



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C02F 11/18 (2024.08); B01J 29/06 (2024.08); B01J 29/064 (2024.08); C10L 1/00 (2024.08)

(21)(22) Заявка: 2023110638, 24.04.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
24.04.2023Дата регистрации:  
02.12.2024

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 24.04.2023

(43) Дата публикации заявки: 24.10.2024 Бюл. № 30

(45) Опубликовано: 02.12.2024 Бюл. № 34

Адрес для переписки:

236016, г. Калининград, ул. А. Невского, 14,  
ФГАОУ ВО "Балтийский федеральный  
университет им. И. Канта", ЦНТИ ДНИР,  
патентоведу

(72) Автор(ы):

Куликова Юлия Владимировна (RU),  
Сухих Станислав Алексеевич (RU),  
Бабич Ольга Олеговна (RU),  
Носкова Светлана Юрьевна (RU),  
Коротаев Владимир Николаевич (RU),  
Орлов Николай Игоревич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Балтийский федеральный  
университет имени Иммануила Канта" (БФУ  
им. И. Канта) (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: CN 113996302 A, 01.02.2022. US  
20190263700 A1, 29.08.2019. RU 2487920 C1,  
20.07.2013. RU 2701537 C1, 27.09.2019. CN  
110510851 A, 29.11.2019.

(54) Способ получения биотоплива из осадков сточных вод

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу получения биотоплива из осадков сточных вод, а именно осадка первичных отстойников и обезвоженного избыточного активного ила в чистом виде или смешанных в любом соотношении, заключающемуся в том, что биотопливо производится из осадков сточных вод в процессе гидротермального оживления в реакторе периодического действия, отличающемся тем, что для конверсии используют катализатор, состоящий из минеральной цеолитной декатионизированной

матрицы, импрегнированной ионами никеля и меди в количестве 4 и 3% соответственно от массы минеральной матрицы при соблюдении следующих параметров процесса: доза биомассы по сухому веществу 1:15-1:5, температура 250-280°C, давление 3,5-6 МПа, доза катализатора 10-15% от массы осадка сточных вод в пересчете на сухое вещество. Настоящее изобретение обеспечивает увеличение выхода биотоплива при переработке осадков сточных вод методом гидротермального оживления. 1 ил., 2 табл., 3 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C02F 11/18 (2006.01)

B01J 29/06 (2006.01)

B01J 29/064 (2006.01)

C10L 1/00 (2006.01)

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C02F 11/18 (2024.08); B01J 29/06 (2024.08); B01J 29/064 (2024.08); C10L 1/00 (2024.08)

(21)(22) Application: 2023110638, 24.04.2023

(24) Effective date for property rights:  
24.04.2023Registration date:  
02.12.2024

Priority:

(22) Date of filing: 24.04.2023

(43) Application published: 24.10.2024 Bull. № 30

(45) Date of publication: 02.12.2024 Bull. № 34

Mail address:

236016, g. Kaliningrad, ul. A. Nevskogo, 14,  
FGAOU VO "Baltijskij federalnyj universitet im.  
I. Kanta", TSNTI DNIR, patentovedu

(72) Inventor(s):

Kulikova Yuliya Vladimirovna (RU),  
Sukhikh Stanislav Alekseevich (RU),  
Babich Olga Olegovna (RU),  
Noskova Svetlana Yurevna (RU),  
Korotaev Vladimir Nikolaevich (RU),  
Orlov Nikolaj Igorevich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Baltijskij federalnyj universitet  
imeni Immanuila Kanta" (BFU im. I. Kanta)  
(RU)

## (54) METHOD OF PRODUCING BIOFUEL FROM SEWAGE SLUDGE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to a method of producing biofuel from sewage sludge, namely sediment of primary settling tanks and dehydrated excess active sludge in pure form or mixed in any ratio, which consists in the fact that biofuel is produced from sewage sludge during hydrothermal liquefaction in a batch reactor. It differs from known designs in that conversion is carried out using a catalyst consisting of a mineral zeolite decationised matrix impregnated with nickel and copper ions in amount of 4 and 3% of the

weight of the mineral matrix, respectively, while observing the following process parameters: dry substance dose of biomass 1:15–1:5, temperature 250–280 °C, pressure is 3.5–6 MPa, catalyst dose is 10–15% of waste water sludge weight in terms of dry substance.

