

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **033672**

(13) **B1**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

<p><b>(45)</b> Дата публикации и выдачи патента <b>2019.11.14</b></p> <p><b>(21)</b> Номер заявки <b>201691912</b></p> <p><b>(22)</b> Дата подачи заявки <b>2015.04.20</b></p>	<p><b>(51)</b> Int. Cl. <b>C02F 9/00</b> (2006.01) <b>C02F 1/52</b> (2006.01) <b>C02F 1/58</b> (2006.01) <b>C02F 1/66</b> (2006.01) <b>C02F 103/10</b> (2006.01) <b>C02F 1/00</b> (2006.01) <b>C02F 101/10</b> (2006.01)</p>
--	--

**(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ ВЫСОКОСУЛЬФАТНЫХ ВОД**

<p><b>(31)</b> 1407101.3</p> <p><b>(32)</b> 2014.04.22</p> <p><b>(33)</b> GB</p> <p><b>(43)</b> 2017.06.30</p> <p><b>(86)</b> PCT/IB2015/052870</p> <p><b>(87)</b> WO 2015/162540 2015.10.29</p> <p><b>(71)(72)(73)</b> Заявитель, изобретатель и патентовладелец: <b>ПАКСТОН РИЧАРД ДЖОРДЖ (GB)</b></p> <p><b>(74)</b> Представитель: <b>Кубряков Б.Е. (BY)</b></p>	<p><b>(56)</b> DE-A1-4123885 WO-A1-2014033361</p>
--	---

**(57)** Настоящее изобретение относится к способу очистки высокосульфатных вод, в частности для удаления из высокосульфатных вод сульфатов, фосфатов и соединения металлов путем их осаждения. Способ включает стадию, на которой вводят этtringит и гидроксидсодержащее вещество, для осаждения твердых частиц, которые включают соединения металлов, фосфатные соединения и сульфатные соединения в любой комбинации из высокосульфатных вод; стадию, на которой удаляют взвешенные твердые частицы для удаления осажденных твердых частиц, полученных на первой стадии реакции; дальнейшую стадию реакции, на которой получают этtringит из частично очищенной высокосульфатной воды с первой стадии реакции; стадию удаления взвешенных твердых частиц для удаления осажденных твердых частиц, полученных на дальнейшей стадии реакции; стадию отделения гипса, на которой по меньшей мере часть осажденных твердых частиц, полученных на стадии удаления взвешенных твердых частиц, которая следует за первой стадией реакции, разделяют на продукт, обогащенный гидроксидом алюминия, и продукт, содержащий гипс; стадию возврата, на которой возвращают на дальнейшую стадию реакции по меньшей мере часть продукта, обогащенного гидроксидом алюминия, в виде дополнительного реагента, содержащего алюминий. При этом этtringит, полученный на дальнейшей стадии реакции, используют на первой стадии реакции.

**B1**

**033672**

**033672**

**B1**

### Область применения изобретения

Настоящее изобретение относится к усовершенствованному способу очистки высокосульфатных вод. В частности, настоящее изобретение относится к усовершенствованному способу удаления сульфатов, фосфатов и растворенных металлов путем их осаждения с высокосульфатных вод.

### Уровень техники

Во всем мире существует множество ситуаций, когда результаты промышленных и горнодобывающих работ создают большие объемы сточных вод, содержащих высокие концентрации сульфатов. Большая часть этих сточных вод также содержит значительную концентрацию растворенных металлов, как правило, в том числе железа, марганца, свинца, цинка, меди, мышьяка и никеля. Эти сточные воды часто имеют низкий pH.

Многие из этих сточных вод вызывают значительные экологические проблемы и, в ряде случаев, субъект, создавший проблему, либо больше не существует или не в состоянии нести расходы, связанные с существующими технологиями для надлежащего управления сточными водами.

Существует большое количество технологий, пригодных для очистки этих сточных вод и для восстановления воды до качества, которое пригодно для их повторного использования на месте, в котором образуются сточные воды, для использования другими лицами или для безопасного их сброса в окружающую среду. Тем не менее, все эти технологии сопровождаются соответствующими затратами. Кроме того, эти технологии создают побочные продукты и технологические отходы. Эти побочные продукты и технологические отходы являются производными от примесей, которые должны быть удалены из сточных вод, а также из компонентов в химических реагентах, которые должны быть использованы в рамках конкретного процесса очистки, который в настоящее время применяется. Зачастую затраты на утилизацию отходов, связанные с этими побочными продуктами и технологическими отходами, значительно превышают затраты на приобретение средств, необходимых для очистки реагентов.

В большинстве случаев эти побочные продукты и технологические отходы содержат компоненты, которые в дальнейшем могут иметь спрос на рынке (часто существенное значение), если бы не было других компонентов, которые часто присутствуют в побочных продуктах или технологических отходах. Эти другие компоненты, как правило, получают от сточных вод или они содержатся в примесях в течение процесса очистки. Поэтому существует острая потребность в недорогих технологиях, при которых появится возможность обрабатывать и восстанавливать эти сточные воды, и благодаря которым, в идеале, произведенные остатки будут пользоваться спросом на рынке, а не будут создавать затраты на утилизацию.

Большинство применяемых в настоящее время технологий ориентированы на то, чтобы удалить содержание сульфата в виде гипса из сточных вод. Гипс имеет низкую растворимость, но существенную. Это означает, что после осаждения гипса существует остаточная концентрация сульфата в воде; как правило, примерно от 3 до 10 раз максимально допустимая концентрация для сброса в окружающую среду или для питьевых целей.

