



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011150112/05, 30.04.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
30.04.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
11.05.2009 DE 102009020745.7

(43) Дата публикации заявки: 10.07.2013 Бюл. № 19

(45) Опубликовано: 27.10.2014 Бюл. № 30

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2170758 C2, 20.07.2001; . SU 1607851 A1, 23.11.1990; . SU 1551393 A1, 23.03.1990; . SU 1586739 A1, 23.08.1990; . DE 1060549 B, 02.07.1959. CH 633498 A5, 15.12.1982; . US 6966941 B1, 22.11.2005.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 12.12.2011

(86) Заявка РСТ:
EP 2010/055936 (30.04.2010)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2010/130589 (18.11.2010)

Адрес для переписки:

105082, Москва, Спартаковский пер., д. 2, стр. 1,
секция 1, этаж 3, "ЕВРОМАРКПАТ"

(72) Автор(ы):

Рюдигер ВИССЕМБОРСКИ (DE),
Райнер ШНЕР (DE),
Райнер ВАЛЛЬВИТЦ (DE),
Давид КЮММЕТ (DE)

(73) Патентообладатель(и):

ХЕМИШЕ ФАБРИК БУДЕНХАЙМ КГ
(DE)

(54) ИЗВЛЕЧЕНИЕ ФОСФАТА ИЗ ОСАДКА СТОЧНЫХ ВОД

(57) Реферат:

Изобретение относится к извлечению ценных веществ, прежде всего фосфата, из содержащихся в осадке сточных вод или образовавшихся при его переработке продуктов, а именно: из осадка сточных вод, из золы, образовавшейся при сжигании осадка сточных вод, или шлака, образовавшегося при переработке осадка сточных вод или содержащегося в нем, путем экстракции. Приготавливают суспензию содержащегося в осадке сточных вод или образовавшегося при его переработке продукта в воде, спирте, водно-спиртовой смеси или водном растворе, в суспензию содержащегося в осадке

сточных вод или образовавшегося при его переработке продукта вводят газообразный диоксид углерода (CO₂) или сверхкритический диоксид углерода (scCO₂) в качестве экстрагента, от жидкого суспендирующего агента отделяют нерастворившиеся твердые вещества, из суспендирующего агента удаляют диоксид углерода, осаждают растворенные в суспендирующем агенте ценные вещества и отделяют их от суспендирующего агента. Техническим результатом изобретения является разработка экономически эффективного способа

избирательного отделения, соответственно рекуперации ценных веществ, прежде всего фосфора, а при определенных условиях также

металлов и неметаллов, из осадка сточных вод или золы, образовавшейся при сжигании осадка сточных вод. 10 з.п. ф-лы, 3 пр.

R U 2 5 3 1 8 1 5 C 2

R U 2 5 3 1 8 1 5 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2011150112/05, 30.04.2010**(24) Effective date for property rights:
30.04.2010

Priority:

(30) Convention priority:
11.05.2009 DE 102009020745.7(43) Application published: **10.07.2013** Bull. № 19(45) Date of publication: **27.10.2014** Bull. № 30(85) Commencement of national phase: **12.12.2011**(86) PCT application:
EP 2010/055936 (30.04.2010)(87) PCT publication:
WO 2010/130589 (18.11.2010)

Mail address:

**105082, Moskva, Spartakovskij per., d. 2, str. 1,
sektija 1, ehtazh 3, "EVROMARKPAT"**

(72) Inventor(s):

**Rjudiger VISSEMBORSKI (DE),
Rajner ShNEE (DE),
Rajner VALL'VITTs (DE),
David KJuMMET (DE)**

(73) Proprietor(s):

KhEMIShE FABRIK BUDENKhAJM KG (DE)(54) **EXTRACTING PHOSPHATE FROM WASTE WATER**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to extraction of valuable substances, primarily phosphate, from products contained in waste water sludge or formed from treating waste water, specifically: waste water sludge, ash formed from burning waste water sludge, or slag formed from treating waste water sludge or contained therein, by extraction. The method includes preparing a suspension of a product contained in waste water sludge or formed from treating waste water in water, alcohol, water-alcohol mixture or aqueous solution, adding to said suspension carbon dioxide (CO₂) gas or

supercritical carbon dioxide (scCO₂) as an extraction agent, separating undissolved solid substances from the liquid suspension agent, removing carbon dioxide from the suspension agent, precipitating valuable substances dissolved in the suspension agent and separating said substances from the suspension agent.

