами важких металів і перетворює їх у сульфіді.

Реалізація відомого способу заснована на проведенні біохімічного окислення сірковмісних органічних сполук при компостуванні, що у природних умовах відбувається за участі групи факультативних аеробних мікроорганізмів-сапрофітів та утворення сірководню факультативно-анаеробними мікроорганізмами. Перша група дуже чутлива до токсичної дії утвореного сірководню, що впливає на продуктивність мікробіологічної системи в цілому.

Основним недоліком відомого способу є неможливість досягнути стабільно високого ступеня очистки осадів внаслідок неповного осадження іонів важких металів у формі сульфідів при компостуванні. Таким чином, не забезпечується видалення важких металів до допустимих норм для органічних осадів з підвищеним вмістом важких металів, які потрапляють на міські очисні споруди разом із зливними стоками та промисловими стічними водами. Крім того, відомий спосіб може використовуватися лише у районах приморського регіону, де є відповідні відходи рибальського промислу.

Відомий спосіб обробки біомаси з метою видалення важких металів сірководнем, за яким біомаса, яка містить рідкий навоз від тваринних господарств, піддають збродженню в анаеробному біореакторі з утворенням біогазу, що містить сірководень. Зброджену біомасу вивантажують з біореактора і подають в центрифугу для поділу на тверду та рідку фракції. Тверда фракція видаляється і компостується або спалюється. Рідку фракцію подають у резервуар осадження, де рН підтримується додаванням хімічних реагентів. Утворений біогаз пропускають через рідку фракцію для осадження важких металів у формі нерозчинних сульфідів. [пат. США №5976372, С05F 1/52, 1999].

Основним недоліком способу, що зазначався, є застосування біогазу з незначним вмістом сірководню (0,3 %) для осадження важких металів, що не дозволяє знизити концентрацію їхніх солей, які містяться в рідкій фракції, нормативів санітарних вимог, особливо при обробці органічних відходів з високим вмістом важких металів. Крім того, процес осадження іонів важких металів біогенним сірководнем при збродженні відходів безпосередньо у біореакторі практично відсутній, внаслідок видалення біогазу із системи при низькому вмісті сірководню в газовій фазі. Це технічне рішення не забезпечує стабільне осадження іонів важких металів з твердої фракції зброджених відходів, тому подальше її використання як добрива проблематично. Таким чином, використання відомого способу для обробки органічних відходів з високим вмістом важких металів в аспекті отримання екологічно безпечного продукту не ефективне.

Найближчим до винаходу, що заявляється, є спосіб обробки відходів, які містять ВМ, в якому відходи піддаються анаеробному збродженню з утворенням газу, що містить сірководень, який використовують для подальшого осадження ВМ, під час анаеробного збродження додають неорганічну сірковмісну сполуку [JP 2002210436 A, С05F11/04, 2002]. Як відходи використовують: перші відходи, що містять органічний матеріал та сульфат-іони, що обробляють відновлюючими сірчану кислоту бактеріями для утворення газу з підвищеним вмістом сірководню, який використовують для осадження із других відходів, що містять ВМ,

цих металів у формі нерозчинних сульфідів. Спосіб здійснюється наступним чином: перші відходи, що містять органічну речовину та сульфат-іони постачаються на перший етап обробки із заздалегідь визначеним часом утримання в анаеробних умовах. З цієї причини анаеробні бактерії, такі як сульфатвідновлюючі та метаногенні бактерії розмножуються з використанням органічної речовини як джерела поживних речовин із перших відходів, тоді органічні відходи обробки скорочуються по масі за допомогою анаеробних бактерій на першому етапі, при цьому метан, водень, аміак, сірководень та двоокис вуглецю підлягають газифікації. Після обробки на першому етапі були видалені сульфат-іони із перших відходів за допомогою СВБ. Використання газу описуватиметься нижче. Маса органічних відходів (перших відходів) була зменшена в процесі газифікації та виводиться з першого етапу як основний неорганічний залишок. До того ж, немає обмеження твердими відходами, можуть бути і рідкі, коли рідкі відходи із залишку виділяються переважно як водні стоки.