Стандартные средства, которые применяются к сточной воде, для того, чтобы создать достаточно низкую концентрацию сульфата, включают процессы, основанные на использовании фильтров: обратный осмос, нанофильтрация, или процесс, основанный на диализе. Этим процессам, основанным на фильтрах, присуща как высокая стоимость оборудования, так и высокая стоимость эксплуатации. Кроме того, при реализации таких процессов часто случаются забивания и засорения механизмов, которые могут привести к частым неполадкам в части очистки и к уменьшению срока службы самих фильтров.

Альтернативной технологией является применение намного ниже растворяемого этрингита. Этрингит имеет сложную кристаллическую структуру. Эта структура может включать в себя множество других ионных компонентов в кристаллической решетке, таких как анионы и катионы. Этрингит имеет общепринятую формулу:  $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ .

Для большинства многовалентных металлов pH, при котором растворимость гидроксида минимальная, является конкретным для соответствующего металла. Кроме того, скорость изменения в пределах растворимости каждого из этих гидроксидов, в которых pH является уменьшенным или увеличенным, также немного отличается для каждого из металлов, особенно при уровне pH, который является выше уровня pH их низкой растворимости. Это означает, что, поскольку pH повышается в кислотном растворе, который содержит ряд различных металлов, металл с самым низким pH при его минимальной растворимости имеет тенденцию осаждаться из смеси первым, за которым осаждается очередной металл со следующим по уровню низким pH при его минимальной растворимости и т.д. по мере повышения pH.

Начальные концентрации соответствующих металлов в растворе будут также влиять на pH, при котором каждый из гидроксидов металлов начинают выпадать в осадок. В большинстве промышленных или горнодобывающих вторичных сточных вод, железо, как правило, присутствует в больших количествах. Железо имеет два основных состояния окисления, двух- (Fe(II)) и трехвалентное (Fe(III)). Трехвалентное железо обычно имеет самую низкую растворимость при уровне pH от 3,5 до 4,0, в то время как нормальная минимальная растворимость для двухвалентного железа находится в области pH 9,5. Соответствующий pH для алюминия составляет 6-7, в то время как для большинства других металлов с переходной валентностью нормальная минимальная растворимость pH находится в пределах от 8 до 10. Мар-

ганец является типичным исключением для металлов, которые обычно присутствуют в относительно высоких концентрациях во множестве из сточных вод, полученных в тяжелой промышленности и горнодобывающей деятельности. Он имеет рН для его минимальной растворимости приблизительно от 10,5 до 11.

Соответствующий рН для серебра и кадмия находится в области 12.

С учетом вышеизложенного, можно легко понять, что, поскольку рН типичных металлов, содержащихся в сточных водах, повышается, большая часть трехвалентного железа (Fe(III)) будет осаждаться перед осаждением любого значительного количества алюминия. Кроме того, большая часть алюминия будет осаждаться прежде, чем осажается любое значительное количество двухвалентного железа (Fe(II)) или любых других многовалентных металлов.

Точно так же, когда рН увеличится до уровня, необходимого для практического осаждения этtringита, практически все возможные многовалентные металлы в растворе будут осаждены.

При высоком рН (выше минимальной растворимости), алюминий существует в растворе преимущественно в виде гидратированного отрицательного иона  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . При низких значениях рН (ниже минимальной растворимости), он существует в виде положительного иона. Степень гидратации положительного иона изменяется от  $\text{Al}^{3+}$  при низких рН, в том числе  $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$ , до  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ , так как значение рН поднимается относительно минимальной растворимости. Поскольку рН снижается, то растворимость различных алюминиевых веществ возрастает. Кроме того, когда рН ниже, то количество ионов водорода, которые используются для того, чтобы создать более высокий заряд на каждом ионе алюминия, будет возрастать. Конечным результатом такой реакции является то, что для формирования этtringита необходимы четыре иона  $\text{OH}^-$  на молекулу этtringита, вместе с двумя ионами  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , тремя сульфат-ионами и шестью ионами кальция. Тем не менее, когда молекула этtringита растворяется при низком рН, он может освободить до 12 гидроксид-ионов, в зависимости от рН связанного со степенью гидратацией ионов алюминия. Это означает, что на единицу кальция, нейтрализующая способность этtringита в условиях низкого рН такая же, как нейтрализующая способность гашеной извести.

Для увеличения кристаллов этtringита требуется высокий уровень рН и достаточное количество алюминия, а также необходимое количество кальция и сульфата. В результате, как правило, кислотный характер и высокое содержание металлов в сточных водах, которые часто связаны с прежними горными выработками, и значительное количество нейтрализующих веществ должны быть добавлены до того, как этtringит будет получен. Известь, из-за ее относительно низкой цены и общей доступности, часто используется для обеспечения этой нейтрализующей функции. Кроме того, такое добавление извести, как правило, в состоянии обеспечить необходимое вводимое количество кальция для эффективного процесса очистки на основе этtringита.

Как правило, если содержание сульфата в сточных водах достаточно высокое, гипс осажается в первой стадии процесса очистки. Предпочтительно, осажденные твердые частицы удаляются до того, как вода направляется на вторую стадию очистки. В рамках этой второй стадии очистки, водорастворимый реагент алюминия обычно добавляется вместе с большим количеством извести. Примером такого процесса очистки является процесс CESR (Cost-Effective Sulfate Removal Process, процесс затратоэффективного удаления сульфатов), в котором растворимый реагент алюминия представляет собой запатентованный порошок реагента. Процесс был разработан в Восточной Европе и широко применяется в горнодобывающей промышленности Европы, связанной со сточными водами.

В большинстве случаев реагент алюминия имеет очень высокую стоимость. Это привело к ряду нововведений, в результате чего большая часть алюминия извлекается из этtringита и повторно используется в течение этой второй стадии очистки. В зависимости от специфики конкретного процесса восстановления алюминия, который применяется, это приводит к образованию большого количества дополнительного остатка гипса.

