(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 935922 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS**
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 935922

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification (IPC^6)
C02F 1/76
C02F 1/66

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **29.12.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **29.12.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **01.07.1994**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

30.12.1992 DE 4244482

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Solvay Deutschland GmbH, Hans-Böckler-Allee 20 30173 Hannover, BRD, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Dilla, Wolfgang, BRD, SAKSA, (DE)
2 • Dillenburg, Helmut, BRD, SAKSA, (DE)
3 • Klumpe, Michael, BRD, SAKSA, (DE)
4 • Krebber, Hans-Georg, BRD, SAKSA, (DE)
5 • Linke, Horst, BRD, SAKSA, (DE)
6 • Orzol, Detlef, BRD, SAKSA, (DE)
7 • Plönissen, Erich, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Boco IP Oy Ab, Itämerenkatu 5, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Menetelmä jäteveden käsittelemiseksi

Förfarande för behandling av spillvatten

Menetelmä jäteveden käsittelemiseksi
Förfarande för behandling av spillvatten

Oheisen keksinnön kohteena on menetelmä jätevesissä läsnäolevien orgaanis-kemiallisten aineiden pitoisuuden vähentämiseksi kemiallisella hapetuksella, edullisesti kloorin läsnäollessa, sekä mahdollisesti lisäksi jäteveden alkalisella lämpökäsittelyllä, sekä tämän menetelmän käyttö jätevesien käsittelemiseksi.

Alalla tunnetaan jo epätoivottuja liuenneita tai dispergoituneita orgaanisia aineosia sisältävän jäteveden hapettava, kemiallinen lämpökäsittely, jossa orgaaniset aineet hapettuvat hiilidioksidiksi ja vedeksi. Tällainen menetelmä on kuvattu esimerkiksi patenttijulkaisussa DE-OS 26 40 603, ja se tunnetaan yleisesti märkähapetuksena.

Tämän märkähapetusmenetelmän tunnusomaisena piirteenä on poltto nestemäisessä faasissa. Orgaanisten yhdisteiden tyydyttävän hajoamisen sekä riittävien reaktionopeuksien saavuttamiseksi tietty happipitoisuus sekä suuret lämpötilat ja paineet ovat välttämättömiä. Näin ollen tämä käsittelymenetelmä on hyvin kallis sen suuresta energiantarpeesta ja monimutkaisesta laitteistosta johtuen. Tarvittavia lämpötiloja ja paineita voidaan tosin pienentää käyttämällä raskasmetallikatalyytteja, mikä johtaa kuitenkin myöhemmin siihen, että jätevesi sisältää näitä katalyyttisesti aktiivisia aineita, minkä seurauksena menetelmässä saatetaan tarvita muita käsittelyvaiheita.

Vesistöjen kuormittumista orgaanisilla aineilla luonnehditaan joukolla fysikaalis-kemiallisia parametrejä. Näihin parametreihin kuuluu "kemiallinen hapentarve" (KHT), joka on veteen liuenneiden tai dispergoituneiden orgaanisten yhdisteiden kuluttama happimäärä kemiallisessa märkähapetuksessa määrätyissä olosuhteissa. Näin ollen tämän parametrin avulla voidaan laskea kemiallisesti hapettuvien aineiden osuus jätevedessä.

Japanilaisen patenttihakemuksen 49/021951 [joka on kuvattu lyhyesti teoksessa Chemical Abstracts CA81(10): 54117j] perusteella on tunnettua käsitellä orgaanisia aineita sisältävää vettä KHT-arvon pienentämiseksi UV-valolla sekä aktiivisella kloorilla tai hypokloriitilla, minkä jälkeen vettä jälkikäsitellään aktiivihiilellä. UV-valon käyttö veden käsittelemiseksi on kuitenkin teknisesti monimutkaista ja kallista.

Patenttijulkaisun DE-OS 36 20 980 perusteella tunnetaan menetelmä KHT- ja AOX-arvoja suurentavien haitallisten aineiden vähentämiseksi selluloosan tuotantoon liittyvässä valkaisussa syntyvissä jätevesissä. AOX on eräs toinen summaparametri, jolla voidaan luonnehtia jätevesien orgaanista kuormitusta. Tämä lyhenne tarkoittaa "adsorboituvia orgaanisia halogeeniyhdisteitä", ja se määritetään orgaanisten halogeeniyhdisteiden (X = Cl, Br, I) sinä osana, joka voidaan adsorboida aktiivihiileen, minkä jälkeen koko adsorboitunut määrä lasketaan klooriksi (X = Cl).

Patenttijulkaisun DE-OS 36 20 980 mukainen menetelmä toteutetaan edullisesti kolmivaiheisena siten, että ensimmäisessä vaiheessa kloorivalkaisusta peräisin oleva, voimakkaasti hapan liuos saatetaan reagoimaan kalsiumionien kanssa klooriyhdisteiden saostamiseksi ja näin ollen KHT- ja AOX-arvojen alentamiseksi. Toisessa vaiheessa toteutetaan toinen AOX-arvon alentaminen termisellä alkalisella hydrolyysillä, joka johtaa saostumatta jääneiden, adsorboituvien orgaanisten klooriyhdisteiden osittaiseen kloorinpoistoon. Tämän menetelmävaiheen jälkeen jäteveden vielä sisältämät, KHT- ja AOX-arvoa suurentavat haitalliset aineet hajotetaan kolmannessa vaiheessa mikrobien avulla.