EFFECT: economically effective method for selective separation, recuperation of valuable substances, primarily phosphorus, and also, at certain conditions, metals and nonmetals from waste water sludge or ash formed from burning waste water sludge.

11 cl, 3 ex

Настоящее изобретение относится к извлечению ценных веществ, прежде всего фосфата, из содержащихся в осадке сточных вод или образовавшихся при его переработке продуктов, а именно: из осадка сточных вод, из золы, образовавшейся при сжигании осадка сточных вод, или шлака, образовавшегося при переработке осадка сточных вод или содержащегося в нем, путем экстракции.

Предпосылки создания изобретения

Осадок сточных вод, образующийся при их очистке, является не только сборником вредных веществ, но и накопителем питательных веществ, таких как азот, фосфор и калий. Поэтому существуют разнообразные подходы и методы по использованию осадка сточных вод в качестве ценного источника сырьевых материалов ("вторичного сырья"). Так, например, существует целый ряд методов по переработке осадка сточных вод для возможности его возврата в кругооборот веществ в целях сельскохозяйственного применения в качестве фосфатного удобрения. С другой стороны, осадок сточных вод из-за высокого содержания в нем тяжелых металлов и токсичных веществ рассматривается также как малопригодный для применения в качестве удобрения и даже подвергается переработке и утилизации как особо опасные отходы. Поэтому в некоторых странах сельскохозяйственное применение осадка сточных вод уже было ограничено или полностью прекращено.

На этом фоне постоянно возрастает то значение, которое для дальнейшего полезного использования осадка сточных вод приобретает извлечение или рекуперация из него ценных веществ по сравнению просто с его обработкой и обеззараживанием. Сказанное относится прежде всего к извлечению такого ценного вещества, как фосфор, в котором существует высокая потребность во всем мире при одновременно ограниченной его доступности. Фосфат добывается преимущественно в США, Китае, Марокко и России. По оценкам, запасов фосфора, который можно добывать с приемлемыми затратами, хватит лишь еще на 60-130 лет. При этом необходимо учитывать, что освоение месторождений высококачественных, лишь незначительно загрязненных тяжелыми металлами фосфатных руд постоянно становится сложнее, а также дороже.

На фоне ограниченных мировых запасов фосфора, добыча которых возможна при существующих на сегодня условиях разработки, а также на фоне роста цен на природные фосфаты и на фоне прогнозов касательно потребления, возрастающего с учетом роста численности населения и будущих пищевых привычек, постоянно ширится обсуждение новых мер по получению и рекуперации фосфора из других источников, таких, например, как вода или осадок сточных вод, соответственно образующаяся при его сжигании зола.

При моносжигании осадка сточных вод образовавшаяся зола содержит фосфор в качестве остатка. В зависимости от режима эксплуатации очистной установки концентрация фосфора (P) в золе составляет от 4 до 8 мас.%, соответственно концентрация пентаоксида фосфора (P_2O_5) составляет от 10 до 22 мас.%. К числу других основных компонентов золы, образующейся при сжигании осадка сточных вод, относятся SiO_2 (30-50%), CaO (около 10-20%), а также Al_2O_3 и Fe_2O_3 .

Кальций вносится преимущественно с веществами, определяющими жесткость воды. Источником диоксида кремния являются внесенные твердые вещества, такие как песок, каменная мелочь и другие. Соединения алюминия вносятся отчасти с содержащимися в моющих и чистящих средствах умягчающими воду цеолитами.

Наряду с указанными веществами зола, образующаяся при сжигании осадка сточных вод, содержит тяжелые металлы, в частности Cr (50 част./млн), Cu (350 част./млн), Ni (30 част./млн), Pb (10,0 част./млн), Cd (1,3 част./млн), Hg (1,45 част./млн). В результате

сжигания осадка сточных вод обычно полностью уничтожаются органические вредные вещества и удаляются микроорганизмы, а также выделяющие запах вещества.