Как только этtringит, полученный способом очистки, удаляется из воды (обычно с помощью комбинации гравитационного оседания и фильтрации), этtringит может быть повторно растворен в более низкой рН среде. Некоторые из существующих технологий используют серную кислоту, например, в рамках SAVMIN процесса, чтобы создать и поддерживать эту более низкую рН среду. Другие, например, Veolia в Южной Америке, используют соляную кислоту или смесь серной и соляной кислоты.

При тщательном контроле, рН может поддерживаться на уровне, который достаточно низок для растворения этtringита, но достаточно высокий, чтобы алюминий, который освобождается из этtringита, немедленно осаждался в виде аморфного гидроксида алюминия. В то же время кальций и часть сульфата в этtringите обычно осаждаются в виде гипса. И, наконец, смесь должна быть разделена на гипсовый продукт или остатки и, соответственно, чистый гидроксид алюминия, с целью дальнейшего возвращения на стадию удаления сульфата в общем процессе. С целью промышленной выгоды, гипс должен содержать как можно меньше алюминия.

В рамках SAVMIN процесса применяется медленная скорость кристаллизации гипса. Гидроксид алюминия может быть приготовлен к осаждению быстро и, после обеспечения выпадения осадка, быстро удаляется из реакционной смеси, но при этом существует относительно небольшое загрязнение гипса в гидроксиде алюминия. Гипс затем осажается в течение последующей стадии, где на движение осажде-

ния, как правило, оказывает действие процесса высева гипса с использованием свежего или переработанного гипса.

В рамках процесса Veolia, при добавлении соляной кислоты к отделенному эттрингиту образуется сильный раствор хлорида кальция. Хлорид кальция является чрезвычайно растворимой солью и может быть создана очень высокая ионная сила этого раствора. В этих условиях можно повысить растворимость гипса в той степени, что при надлежащем контроле за содержанием воды в смеси, только гидроксид алюминия выпадет в осадок, и сульфат, который высвобождается, останется в растворе, так как эттрингит растворяется. Этот процесс, к сожалению, создает концентрированный остаток соляного раствора, который необходимо утилизировать.

Альтернативный подход состоит в использовании значительно более низкого по значению pH для растворения эттрингита. При таком подходе алюминий остается в растворе и гипс может быть отделен, как продукт с высоким содержанием чистоты, с помощью простого гравитационного разделения, фильтрации или с помощью других соответствующих средств. Одним из недостатков этого варианта является стоимость дополнительной кислоты, необходимой для осуществления такого растворения. Кроме того, дополнительная известь необходима на стадии производства эттрингита с целью повышения pH восстановленного раствора алюминия к более высокому pH, который необходимый для кристаллизации эттрингита. Кроме того, если соляная кислота или другая моновалентная кислота используются для такого снижения pH, то может образоваться концентрированный соляной раствор (например, если алюминий осаждается в виде гидроксида, с тем чтобы только гидроксид алюминия мог вернуться на стадию осаждения эттрингита), или в очищенную воду вводится хлорид высокой концентрации или другой моновалентный анион.

К сожалению, стоимость реагентов, связанных с этими вариантами восстановления алюминия, и также неизбежные потери алюминия, которые происходят при таком восстановлении, привели к тому, что в настоящее время осуществляемые процессы на основе эттрингита представляют собой дорогостоящий способ снижения концентрации сульфата.

В случае, когда ионная сила раствора не слишком высокая, осаждение гипса, как правило, может достигнуть концентрации сульфата на уровне от 1500 до 3000 мг/л. Это значительно выше чем 100-250 мг/л сульфата, который требуется для многих вариантов либо для повторного использования или сброса очищенной воды. Это, в сочетании с высокими эксплуатационными затратами в настоящее время осуществляемых процессов на основе эттрингита, привело к тому, что специалисты по очистке воды предпочитают использовать методы фильтрации, а не эттрингит для такой стадии восстановления сульфата.

Настоящее изобретение предлагает метод переработки алюминия, содержащегося в эттрингите, который не требует использования стадии добавления кислоты. Вместо этого он использует, как правило, кислотный характер сточных вод, наряду с типичным железом (и других поливалентных металлов), содержащимся в сточных водах, которые используются в качестве подаваемой воды для процесса очистки.

#### **Назначение изобретения**

Соответственно, настоящее изобретение предназначено для обеспечения процесса улучшения очистки высокосульфатных вод с использованием химических методов, с помощью которых можно устранить недостатки, связанные с известным уровнем техники и применимой в настоящее время технологией.

#### **Сущность изобретения**

В соответствии с первым вышеуказанным аспектом настоящее изобретение относится к способу очистки высокосульфатных вод, причем указанный способ включает по меньшей мере две стадии реакции и одну или более стадий очищения, служащих для отделения твердых частиц, выпавших в осадок, от частично очищенной воды, в котором при упомянутой выше первой стадии реакции используется источник эттрингита с целью осаждения металлов, сульфатов и других загрязняющих веществ из подаваемой на очистку воды.

Первая стадия реакции.

В рамках настоящего изобретения высокосульфатная вода поступает на первую стадию реакции, где источник эттрингита используется вместо или в дополнение к извести и/или материалам, содержащим кальций и/или гидроксид.

Добавление используется для повышения pH от 4,0 до 4,5, что приводит к осаждению некоторых многовалентных металлов. В зависимости от концентрации сульфата в высокосульфатной воде гипс также может осаждаться.