Myös tämä menetelmä orgaanisten haitallisten aineiden määrän vähentämiseksi jätevedestä on hyvin monimutkainen ja näin ollen epätyydyttävä taloudelliselta kannalta.

Oheisen keksinnön tehtävänä oli saada aikaan menetelmä, jolla voidaan hävittää vähäisin teknisin ja taloudellisin vaatimuk-

sin sellaisia orgaanisia yhdisteitä, joita muodostuu erityisesti teollisissa prosesseissa tai synteesimenetelmissä, ja jotka saavat jätevesissä usein aikaan huomattavaa kemiallista hapentarvetta (KHT) sekä orgaanisten halogeeniyhdisteiden tapauksessa myös AOX-kuormitusta.

Tällä menetelmällä tulisi siis voida käsitellä onnistuneesti jätevesiä, jotka voivat sisältää orgaanisina aineina ei-halogenoituneita ja mahdollisesti myös halogenoituneita orgaanisia yhdisteitä, tämän käsittelyn ollessa sellainen, että sillä voidaan päästä erityisenä tavoitteena olevan, käsiteltävän jäteveden kemiallisen hapentarpeen pienenemisen lisäksi myös AOX-pitoisuuden pienenemiseen.

Erityisesti tämän menetelmän avulla tulisi voida käsitellä kaikenlaisia jätevesiä, riippumatta niissä kulloinkin läsnäolevasta kemiallisesta hapentarpeesta ja mahdollisesti myös AOX-pitoisuudesta, ja tämän käsittelymenetelmän tulisi johtaa KHT-arvon ja mahdollisesti myös AOX-arvon tehokkaaseen, selvään pienenemiseen.

Tämän tehtävän ratkaisemiseksi ohessa ehdotetaan keksinnön mukaisesti, että edellä kuvattua tyyppiä olevassa menetelmässä jätevesi, jolla on kemiallista hapentarvetta (KHT) ja joka on alkalista tai muutettu alkaliseksi, johdetaan vähintään yhteen reaktoriin ja käsitellään yli 15 °C:n lämpötilassa klooria sisältävällä ja/tai klooria vapauttavalla kemiallisella aineella, lisätyn kloorimäärän ollessa yli 1 g klooria kemiallisen hapentarpeen (KHT) jokaista grammaa kohden (laskettuna klooria sisältävän ja/tai klooria vapauttavan kemiallisen aineen kloori pitoisuudesta), ja pitäen moolisuhde OH^-:kloori suurempana kuin tai asettaen se suuremmaksi kuin 1,5 ja pitäen jäteveden pH-arvo $\geq$ 6 tai asettaen tämä arvo suuremmaksi tai yhtäsuureksi kuin 6, että tämän kloorilla käsitellyn, hypokloriittia sisältävän jäteveden annetaan reagoida yli 0,4 tunnin ajan, jolloin orgaaniset yhdisteet hapettuvat ainakin osittain, ja että tämän jälkeen jätevettä käsitellään vielä edelleen ja/tai se poistetaan tai johdetaan ulos reaktorista.

Tällä menetelmällä voidaan pienentää yli 90-prosenttisesti jätevesissä kemiallista hapentarvetta aikaansaavaa pitoisuutta taloudellisella ja teknisesti yksinkertaisella tavalla. Mikäli jätevesi sisältää lisäksi AOX-arvoa nostavia orgaanisia aineita, niin tällöin tämä keksinnön mukainen menetelmä pienentää myös jäteveden tätä AOX-pitoisuutta.

Todettiin, että keksinnön mukaisella menetelmällä voidaan pienentää tehokkaasti sekä kunnallisissa jätevesissä että erityisesti myöskin teollisuuden jätevesissä esiintyvää kemiallista hapentarvetta sekä mahdollisesti myös AOX-pitoisuutta (mikäli jätevedessä on läsnä orgaanisia halogeeniyhdisteitä).

Keksinnön mukaisella menetelmällä voidaan käsitellä erityisesti myös sellaisia jätevesiä, joita on jo esipuhdistettu esimerkiksi toisella hapettavalla sekä muilla kemiallis-fysikaalisilla, kemiallisilla, fysikaalisilla ja/tai biologisilla menetelmillä. Keksinnön mukaisella menetelmällä käsitellään edullisesti sellaisia jätevesiä, joita on jo käsitelty edeltäkäsin termisellä alkalisella, adsorptioon perustuvalla ja/tai mikrobiologisella menetelmällä. Jätevesi on voitu esipuhdistaa myös saostavalla käsittelyllä.