Газ, який був створений на першому етапі та другі відходи, що містять ВМ, постачаються на другий етап, де обробка здійснюється в анаеробних умовах. При цьому піддається скороченню вмісту сірководню в цьому газі та із других відходів відбувається видалення ВМ. ВМ у відходах утворених на другому етапі, містяться у формі нерозчинних сульфідів. Крім того, у спеціальному блоці, рідкі відходи розділяють на тверді відходи системи, що складаються із сульфідів, та рідкі відходи системи. Компоненти газу, що залишилися після подачі на другий етап, використовуються як паливо.

Основним недоліком прототипу є відсутність можливості використання кінцевих продуктів обробки та створення нових відходів. Перші відходи, що піддаються обробці за відомим способом, містять сульфат-іони, які вивільняються із розчинних сірчанних сполук та використовуються як поживний субстрат для групи сульфатвідновлюючих бактерій (sulfate-reducing bacteria), а саме відновлюючих сірчану кислоту бактеріями (sulfuric acid reduction bacteria). При цьому сірковмісна добавка перших відходів не здатна покращити агрохімічні властивості других відходів, що обробляються за відомим способом. Одержана в кінці такої обробки сульфідна фракція ВМ як новостворені відходи ніяким чином не використовується, а отже хоча й вони не мають прямого негативного впливу на довкілля, але потребують подальшого складування та відведення для цих цілей окремих земельних площ для полігонів. При цьому авторами не зазначено в жодному з прикладів використання способу доли сірководню у газі, що утворюється, а отже не можливо встановити на скільки інтенсивно розвивались у біореакторі група сульфатвідновлюючих бактерій та в подальшому не можливо визначити повноту осадження ВМ у формі нерозчинних сульфідів. Адже у наведеному вище способі зазначається, що розвиваються різні види анаеробних мікроорганізмів, що свідчить про можливість осадження ВМ у формі інших сполук, наприклад, при взаємодії з двоокисом вуглецю у формі карбонатів, які мають більшу розчинність у порівнянні із сульфідами, що несе додаткове антропогенне навантаження на довкілля, спричиняючи горизонтальну і вертикальну міграцію ВМ у навколишньому середовищі. Крім того, утворюються додаткові водні стоки, які потребують доочистки.

В основу винаходу поставлено задачу удосконалення відомого способу обробки відходів з видалення ВМ сірководнем шляхом попереднього змішування малорозчинних сірковмісних неорганічних відходів з органічними відходами з подальшим їх збродженням в анаеробному біореакторі. Це дозволяє не тільки збільшити вихід біогенного сірководню та активізувати процес осадження іонів важких металів у формі нерозчинних сульфідів, але й отримати екологічно чистий органо-мінеральний продукт обробки з покращеними агрохімічними властивостями, який можна використовувати як органо-мінеральне добриво в сільськогосподарському виробництві, що забезпечить підвищення родючості ґрунтів та знизить антропогенне навантаження на навколишнє середовище від місць складування та накопичення даних видів відходів.

Поставлена задача вирішується тим, що у відомому способі обробки відходів, що містять важкі метали, за яким органічні відходи і добавку з неорганічними сірковмісними сполуками, піддають анаеробному збродженню з утворенням біогазу, який містить сірководень, що використовують для подальшого осадження ВМ у формі нерозчинних сульфідів, та розділення збродженої суміші на тверду і рідку фракцію, згідно з винаходом, як добавку, яка містить неорганічні сірковмісні сполуки використовують неорганічні малорозчинні відходи хімічної промисловості, що відносяться до малонебезпечних речовин IV класу небезпеки, які змішують перед анаеробним збродженням з органічними відходами до отримання однорідної і стабілізованої суміші у співвідношенні, що забезпечує перехід малорозчинних сульфатів у розчин в концентрації не менше 1 гр іонів сірчанних сполук на літр осадів, при цьому анаеробне збродження проводять у мезофільному режимі.

Крім того, як органічні відходи використовують сирі органічні осади міських очисних споруд з первинних відстійників з надлишковим активним мулом.