В альтернативном варианте осуществления настоящего изобретения  $Fe(OH)_3$  осадка и гипс, если он имеется, отделены дополнительными добавками эттрингита, и/или извести, и/или материалов, содержащих кальций и/или гидроксид. Осаждения, которые отделены от технологической смеси, могут быть либо удалены, либо обработаны с использованием методов, широко распространенных в этой области техники для производства гипса повышенной чистоты и продуктов, с повышенным содержанием  $Fe(OH)_3$ .

Дополнительные добавки, в свою очередь, в дальнейшем повышают pH, в результате чего  $Al(OH)_3$  и гипс также осаждаются. В зависимости от показателей, к которым повысился pH, другие компоненты

также могут выпадать в осадок. После осаждения осадок может быть отделен из технологической смеси и либо удален, либо обработан с использованием методов, широко распространенных в этой области для производства гипса повышенной чистоты и продуктов, с повышенным содержанием  $Al(OH)_3$ .

В предпочтительном варианте осуществления изобретения технологии с использованием гидроциклонов будут применяться для дополнительной обработки осадка. В альтернативном варианте осуществления настоящего изобретения осажденный и выпавший гипс будет дальше очищен с использованием методов, широко распространенных в этой области техники, и компоненты, выделенные из гипса, будут возвращены на первую стадию реакции в качестве исходного материала. В предпочтительном варианте осуществления этого изобретения промывание воды с помощью гидроциклона, с предпочтительным использованием некоторых или всех высокосульфатных вод в качестве промывочной жидкости, будет использоваться в качестве метода очистки.

Дальнейшая стадия реакции.

В рамках настоящего изобретения дальнейшая стадия реакции будет использоваться для осаждения этtringита из частично очищенной высокосульфатной воды. На этом этапе поток, обогащенный  $Al(OH)_3$ , который получен из предыдущей и/или последующей стадии реакции/отделения, или дополнительным алюминием, содержащим реагент, или комбинацией обоих, будет добавлен к частично очищенной высокосульфатной воде. Кроме того, также будут добавлены гашеная известь, негашеная известь или другой подходящий реагент гидроксида. Пропорции добавленных материалов могут в достаточном количестве и соотношении стимулировать образование этtringита внутри реактора, не допуская создания других соединений кальция или других примесей.

Дополнительная стадия реакции.

В альтернативном варианте осуществления настоящего изобретения дополнительная стадия реакции используется для повышения рН частично очищенной высокосульфатной воды, получаемой на первой стадии реакции. Значение рН будет повышаться с использованием щелочных материалов, в том числе, но не ограничиваясь ими, негашеной извести, гашеной извести и этtringита. Увеличенный рН, с конкретным значением, будучи зависимым процессом, приведет к осадку, в том числе гидроксидов, гидратированных оксидов, силикатов, фосфатов, карбонатов, основных карбонатов и других металлических примесей. В предпочтительном варианте осуществления эти осадки будут в дальнейшем отделяться от высокосульфатной воды и становиться технологическими отходами. В альтернативном варианте осуществления отходы будут направлены на соответствующий процесс разделения и извлечения металлов.

В предпочтительном варианте осуществления каждая стадия реакции происходит в многокамерном реакторе. Такой реактор содержит соответственные установки для взмучивания и смешивания внутри каждой камеры. В дальнейшем варианте осуществления камеры будут расположены последовательно. В альтернативном варианте осуществления будут использоваться реакторы периодического действия. В другом альтернативном варианте осуществления будет использоваться упорядоченный реактор периодического действия. В другом альтернативном варианте осуществления будут также использоваться упорядоченные отдельные расположенные последовательно реакторы с перемешиванием.

В предпочтительном варианте осуществления вторично обработанные осадки будут дополнительно включены в стадию реакции таким образом, чтобы оптимизировать доступность затравочных кристаллов в процессе осаждения.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения контроль уровня кальция, сульфата и алюминия в течение каждой стадии реакции будет осуществляться для того, чтобы сохранить относительные пропорции этих компонентов по существу стехиометрическими. В дальнейшем варианте осуществления количественное отношение алюминия будет регулироваться таким образом, чтобы он был первым из этих компонентов, которые будут исчерпаны. В дополнительном варианте осуществления соотношение кальция и сульфата будет контролироваться путем регулирования количества этtringита и гидроксидных реагентов, которые добавляются в один или несколько реакторов.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения глинистая суспензия будет содержать смесь этtringитных кристаллов и других мелких осадков. Эти осадки могут включать гидроксиды марганца, гидратированные оксиды марганца, гидроксиды магния, гидратированные оксиды магния, силикат магния, другие гидроксиды, другие гидратированные оксиды, силикаты, карбонаты и любые соединения микроэлементов, которые могут иметь место в данном случае. Тем не менее, способность этtringита включать в себя и анионы, и катионы, особенно многовалентные, как правило, приводит к растворению, в качестве концентраций, обычно всех многовалентных анионов и катионов (за исключением сульфата и кальция), растворимость которых является ниже ожидаемых пределов такой растворимости в водной фазе щелочных продуктов из дальнейшей стадии реакции. Выпавшие в осадок твердые вещества будут отделены от очищенной воды с использованием соответствующих процессов разделения твердых веществ, как это известно и описано в соответственной области техники.

В дальнейшем варианте осуществления изобретения, кристаллический этtringит в пределах осадка будет выделен из дальнейшей стадии реакции в концентрат этtringита с использованием способов, известных в данной области техники. В предпочтительном варианте осуществления разделение будет включать в себя методы с использованием гидроциклонов. В дальнейшем варианте осуществления кон-

центрат этtringита, который был сохранен на промышленных площадках буферного водохранилища, будет использоваться во время процесса возобновления, следуемого за техническим обслуживанием или в случаях, когда высокосульфатные воды содержат недостаточное количество алюминия и/или когда существует дефицит алюминиевых реагентов. В другом варианте осуществления буферное водохранилище будет также иметь в своем составе промышленные площадки для хранения  $Al(OH)_3$  и/или других выделений, полученных с помощью процессов реакции.