Kloorin lisääminen (klooripitoisena ja/tai klooria vapauttavana kemiallisena aineena) keksinnön kohteena olevan menetelmän mukaisesti alkaliseen vesiliuokseen, jollaista syntyy esimerkiksi allyylikloridi/epikloorihydriini/glyseriini-laitoksen prosessivirroissa, saa aikaan kloorin jakautumisen kloriitiksi ja hypokloriitiksi yhtälön 1 mukaisesti:

$$Cl_2 + OH^- \rightarrow Cl^- + HOCl \qquad \text{(yhtälö 1)}$$

Hypokloriitin hapettavaa vaikutusta käytetään alkalisen jäteveden sisältämien orgaanisten aineosien (edellä mainitun allyylikloridi/epikloorihydriini/glyseriini-laitoksessa syntyneen jäteliemen tapauksessa pääasiassa glyseriinin, glyseriinihapon, maitohapon, glysidolin) hapettamiseksi CO_2:ksi ja vedek-

si. Hapetuksessa syntyvä CO_2 sekä mahdolliset muut, kaasumaisina vapautuvat välituotteet voidaan poistaa helposti, kun menetelmä toteutetaan ilman ylipainetta.

Keksinnön mukaisesti todettiin, että kemiallisen hapentarpeen pienentämiseksi (ja mahdollisesti myös AOX-arvon pienentämiseksi) tällä kehitetyllä menetelmällä tietyt parametrit on pidettävä ehdottomasti tarkoin määrättyjen raja-arvojen puitteissa. Ensinnäkin kloorin tarkka annostelu orgaanisesta kuormasta (jätevedessä läsnäolevista, kemiallista hapentarvetta aiheuttavista aineista) riippuen on välttämätöntä, jotta jätevedessä päästäisiin hypokloriitin ja kloraatin (viimeksimainittua muodostuu epätoivottuna sivutuotteena klooriylimäärän läsnäollessa) mahdollisimman pieneen pitoisuuteen. Tästä samasta syystä jätevedessä on myös ylläpidettävä aivan tiettyä kloori-alkalisuus-suhdetta tai tämä suhde on asetettava tähän tiettyyn arvoon. Erityisen edullinen OH^-: kloori-moolisuhde on tällöin alueella 1,6-2,5, edullisesti 2-2,2, hydroksidi-ionin voidessa esiintyä tällöin jätevedessä hydratoituneena ionina (eli liuenneessa muodossa) tai kemiallisesti sitoutuneena. Jälkimmäisessä tapauksessa on pidettävä huolta sitoutuneiden hydroksidi-ionien jatkuvasta liukenemisesta ylläpidettävää kloori-alkalisuus-suhdetta vastaavalla tavalla. Jätevesi voi sisältää hydroksidi-ioneja vapauttavina tai muodostavina yhdisteinä tai siihen voidaan lisätä tällaisiksi yhdisteiksi edullisesti kiinteitä, liuenneita ja/tai suspendoituneita alkali- ja/tai maa-alkalihydroksideja ja/tai -oksideja. Erityisesti käytetään kalsiumhydroksidipitoista vesiliuosta tai suspensiota, edullisesti kalkkimaitoa. Edellä mainittuja, alkalisesti vaikuttavia aineita käytetään edullisesti myös keksinnön mukaisen pH-arvon asettamiseen tai ylläpitämiseen (kulloinkin huoneen lämpötilassa mitattuna).

Lisäksi todettiin, että pH-arvoa on säädettävä hapetettaessa orgaanisia yhdisteitä keksinnön mukaisesti kloorin avulla. Kloorin johtaminen alkaliseen vesiliuokseen johtaa pH-arvon alenemiseen siten, että tämä pH-arvon aleneminen riippuu johdetusta kloorimäärästä. Alhaisissa pH-arvoissa, erityisesti

voimakkaasti happamalla pH-alueella jäteveden AOX-pitoisuus nousee epätoivotulla tavalla. Keksinnön mukaisesti todettiin, että edellä mainitut haitat voidaan välttää pitämällä jäteveden pH yhtäsuurena tai suurempana kuin 6. Erityisen edulliseksi on osoittautunut se, että pH-arvo pidetään yhtäsuurena tai suurempana kuin 10 tai asetetaan tällä tavalla kloorin lisäämisen aikana. Keksinnön mukaisesti ylläpidettävän reaktioajan jälkeen pH asettuu tällöin käsiteltävässä jätevedessä noin arvoon 9.

Keksinnön mukaisesti todettiin edelleen, että hapettumisnopeus kasvaa lämpötilan kasvaessa, mikä johtaa kloorin lisäämisen jälkeen viiveaikojen tai reaktioaikojen lyhenemiseen, jolloin kemiallisen hapentarpeen pienenemisnopeus suurenee. Erityisesti todettiin, että jäteveden käsittely klooria sisältävällä ja/tai klooria vapauttavalla kemiallisella aineella voidaan toteuttaa alueella 40-100 °C olevassa lämpötilassa, edullisesti 80-95 °C:n lämpötilassa.

Klooria lisätään edullisesti pitämällä käsittelyreaktorin paine normaalina tai säätämällä tämä paine normaaliksi. Tämä on edullista laitteiston kannalta ja taloudelliselta kannalta. Reaktio voidaan kuitenkin toteuttaa myös ylipaineessa, jolloin todettiin edullisella tavalla AOX-arvon merkittävää pienenemistä.