EFFECT: present invention increases output of biofuel when processing sewage sludge by hydrothermal liquefaction.

1 cl, 1 dwg, 2 tbl, 3 ex

Изобретение относится к области получения жидкого углеводородного топлива из осадков сточных вод, а именно осадка первичных отстойников и избыточного активного ила, методом каталитического гидротермального ожигения.

5 Гидротермальное ожигение представляет собой процесс термохимической конверсии, используемый для превращения влажной биомассы и органических отходов в аналог сырой нефти, при умеренной температуре (250°C - 450°C) и высоком давлении (2,5-30 МПа) в присутствии воды. В таких условиях вода действует растворитель, окислитель и источник радикалов.

10 Известна система для переработки органических отходов, в т.ч. осадков сточных вод с получением биоугля (RU 2 701 537 C1, 27.09.2019). Реакционной средой служит перегретая вода, имеющая температуру в диапазоне от 100°C до 374°C, но преимущественно в диапазоне от 200°C до 350°C, давление может иметь значение в диапазоне от 100 Па до 22 МПа, преимущественно оно составляет от 1,5 МПа до 17 МПа, но чаще лежит в диапазоне от 12 МПа до 16 МПа. Основным недостатком 15 данного метода является отсутствие возможности получения жидкого топлива, т.к. именно этот продукт является наиболее востребованным.

Известен способ гидротермального ожигения и газификации биомассы, в т.ч. осадков сточных вод с получение топлива, биогаз и угля. Отличающийся тем, что процесс проводят за счет использования эффекта кавитации, что позволяет вести процесс при 20 пониженном давлении и температуре (1,5 МПа и 250°C). Основным недостатком такого процесса можно считать наличие сложно контролируемого процесса кавитации (ЕЕ 202100001, 17.10.2022).

Известен способ конверсии осадков сточных вод с получением топлива при 25 температуре 220-374°C, давлении 2,3-22 МПа с применением в качестве катализаторов смеси щелочей (NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub> или KOH) и цеолитов или катионообменной смолы для адсорбции аммиака, основным недостатком такого метода можно считать увеличение содержания доли растворимых органических соединений и, как следствие, снижение выхода топлива (CN 110510851 от 19.07.2022).

30 Авторы предлагают технологию получения биогаза и биосырой нефти из осадка сточных вод и лигноцеллюлозной биомассы с методом гидротермального сжижения (US 20190263700 23.06.2020) в качестве катализаторов авторы предлагают использование гомогенных катализаторов KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, колеманита, FeSO<sub>4</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, гидротальцита и MgO, обеспечивающими выход топлива на уровне 34% при 35 одновременном повышении доли легко кипящих компонентов в составе нефти. Основной недостаток использования гомогенных катализаторов, по технологии предложенной в выше описанных патентах (US 20190263700 23.06.2020 и CN 110510851 от 19.07.2022) следует считать безвозвратную потерю катализатора и невозможность его регенерации.

40 Наиболее близким аналогом можно считать способ гидротермального ожигения биомассы с применением катализатора в виде металлов (кобальта и/или молибдена), нанесенных на пористую структуру минеральных сорбентов, например цеолитов и аттапульгитов (CN 113996302 от 01.02.2022), обеспечивающий повышение выхода биотоплива до 52,51% и снижение кислорода и азота в топливе.

Недостатками указанного способа получения биотоплива является применение в 45 составе гетерогенного катализатора дорогостоящих металлов кобальта и молибдена.

Технической проблемой, на решение которой направлено предлагаемое изобретение, является обеспечение более высокого выхода биотоплива за счет применения регенерируемых дешевых гетерогенных катализаторов.