В рамках настоящего изобретения продукт дальнейшей стадии реакции будет состоять из очищенной воды с высоким рН и низкой концентрацией сульфата и кальция. В предпочтительном варианте осуществления изобретения рН очищенного потока воды будет находиться в диапазоне от 10,8 до 12,0 рН, и концентрация сульфата и кальция будет для каждого из них меньше чем 100 мг/л. В дальнейшем варианте осуществления концентрация растворенного алюминия будет меньше чем 10 мг/л. В дальнейшем варианте осуществления концентрация сульфата и кальция будет для каждого из них меньше 50 мг/л, при концентрации алюминия менее 5 мг/л.

В дальнейшем варианте осуществления настоящего изобретения очищенная вода, полученная в процессе дальнейшей стадии реакции, будет очищаться с помощью рН восстановителя. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения рН восстановитель будет содержать в себе диоксид углерода, серную кислоту и/или соляную кислоту. В дальнейшем варианте осуществления настоящего изобретения рН очищенной воды будет находиться в диапазоне от 7,0 до 9,5. В альтернативном варианте осуществления настоящего изобретения заключительная стадия разделения, известная в данной области техники, будет использоваться для удаления частиц, полученных путем рН регулирования очищенной воды. В предпочтительном варианте осуществления заключительная стадия разделения будет включать в себя также песчаный фильтр. В дальнейшем варианте осуществления песчаный фильтр может самоочищаться. В альтернативном варианте осуществления настоящего изобретения дальнейшая стадия рН регулирования будет использоваться для проведения контроля концентрации металлических загрязняющих примесей и/или растворенного азота, содержащегося в очищенной воде. В предпочтительном варианте осуществления значение рН будет доведено до уровня 6,0-7,5, благодаря использованию методов, известных в данной области техники. В дальнейшем варианте осуществления дополнительная стадия удаления твердых частиц будет направлена на удаление осадка, полученного в результате окончательного регулирования рН. В дальнейшем варианте осуществления эта стадия удаления твердых частиц и/или дальнейшая стадия будет состоять из любых из следующих стадий в любых комбинациях: разделение на биологической основе, разделение с использованием фильтров и/или разделение на основе ионного обмена. В альтернативном варианте осуществления очистной реагент с использованием трехвалентного железа  $Fe(III)$  или реагент с похожими свойствами, будут добавлены на любой стадии регулирования рН с целью контроля уровней марганца, мышьяка, селена, кадмия, бора и соединения других остатков в очищенном потоке воды.

Преимущества.

Преимуществом настоящего изобретения является экономичность, в том отношении, что в данном случае возможно повторное использование продуктов реакции в реакторе, таких как  $Al(OH)_3$ , этtringита,  $Fe(OH)_3$  и гипса, что приводит к существенному снижению эксплуатационных расходов на оборудование, используемое в такой системе очищения вод, с повышенным содержанием сульфата. Кроме того, настоящее изобретение устранило бы необходимость использовать системы с легко засоряемыми фильтрами и/или синтетические системы для очищения воды с повышенным содержанием сульфата.

#### **Краткое описание чертежей**

Изобретение ниже будет описано более подробно, для примера, со ссылкой на прилагающие чертежи, на которых:

на фиг. 1 представлена схема, иллюстрирующая процесс в соответствии с настоящим изобретением;

на фиг. 2 показана схема, иллюстрирующая альтернативный вариант осуществления настоящего изобретения, включающий дополнительную стадию реакции.

Вышеупомянутые и другие задачи, особенности и преимущества настоящего изобретения станут более очевидными из следующего описания конкретных вариантов осуществления настоящего изобретения путем следующих не ограничивающих примеров.

#### **Описание изобретения**

На фиг. 1 и 2 представлены примеры осуществления процессов настоящего изобретения.

Пример 1. Новый способ обработки сульфатных вод с использованием двух основных стадий реакции.

Как показано на фиг. 1, высокосульфатная вода поступает в виде потока 1 в первую стадию реакции 2. Также на первой стадии реакции вводят известь или подходящее вещество с гидроксидом 3 и поток 4 рециркуляции этtringита 4 с дальнейшей стадии реакции 19. В некоторых случаях рециркулирующий поток 5 из стадии отделения гипса 9 также может быть добавлен. Поток 5 способен обеспечивать источник затравочных кристаллов на первую стадию реакции 2. Также он способен обеспечивать возможность рециркуляции некоторого количества этtringита, которое не было полностью использовано на протяжении первой стадии реакции. Кроме того, когда он получен из потока 10, как показано на чертеже, он спо-

собен отправить гидроксид алюминия на первую стадию реакции и оттуда - в поток 22.

Продукт 6 с первой стадии реакции 2 направляется на стадию отделения твердых веществ. Некоторые из отделенных твердых частиц 50 направляют в виде потока 8 на стадию отделения гипса 9. В этом варианте процесса предполагается, что технологии на основе гидроциклона используются в стадии отделения 9. Оставшуюся часть отделенных твердых частиц 51 направляют к отбросам твердых частиц 12.

Устройство разделения твердых осадков может применяться не зависимо от оборудования и технологии, что подходит для расположения и характера оборудования для обработки воды.

Для удобства, только для удобства, разделение твердых осадков показано здесь в виде единого устройства, которое принимает объединенный поток, который состоит из всех различных потоков остатков 11, 26, 33, 42, 45 и 51. Однако один или больше из этих потоков остатков могут направляться отдельно или в объединении к одному или больше альтернативным средствам, что может быть подходящим для содержимого конкретного потока остатка и для расположения и характера установки для обработки воды.