Крім того, як органічні відходи використовують твердофазні осади вологістю не менше 60 % з додаванням мулової води, яку беруть з мулових площадок у кількості, що забезпечує вологість осадів не менше 85-97 %.

З цієї причини сульфатвідновлюючі бактерії розмножуються з використанням органічної речовини як джерела поживних речовин з других відходів та малорозчинних сульфатів із стимулюючими корисними мікро- та макроелементами з малорозчинних мінеральних відходів.

При цьому частина газу, що містить сірководень, який не був задіяний в осадженні важких металів, відводять з технологічної системи. Цей біогаз збирають у газгольдер для подальшого використання при видаленні важких металів з нової партії органічних осадів.

У запропонованому технічному рішенні як додаткове джерело сполук сірки у малорозчинній формі та корисних мікро- і макроелементів вносять малорозчинні неорганічні відходи хімічної промисловості IV класу небезпеки, що є малонебезпечними. Відходи даного класу небезпеки не містять високотоксичних речовин, які можуть зашкодити нормальному функціонуванню угруповання мікроорганізмів в анаеробному біореакторі і навпаки стимулюють їх.

Використання малорозчинних сірковмісних неорганічних відходів хімічної промисловості у процесі обробки має суттєві переваги. Малорозчинні сірковмісні мінеральні відходи хімічної промисловості IV класу небезпеки, такі як наприклад фосфогіпс, є джерелом кальцію, фосфору, сірки і біофільних мікроелементів, які необхідні для росту і розвитку рослин, а отже покращують агрохімічні та екологічні властивості органічних відходів.

Насамперед використання малорозчинних неорганічних відходів хімічної промисловості покращує структуру других відходів - органічних осадів завдяки високому вмісту катіонів кальцію (Ca^{2+}). Крім цього, внаслідок біологічного відновлення фосфатів в процесі збродження суміші відходів відбувається збагачення органічних осадів легкодоступними для кореневої системи рослин формами фосфору (P_2O_5). Так як загальні запаси рухомого фосфору в осадів та ґрунті відносно невеликі (0,10-0,25 %), адже значна його частина (приблизно 90 %) знаходиться у важкодоступній для рослин формі, то підвищення вмісту фосфору є важливим агрохімічним показником кінцевого продукту обробки суміші відходів як сільськогосподарського добрива.

Крім того, внаслідок низької розчинності неорганічних відходів хімічної промисловості IV класу небезпеки, таких як фосфогіпс, що відповідно містить малорозчинний сульфат, відбувається поступове вивільнення сульфат-іонів із даного виду відходів. При цьому транспорт сульфат-іонів всередину клітини СВБ знижує їх концентрацію зовні, що викликає зрушення рівноваги і її вирівнювання за рахунок виділення нової партії сульфат-іонів, що сприяє більш стабільній роботі системи з рівномірним розподілом сульфат-іонів та сірководню у просторі біореактора протягом усього часу обробки суміші відходів. Отже, відбувається найбільш повне осадження ВМ у формі нерозчинних сульфідів.

Крім того вуглекислий газ, що утворюється при збродженні відходів зв'язується кальцієм, що міститься в малорозчинних неорганічних відходах хімічної промисловості, в карбонат кальцію, що унеможливує його взаємодію з іонами ВМ. При цьому аміак, який виділяється при розкладанні сполук білкової природи, що містяться в органічних осадах взаємодіє із малорозчинним сульфатом із перших відходів з утворенням сульфату амонію. Обидві сполуки - сульфату амонію та карбонат кальцію, збільшують агрохімічну цінність кінцевого продукту. Адже сульфату амонію поглинається та завдяки добрій сорбційній здатності не вимивається із ґрунтових комплексів та є важливим джерелом азоту і сірки для багатьох сільськогосподарських культур на тривалий термін та підсилює поглинальну здатність кореневої системи рослин щодо фосфору з ґрунту. Карбонат кальцію є ефективним матеріалом для вапнування, що застосовується в сільському господарстві для усунення надлишкової кислотності ґрунтів (на ґрунтах з рН нижче оптимального). До того ж, утворення карбонату кальцію нівелює можливість осадження ВМ у формі карбонатів, що є більш розчинними у порівнянні зі сульфідами.

