



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006141495/15, 24.11.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.11.2006

(43) Дата публикации заявки: 27.05.2008

(45) Опубликовано: 20.11.2008 Бюл. № 32

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2169403 C1, 20.06.2001. RU 2136612
C1, 10.09.1999. RU 2004138192 A, 10.06.2006.
SU 697404 A, 18.11.1979. RU 2162444 C1,
27.01.2001. GB 1377260 A, 27.12.1971. US
5362842 A, 08.11.1994. JP 53-042178 A,
17.04.1978.

Адрес для переписки:

302023, г.Орел, пер. Силикатный, 2, ЗАО
"Экология"

(72) Автор(ы):

Седов Юрий Андреевич (RU),
Парахин Юрий Алексеевич (RU),
Майоров Сергей Александрович (RU),
Мельников Геннадий Максимович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

ЗАО "Экология" (RU)

(54) СПОСОБ УДАЛЕНИЯ АММИАКА И АММОНИЙНОГО АЗОТА ИЗ ВОД ШЛАМОВОГО
ХОЗЯЙСТВА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области очистки вод
шламового хозяйства металлургических
производств. Для осуществления способа
удаления аммиака и аммонийного азота в
очищаемую воду, прошедшую водоподготовку и
дезаминирование, вносят формалин при pH 9-11 в
весовом соотношении аммиак:формальдегид - 1:
12,4. Образующиеся продукты конденсации

аммиака с формалином удаляют коагуляцией
смесью оксихлорида алюминия с флокулянтом -
Праестоном и электрокоагуляцией в электролизере
с растворимыми железными электродами. Способ
обеспечивает сокращение технологических
операций по очистке вод от аммиака и
аммонийного азота, упрощение и повышение
экономичности процесса. 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C02F 9/04 (2006.01)*C02F 1/58* (2006.01)*C02F 103/16* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2006141495/15, 24.11.2006**(24) Effective date for property rights: **24.11.2006**(43) Application published: **27.05.2008**(45) Date of publication: **20.11.2008 Bull. 32**

Mail address:

302023, g.Orel, per. Silikatnyj, 2, ZAO "Ehkologija"

(72) Inventor(s):

**Sedov Jurij Andreevich (RU),
Parakhin Jurij Alekseevich (RU),
Majorov Sergej Aleksandrovich (RU),
Mel'nikov Gennadij Maksimovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

ZAO "Ehkologija" (RU)(54) **METHOD OF REMOVAL OF AMMONIA AND AMMONIUM NITROGEN FROM WATERS OF SLURRY FACILITIES OF METALLURGICAL PRODUCTION**

(57) Abstract:

FIELD: water purification.

SUBSTANCE: in order to realise method of removal of ammonia and ammonium nitrogen, into water which is to be purified and which has been subjected to water treatment and deamination, formalin at pH 9-11 is introduced with weight ratio ammonia: formaldehyde 1:12.4. Formed products of condensation of ammonia with formalin

are removed by means of coagulation by mixture of aluminium oxychloride with Praestol flocculant and by coagulation in electrolyser with soluble iron electrodes.

EFFECT: ensures reduction of technological operations aimed at purification of water from ammonia and ammonium nitrogen, simplification and increase of process economical efficiency.

1 tbl, 7 ex

Изобретение относится к области очистки вод шламового хозяйства доменных печей от аммиака.

Известен способ удаления аммиака распылением сточных вод в атмосфере с применением сжатого воздуха. Распыление сточных вод производится при выбранных атмосферных условиях с целью достичь наиболее полного изменения фазового состояния воды (см. заявку РФ №97110107 кл. C02F 1/04, 1999 г.).

Известен комбинированный способ физико-химической и биологической очистки хозяйственно-бытовых вод, в котором после электрокоагуляции, отстаивания, фильтрации аммиак удаляется отдувкой и струйной аэрацией в две стадии (см. патент РФ №2013382, кл. C02F 3/30, 1994 г.).

Отдувка аммиака предусматривается и на конечной стадии микробиологической очистки водных стоков животноводческих комплексов (см. патент РФ №2067967, кл. C02F 3/34, 1996 г.).

Известен метод удаления аммиака и сероводорода обработкой вод серной или азотной кислотой до pH 3. Операцию проводят под давлением в атмосфере инертного газа с последующим удалением аммиака и сероводорода в отгонной колонне (см. патент РФ №2078054 кл. C02F 1/72, 1997 г.).

Известен способ удаления аммиака биологической нитрофикацией сточных вод под давлением с подачей кислорода (см. заявку РФ №97107174, кл. C02F 3/00, 1999 г.); и способ биохимической нитрофикацией и денитрификацией при pH 6,5-7,0 нитратами и/или нитритами с последующим нагреванием воды (см. патент РФ №2136612, кл. C02F 3/30, 1998 г.).