Часть 5 гипсового концентрата 10 со стадии отделения гипса 9 может, если требуется, быть возвращенной на первую стадию реакции 2, как указано выше. Поток 5 может также быть получен из потока 50 или потока 51. Остальная часть гипсового концентрата 11 направляется к отбросам частиц 12.

Очищенная вода 18 со стадии удаления взвешенных твердых частиц 7 направляется на дальнейшую стадию реакции 19.

На дальнейшей стадии реакции 19 также совершают дополнительный ввод извести и/или кальция и/или вещества с гидроксидом 20; порцию 21 продукта или весь продукт, с повышенным содержанием  $Al(OH)_3$  22, который создается на стадии отделения 9 и, в случае необходимости, порцию 23 выхода твердых веществ 30 со стадии удаления взвешенных твердых частиц 29, которая следует за стадией реакции 19. Поток 23 может быть получен либо до, либо после из необязательного буферного хранилища 32.

Обычно часть 23 выхода твердых частиц необходима лишь для того, чтобы быть возвращенной на стадию реакции 19, если конструкция реактора для этой стадии реакции не способна поддерживать достаточное количество затравочных кристаллов внутри реактора для оптимальных условий реакции.

В зависимости от содержания сульфата и алюминия в процессе подачи потока воды 1, содержание алюминия в различных реагентах, которые добавляются в процесс и/или для эффективности стадии отделения 9, может при необходимости включить источник растворимого алюминия внутри или около общего потока ввода реагента 20.

Если только порция 21 концентрата гидроксида алюминия 22 используется в дальнейшей стадии реакции 19, тогда остальная часть 26 направляется к отбросам твердых частиц 12. Предпочтительно, но здесь не показано, остальная часть 26 будет направляться через буферное хранилище таким образом, чтобы запас восстановленного концентрата алюминия поддерживался для использования в процессе повторного запуска, или когда имеется недостаток алюминия в пределах входных данных процесса.

Прореагировавший продукт 28 из дальнейшей стадии реакции 19 направляется на стадию удаления взвешенных твердых частиц 29.

Как отмечено выше, некоторые из отделенных твердых веществ 30, из стадии удаления 29, могут быть возвращены (поток 23) на дальнейшую стадию реакции 19 в качестве источника затравочных кристаллов. Остальная часть 52 или все отделенные твердые вещества 30, могут направляться в буферное хранилище 32.

Во многих случаях будет добыто больше этtringита внутри процесса, чем может быть растворено на стадии реакции 2. Избыток может быть выпущен, как указано, потоком 33, или через другой маршрут (здесь не показанный) к отбросам твердых частиц 12 или к альтернативный вытекающей установке.

Очищенную воду 35 из стадии удаления взвешенных твердых частиц 29 потом пропускают через дополнительную доочистную стадию реакции 36, где добавляют соответствующее трехвалентное железо или другую соответствующую окончательную корректировку реагентом 37. Всякий раз, когда необходимо, для того, чтобы достичь желаемого конечного значения pH, контролируемое количество pH контролируемого кислотного реагента 38 также может быть добавлено. Реагент 37 может состоять из нескольких различных реагентов, которые добавляют в виде перемешанной смеси, по отдельности или в комбинации. Аналогичным образом, кислотный реагент 38 может состоять из ряда различных реагентов, которые добавляются в виде перемешанной смеси, по отдельности или в частичной комбинации.

Продукт 39 с реакции доочистки и стадии восстановления pH 36 направляется на дополнительную стадию удаления взвешенных твердых частиц 41, где остатки от реакций доочистки, включающее гидроксид алюминия, должны быть удалены из любого не вступившего в реакцию алюминия. Отделенные твердые вещества 42 из этой стадии удаления взвешенных твердых частиц 41 обычно направляются к отбросам твердых частиц 12. Однако, поскольку этот остаточный поток часто может содержать значительную долю гидроксида алюминия, иногда целесообразно направить эти остатки обратно на одну из предыдущих стадий реакции для того, чтобы восстанавливать алюминий для дальнейшего использования. Выбор относительно того, к какому реактору направляется, будет различным в конкретной ситуации и будет зависеть от природы и количества других компонентов, которые удаляются в этой стадии доочи-

стки.

Обычно после стадии доочистки, необходимо произвести дополнительное незначительное регулирование pH, чтобы очистить выработку 43. Кроме того, иногда необходимо добавить дополнительные компоненты для того, чтобы удовлетворить любые конкретные требования, которые могут налагаться критериями стоку или повторного использования. Любые такие дополнительные добавки показаны в виде одного или более входов 40.

Во многих сточных водах из промышленности и/или из деятельности по добыче полезных ископаемых, содержание растворенного азота может оказаться слишком высоким для предложенных критериев повторного использования или стока. Этот азот может присутствовать в виде неорганического азотсодержащего соединения, органического азотсодержащего соединения или в виде смеси обоих. Другие органические соединения могут также присутствовать, включая фосфорсодержащие соединения. Существует несколько хорошо известных технологий для удаления этих загрязнений и выбора подходящей технологии, или технологии будут диктоваться конкретной природой и количеством загрязнений, локальными условиями, расходами и предпочтениями оператора. Расположение 44 представляет собой типичное положение в пределах вышеописанного общего процесса обработки, где азот и другие загрязняющие соединения будут обычно удалены. Любые твердые вещества, шлам или другие остатки 45 с этого места обычно соединяют с отбросами твердых частиц 12, как показано. Однако, в зависимости от того, что должно быть удалено, может быть целесообразным направлять их, или некоторые из них, в другой выход.

Окончательно обработанная вода 46 потом должна быть пригодной для повторного использования или стока.