Из уровня техники известны различные, кратко рассмотренные ниже подходы по использованию, соответственно извлечению фосфора из золы, образующейся при

5 1. Непосредственное внесение золы на сельскохозяйственные угодья.

Данный подход должен рассматриваться как приемлемый только в том случае, когда содержание тяжелых металлов в золе находится на очень низком уровне и когда можно подтвердить присутствие фосфора в пригодной для растений форме.

10 2. Непосредственная переработка золы в промышленности удобрений.

Данный подход также должен применяться лишь при малой степени загрязнения золы тяжелыми металлами, поскольку некоторые тяжелые металлы, а также соединения железа создают помехи при проведении процессов, применяемых при обогащении фосфорных руд.

15 3. Вымывание фосфатов горячей водой и последующее осаждение или последующая кристаллизация.

Подобная рекуперация фосфата согласно современному уровню знаний представляется возможной только при непосредственном превращении в золу избыточного ила из процесса усиленной биологической элиминации фосфора ("Био-Р-процесс"). Лишь при этом условии можно обнаружить связанный в избыточном иле в виде полифосфата фосфор в водорастворимой форме и после превращения ила в золу. Результаты лабораторных опытов свидетельствуют о принципиальной применимости такого метода. Однако таким путем можно рекуперировать лишь полифосфатный компонент, относительное содержание которого в сегодняшних условиях редко

20 превышает 40% от общего количества исходного фосфата. Помимо этого при принятой в Германии стабилизации осадков путем гниения происходит перегруппировка полифосфата в физико-химическую форму связи, которая после превращения в золу едва ли допускает возможность экстракции водой.

4. Элюирование фосфатов из золы серной кислотой.

30 Данный метод был предложен датской фирмой PM Energi/BioCon A/S. Такой метод, называемый методом "BioCon", основан на переводе фосфатов из золы в растворимую форму и элюировании серной кислотой. Наряду с фосфатами при этом экстрагируются также соединения железа и алюминия, а также калий. В отличие от них "нелетучие тяжелые металлы" остаются в зольном остатке. С использованием батареи разнотипных

35 ионообменников фосфор рекуперируют в виде фосфорной кислоты. Одновременно элюируемые тяжелые металлы скапливаются в виде собственной фракции в концентрированной форме. Сульфат рекуперируют в виде гидросульфата калия. Расход химических реактивов линейно возрастает с увеличением содержания осадителя, в связи с чем применение Fe- или Al-осадителей должно быть сокращено до необходимого

40 минимума.

5. Процесс "Krepro".

Процесс "Krepro", представляющий собой многоступенчатый процесс, разработанный компанией Kemira Kemwater, компанией Alpha Laval и предприятием по очистке сточных вод в г.Хельсинборг, основан на разделении осадка сточных вод на различные продукты.

45 Фосфор образуется при этом в виде фосфата железа. На первой стадии осадок после добавления серной кислоты нагревают при значении pH 1,5 и при давлении около 4 бар до температуры порядка 150°C и гидролизуют. При этом значительная часть органического вещества переходит в раствор. Нерастворившуюся фазу затем