Наиболее близким к заявляемому изобретению является способ переработки аммиаксодержащих жидких радиоактивных отходов, который включает выпаривание данных отходов в щелочном режиме, охлаждение вторичного пара и очистку его на фильтрах. Перед очисткой аммиачного конденсата на ионообменных фильтрах проводят его выпаривание с одновременной обработкой нитритами. В результате взаимодействия иона аммония и нитрит иона при температуре кипения образуются азот и вода (см. патент RU №2169403, кл. C1 7 G21F 9/08, 2001) - прототип.

Таким приемом достигается высокая степень очистки вод от аммиаксодержащих соединений.

Недостаток этого способа дезаминирования воды состоит в его высокой затратности, связанной с предварительной водоподготовкой воды - концентрированием ее путем упарки.

Целью изобретения является разработка простого и экономичного способа удаления аммиака и аммонийного азота из водных стоков, в частности из вод шламового хозяйства металлургических производств.

Поставленная задача достигается тем, что в способе удаления аммиака и аммонийного азота из вод шламового хозяйства металлургических производств, включающем водоподготовку и дезаминирование, согласно изобретению в очищаемую воду вносят формалин при pH 9-11 в весовом соотношении аммиак:формальдегид 1:12,4, после чего продукты конденсации аммиака удаляют коагуляцией смесью оксихлорида алюминия с Праестоном и/или электрокоагуляцией в электролизере с растворимыми железными электродами.

Под термином «водоподготовка» подразумевается начальный этап водоподготовки - удаление взвешенных механических примесей, а под термином «дезаминирование» - широко принятое в современной химии понятие: удаление аммиака и его производных, в частности иона аммония.

Применение заявляемого решения за счет сокращения числа технологических операций по очистке вод и удалению аммиака и аммонийного азота позволит упростить и значительно повысить экономичность процесса.

Заявляемый способ удаления аммиака и аммонийного азота из вод шламового хозяйства металлургических производств, включающих водоподготовку и дезаминирование, отличается от известного, принятого за прототип, тем, что в

очищаемую воду вносят формалин при pH 9-11 в весовом соотношении аммиак: формальдегид 1:12,4 с последующим удалением продуктов конденсации аммиака с формальдегидом коагуляцией смесью оксихлорида алюминия с Праестоном и/или электрокоагуляцией в электролизере с растворимыми железными электродами.

5 Сопоставимый анализ заявляемого решения с известным позволяет сделать вывод о том, что предложенное решение удовлетворяет критерию изобретения «новизна».

Из патентной и научно-технической литературы не известен способ удаления аммиака и аммонийного азота из вод шламового хозяйства металлургических производств формалином с последующим удалением продуктов конденсации аммиака с формалином коагуляцией.

10 Таким образом, предложенное техническое решение удовлетворяет критерию «изобретательский уровень».

Заявляемое техническое решение может быть использовано для удаления аммиака и аммонийного азота из вод шламового хозяйства доменных печей металлургических производств.

15 Таким образом, предложенное решение удовлетворяет критерию изобретения «промышленная применимость».

Сущность изобретения состоит в том, что в щелочной среде (щелочность шламовой воды доменного производства не ниже pH 9,5-10,5) формалин связывает аммиак в азометин ($\text{CH}_2=\text{NH}$), который быстро полимеризуется в олигомеры $-\text{[CH}_2\text{-NH]}_n-$ и $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$. Последние удаляют из солевого раствора реагентами водоподготовки: смесью коагулянта с флокулянтам и/или электрокоагуляцией.

20 В качестве реагентного коагулянта используют оксихлорид алюминия (ОХА), а флокулянта - модифицированный «Праестол-2530», а электрокоагуляцию осуществляют с помощью электролизера с растворимыми железными электродами.

25 Производились эксперименты на пилотной установке в нескольких вариантах, как часть разработки общей технологической схемы очистки промывных вод дымовых газов доменных печей.

Заявляемое изобретение иллюстрируется следующими примерами применения способа:

30 Пример 1. Внесение формалина перед водоподготовкой.

В щелочную воду шламового хозяйства доменной печи (pH-9,35) вносили последовательно, из расчета на 1 л обрабатываемой воды, содержащей 0,1613 г аммиака, 5 мл 36% формалина (2 г формальдегида в пересчете на формальдегид). Это количество формальдегида эквивалентно соотношению аммиак:формальдегид в весовых частях как 1: 12,4 и реагенты водоподготовки для удаления взвешенных частиц и увеличения электропроводимости стока: коагулянт с флокулянтам - смесь 1% оксихлорида алюминия (ОХА) с 10 мл 0,1% модифицированного флокулянта «Праестол-2530» и 50 мл 4% хлорида натрия. Пульпу с хлопьевидной взвесью переливали в вертикальный отстойник. Осветленный водный слой фильтровали через нейтральный фильтрующий материал марки ПНС (ф.1). После удаления взвесей осветленный сток подавали в электролизер с железными электродами (электрокоагулятор). Электрокоагуляцию вели при плотности тока 1,1-1,5 А/дм² в течение 6,5 минут.

