

(19) **KG** (11) **90** (13) **C1**(51)⁵ **C02F 1/72, 1/02**

ГОСУДАРСТВЕННОЕ АГЕНТСТВО
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
ПРИ ПРАВИТЕЛЬСТВЕ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ (КЫРГЫЗПАТЕНТ)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

к предварительному патенту Кыргызской Республики

(21) 940153.1

(22) 24.10.1994

(31) Р 4239487.2

(32) 25.11.1992

(33) DE

(46) 01.01.1996, Бюл. №4, 1996

(71) (73) БАСФ АГ, (DE)

(72) Карл Герхард Бауер, Томас Папкалла, Ульрих Канне, Петер Штопс, (DE)

(56) Заявка Германии № 2262754, МКИ C02C 5/04, 1973

(54) **Способ очистки сточных вод от аммониевых ионов и органического углерода**

(57) Изобретение относится к очистке сточных вод, в частности к способу очистки сточных вод от аммониевых ионов и органического углерода. Задача изобретения - почти количественное разложение аммониевых ионов в содержащих органический углерод сточных водах и одновременное значительное снижение содержания органических соединений в очищенных сточных водах. Реализация способа осуществляется путем обработки сточных вод азотной кислотой при повышенной температуре и под давлением, причем обработку проводят при мольном соотношении органического углерода к аммонийному азоту, равному $0.3 : 1 \div 1.5$ з.п. ф-лы, 2 табл., 3 пр.

Изобретение относится к очистке сточных вод, в частности к способу очистки сточных вод от аммониевых ионов и органического углерода.

Известен способ очистки сточных вод от аммониевых ионов и органического углерода путем обработки сточных вод азотной кислотой в водной фазе при температуре от 150°C до 310°C и под давлением.

Недостаток известного способа заключается в том, что, как следует из примеров осуществления прототипа, разложение аммониевых ионов является неудовлетворительным.

Задача изобретения - количественное разложение аммониевых ионов в содержащих органический углерод сточных водах и одновременное значительное снижение содержания органических соединений в очищенных сточных водах.

Способ очистки сточных вод от аммониевых ионов и органического углерода осуществляется путем обработки азотной кислотой при повышенной температуре и под дав-

лением за счет того, что обработку проводят при мольном соотношении органического углерода к аммонийному азоту, равном $0.3 : 1 \div 4 : 1$.

Обработку азотной кислотой предпочтительно проводят при мольном соотношении органического углерода к аммонийному азоту, равном $0.7 : 1 \div 2 : 1$.

В большинстве случаев органический углерод аналитически определяют как общий органический углерод (английское условное сокращение ТОС) по следующему уравнению

$$n = \frac{OI\tilde{N}}{12},$$

где n = мольное число органического углерода на литр сточных вод. Если сточные воды не содержат органический углерод в количестве, обеспечивающем мольное соотношение органического углерода к аммонийному азоту в заявленных пределах, то к ним добавляют органический углерод, которое может осуществляться путем смешивания с другими, содержащими больше органического углерода сточными водами или также путем добавления других окисляемых органических отходов.

Содержащие аммоний сточные воды очень часто содержат также первичные, вторичные или третичные амины, которые дают необходимый углерод, причем сама концентрация аминов значительно снижается. Поэтому предлагаемый способ является особенно пригодным для обработки сточных вод производства аминов.

Если сточные воды не содержат аммонийный азот в количестве, обеспечивающем мольное соотношение органического углерода к аммонийному азоту в заявленных пределах, то добавляют необходимое количество аммонийного азота, которое может осуществляться, например, путем смешивания с другими, содержащими больше аммонийного азота сточными водами или также путем смешивания с содержащими аммонийный азот соединениями, являющимися отходами химического производства. В качестве таких отходов можно назвать, например, сульфат аммония, получаемый в производстве капролактама. Если сточные воды, которые содержат органический углерод, но не аммониевые ионы, то обрабатывают азотной кислотой и органические компоненты в основном окисляются. При этом используемую азотную кислоту в основном восстанавливают до окиси азота, а также до двуокиси азота, в незначительной степени - до азота и закиси азота. Это свидетельствует о том, что окислительную реакцию органических компонентов с азотной кислотой нельзя заранее предопределять.

При условии, что мольное соотношение органического углерода к аммонийному азоту лежит в рамках заявленных пределов, присутствующие аммониевые ионы влияют на окислительную реакцию так, что независимо от вида органических соединений аммониевые ионы практически полностью разлагаются до азота.