Пример 2. Новый способ обработки сульфатных вод с использованием трех основных стадий реакции.

Обращаясь к фиг. 2, высокосульфатная вода поступает в 1 в первой стадии реакции 2. Также, вход в первую стадию реакции является вводом извести или веществ с гидроциклона 3, концентрата этtringита 4 и, если это желательно, рециркулирующего потока, содержащего алюминий 5 из стадии отделения гипса 9. Продукт 6 из стадии реакции 2 направляется на стадию отделения твердых частиц. Отделенные твердые частицы 8 направляют на стадию отделения гипса 9, которая в этом варианте осуществления процесса предполагает, что используется технология на основе гидроциклона. Часть 5 гипсового концентрата 10 может быть возвращена на первую стадию реакции 2, как указано выше, в качестве источника затравочных кристаллов. Остальная часть гипсового концентрата 11 направляется к отбросам твердых частиц 12. Как отмечено выше, это устройство отделения может использовать любые оборудования и технологии, которые могут быть подходящими для местоположения и характера оборудования обработки воды.

Очищенная вода 13 со стадии удаления взвешенных твердых частиц 7 затем перенаправляется на дополнительную стадию реакции 14, где добавляют дополнительный этtringит 34 (см. ниже), известь или вещества с гидроксидом 15. Отделенные твердые вещества, которые создаются внутри этой стадии реакции, затем разделяют во второй стадии отделения твердых веществ 16. Удаленные твердые частицы 17 направляются к отбросам твердых частиц 12 и очищенная вода 18 передается на дальнейшую стадию реакции 19.

На следующей стадии реакции 19 также совершают дополнительный ввод извести или веществ с гидроксидом 20; порцию 21, только в полном объеме, отделенного концентрата гидроксида алюминия 22, который создается в течение стадии отделения 9, при необходимости, дополнительный источник алюминия и, если это необходимо, порцию 23 выхода мелких твердых частиц 24 из необязательного устройства отделения этtringита 25. В этом варианте осуществления процесса также предполагается, что используется технология на основе гидроциклона.

Если только порция 21 концентрата гидроксида алюминия 22 используется в дальнейшей стадии реакции 19, тогда остальная часть 26 направляется к отбросам твердых частиц 12. Предпочтительно, но не показанным здесь, остальная часть 26 будет направляться через буферное хранилище так, что запас восстановленного концентрата алюминия может поддерживаться для использования в процессе повторного запуска, или при наличии недостатка алюминия во время входа в процесс.

Аналогично, порция 27 выхода мелких твердых частиц 24 со стадии отделения этtringита 25, что не рециркулирует, в следующую стадию реакции 19 также направляется к отбросам твердых частиц 12. В данном случае, меньшее преимущество может быть достигнуто из буферного хранилища для порции 27 относительно преимущества, которое может быть получено из буферного хранилища для порции 26. Однако, подходящее буферное хранилище может быть использовано для порции 27.

Прореагировавший продукт 28 из дальнейшей стадии реакции 19 направляется к третьей стадии удаления взвешенных твердых частиц 29. Отделенные твердые вещества 30 от этой третьей стадии отделения направляют в необязательное устройство отделения этtringита 25, откуда отделенный концентрат этtringита 31 направляют в необязательное буферное хранилище 32. Из этого буферного хранилища 32, или непосредственно, концентрат 4 направляется обратно на первую стадию реакции 2.

Если, как отмечено выше, имеется избыток доступного алюминия и если он является полезным для

регулирования ионного баланса между сульфатом и кальцием, вход концентрата эттрингита 34 к дополнительной стадии реакции 14 также может быть выполнен. Если имеется избыток концентрата эттрингита, затем избыток 33 может быть направлен к отбросам твердых частиц 12.

Очищенную воду 35 со стадии удаления взвешенных твердых частиц 29 после пропускают в следующей стадии полировки 36, где соответствующее трехвалентное железо или другую соответствующую обработку/конечный регулирующий реагент 37 добавляют вместе с контролируемым прибавлением кислотного реагента, регулирующего pH 38. Реагент 37 может состоят из нескольких различных реагентов, которые добавляются в виде перемешанной смеси, по отдельности или в частичном сочетании. Аналогичным образом, кислотный реагент 38 может состоять из нескольких различных реагентов, которые добавляются в виде перемешанной смеси, по отдельности или в частичном сочетании.

Продукт 39 со стадии доочистки потом направляют на дополнительную стадию удаления взвешенных твердых частиц 41, где остатки от реакций полировки могут быть удалены вместе с любым алюминием не вступившим в реакцию. Отделенные твердые вещества 42 из этой стадии удаления взвешенных частиц 41, обычно, будет направляться к остаткам вытекания. Однако, поскольку этот поток остатков часто может содержать значительную долю гидроксида алюминия, иногда целесообразно направить эти остатки обратно на одну из предыдущих стадий реакции для того, чтобы восстанавливать алюминий для дальнейшего использования. Выбор относительно того, к какому реактору возвратить их будет в конкретной ситуации и будет зависеть от природы и количества других компонентов, которые удаляются в этой стадии полировки.

Обычно после стадии доочистки, необходимо произвести дополнительное незначительное регулирование pH, чтобы очистить выработку 43. Кроме того, иногда необходимо добавить дополнительные компоненты для того, чтобы удовлетворить любые конкретные требования, которые могут налагаться критериями вытекания или повторного использования. Любые такие дополнительные добавки показаны в виде одного или более входов 40.