Mikäli keksinnön mukainen menetelmä toteutetaan paineettomasti, niin tällöin jo muodostunut CO_2 voidaan yksinkertaisesti poistaa tai johtaa ulos käsittelyreaktorista. Tämä pätee myös jätevedessä läsnäolevien orgaanisten aineiden hapettavassa käsittelyssä muodostuneille kaasumaisille välituotteille. Ylipaineen alaisuudessa toteutetun menetelmämuunnoksen tapauksessa todettiin allyylikloridi/epikloorihydriini/glyseriinilaitoksesta peräisin olevia jätevesiä käsiteltäessä, että jätevedessä läsnäolevien orgaanisten aineita hajottavaksi hapettamiseksi toteutetun kloorikäsittelyn aikana muodostuneet kaasumaiset välituotteet voidaan pitää reaktorissa, niiden hapettuessa edelleen CO_2:ksi hypokloriitin vaikutuksesta kek-

sinnön mukaista reaktioaikaa noudatettaessa.

Edelleen keksinnön mukaisesti todettiin, että erityisen hyviä tuloksia saadaan lisäämällä klooria (laskettuna klooria sisältävän ja/tai klooria vapauttavan kemiallisen aineen klooripitoisuutena) määränä, joka on 2-8 g klooria/g KHT, edullisesti 4-6 g klooria/g KHT.

Jotta epätoivottujen sivutuotteiden muodostuminen voitaisiin välttää mahdollisimman tarkoin keksinnön mukaisen hapetuksen aikana, tämän aktiivisen kloorin jätevedessä läsnäolevaan, edellä kuvattuun, tarkoin määriteltyyn määrään on päästävä tai se on saatava aikaan mahdollisimman yksinkertaisella ja tehokkaalla tavalla. Tähän voidaan päästä lisäämällä "vapaata vaikuttavaa klooria" liuenneessa muodossa olevana alkuainekloorina, alikloorihappona ja/tai hypokloriittina. Tämä hapettava aine voi olla myös "sitoutunutta vaikuttavaa klooria", joka on hapettavasti vaikuttavina kloori-substitutioyhdisteinä tai muina klooria vapauttavina aineina kuten esimerkiksi yhdisteenä kloramiini-T. Käyttökelpoisia ovat edelleen kloridipitoiset vedet, joista voidaan vapauttaa klooria sähkökemiallisesti. Keksinnön mukaisessa menetelmässä klooria sisältävänä kemiallisena aineena käytetään edullisesti klooripitoista kaasua, erityisesti kloorikaasua.

Jäteveden kloorauksen aikana vallitsevien kineettisten olosuhteiden parantamiseksi ja klooripitoisuudessa esiintyvien huomattavien paikallisten vaihteluiden ja niihin liittyvän, pH-arvon voimakkaan paikallisen alenemisen estämiseksi kloori tulisi lisätä jäteveteen mahdollisimman hienojakoisessa muodossa ja klooripitoisena kaasuna tulisi käyttää laimennettua kloorikaasua, edullisesti inerttikaasuun kuten typpeen sekoitettua kaasumaista klooria.

Klooripitoinen kaasu johdetaan jäteveteen edullisesti käyttämällä alueella 0,1-5 bar, edullisesti 0,2-3 bar olevaa ylipainetta.

Keksinnön mukaista menetelmää voidaan edelleen parantaa siten, että sillä aikaa, kun jätevettä käsitellään klooria sisältävällä ja/tai klooria vapauttavalla kemiallisella aineella, ja/tai tämän käsittelyn jälkeen jäteveden pH-arvo (huoneen lämpötilassa mitattuna) pidetään alueella 10-14, edullisesti 11-13 tai asetetaan tälle alueelle, ja että tätä kloorilla käsiteltyä, hypokloriittia sisältävää jätevettä pidetään alueella 65-200 °C, edullisesti 80-135 °C olevassa lämpötilassa 0,5-8 tunnin, edullisesti 3-5 tunnin pituisen reaktioajan ajan.

Tällä tavalla voidaan edelleen tehostaa kemiallisen hapentarpeen ja erityisesti AOX-pitoisuuden pienenemistä.

Tämä pieneneminen saadaan vieläkin paremmaksi ylläpitämällä reaktorissa tiettyjä paineolosuhteita tai asettamalla reaktori tiettyihin paineolosuhteisiin. Reaktioajan aikana reaktorin paine ylläpidetään edullisesti alueella 1-11 bar (absoluuttinen paine), edullisesti 1,1-4 bar (abs.) olevassa arvossa tai asetetaan tällaiseen arvoon.

Käsittely ylipaineessa on osoittautunut erityisen edulliseksi. Mikäli esimerkiksi reaktorissa ylläpidetään 60-90 minuutin pituisen reaktioajan aikana ≥ 10 olevaa pH-arvoa, noin 130 °C:n lämpötilaa ja noin 2,5 baarin (abs.) painetta, niin kemiallisen hapentarpeen voidaan todeta vähentyneen enemmän kuin 92 % ja AOX-pitoisuuden voidaan todeta pienentyneen yli 80 %.