обезвоживают в центрифуге до 45%-ного содержания сухого вещества и выгружают. Центрифугат согласно описанию данного процесса содержит растворенные органические вещества, растворенный фосфор, осадители, а также вновь растворившиеся тяжелые металлы, если только они не представлены в связанном с осадком виде. После добавления железа и ступенчатого повышения значения pH до примерно 8,5-9 в осадок выпадает фосфат железа (FePO_4), который вновь путем центрифугирования отделяют от жидкой фазы, сгущают до примерно 35%-ного содержания сухого вещества и выгружают в качестве продукта. На следующей стадии можно после повторного повышения значения pH отделять тяжелые металлы отдельно от фосфата железа. В конечном итоге остается центрифугат, из которого до того, как его можно будет при определенных условиях использовать в качестве источника углерода, соответственно необходимо будет обработать в очистной установке, можно еще регенерировать используемый в качестве осадителя гидроксид железа. Рассматриваемый процесс предлагается проводить по двум вариантам, а именно: в непрерывном либо периодическом режиме. Удельное содержание тяжелых металлов, т.е. отнесенное к количеству фосфора содержание тяжелых металлов в фосфате железа, должно составлять лишь дробную часть от их содержания в необработанном осадке и должно иметь тот же порядок величин, что и в минеральных удобрениях. Подобный процесс связан с высоким расходом энергии на его проведение. Однако такой процесс позволяет обходиться без подачи энергии извне в том случае, когда осадок сжигают и таким путем используют для выработки энергии. Степень рекуперации фосфора составляет при этом около 75% от всего его внесенного с осадком количества.

6. Метод "Seaborne".

Метод "Seaborne" предусматривает совместную обработку осадка сточных вод в биогазовых установках по переработке животноводческих стоков. Этот метод был разработан компанией Seaborne Environmental Research Laboratory и должен обеспечивать получение удобрений и метана в качестве конечных продуктов в чистом виде и пригодного для последующего использования качества из различных биомасс. В качестве побочных продуктов при этом образуются сульфиды тяжелых металлов в концентрированном виде и сточные воды. При реализации этого метода биомассу подвергают перегниванию в ферментере в зависимости от содержания в ней тяжелых металлов либо непосредственно, либо после осаждения тяжелых металлов H_2S -содержащим биогазом. Перегнившую биомассу затем обезвоживают в сепараторе. Твердое вещество сжигают, а жидкую фазу сначала подают на стадию осаждения тяжелых металлов (RoHM-стадию, от англ. "Removal of Heavy Metals", удаление тяжелых металлов). После этого из нее проведением различных реакций химического осаждения в так называемых NRS-реакторах (от англ. "Nitrogen Recycling System", система рециркуляции азота) осаждают питательные вещества - азот, фосфор и калий. В RoHM-реакторах обедняют содержащийся в биогазе H_2S и используют его для осаждения тяжелых металлов. Из предварительно очищенного биогаза в скруббере, обозначаемом как RGU (от англ. "Regenerative Gas Upgrading", система рекуперативного повышения качества газа), удаляют CO_2 с получением в результате практически чистого метана (содержание CH_4 более 98%) в качестве продукта. Содержащийся в биогазе CO_2 используют в виде карбоната для осаждения питательных веществ в NRS-реакторах. Поскольку и образовавшуюся при сжигании твердого вещества золу возвращают в ферментер через RoHM-стадию, при реализации этого метода, судя по всему, не образуются никакие твердые отходы за исключением солей тяжелых металлов, которые

можно использовать в гальванотехнике.

7. Процесс "Phostrip".