Указанная проблема решается за счет применения при производстве биотоплива из

осадков сточных вод, комплексных регенерируемых катализаторов, состоящих из минеральной матрицы цеолита с нанесенными ионами никеля и меди. Катализаторы, содержащие никель и медь, как известно, катализируют реакции гидрирования, аналогично более дорогостоящим металлам (например, платине, кобальту и молибдену) и могут с успехом применяться для задач повышения выхода и качества топлива в процессах гидротермального ожижения. В качестве минеральной матрицы в предлагаемом катализаторе применяется декатионированный цеолит.

Способ производства биотоплива, заключающимся в том, что осадки сточных вод, а именно осадок первичных отстойников и обезвоженный избыточный активный ил в любом соотношении, без предварительной обработки смешивают с водой, которая используется выступает в качестве растворителя и источника радикалов, до достижения в пульпе дозы биомассы по сухому веществу на уровне 5-10%. Далее водится катализатор состоящий из минеральной цеолитной декатионированной матрицы, импрегнированной ионами никеля и меди в количестве 4 и 3% соответственно от массы минеральной матрицы, доза катализатора 10-15% от массы осадков сточных вод (в пересчете на сухое вещество). Процесс гидротермального ожижения проводят при температуре 250-280°C, давлении 3,5-6 МПа в течение 15-30 мин.

Достижимый технический результат заключается в увеличении выхода биотоплива при переработке осадков сточных вод методом гидротермального ожижения, а также обеспечения возможности применения более дешевых регенерируемых гетерогенных катализаторов.

На Фиг. 1 показана технологическая схема получения из осадков сточных вод биотоплива методом гидротермального ожижения с применением гетерогенных регенерируемых катализаторов.

Описанный способ осуществляют следующим образом:

В качестве сырья в данном способе возможно использовать осадки очистки сточных вод (1), в том числе осадок первичных отстойников, избыточный активный ил и их смесь различного срока хранения.

Процесс реализуется в реакторе высокого давления любого типа (периодического или постоянного действия) с постоянным перемешиванием (2). Давление достигается за нагревания смеси в замкнутом пространстве через стенку за счет циркуляции теплоносителя (3). Соотношение сырье: вода поддерживают на уровне 1:10-1:15, в связи с чем, при необходимости в реактор добавляется техническая вода (4) для достижения указанной влажности. Перед началом нагрева в реактор подается гетерогенный катализатор в гранулированной форме (5) в соотношении с биомассой по сухому веществу 1-1,5:10. Для нагрева могут быть использованы любые внешние системы, в том числе внешний электрический нагрев, нагрев теплоносителем и пр. После достижения требуемого уровня температуры (250-280°C) смесь выдерживают в реакторе 20-30 минут. После чего производится охлаждение смеси и отвод газовой фазы (6).

Далее к пульпе добавляется дихлорметан (7) для отделения нефтепродуктов методом экстракции. Полученная трехфазная смесь разделяется на декантере (8) с получением кека (9), сточных вод (10) и нефтепродуктов, растворенных в дихлорметане (11). Разделение дихлорметана и нефтепродуктов производится методом вакуумной перегонки (12).

Кек, содержащий катализатор в гранулированной форме направляется на разделение методом гидросепарации (13). Биоуголь (14) направляется на сушилку (15) и далее на фасовку/хранение, а отработанный катализатор на регенерацию (16).

Водная фаза может быть повторно использована в технологическом процессе, в

связи с чем, направляется в резервуар накопитель жидкой фазы (4), избыточная вода отводится в систему центральной канализации или на локальные очистные сооружения.