Keksinnön mukainen menetelmä voidaan toteuttaa jatkuvana tai epäjatkuvana prosessina. Käsittelyastioina tai reaktoreina voidaan käyttää reaktiopylväitä tai putkireaktoreita. Klooria sisältävän ja/tai klooria vapauttavan aineen lisääminen jäteveteen voidaan toteuttaa esimerkiksi virtausputkessa, jonka pituus ja/tai jäteveden virtausnopeus mitoitetaan siten, että jätevesi saadaan viipymään käsittelylaitteessa keksinnön mukaisen reaktio- tai viiveajan ajan. Keksinnön mukainen menetelmä voidaan toteuttaa myös käytämällä useita peräkkäisiä tai rinnakkaisia reaktoreita.

Edelleen reaktori tai reaktorit voi(vat) käsittää välineitä käsiteltävän jäteveden sekoittamiseksi.

Jotta voitaisiin välttää käsittelylaitteen tukkeutuminen siihen kiinnnittyneiden, jätevedessä mahdollisesti läsnäolevien tai hapettavan käsittelyn aikana muodostuneiden kiintoaineiden seurauksena, saattaa olla edullista poistaa jätevedestä ennen käsittelyä, käsittelyn aikana ja/tai sen jälkeen ainakin osa siihen suspendoituneista kiintoaineista edullisesti kemiallisella reaktiolla ja/tai mekaanisella erotusmenetelmällä kuten suodattamalla ja/tai laskeuttamalla.

Veden kemiallisen hapentarpeen ja siinä mahdollisesti läsnäolevan AOX-pitoisuuden alentamiseksi edelleen tällaista hapettavasti ja termis-alkalisesti käsiteltyä jätevettä voidaan vielä jatkokäsitellä.

Tähän tarkoitukseen edulliseksi on osoittautunut keksinnön mukaisen hapettavan, termis-alkalisen käsittelymenetelmän ja sen jälkeen toteutettavan otsonikäsittelyn yhdistelmä. Otsonin voimakasta hapetuskykyä on käytetty jo pitkän aikaa jätevesien käsittelyssä jätevedessä läsnäolevien orgaanisten aineosien hapettavaksi hajottamiseksi, jossa käsittelyssä on käytettävä tiettyjä vaikutusaikoja ja otsonipitoisuuksia.

Keksinnön mukainen otsonikäsittely toteutetaan edullisesti seuraavalla tavalla: hapettavasti ja termis-alkalisesti käsiteltyyn jäteveteen, jonka pH-arvo ylläpidetään ≥ 10 (huoneen lämpötilassa mitaten), edullisesti ≥11, tai asetetaan tällaiseen arvoon, lisätään otsonipitoista kaasua, lisätyn otsonimäärän ollessa 1-4 g otsonia/ g KHT, edullisesti 2-2,5 g otsonia/g KHT.

Mahdollisesti välttämätön pH-arvon säätäminen voidaan toteuttaa tavallisilla alkalisesti vaikuttavilla aineilla. Erityisesti voidaan käyttää jo keksinnön mukaiseen hapettavaan ja termis-alkaliseen käsittelymenetelmään tarkoitettuja, alkalisesti vaikuttavia aineita.

Jäteveden otsonikäsittely toteutetaan erityisesti huoneen lämpötilassa, edeltävän käsittelyn aikana kuumennettu jätevesi ensin mahdollisesti jäähdyttäen. Otsonikäsittely voidaan kuitenkin toteuttaa myös korotetussa lämpötilassa.

Otsonointi voidaan toteuttaa jo käytetyssä käsittelyreaktorissa, mikäli se on varustettu sopivalla tavalla. Jo käsitelty jätevesi johdetaan tai siirretään kuitenkin edullisesti toiseen reaktoriin ja/tai johonkin erityiseen laitteistoon otsonikäsittelyn toteuttamiseksi. Tähän tarkoitukseen käytetään kaupallisesti saatavia otsonointilaitteita, jotka käsittävät vähintään yhden otsonigeneraattorin, inertistä materiaalista valmistetun käsittelyreaktorin sekä välineet jäteveden sekoittamiseksi ja injektiolaitteen otsonin johtamiseksi jäteveteen. Otsonikäsittelyn aikana muodostunut CO_2 poistetaan tai johdetaan ulos käsittelyreaktorista mahdollisesti erityisten välineiden avulla.

Otsonikäsittely voidaan toteuttaa yhdessä tai useammassa vaiheessa. Hajottavan vaikutuksen parantamiseksi otsonointikäsittelyn aikana voidaan vielä lisäksi käyttää säteilyttämistä UV-valolla.

Otsonin käyttö yhdessä keksinnön mukaisen hapettavan ja termis-alkalisen menetelmän kanssa johtaa kemiallisen hapentarpeen sekä mahdollisesti AOX-komponenttien pitoisuuden edulliseen voimakkaampaan pienenemiseen käsitellyssä jätevedessä.

Otsonikäsittelyn sijasta jäteveden jatkokäsittely voidaan toteuttaa myös hapettavana ja/tai adsorptioon perustuvana käsittelynä, jolloin jatkokäsittely toteutetaan edullisesti vetyperoksidia ja/tai aktiivihiiltä käyttäen.

Aktiivihiilikäsittelyn jälkeen toteutetaan edullisesti aktiivihiilen elvyttäminen, edullisesti lämpökäsittelemällä alkalisia vesiliuoksia käyttäen.