Во многих вытеканиях из промышленности и/или от деятельности по добыче полезных ископаемых, содержание растворенного азота может оказаться слишком высоким для предложенных критериев повторного использования или вытекания. Этот азот может присутствовать в виде неорганического азотсодержащего соединения, органического азотсодержащего соединения или в виде смеси обоих. Другие органические соединения могут также присутствовать, включая фосфорсодержащие соединения. Существует несколько хорошо известных технологий для удаления этих загрязнений и выбор подходящей технологии, или технологии будут диктоваться конкретной природы и количеством загрязнений, локальными условиями, расходами и предпочтениями оператора. Расположение 44 представляет собой типичное положение в пределах вышеописанного общего процесса обработки, где азот и другие загрязняющие соединения будут обычно удалены. Любые твердые вещества, шлам или другие остатки 45 с этого места обычно соединяют с отбросами твердых частиц 12, как показано. Однако, в зависимости от того, что должно быть удалено, может быть целесообразным направлять их, или некоторые из них, в другой выход. Однако, в зависимости от того, что должно быть удалено, может быть целесообразным направлять их, или некоторые из них, для другого процесса выпуска.

Окончательно обработанная вода 46 потом должна быть пригодной для повторного использования или стока.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ очистки высокосульфатных вод, включающий
  - первую стадию реакции, на которой вводят эттрингит и гидроксидсодержащее вещество, для осаждения твердых частиц, которые включают соединения металлов, фосфатные соединения и сульфатные соединения в любой комбинации из высокосульфатных вод;
  - стадию удаления взвешенных твердых частиц для удаления осажденных твердых частиц, полученных на первой стадии реакции;
  - дальнейшую стадию реакции, на которой получают эттрингит из частично очищенной высокосульфатной воды с первой стадии реакции и дополнительного реагента, содержащего алюминий, и подают эттрингит на первую стадию реакции;
  - стадию удаления взвешенных твердых частиц для удаления осажденных твердых частиц, полученных на дальнейшей стадии реакции;
  - стадию отделения гипса, в которой по меньшей мере часть осажденных твердых частиц, полученных на стадии удаления взвешенных твердых частиц, которая следует за первой стадией реакции, разделяют на продукт, обогащенный гидроксидом алюминия, и продукт, содержащий гипс;
  - стадию возврата, на которой возвращают на дальнейшую стадию реакции по меньшей мере часть продукта, обогащенного гидроксидом алюминия, в виде дополнительного реагента, содержащего алюминий;
 причем на первой стадии реакции используют эттрингит с дальнейшей стадии реакции.
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что стадию отделения гипса выполняют с применением гид-

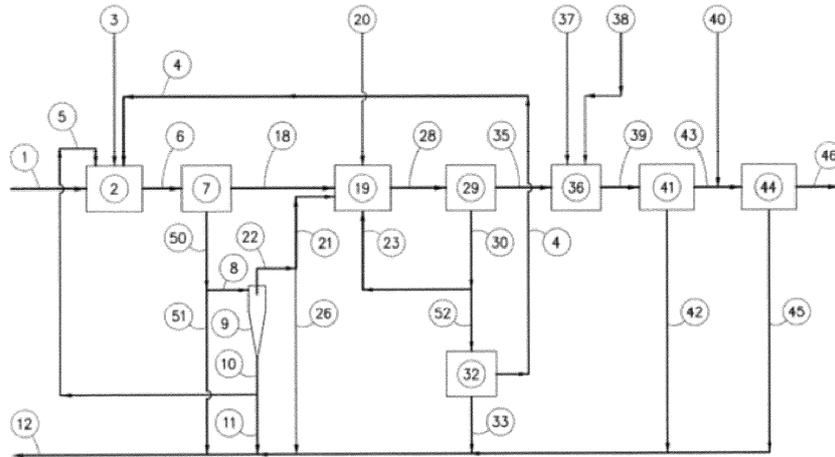
роциклона.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что часть продукта, содержащего гипс, возвращают на первую стадию реакции.

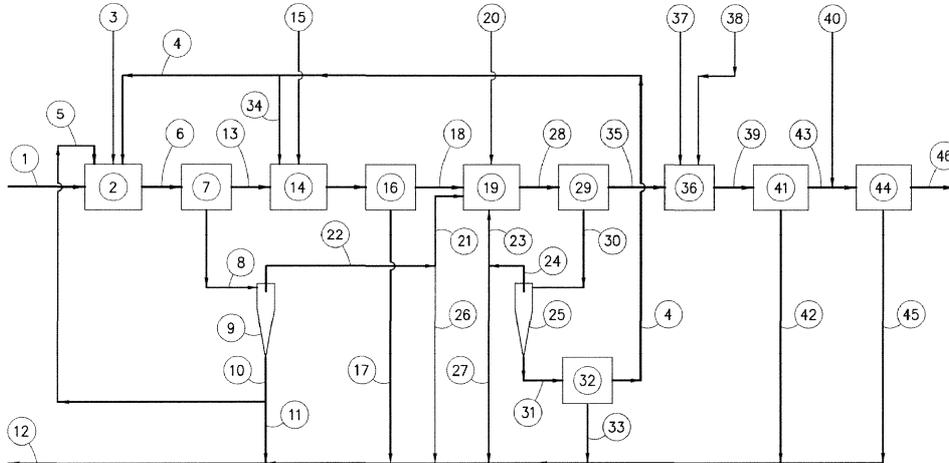
4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что часть продукта, содержащего гипс, подвергают промыванию или выщелачиванию с использованием части высокосульфатной воды.

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что первую стадию реакции выполняют в две подстадии с дополнительной стадией удаления взвешенных твердых частиц после первой подстадии для удаления тех осажденных твердых частиц, которые создаются на первой подстадии.

6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что перед дальнейшей стадией реакции проводят дополнительную стадию реакции, где дополнительно добавляют этtringит, известь или гидроксид-содержащее вещество, чтобы повысить рН.



Фиг. 1



Фиг. 2



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2