Пример 1. Избыточный активный ил после обезвоживания до влажности 85-96% смешивают с гетерогенным катализатором в количестве 10% от начальной массы ила и водой (при необходимости, если изначальная влажность ниже требуемых параметров), до достижения дозы биомассы по сухому веществу на уровне не более чем 1:10 и подвергают переработке способом описанным выше методом гидротермального ожигения при температуре 260°C и давлении 3,5 МПа, время обработки 30 минут. При указанных условиях выход биотоплива составил 48,7% от исходной массы ила в пересчете на сухое вещество. Теплотворная способность биотоплива составила 38,1±2,7 МДж/кг. Содержание легко кипящих фракций (до 350°C) составило 70,7%, что свидетельствует о высоком качестве получаемого топлива и эффективности работы катализаторов.

Пример 2. Осадок первичных отстойников исходной влажности 85-96% без предварительной обработки смешивают с гетерогенным катализатором и водой (при необходимости), до достижения дозы биомассы по сухому веществу на уровне не более чем 1:10 и подвергают переработке методом гидротермального ожигения выше описанным способом. При этом температуру поддерживают на уровне 260°C, давление на уровне 3,5 МПа, время обработки 30 минут. Выход жидкого топлива составил 42,8% от исходной биомассы (в пересчете на сухое вещество). Теплотворная способность биотоплива составила 36,8±2,2 МДж/кг. Содержание легко кипящих фракций (до 350°C) составило 61,2%,

Пример 3. Смесь избыточного ила и осадка первичных отстойников в соотношении 1:1 по массе исходной влажности 85-96% без предварительной обработки смешивают с гетерогенным катализатором и водой (при необходимости), до достижения дозы биомассы по сухому веществу на уровне не более чем 1:10 и подвергают переработке методом гидротермального ожигения выше описанным способом. При этом температуру поддерживают на уровне 260°C, давление на уровне 3,5 МПа, время обработки 30 минут. Выход жидкого топлива составил 44,2% от исходной биомассы (в пересчете на сухое вещество). Теплотворная способность биотоплива составила 37,2±1,8 МДж/кг. Содержание легко кипящих фракций (до 350°C) составило 55,9%,

Содержание серы составило во всех примерах не превышало 0,50% по массе, что соответствует параметрам малосернистой нефти (по ГОСТ 912-66).

Таблица 1 Качество получаемого топлива. Элементный состав и высшая теплота сгорания.

Номер примера	Калорийность, МДж/кг (на с.в.)	С, %	Н, %	Н, %	S, %
1 (Избыточный ил)	38,1±2,7	72,7±0,6	10,48±0,07	1,85±0,09	0,29±0,03
2 (Осадок первичных отстойников)	36,8±2,2	69,6±0,15	8,89±0,20	6,21±0,12	0,50±0,04
3 (Смесь избыточного ила и осадка первичных отстойников)	37,2±1,8	72,15±0,67	10,77±0,18	4,20±0,15	0,45±0,02