Крім того, малорозчинні сірковмісні неорганічні відходи хімічної промисловості мають дешеву сировинну базу та широку розповсюдженість. При цьому відбувається зниження антропогенного навантаження від об'єктів складування неорганічних малорозчинних відходів хімічної промисловості. У процесі виробничої діяльності хімічних підприємств на ряду з основними продуктами відбувається утворення величезної кількості побічних продуктів, які у своєму складі мають модифікації малорозчинних сірковмісних сполук, наприклад сульфату кальцію. На сьогоднішній день найбільш поширеною концентрованою вторинною промисловою сировиною є багатотоннажні фосфогіпсові відходи. Однак відсоток утилізації фосфогіпсу в Україні залишається дуже низьким (не більше 10 %). Відповідно його відвали займають значні

площі та безпосередньо контактують з навколишнім середовищем, що спричиняє значні масштаби забруднення.

Застосування малорозчинних неорганічних відходів хімічної промисловості дозволить переробити органічні осади в екологічно чистий органо-мінеральний продукт.

5 Малорозчинні неорганічні відходи змішуються з сирими органічними осадами міських очисних споруд з первинних відстійників з надлишковим активним мулом, у співвідношенні, що забезпечує перехід малорозчинних сульфатів у розчин в концентрації не менше 1 грама іонів сірчаних сполук на літр органічних осадів, що відповідає оптимальним умовам культивування СВБ при анаеробному збродженні з утворенням сірководню. Тобто 1 г/л - мінімальна
10 концентрація іонів сірчаних сполук в умовах фазової рівноваги, при якій основна частина, близько 75 %, іонів сірчаних сполук відновлюється до сульфідів. Внесення до органічних осадів сірчаних сполук в концентрації менше 1 г/л не забезпечує наростання біомаси СВБ у середовищі анаеробного біореактора. Відповідно вміст сірководню в утвореному біогазі незначний, що не дозволяє досягти необхідних умов для найбільш повного осадження іонів
15 важких металів у формі сульфідів.

Перед анаеробним збродженням органічні осади змішують з малорозчинними неорганічними відходами хімічної промисловості в реакторі попередньої підготовки до одержання однорідної та стабілізованої суміші відходів. Цей процес досягається змішуванням
20 відходів за допомогою перемішувального механізму, створенням початкових осередків факультативної анаеробної мікрофлори, яка розкладає складні органічні сполуки осадів до більш простих. Таким чином, створюються сприятливі умови для розвитку анаеробного угруповання мікроорганізмів-деструкторів та швидкого нарощування біомаси СВБ, які використовують прості органічні сполуки, зокрема ацетати, як споживчий субстрат.

Використання сирих органічних осадів міських очисних споруд з первинних відстійників з надлишковим активним мулом або твердофазні органічні осади з вологістю менше 60 % з додаванням мулової води, яку беруть з мулових площадок у кількості, що забезпечує вологість не менше 85-97 % осадів і дозволить максимально використати поживні речовини, які містяться в органічних осадах. При складуванні осадів на мулових площадках очисних споруд внаслідок
25 мінералізації і окислення киснем повітря органічної речовини осадів її вміст поступово зменшується із збільшенням терміну зберігання. Тому найбільш ефективним в аспекті анаеробного збродження є використання твердофазного органічного осаду з мінімальним терміном зберігання (не більше півроку), або використання сирого органічного осаду з первинних відстійників спільно з надлишковим активним мулом.

При використанні твердофазних органічних осадів з вологістю менше 60 % їх додатково зволожують муловою водою, яку беруть з дренажної системи мулових площадок у кількості, що
35 забезпечує вологість осадів не менше 85-97 %, що необхідно для безперешкодного обміну речовин на граничних поверхнях фаз при збродженні, коли в'язкість органічних осадів допускає вільний рух бактерій і газових пузирів між рідиною і твердими речовинами, що містяться в ній. Відповідно досягається високий ступень збродження та інтенсивності реакції утворення сірководню. Верхня межа концентрації твердих часток в органічних осадах, при якій ще
40 можливе вільне перемішування фаз, складає 10-12 %. Якщо вологість органічних осадів менша 85 %, то процес анаеробного збродження відходів протікає повільно, тому що не відбувається вільного перемішування фаз. Оптимальним є вміст твердих часток 3-10 %. Тому вологість органічних осадів, при анаеробному збродженні, не повинна бути нижча 85 % і вища 97 %, що відповідає вмісту сухої органічної речовини у межах 3-15 %. При вологості осадів більше 97 %
45 спостерігається зниження процесу газоутворення.