Метод "Phostrip" лишь условно сопоставим с описанными выше процессами. Хотя в данном случае также рекуперировывают фосфор из осадка, но только в количестве, которое было дополнительно израсходовано в процессе усиленной биологической элиминации фосфора ("избыточное поглощение"). Отобранный избыточный ил содержит фосфор в такой же концентрации, что и при реализации традиционных методов, и поэтому степень рекуперации остается ограничена уровнем примерно 33-50% от всего его поступившего на переработку с илом количества. Процесс "Phostrip" следует рассматривать как технологическую разновидность "Био-Р-процесса" с обратным растворением фосфата в параллельном потоке. Часть рециклового (возвращаемого на переработку) ила сначала подают в предварительный десорбер (отпарной аппарат) и в нем смешивают с органическим субстратом из подвода или донного слива десорбера с целью денитрификации содержащегося в зашламованной воде нитрата в бескислородных условиях. В резервуаре для обратного растворения, называемом десорбером, ил сгущают в анаэробных условиях. От биомассы частично отделяют (англ. "to strip") накопившийся в камере фосфат и осаждают его в водную фазу. Обедненный фосфатом ил вновь подается на активацию (регенерацию) и может затем вновь поглощать и накапливать фосфат в аэробных условиях. Содержащую ортофосфат надосадочную жидкость отводят. В реакторе осаждения фосфат осаждают известковым молоком или иным осадителем при значении pH выше 8,5 и затем отделяют. Подобный метод начали реализовывать на обеих очистных установках в г.Дармштадт (Германия), однако периодически прекращали из-за проблем. Сообщается, что осажденный фосфат кальция практически не содержит органические примеси, а содержание P_2O_5 в сухом веществе достигает 33-41%. Тем не менее из практических соображений в качестве осадителя преимущественно используют раствор алюмината натрия, что значительно ограничивает применение фосфата. Содержание тяжелых металлов и концентрация абсорбируемых органически связанных галогенов (АОСГ) в нерастворимом остатке должны быть очень низкими (10% от предельного значения, установленного Постановлением об утилизации осадков сточных вод (ФРГ) для Cu, Zn и АОСГ, и еще ниже для Cd, Cr, Hg, Ni и Pb). На практике, однако, возникли проблемы с управлением подобным процессом. При недостаточной продолжительности пребывания ила в десорбере степень обратного растворения фосфора оказывалась недостаточной, тогда как при достаточной для образования органических кислот продолжительности пребывания ила в десорбере и при достаточном обратном растворении фосфора происходили образование значительных количеств сероводорода, с одной стороны, и повреждение ила, с другой стороны. Помимо этого предполагается наличие взаимосвязи между относительным содержанием нитевидных микроорганизмов в активном иле и режимом работы установки "Phostrip".

8. Метод "Ashdec".

Для возможности использования золы, образующейся при сжигании осадка сточных вод, за прошедшие годы помимо прочего в рамках проекта Европейского союза "SUSAN" был разработан метод, обеспечивающий удаление тяжелых металлов, например, Pb, Cu, Cd, Zn и других, из золы. Фирма Ash Dec, название которой происходит от "Ash Decontamination" ("Обеззараживание золы"), уже эксплуатирует подобную пилотную установку в г.Леобен, Австрия. Такой процесс основан на использовании летучести хлоридов металлов. Золу, образовавшуюся при сжигании осадка сточных вод, смешивают с экологически безвредными хлоридами металлов, обычно с $CaCl_2$,

спрессовывают в гранулы и нагревают в трубчатой вращающейся печи до температуры 900-1100°C, превышающей температуру кипения образующихся хлоридов тяжелых металлов. При этом хлориды металлов испаряются, и их выделяют из газовой фазы путем мокрой очистки дымовых газов. В результате такого процесса получают два
5 продукта, одним из которых является пригодная для применения в качестве фосфорного удобрения зола от сжигания осадка сточных вод, содержание тяжелых металлов в которой снижено более чем на 90% от исходного их содержания, а другим продуктом является остаток с высокой концентрацией металлов, который в будущем также мог бы найти хозяйственное применение. Из такого остатка можно извлекать прежде всего
10 алюминий, железо, высококачественную сталь или медь.

Задача изобретения

В основу настоящего изобретения была положена задача разработать экономически эффективный способ избирательного отделения, соответственно рекуперации ценных веществ, прежде всего фосфора, а при определенных условиях также металлов и
15 неметаллов, из осадка сточных вод или золы, образовавшейся при сжигании осадка сточных вод.

Описание изобретения

Положенная в основу изобретения задача решается с помощью способа извлечения ценных веществ, прежде всего фосфата, из содержащихся в осадке сточных вод или
20 образовавшихся при его переработке продуктов, а именно: из осадка сточных вод, из золы, образовавшейся при сжигании осадка сточных вод, или шлака, образовавшегося при переработке осадка сточных вод или содержащегося в нем, путем экстракции, заключающегося в том, что приготавливают суспензию содержащегося в осадке сточных вод или образовавшегося при его переработке продукта в воде, спирте, водно-спиртовой
25 смеси или водном растворе, в суспензию содержащегося в осадке сточных вод или образовавшегося при его переработке продукта вводят газообразный диоксид углерода (CO₂) или сверхкритический диоксид углерода (scCO₂) в качестве экстрагента, от жидкого суспендирующего агента отделяют нерастворившиеся твердые вещества, из суспендирующего агента удаляют диоксид углерода, осаждают растворенные в
30 суспендирующем агенте ценные вещества и отделяют их от суспендирующего агента.