Солевой раствор отстаивали и фильтровали (ф.2). Анализ пробы констатировал полное отсутствие в водном растворе аммиака (см. таблицу, проба 1).

45 В последующих примерах количество вносимых реагентов: формалина, коагулянта (ОХА), флокулянта, хлорида натрия на 1 литр обрабатываемой воды, а также плотность тока на электродах и время обработки его не менялись.

Пример 2. Внесение формалина перед водоподготовкой с изменением кислотности стока перед электрокоагуляцией.

50 Исходная кислотность стока pH 9,3.

Внесение формалина и водоподготовку проводили, как в примере 1, но перед электрокоагуляцией сток подкисляли 10% соляной кислоты до pH 6,5. После электрокоагуляции раствор фильтровали (ф.2). В анализируемой пробе аммиак

отсутствовал (таблица, п.2).

Пример 3. Внесение формалина после водоподготовки.

Исходная кислотность стока рН 9,4-9,5.

Формалин и хлорид натрия вносили в очищаемую воду после водоподготовки, непосредственно перед электрокоагуляцией при рН 9,4.

После электрокоагуляции следовали отстой, фильтрация (ф.1), дополнительная реагентная коагуляция ОХА и флокуляция Праестолом, фильтрация (ф.2). Присутствие аммиака в исследуемом растворе не обнаружено (таблица, п.3).

Пример 4. Внесение формалина до водоподготовки.

Опыт проводили так же, как в примере 1, при рН 9,2 исходного стока, но на последней стадии, после электрокоагуляции, отстоя и фильтрации (ф.2) раствор подвергали электроокислению на электролизере с графитовыми электродами при плотности тока 1,2-1,5 А/дм² в течение 5 мин. Раствор фильтровали (ф.3). Аммиак в пробе не обнаружен (таблица, п.4).

Пример 5. Внесение формалина после водоподготовки и электрокоагуляции с последующей коагуляцией и электроокислением.

Очистку шламовой воды осуществляли при исходном водородном показателе воды рН 9,1 в следующей последовательности: водоподготовка, отстой, фильтрация (ф.1), электрокоагуляция, отстой, фильтрация (ф.2), внесение формалина, реагентная коагуляция смесью ОХА и Праестола, отстой, фильтрация (ф.3), внесение хлорида натрия и щелочи до рН 11, электроокисление на графитовых электродах, фильтрация (ф.4). В пробе аммиак не обнаружен (таблица, п.5).

Пример 6. Внесение формалина до водоподготовки.

Опыт проводили по аналогии с примером 1, но щелочь вносили в воду до рН 11,5-12 перед электрокоагуляцией.

В пробе аммиак не обнаружен (таблица, п.6).

Пример 7. Внесение формалина до водоподготовки с последующим окислением воды реагентным окислителем.

Исходная кислотность потока 9,3. Внесение формальдегида и водоподготовку проводили, как в примере 1, но после фильтрации (ф.1), водный поток подкисляли 10% соляной кислотой до рН 2,4 и окисляли 50 мл 40% гипохлорита натрия. Раствор нейтрализовали щелочью до рН 7,3 и фильтровали. Аммиак в пробе не обнаружен (таблица, п.7).

Анализ проб дезаминирования промывных вод шламового хозяйства доменных печей формалином									
Таблица									
№№ проб	Показатели								
	рН	щелочность, мг.эquiv/дм ³	жесткость, мг-эquiv/дм ³	хлориды, г/дм ³	железо, мг/дм ³	аммиак, мг/дм ³	сульфаты, г/дм ³	цианиды, мг/дм ³	роданиды, мг/дм ³
Исходный раствор	9,35	80-410	18	1,8	3,15	161,3	0,617	>300	>300
1	9,35	60-336	5	3,42	2,3	0	0,9	3,12	320
2	9,3	20	3	14,4	243,5	0	0,41	0,14	312
3	9,4	80-348	5	2,43	23,6	0	0,51	6,24	296
4	9,2	50-278	3,5	10,51	11,3	0	0,92	12,5	259
5	9,1	106-374	2	4,55	5	0	0,63	8,74	282
6	11,5	124-340	3,5	4,66	8,82	0	0,92	5,09	22
7	9,3	апр.50	5,5	16,18	0,21	0	1,17	0,22	186

Формула изобретения

Способ удаления аммиака и аммонийного азота из вод шламового хозяйства металлургических производств, включающий водоподготовку и дезаминирование, отличающийся тем, что в очищаемую воду вносят формалин при рН 9-11 в весовом соотношении аммиак : формальдегид - 1:12,4, после чего удаляют продукты конденсации аммиака с формалином коагуляцией смесью оксихлорида алюминия с флокулянтom - Праестолом и электрокоагуляцией в электролизере с растворимыми железными

электродами.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50