Keksinnön mukaiseen menetelmään voidaan edelleen yhdistää jäteveden esikäsittely, esimerkiksi muiden kuin orgaanisten haitallisten aineiden poistamiseksi jätevedestä tai kemiallisen hapentarpeen, AOX-pitoisuuden, TOC-arvon ja/tai biologisen hapenkulutuksen pienentämiseksi esipuhdistusvaiheessa, jolloin tämän jälkeen seuraava, keksinnön kohteena olevan menetelmän mukainen käsittely voidaan toteuttaa lievemmissä olosuhteissa ja/tai vähemmän kemikaaleja käyttäen.

Esikäsittely toteutetaan edullisesti termisellä alkalisella menetelmällä, adsorptioon perustuvalla menetelmällä ja/tai mikrobiologisella menetelmällä. Terminen alkalinen esikäsittely toteutetaan ylläpitämällä pH, lämpötila, paine ja viiveaika tietyssä määrätyssä arvossa ja/tai asettamalla tähän arvoon. Adsorptioon perustuvana menetelmänä käytetään esimerkiksi aktiivihiilikäsittelyä. Mikrobiologinen esipuhdistus voidaan toteuttaa aerobisten tai anaerobisten bakteereiden avulla.

Keksinnön mukaista, jätevesille tarkoitettua käsittelymenetelmää voidaan käyttää kaikenlaisissa jätevesissä läsnäolevien, kemiallista hapentarvetta aiheuttavien komponenttien sekä AOX-arvoa nostavien komponenttien (mikäli läsnä) hajottamiseksi. Erityinen tekninen alue, jolla löydettyä menetelmää voidaan edullisesti soveltaa, on halogeenihydriinin, polyolin ja/tai vinyylikloridin valmistuksesta peräisin olevien jätevesien käsittely. Erityisesti tällaisia jätevesiä varten aikaan tulisi saada teknisesti yksinkertaisempi ja halvempi puhdistusmenetelmää.

Keksinnön mukaisella menetelmällä voidaan puhdistaa erityisen edullisesti glyseriinin ja/tai polyglyseriinin valmistuksesta, edelleen kloorihydriinin valmistuksesta, edullisesti epikloorihydriinin synteesistä peräisin olevia jätevesiä, jossa synteesissä epikloorihydriiniä saadaan saattamalla diklooripropanolia sisältävä liuos reagoimaan vähintään yhden alkalisen yhdisteen kanssa, edullisesti kalsiumhydroksidia sisältävän vesisuspension kanssa, joka suspensio sisältää ylimäärin kalsiumhydroksidia käytettyyn diklooripropanoliin nähden.

Keksinnön mukainen menetelmä soveltuu samoin erittäin hyvin halogeenihydriinin, polyolin ja/tai vinyylikloridin valmistuksesta peräisin olevien jätevesiseosten käsittelyyn, eli sellaisten jätevesien käsittelyyn, jotka jätevedet on saatu sekoittamalla edellä mainittuja, halogeenihydriinin, polyolin ja/tai vinyylikloridin valmistuksesta peräisin olevia jätevesiä toisiinsa.

Edelleen todettiin, että keksinnön mukaisella menetelmällä voidaan hajottaa erittäin hyvin jätevesissä esiintyviä, kemiallista hapentarvetta aikaansaavia komponentteja kuten erityisesti tyydyttyneitä ja/tai tyydyttymättömiä alifaattisia ja/tai alisyklisiä hiilivetyjä, eettereitä, alkoholeja, edullisesti myös polyoleja, ketoneita, aldehydejä ja/tai karboksyylihappoja. Tämä päteen myös lisäksi AOX-arvoa suurentaviin komponentteihin kuten erityisesti tyydyttyneisiin ja/tai tyydyttymättömiin alifaattisiin ja/tai alisyklisiin kloorattuihin hiilivetyihin, kloorattuihin eettereihin, kloorattuihin alkoholeihin, kloorattuihin ketoneihin, kloorattuihin aldehydeihin ja/tai kloorattuihin karboksyylihappoihin.

Edelleen, keksinnön mukaista menetelmää käytetään edullisesti sellaisten jätevesien käsittelemiseksi, jotka jätevedet ovat peräsin halogeenihydriinien käytöstä ja/tai reaktioista, esimerkiksi valmistettaessa epoksidihartseja halogeenihydriineistä, ja/tai polyolien käytöstä ja/tai reaktioista.

Keksintöä havainnollistetaan seuraavilla suoritusesimerkeillä sitä kuitenkaan niihin rajoittamatta.

Esimerkki 1

1000 ml allyylikloridin/epikloorihydriinin/glyseriinin valmistukseen tarkoitetusta laitoksesta saatua jätevettä laitetaan reaktioastiaan, ja tähän jäteveteen johdetaan 95 °C:n lämpötilassa 25 minuutin aikana 7 g klooria. pH laskee tällöin arvoon 6,8. Sen jälkeen, kun kloorin johtaminen liuokseen on lope-

tettu, sitä sekoitetaan vielä 90 minuuttia 95 °C:ssa ja sitten se johdetaan pois reaktorista.