Предлагаемым в изобретении способом из систем извлекают ценные вещества, такие как кальций и фосфат, которые можно подавать на утилизацию. Остатки же целесообразно концентрировать и также подавать на последующую утилизацию либо
на ликвидацию.

Соответствующее дозирование растворителя и работа с его избытком позволяют растворять фосфат в больших количествах. Так, например, при применении примерно 5 грамм золы, образовавшейся при сжигании осадка сточных вод, в одном литре экстрагента возможно растворение фосфата в количествах, превышающих 30 мас.%. Поскольку растворяющая способность раствора в отношении фосфатов ограничена,
40 при повышенных концентрациях золы, образовавшейся при сжигании осадка сточных вод, в экстрагенте едва ли возможна экстракция фосфата в больших количествах.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления изобретения суспендирующий агент для приготовления суспензии содержащегося в осадке сточных вод или образовавшегося при его переработке продукта содержит один или несколько
45 спиртов в количестве от 0,1 до 50 мас.%, предпочтительно от 1 до 10 мас.%, особенно предпочтительно от 1 до 5 мас.%, в пересчете на количество жидкого суспендирующего агента, при этом такой спирт или несколько таких спиртов предпочтительно выбирать из группы, включающей метанол, этанол и изопропанол. В принципе возможно

использование всех спиртов. В особенно же предпочтительном варианте суспендирующий агент представляет собой воду или водный раствор.

В следующем предпочтительном варианте осуществления изобретения суспендирующий агент для приготовления суспензии содержащегося в осадке сточных вод или образовавшегося при его переработке продукта содержит далее одну или несколько кислот в количестве от 0,001 до 80 мас.%, предпочтительно от 0,01 до 30 мас.%, особенно предпочтительно от 0,1 до 10 мас.%, в пересчете на количество жидкого суспендирующего агента, при этом такую кислоту или несколько таких кислот предпочтительно выбирать из группы, включающей органические моно- и дикарбоновые кислоты и минеральные кислоты, предпочтительно HCl и H₂SO₄. Добавление кислоты или нескольких кислот позволяет улучшить растворимость извлекаемых ценных веществ, прежде всего кальция и фосфата.

В следующем предпочтительном варианте осуществления изобретения суспензия содержит при ее приготовлении содержащийся в осадке сточных вод или образовавшийся при его переработке продукт в количестве от 0,1 до 60 мас.% в пересчете на количество жидкого суспендирующего агента.

В следующем предпочтительном варианте осуществления изобретения в качестве экстрагента в суспензию содержащегося в осадке сточных вод или образовавшегося при его переработке продукта вводят газообразный диоксид углерода (CO₂).

В следующем предпочтительном варианте осуществления изобретения диоксид углерода в качестве экстрагента вводят в водную суспензию содержащегося в осадке сточных вод или образовавшегося при его переработке продукта под давлением в пределах от 0,1 до 200 бар, предпочтительно от 1 до 100 бар, особенно предпочтительно от 5 до 10 бар. При слишком низком давлении не происходит растворение фосфата в сколько-нибудь существенных количествах. Растворение значительных количеств фосфата, содержащегося в золе, образовавшейся при сжигании осадка сточных вод, соответственно в осадке сточных вод, происходит лишь при давлении не ниже 0,1 бара. При давлении же выше 200 бар не происходит избирательное растворение фосфатов в количествах, значительно превышающих те, в которых происходит растворение фосфатов при меньшем давлении.

В следующем предпочтительном варианте осуществления изобретения суспензия при введении в нее диоксида углерода в качестве экстрагента имеет температуру в пределах от -20 до +200°C, предпочтительно от 0 до +100°C, особенно предпочтительно от +20 до +50°C.

В следующем предпочтительном варианте осуществления изобретения нарастворившиеся твердые вещества отделяют от жидкого суспендирующего агента путем фильтрации, седиментации или центрифугирования.