Біогаз, який утворюється при обробці органічних осадів за винаходом, що пропонується, має високий вміст сірководню. Переважно більша частина сірководню використовується для осадження важких металів у формі нерозчинних сульфідів. Інша частина, що була не задіяна у
50 біогенному осадженні важких металів, є надлишковим сірководнем. Біогаз збирається у газгольдері з подальшим використанням надлишкового сірководню для осадження іонів важких металів з нової партії органічних осадів, що забезпечить більш повне використання сірководню. До того ж враховується екологічний аспект - запобігання вторинному забрудненню атмосфери біогенним сірководнем.

55 Обробку виконують у мезофільному (природно-біологічному) режимі. Використання мезофільного режиму бродіння у процесі обробки органічних відходів у взаємодії з відомою загальною ознакою, що полягає в обробці органічних відходів за допомогою анаеробних мікроорганізмів, суттєво знижує витрати енергії на обробку та спрощує конструкцію анаеробного біореактора за рахунок скасування обладнання для підігріву і подачі гострого пару.

Таким чином, використання способу, що заявляється, у сукупності з усіма суттєвими ознаками, включаючи відмінні, дозволяє здійснювати обробку органічних відходів з підвищеним вмістом важких металів з високим ступенем осадження їх у формі нерозчинних чи малорозчинних сульфідів, при цьому дозволяє збагатити органічні осади мікро- і макроелементами з отриманням екологічно чистого органо-мінерального продукту з покращеними агрохімічними властивостями, який можна використовувати як органо-мінеральне добриво в сільськогосподарському виробництві. Крім того, відбувається зниження антропогенного навантаження від об'єктів складування мінеральних малорозчинних відходів хімічної промисловості.

Важкі метали, які можуть бути видалені з використанням способу за даним винаходом, включають всі метали, що мають малорозчинний чи нерозчинний продукт відповідного сульфїду. Прикладами є свинець, олово, вісмут, кадмій, ртуть, срібло, цинк, мідь, нікель, кобальт, залізо, марганець, хром, ванадій і титан.

На кресленні наведена технологічна схема здійснення способу.

У відповідності до креслення малорозчинні сірковмісні неорганічні відходи хімічної промисловості (1) надходять в анаеробний біореактор (3) із заздалегідь визначеним часом утримання в анаеробних умовах, при цьому вони попередньо змішуються з сирими органічними осадами у реакторі попередньої підготовки (2), що оснащений перемішуючим механізмом для змішування відходів, у співвідношенні, що забезпечує перехід малорозчинних сульфатів у розчин в концентрації іонів сірчаних сполук у межах 1-3 г/л.

У реакторі попередньої підготовки (2) відбувається гомогенізація і стабілізація суміші відходів. Після чого суміш надходить в анаеробний біореактор (3), де відбувається процес анаеробного збродження відходів з біогенним осадженням важких металів у формі нерозчинних сульфідів. рН суміші відходів в процесі обробки підтримується у межах 6-7,5 введенням нейтралізуючого агента. Процес обробки виконують в мезофільному (природно-біологічному) режимі бродіння.

Встановлено, що найбільш інтенсивний ріст бактерій і нагромадження сірководню спостерігається при рН 6-7,5. Головним чином, нейтральне значення рН сприятиме збереженню сульфїду водню в розчині, за рахунок чого підтримується досить низький відновно-окислювальний потенціал життєздатності СВБ, наприклад, <300 мВ.

Зброджена суміш відводиться у відстійник (4) для розділення на тверду та рідку фракції. Тверда фракція - екологічно чистий органо-мінеральний осад із нерозчинними сульфїдами металів та покращеними агрохімічними властивостями виділяється окремо з відстійника через лінію (5) для подальшого використання як добрива у сільському господарстві. Рідка фракція - надмулова вода, відводиться через лінію (6) відповідно до технологічного регламенту міських очисних споруд.