Reaktioastiaan johdettavalle (käsittelemättömälle) jätevedelle ja siitä poistuvalle (käsitellylle) jätevedelle määritettiin seuraavat arvosteluparametrit:

Reaktoriin johdettavan jäteveden analyysitulokset:		Reaktorista poistuvan jäteveden analyysitulokset:	
pH	12,1	pH	6,5
KHT	890 mg/l	KHT	27 mg/l
AOX	26,3 mg/l	AOX	5 mg/l
DOC	303 mg/l	DOC	16,5 mg/l
OH-	0,185 mol/l		
Cl-	20,4 g/l	Cl-	25,0 g/l

Esimerkki 2

1000 ml:aan allyylikloridin/epikloorihydriinin/glyseriinin valmistukseen tarkoitetusta laitoksesta saatua jätevettä sekoitetaan 100 ml vinyylikloridia sisältävää jätevettä ja seos laitetaan reaktioastiaan. Tämä liuos lämmitetään 85 °C:n lämpötilaan ja siihen johdetaan 20 minuutin aikana 7 g klooria. pH laskee tällöin alueelle 6,3-6,4. Sen jälkeen, kun kloorin johtaminen liuokseen on lopetettu, sitä sekoitetaan vielä 90 minuuttia 85 °C:ssa ja sitten se johdetaan pois reaktorista.

Reaktioastiaan johdettavalle (käsittelemättömälle) jätevedelle ja siitä poistuvalle (käsitellylle) jätevedelle määritettiin seuraavat arvosteluparametrit:

Reaktoriin johdettavan jäteveden analyysitulokset:		Reaktorista poistuvan jäteveden analyysitulokset:	
pH	11,8	pH	6,3
KHT	935 mg/l	KHT	48 mg/l
AOX	23,8 mg/l	AOX	14,8 mg/l
DOC	358 mg/l	DOC	23,8 mg/l
OH-	0,169 mol/l		
Cl-	22,4 g/l	Cl-	25,9 g/l

Esimerkki 3

Samoin kuin suoritusesimerkissä 2, nytkin valmistettiin seos, joka sisälsi 1000 ml allyylikloridin/epikloorihydriinin/glyseriinin valmistukseen tarkoitetusta laitoksesta saatua jätevettä ja 100 ml vinyylikloridia sisältävää jätevettä ja seos laitettiin reaktioastiaan. Tähän jätevesiseokseen lisättiin 95 °C:ssa 25 minuutin aikana 4,6 g klooria. pH laski tällöin arvoon 10,3. Sitten jätevesiseos laitettiin autoklaaviin ja sitä sekoitettiin 1 tunnin ajan 130 °C:ssa ja 2,6 baarin (abs.) paineessa. Sitten jätevesi johdettiin ulos reaktorista.

Reaktioastiaan johdettavalle (käsittelemättömälle) jätevedelle ja siitä poistuvalle (käsitellylle) jätevedelle määritettiin seuraavat arvosteluparametrit:

Reaktoriin johdettavan jäteveden analyysitulokset:		Reaktorista poistuvan jäteveden analyysitulokset:	
pH	11,8	pH	10,2
KHT	935 mg/l	KHT	78 mg/l
AOX	23,8 mg/l	AOX	2,2 mg/l
DOC	358 mg/l	DOC	39,5 mg/l
OH-	0,169 mol/l		
Cl-	22,4 g/l	Cl-	25,6 g/l

Esimerkki 4

1000 ml allyylikloridin/epikloorihydriinin/glyseriinin valmistukseen tarkoitetusta laitoksesta saatua jätevettä laitetaan reaktioastiaan, ja tähän jäteveteen johdetaan 97 °C:n lämpötilassa 37 minuutin aikana 5,1 g klooria. Sen jälkeen, kun kloorin johtaminen liuokseen on lopetettu, liuos johdetaan autoklaaviin, jossa sitä pidetään 1 tunnin ajan 130 °C:n lämpötilassa ja 2,5 baarin (abs.) paineessa. Tämän jälkeen jätevesi johdetaan pois reaktorista.

Reaktioastiaan johdettavalle (käsittelemättömälle) jätevedelle ja siitä poistuvalle (käsitellylle) jätevedelle määritettiin seuraavat arvosteluparametrit:

Reaktoriin johdettavan jäteveden analyysitulokset:		Reaktorista poistuvan jäteveden analyysitulokset:	
pH	12,1	pH	6,2
KHT	890 mg/l	KHT	19 mg/l
AOX	26,3 mg/l	AOX	7,8 mg/l
DOC	303 mg/l	DOC	9,3 mg/l
OH-	0,185 mol/l		
Cl-	20,4 g/l	Cl-	23,9 g/l