В следующем предпочтительном варианте осуществления изобретения диоксид углерода удаляют из суспендирующего агента путем снижения давления, и/или путем повышения температуры, и/или путем осаждения, например, гидроксидом кальция (Ca(OH)₂), и/или путем обработки ультразвуком, и/или путем обработки микроволновым излучением, и/или с использованием механических вспомогательных средств для экстракции газа.

В следующем предпочтительном варианте осуществления изобретения удаление диоксида углерода из суспендирующего агента и осаждение ценных веществ и их отделение выполняют подробно последовательными стадиями.

В следующем предпочтительном варианте осуществления изобретения для осаждения

ценных веществ из суспендирующего агента дополнительно добавляют осадитель, предпочтительно соединения щелочных или щелочноземельных металлов, предпочтительно гидроксиды щелочных или щелочноземельных металлов, особенно предпочтительно гидроксид кальция.

5 При создании изобретения было установлено, что способ экстракции диоксидом углерода (CO_2) позволяет устранить недостатки, присущие уровню техники. Основными компонентами для экстракции при этом являются лишь суспендирующий агент, содержащий воду и/или спирт, и угольная кислота, вносимая или вводимая в виде газообразного или сверхкритического диоксида углерода. При этом отсутствует
10 необходимость в проведении энергозатратного термического процесса. Лишь сушка остатков требует повышенного расхода энергии.

Экстракцию предлагаемым в изобретении способом можно проводить в широком интервале температур, а особенно предпочтительно проводить ее при температуре в пределах от $+20$ до 50°C . При этом отдельные компоненты содержащихся в осадке
15 сточных вод или образовавшихся при его переработке продуктов растворяют угольной кислотой и отделяют от оставшейся части. Угольную кислоту затем целенаправленно отделяют от фильтрата с растворенными в нем компонентами. Удаление угольной кислоты в предпочтительном варианте выполняют дробно последовательными стадиями, что позволяет сепарировать отдельные фракции и подавать их на
20 соответствующую утилизацию. Так, например, фракции с высоким содержанием фосфата можно использовать в удобрениях в качестве их компонентов. Фракции же, содержащие железо и иные тяжелые металлы, можно использовать в качестве сырья.

Примеры

В приведенных ниже примерах используют золу, образующуюся при сжигании осадка
25 сточных вод в промышленной установке для его сжигания, на которой перерабатываются также осадки хозяйственно-бытовых сточных вод.

Пример 1

900 мл воды смешивают с 5 г золы от сжигания осадка сточных вод, насыщают в газировочном аппарате (сифоне) угольной кислотой и затем в течение 20 мин
30 перемешивают при давлении 6 бар и температуре 22°C . После этого от фильтрата отделяют твердые компоненты. Фильтрат затем нагревают до 40°C и под вакуумом отгоняют 100 г воды. Сразу же после начала осаждения осадок отфильтровывают. Эта первая фракция фильтрата все еще содержит более 2% железа и 0,5% ZnO , а оставшаяся часть приходится преимущественно на CaSO_4 . Нагрев продолжают до начала
35 повторного осаждения. Такой осадок содержит более 10% фосфора из расчета в виде P_2O_5 и свыше 45% кальция из расчета в виде CaO .

Пример 2

В работающий под давлением сосуд заливают 100 л воды. Далее в него загружают
40 0,5 кг осадка сточных вод. После этого в систему вводят угольную кислоту до достижения давления, равного 15 барам. Далее давление осторожно снижают до 4 бар. Осадок сепарируют, давая ему осесть, и под давлением удаляют жидкость. После этого давление сбрасывают и оставшийся CO_2 удаляют из фильтрата под вакуумом. Выпавший при этом осадок отделяют и сушат. В первом цикле экстракции извлекают 16%
45 содержащегося в осадке сточных вод фосфора из расчета в виде P_2O_5 . При многократной экстракции извлекают свыше 30% содержащегося в осадке сточных вод фосфора.