Біогаз з надлишковим сірководнем відводиться у газгольдер (7) і використовується для видалення важких металів з наступної партії органічних осадів (9) в окремій камері анаеробного бродіння (8). Далі оброблені осади через лінію (10) надходять у відстійник (4), де вони змішуються зі збродженими відходами з анаеробного біореактора (3). Ця технологічна схема особливо підходить для обробки сирого органічного осаду, що містить високі концентрації важких металів.

Приклад 1

Як сірковмісні малорозчинні неорганічні відходи хімічної промисловості до органічних осадів додається фосфогіпс у вигляді капілярно пористого матеріалу з фіксованою структурою з діаметром пор 0,1-1,5 мкм, що містить: $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ -94, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ -5,5, водорозчинних фтористих сполук у перерахунку на фтор - 0,5. За фізичними властивостями він близький до суперфосфату.

Нейтралізуючий агент, що використовують для забезпечення необхідних значень рН при обробці органічних осадів є лужна алюмосилікатна суспензія, яку готують на основі алюмосилікатної пасти, що містить, мас. %: штучні цеоліти - 35, вапно - 5, вода - 60 (рН алюмосилікатної пасти = 14,0) шляхом розведення її водою в співвідношенні 1: 45.

Фосфогіпс змішують з сирими органічними осадами з первинних відстійників міських очисних споруд та надлишковим активним мулом у співвідношенні 1,2: 100. Змішування відходів проводиться у реакторі попередньої підготовки до отримання гомогенної та стабілізованої суміші. Підготовлена суміш надходить в анаеробний біореактор заповнює його на 2/3 об'єму. рН суміші відходів у процесі обробки підтримується у межах 6-7,5 введенням лужної алюмосилікатної суспензії. Процес обробки проводять при температурі 30-35 °С. Продуктивність анаеробного біореактора по сірководню складає 0,65 г/л, враховуючи частку

сульфіду, що пішов на реакцію з іонами важких металів, при розрахунковій концентрації іонів сульфату у межах 2,5 г/л. Вміст компонентів у біогазі наведений у таблиці 1.

Зброджена суміш надходить у відстійник, де відбувається розділення її на тверду та рідку фракції.

5

Таблиця 1

Співвідношення основних компонентів біогазу

Компонент	% від заг. об'єму
H ₂ S	65,5
CO ₂	25,5
CH ₄	8,8
H ₂	0,2

Зброджену суміш вивантажують з анаеробного біореактора і вона надходить у відстійник для поділу на тверду і рідку фракції.

10 Тверда фракція - зброджений осад є екологічно безпечним, тому що під час обробки відбувається знищення патогенної мікрофлори, збагачення мікроелементами осаду та осадження важких металів у формі нерозчинних чи малорозчинних сульфідів, що дозволяє використовувати готове добриво в сільському господарстві та для озеленення міських масивів без ризику збагачення ґрунту іонами важких металів. Тобто отримано екологічно чистий органо-
15 мінеральний продукт, що використовується як добриво у сільському господарстві. Показники найважливіших його властивостей: вологість - близько 60 %, рН вод - 6,8 - 7,5; загального С - 12,2 - 20,54 %, загального N-1,05 %, валового P₂O₅ - 1,37-2, 6 %, валового K₂O - 0,83 %, рухомого P₂O₅ - 35,0-56,0 мг/100 г, рухомого K₂O - 30,5 мг/100 г. Під час анаеробного збродження відбувається мінералізація і зв'язування азоту, а також збільшення вмісту рухомого фосфору і калію, а отже, переведення їх в легкозасвоювані форми для рослин, що покращує
20 органо-мінеральні властивості отриманих зброджених осадів.