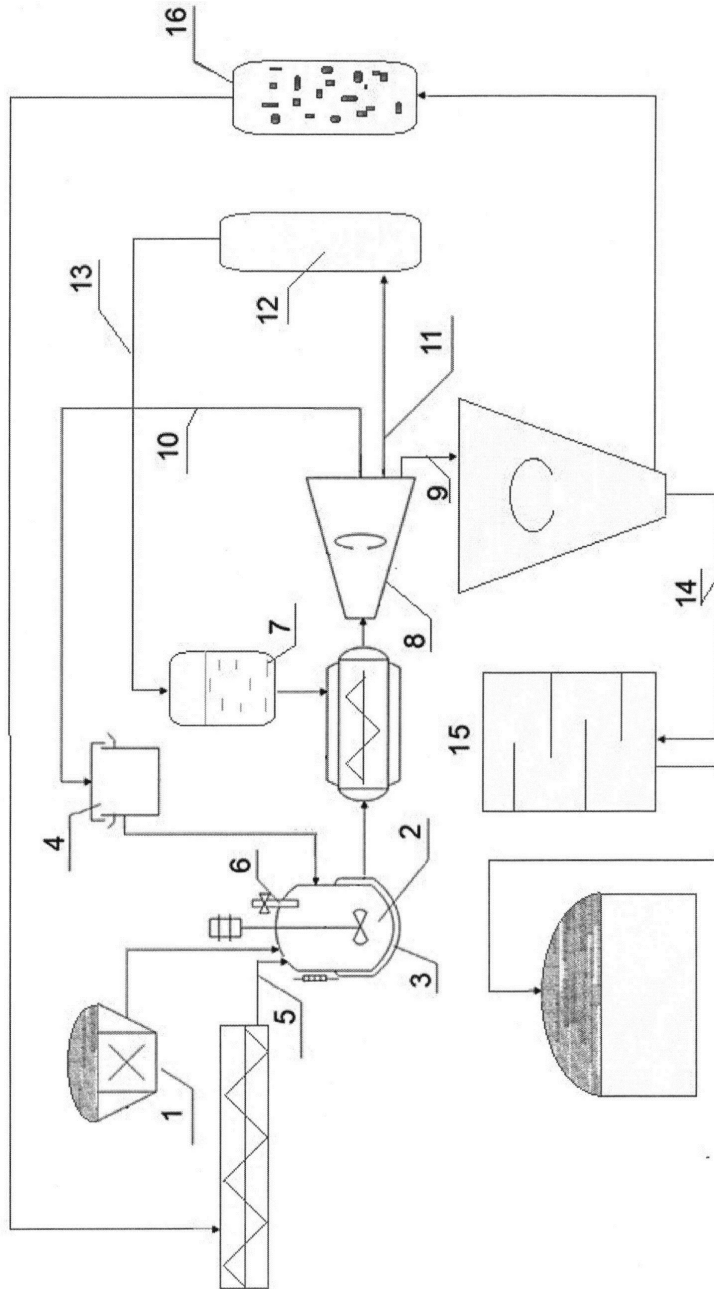
Таблица 2 Качество получаемого топлива. Содержание компонентов топлива с различными температурами кипения

Номер примера	Содержание компонентов топлива с различными температурами кипения, %				
	30-170°C	170-250°C	250-350°C	350-500 °C	Более 500 °C
1 (Избыточный ил)	3,4	15,6	51,7	19,7	9,6
2 (Осадок первичных отстойников)	6,6	13,2	41,4	19,9	18,9
3 (Смесь избыточного ила и осадка первичных отстойников)	3,6	12,8	39,5	22,6	15,5

Приведенные выше данные свидетельствуют, что эффективности предложенного способа получения бионефти с применением гетерогенного катализатора на основе декатионированного цеолита импрегнированного никелем и медью в процессе гидротермального ожигения осадков сточных вод (избыточного активного ила и осадка первичных отстойников) при температуре 250-280°C, времени процесса 20-30 минут и давлении 2-4 МПа позволяет обеспечить выход топлива на уровне 40-48% от исходной биомассы. При этом топливо отличается высоким содержанием легкокипящих фракций с температурой кипения до 280°C (до 70%) и низким содержанием азота (до 6,2%) и серы (до 0,5%) и удовлетворительной калорийностью (36,8-38,1 МДж/кг). При этом для легкокипящих фракций в топливе составляет 55,9-77,7%.

#### (57) Формула изобретения

Способ получения биотоплива из осадков сточных вод, а именно осадка первичных отстойников и обезвоженного избыточного активного ила в чистом виде или смешанных в любом соотношении, заключающийся в том, что биотопливо производится из осадков сточных вод в процессе гидротермального ожигения в реакторе периодического действия, отличающийся тем, что для конверсии используют катализатор, состоящий из минеральной цеолитной декатионированной матрицы, импрегнированной ионами никеля и меди в количестве 4 и 3% соответственно от массы минеральной матрицы при соблюдении следующих параметров процесса: доза биомассы по сухому веществу 1: 15-1:5, температура 250-280°C, давление 3,5-6 МПа, доза катализатора 10-15% от массы осадка сточных вод в пересчете на сухое вещество.



Фиг. 1