Пример 3

Сначала приготавливают 10%-ную водную суспензию осадка сточных вод. Эту

суспензию при 12°C в течение 10 мин смешивают с CO₂. При этом создают давление в 30 бар. После этого давление осторожно сбрасывают и отделяют прозрачную надосадочную жидкость. Далее из этого фильтрата под вакуумом удаляют CO₂, что приводит к осаждению растворенных веществ. Полученный фильтровальный осадок сушат, и его можно использовать в качестве фосфорсодержащего удобрения.

Формула изобретения

1. Способ извлечения ценных веществ, прежде всего фосфата, из содержащихся в осадке сточных вод или образовавшихся при его переработке продуктов, а именно: из осадка сточных вод, из золы, образовавшейся при сжигании осадка сточных вод, или шлака, образовавшегося при переработке осадка сточных вод или содержащегося в нем, путем экстракции, заключающийся в том, что приготавливают суспензию содержащегося в осадке сточных вод или образовавшегося при его переработке продукта в воде, спирте, водно-спиртовой смеси или водном растворе, в суспензию содержащегося в осадке сточных вод или образовавшегося при его переработке продукта вводят газообразный диоксид углерода (CO₂) или сверхкритический диоксид углерода (scCO₂) в качестве экстрагента, от жидкого суспендирующего агента отделяют нерастворившиеся твердые вещества, из суспендирующего агента удаляют диоксид углерода, осаждают растворенные в суспендирующем агенте ценные вещества и отделяют их от суспендирующего агента.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что суспендирующий агент для приготовления суспензии содержащегося в осадке сточных вод или образовавшегося при его переработке продукта содержит один или несколько спиртов в количестве от 0,1 до 50 мас.%, предпочтительно от 1 до 10 мас.%, особенно предпочтительно от 1 до 5 мас.%, в пересчете на количество жидкого суспендирующего агента, при этом такой спирт или несколько таких спиртов предпочтительно выбирают из группы, включающей метанол, этанол и изопропанол.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что суспендирующий агент для приготовления суспензии содержащегося в осадке сточных вод или образовавшегося при его переработке продукта содержит также одну или несколько кислот в количестве от 0,001 до 80 мас.%, предпочтительно от 0,01 до 30 мас.%, особенно предпочтительно от 0,1 до 10 мас.%, в пересчете на количество жидкого суспендирующего агента, при этом такую кислоту или несколько таких кислот выбирают из группы, включающей органические моно- и дикарбоновые кислоты и минеральные кислоты, предпочтительно HCl и H₂SO₄.

4. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что суспензия содержит при ее приготовлении содержащийся в осадке сточных вод или образовавшийся при его переработке продукт в количестве от 0,1 до 60 мас.% в пересчете на количество жидкого суспендирующего агента.

5. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что в качестве экстрагента в суспензию содержащегося в осадке сточных вод или образовавшегося при его переработке продукта вводят газообразный диоксид углерода (CO₂).

6. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что диоксид углерода в качестве экстрагента вводят в водную суспензию содержащегося в осадке сточных вод или образовавшегося при его переработке продукта под давлением в пределах от 0,1 до 200 бар, предпочтительно от 1 до 100 бар, особенно предпочтительно от 5 до 10 бар.

7. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что суспензия при введении в нее диоксида

углерода в качестве экстрагента имеет температуру в пределах от -20 до +200°C, предпочтительно от 0 до +100°C, особенно предпочтительно от +20 до +50°C.

8. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что нерастворившиеся твердые вещества отделяют от жидкого суспендирующего агента путем фильтрации, седиментации или

9. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что диоксид углерода удаляют из суспендирующего агента путем снижения давления, и/или путем повышения температуры, и/или путем осаждения, например, гидроксидом кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), и/или путем обработки ультразвуком, и/или путем обработки микроволновым излучением,

10. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что удаление диоксида углерода из суспендирующего агента и осаждение ценных веществ и их отделение выполняют дробно последовательными стадиями.

11. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что для осаждения ценных веществ из суспендирующего агента дополнительно добавляют осадитель, предпочтительно соединения щелочных или щелочноземельных металлов, предпочтительно гидроксиды щелочных или щелочноземельных металлов, особенно предпочтительно гидроксид кальция.