Вміст важких металів у рідкій фракції зброджених відходів - надмуловій воді дуже незначний, що спричинено осадженням важких металів у формі нерозчинних сульфідів у твердій фракції. Обробка осадів дозволяє видалити з надмулової води мідь на 88 %, нікель - 89,6 %, цинк - більш 89 %, хром загальний (тривалентний плюс шестивалентний) - 95,5 %, кадмій - більше 86 %, залізо - 93 %, свинець - 95 %. При цьому під час збродження суміші відходів з рідкої фракції видалені органічні забруднення. Отже, рідка фракція не потребує доочистки і відводиться відповідно до регламенту очисних споруд.

30 Біогаз з надлишковим сірководнем, що утворюється при анаеробному збродженні суміші, піддається очистці від сірки в адсорбері, з регенерацією адсорбента і утворенням елементарної сірки. Очищений біогаз надходить в атмосферу або спалюється у факелі.

Приклад 2

Фосфогіпс змішують з сирими органічними осадами з первинних відстійників міських очисних споруд та надлишковим активним мулом у співвідношенні 1,4: 100. Змішування відходів проводять у реакторі попередньої підготовки до отримання гомогенної та стабілізованої суміші.
35 Стабілізована суміш надходить до анаеробного біореактора неперервної дії і заповнює його на 2/3 загального об'єму. Продуктивність анаеробного біореактора по сірководню складає близько 0,76 г/л, враховуючи частку сульфідів, що пішов на реакцію з іонами важких металів. рН у реакторі попередньої підготовки і в анаеробному біореакторі підтримується в межах 6-7,5 додаванням лужної алюмосилікатної суспензії. Процес обробки проводять при температурі 30-
40 35 °С. Біогаз відводиться з анаеробного біореактора у газгольдер і використовується для видалення важких металів з наступної партії вихідних осадів. Камеру анаеробного бродиння, заповнюють органічними осадами на 2/3 об'єму, де відбувається процес осадження іонів важких металів біогенним сірководнем. Далі зброжені органічні осади надходять у відстійник, де вони змішуються зі зброженою сумішшю з анаеробного біореактора. Відбувається розділення суміші
45 на тверду і рідку фракції. Вміст компонентів у біогазі наведений у таблиці 2.

Тверда фракція - екологічно чистий органо-мінеральний продукт, що використовується як добриво у сільському господарстві. Показники найважливіших його властивостей: вологість - близько 60 %, рН вод - 6,8-7,5; загального С - 12,2-20,54 %, загального N-1,05 %, валового P₂O₅ - 1,37-2,13 %, валового K₂O - 0,83 %, рухомого P₂O₅ - 35,0-45,0 мг/100 г, рухомого K₂O - 30,5 мг/100 г.
50

Співвідношення основних компонентів біогазу

Компонент	% від заг. об'єму
H ₂ S	73,5
CO ₂	25,5
CH ₄	7,8
H ₂	0,2

5 Вміст важких металів у рідкій фракції - надмуловій воді дуже незначний, що спричинено осадженням важких металів у формі нерозчинних сульфідів у твердій фракції. Обробка органічних осадів дозволяє видалити з надмулової води мідь на 89 %, нікель - 93 %, цинк - більш 90 %, хром загальний (тривалентний плюс шестивалентний) - 95,5 %, кадмій - 96 %, залізо - 92 %, свинець - 95 %.

Приклад 3

10 Як сірковмісні малорозчинні відходи хімічної промисловості беруть фосфогіпс, який змішують з твердофазним органічними осадами у співвідношенні 1,4: 100. Твердофазний органічний осад міських очисних споруд вологістю 55 % змішують з муловою водою, яку беруть у кількості, що забезпечує вологість органічних осадів 86,5 %. У реакторі попередньої підготовки (1) відходи змішують до отримання гомогенної та стабілізованої суміші. Стабілізована суміш надходить до анаеробного біореактора неперервної дії і заповнює його на 2/3 загального об'єму. Відбувається процес утворення біогазу з високим вмістом сірководню і осадження іонів важких металів у формі нерозчинних сульфідів. рН суміші відходів в процесі обробки підтримується у межах 6-7,5 введенням лужної алюмосилікатної суспензії. Процес обробки проводять при температурі 30-35 °С. Продуктивність анаеробного біореактора по сірководню складає 0,6-0,68 г/л, враховуючи частку сульфідів, що пішов на реакцію з важкими металами, при розрахунковій концентрації іонів сульфату у межах 3 г/л. Вміст компонентів у біогазі наведений у таблиці 4.