В предлагаемом способе азотную кислоту добавляют к сточным водам обычным образом, при этом метод добавления можно согласовать с данными сточными водами или желаемым разложением аммониевых ионов и органического углерода. В случае стандартных сточных вод необходимое общее количество азотной кислоты целесообразно составляет 1 - 10 % от веса сточных вод. В качестве азотной кислоты можно использовать любую техническую азотную кислоту, а также загрязненную азотную кислоту. В качестве автоклава предпочтительно применяют трубчатые реакторы или включенные в каскад автоклавы. Поскольку при незначительных количествах компонентов по сравнению с водой внимание не должно уделяться реакционной энтальпии, реакцию в данном случае можно проводить адиабатически, так что можно использовать простейшие реакторы. Такие реакторы должны обеспечить только требуемое минимальное время реакции при предотвращении обратного смешивания продуктов реакции с исходными сточными водами. Благодаря этому, предлагаемый способ можно осуществлять очень просто в техническом отношении, что благоприятно сказывается и на капиталовложениях. При достаточно высокой температуре необходимое время реакции составляет несколько минут, например 5 - 10 мин, вследствие чего можно использовать маленькие реакторы. Давление предпочтительно составляет 20 - 190 бар, в частности 40 - 120 бар, а температура, при

которой осуществляют предлагаемый способ, составляет 100 - 350°C, в частности 240 - 300°C. В случае очистки разбавленных сточных вод необходим косвенный или непосредственный обогрев. В случае же концентрированных сточных вод процесс протекает авто-термически (аналогично мокрому окислению). Для обеспечения непрерывности предпочтительно используют трубчатый реактор, обеспечивающий поток жидкости без обратного смешивания. Время пребывания сточных вод в реакционной зоне составляет лишь несколько минут, чтобы достичь разложения аммониевых ионов, в частности, если предлагаемый способ осуществляют непрерывно. Установлено, что предлагаемый способ особенно выгодно можно проводить при значении $\text{pH} \leq 6$. Предлагаемый способ позволяет очистку сточных вод как легко поддающихся, так и трудно поддающихся биологическому разложению соединений. Поэтому предлагаемый способ характеризуется низкими технологическими затратами, высокой эффективностью и особой гибкостью.

Пример 1. Производственные сточные воды состава: ТОС - 1.4 %, общее содержание азота - 1.1 %, NH_4^+ - 1.1 % обрабатывают в трубчатом реакторе азотной кислотой, взятой в количестве 5 вес. %, при температуре в реакторе 280°C (опыт 1) или 260°C (опыт 2) и давлении 90 бар (в обоих опытах). Время реакции и состав очищенных сточных вод сведены в таблице 1 (опыт 1) и таблице 2 (опыт 2). В обоих опытах разложение аммония составляет > 97.5 % при примерно 50 %-ном уменьшении ТОС.

Пример 2. Повторяют пример 1 с той разницей, что сточные воды состава: ТОС - 0.37 %, общее содержание азота - 0.23 %, NH_4^+ - 0.30 %, обрабатывают 2 вес. % азотной кислоты при температуре 280 °C и давлении 80 бар в течение 10 мин. Очищенные сточные воды имеют следующий состав:

ТОС = 0.16 %, NH_4^+ = 0.005 %; NO_2^- = < 0.005 %, NO_3^- = 0.005 %; общее содержание азота = 0.03 %.

Пример 3. Повторяют пример 1 с той разницей, что сточные воды состава: ТОС - 0.33 %, общее содержание азота - 0.54 %, NH_4^+ - 0.60 %, обрабатывают 3 вес. % азотной кислоты при температуру 270°C и давлении 80 бар в течение 10 мин. Очищенные сточные воды имеют следующий состав:

ТОС = 0.06 %, NH_4^+ = < 0.002 %; общее содержание азота = 0.05 %.

Анализ получаемого отходящего газа имеет следующий состав:

N_2 = 67.6 объем. %; NO = 1.09 объем. %; NO_2 = 0.11 объем. %; N_2O = 1.32 объем. %, CO = 16.5 объем. %; CO_2 = 12.9 объем. %.

Формула изобретения

1. Способ очистки сточных вод от аммониевых ионов и органического углерода путем обработки азотной кислотой при повышенной температуре и под давлением, отличающийся тем, что обработку проводят при мольном соотношении органического углерода к аммонийному азоту, равном 0.3 : 1 - 4 : 1.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что обработку проводят при мольном соотношении органического углерода к аммонийному азоту, равном 0.7 : 1 - 2 : 1.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что обработку проводят при температуре 100 - 350°C.

4. Способ по одному из п.п. 1-3, отличающийся тем, что обработку проводят при концентрации свободной азотной кислоты в сточных водах, равной 1-10 вес. %.

5. Способ по п.п.1 -4, отличающийся тем, что обработку проводят при значении $\text{pH} \leq 6$.

6. Способ по п.п. 1-5, отличающийся тем, что обработку проводят непрерывно.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что обработку проводят в трубчатом реакторе.

Таблица 1

Время реакции (мин.)	ТОС [%]	Общее содерж. азота (%)	NH ₄ ⁺ [%]	NO ₃ ⁻ [%]	NO ₂ ⁻ [%]
10	0.71	0.15	0.025	< 0.005	< 0.005
5	0.74	0.15	0.024	< 0.005	< 0.005

Таблица 2

Время реакции (мин.)	ТОС [%]	Общее содерж. азота (%)	NH ₄ ⁺ [%]	NO ₃ ⁻ [%]	NO ₂ ⁻ [%]
10	0.75	0.15	0.023	< 0.005	< 0.005
5	0.75	0.15	0.020	< 0.005	< 0.005

Составитель описания Орлова Н.В.
 Ответственный за выпуск Ногай С.А.

Кыргызпатент, 720021, г. Бишкек, ул. Московская, 62, тел.: (312) 68 08 19, 68 16 41; факс: (312) 68 17 03