20 Тверда фракція - екологічно чистий органо-мінеральний продукт, що використовується як добриво у сільському господарстві.

25 Вміст важких металів у рідкій фракції зброджених відходів - надмуловій воді дуже незначний, що спричинено осадженням важких металів у формі нерозчинних сульфідів у твердій фракції. Обробка осадів дозволяє видалити з надмулової води мідь на 88 %, нікель - 93 %, цинк - більше 95 %, хром загальний (тривалентний плюс шестивалентний) - 89 %, кадмій - більше 93 %, титану - 90,6 %, залізо - більше 96,5 %, свинець - 93 %.

Таблиця 4

Співвідношення основних компонентів біогазу

Компонент	% від заг. об'єму
H ₂ S	46,8
CO ₂	19,3
CH ₄	25,4
H ₂	2,8

30 Частина надмулової води в об'ємі 1/3 від загального об'єму рідкої фракції, після завершення обробки суміші повертають в анаеробний біореактор як "закваску", що містить сульфідне угруповання мікроорганізмів, яке отримали при анаеробному зародженні відходів. Біогаз з надлишковим сірководнем піддається очистці від сірки в адсорбері. Очищений біогаз спалюється у факелі.

35

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

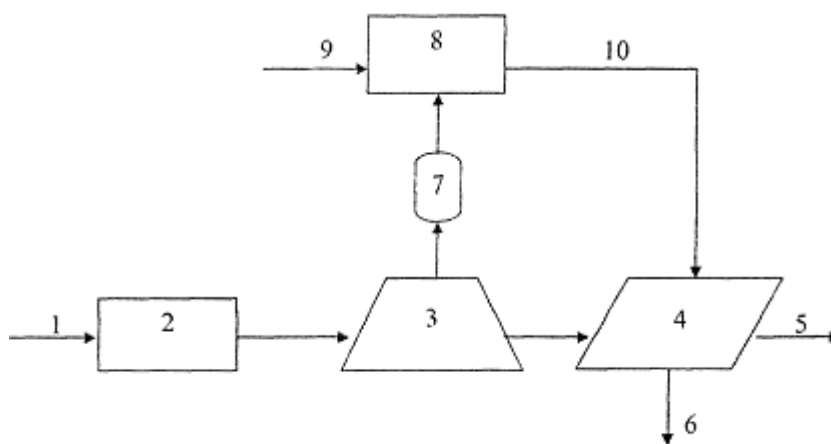
40 1. Спосіб обробки органічних відходів з видаленням важких металів, в якому органічні відходи і добавку з неорганічними сірковмісними сполуками піддають анаеробному збродженню з утворенням біогазу, який містить сірководень, що використовують для подальшого осадження важких металів у формі нерозчинних сульфідів та розділяють зброджену суміш на тверду і рідку фракцію, який **відрізняється** тим, що як добавку, яка містить неорганічні сірковмісні сполуки

використовують неорганічні малорозчинні відходи хімічної промисловості, що належать до малонебезпечних речовин IV класу небезпеки, які змішують перед анаеробним збродженням з органічними відходами до одержання однорідної і стабілізованої суміші у співвідношенні, що забезпечує перехід малорозчинних сульфатів у розчин в концентрації не менше 1 грама іонів сірчаних сполук на літр осадів, при цьому анаеробне збродження проводять у мезофільному режимі.

5 2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як органічні відходи використовують сирий органічний осад з первинних відстійників разом з надлишковим активним мулом.

10 3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як органічні відходи використовують твердофазні органічні осад вологістю менше 60 %, зволожені муловою водою, яку беруть з дренажної системи мулових площадок очисних міських споруд у кількості, що забезпечує вологість осадів 85-97 %.

15 4. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що частина біогазу, який містить сірководень, що не був задіяний в осадженні важких металів, відводять з технологічної системи та збирають у газгольдері для подальшого використання при видаленні важких металів з нової партії органічних осадів.



Фіг.