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä jätevesissä läsnäolevien orgaanis-kemiallisten aineiden määrän vähentämiseksi kemiallisella hapetuksella, edullisesti kloorin läsnäollessa, sekä mahdollisesti lisäksi jäteveden alkalisella lämpökäsittelyllä, t u n n e t t u siitä, että jätevesi, jolla on kemiallista hapentarvetta (KHT) ja joka on alkalista tai muutettu alkaliseksi, johdetaan vähintään yhteen reaktoriin ja käsitellään yli 15 °C:n lämpötilassa klooria sisältävällä ja/tai klooria vapauttavalla kemiallisella aineella, lisätyn kloorimäärän ollessa yli 1 g klooria kemiallisen hapentarpeen (KHT) jokaista grammaa kohden (laskettuna klooria sisältävän ja/tai klooria vapauttavan kemiallisen aineen klooripitoisuudesta), pitäen moolisuhde OH^-:kloori suurempana kuin tai asettaen se suuremmaksi kuin 1,5 ja pitäen jäteveden pH-arvo ≥ 6 tai asettaen tämä arvo suuremmaksi tai yhtäsuureksi kuin 6,
että tämän kloorilla käsitellyn, hypokloriittia sisältävän jäteveden annetaan reagoida yli 0,4 tunnin ajan, jolloin orgaaniset yhdisteet hapettuvat ainakin osittain,
ja että tämän jälkeen jätevettä käsitellään vielä edelleen ja/tai se poistetaan tai johdetaan ulos reaktorista.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että jätevettä käsitellään klooria sisältävällä ja/tai klooria vapauttavalla kemiallisella aineella 40-100 °C:n lämpötilassa, edullisesti 80-95 °C:n lämpötilassa.

3. Patenttivaatimusten 1 ja 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että klooria lisätään määränä, joka on 2-8 g klooria kemiallisen hapentarpeen (KHT) jokaista grammaa kohden, edullisesti 4-6 g klooria/g KHT, (laskettuna kulloinkin klooria sisältävän ja/tai klooria vapauttavan kemiallisen aineen klooripitoisuudesta).

4. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että klooria lisätään asettaen

reaktorin paine normaalipaineeseen tai siinä normaalipainetta ylläpitäen.

5. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että klooria lisätään asettaen reaktorin paine ylipaineeseen tai siinä ylipainetta ylläpitäen.

6. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että moolisuhde OH^-:kloori pidetään alueella 1,6-2,5, edullisesti 2-2,2, tai asetetaan tälle alueelle.

7. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että klooria sisältävänä kemiallisena aineena käytetään klooria sisältävää kaasua, edullisesti kloorikaasua.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että klooria sisältävää kaasua johdetaan jäteveteen käyttäen alueella 0,1-5 bar, edullisesti alueella 0,2-3 bar olevaa ylipainetta.

9. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1-8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sillä aikaa, kun jätevettä käsitellään klooria sisältävällä ja/tai klooria vapauttavalla kemiallisella aineella, ja/tai tämän käsittelyn jälkeen, jäteveden pH-arvo (huoneen lämpötilassa mitattuna) pidetään alueella 10-14, edullisesti 11-13, tai asetetaan tälle alueelle, ja että tämän kloorilla käsitellyn, hypokloriittia sisältävän jäteveden annetaan reagoida alueella 65-200 °C, edullisesti 80-135 °C olevassa lämpötilassa 0,5-8, edullisesti 3-5 tunnin ajan.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tämän reaktioajan aikana reaktorissa ylläpidetään 1-11 baarin (abs.), edullisesti 1,1-4 baarin (abs.) painetta tai paine asetetaan tälle alueelle.

11. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1-10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkalisuutta säädetään tai ylläpidetään ja/tai pH-arvoa säädetään tai ylläpidetään lisäämällä alkalisesti vaikuttavaa ainetta, edullisesti kiinteätä, liuennutta ja/tai suspendoitunutta alkali- ja/tai maa-alkalihydroksidia ja/tai -oksidia.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkalisuutta säädetään tai ylläpidetään ja/tai pH-arvoa säädetään tai ylläpidetään lisäämällä kalsiumhydroksidia sisältävää vesiliuosta tai suspensiota, edullisesti kalkkimaitoa.

13. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1-12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suspendoituneet kiintoaineet poistetaan jätevedestä vähintään osittain ennen käsittelyä, käsittelyn aikana ja/tai sen jälkeen edullisesti kemiallisella reaktiolla ja/tai mekanisella erotusmenetelmällä.

14. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1-13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käsiteltyä jätevettä käsitellään edelleen otsonipitoista kaasua käyttäen, pitäen käsitellyn jäteveden pH-arvo yhtäsuurena tai suurempana kuin 10 (huoneen lämpötilassa mitattuna), edullisesti ≥11, tai asettaen se tällaiseen arvoon, ja lisäten otsonia määränä, joka on 1-4 g otsonia/g KHT, edullisesti 2-2,5 g otsonia/g KHT.

15. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1-14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käsitelty jätevesi johdetaan otsonin avulla toteutettavaa jatkokäsittelyä varten vähintään yhteen muuhun reaktoriin ja/tai laitteistoon sen käsittelemiseksi otsonilla.

16. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1-13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että jäteveden jatkokäsittely toteutetaan hapettavana ja/tai adsorptioon perustuvana käsittelynä.

17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että jatkokäsittely toteutetaan käyttäen vetyperoksidia ja/tai aktiivihiiltä.

18. Patenttivaatimusten 16 ja 17 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aktiivihiilikäsittelyn jälkeen aktiivihiili elvytetään, edullisesti lämpökäsittelemällä sitä alkalisia vesiliuoksia käyttäen.

19. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1-18 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että esikäsiteltyä jätevettä käsitellään kloorilla, toteuttaen esikäsittely termisellä alkalisella menetelmällä, adsorptioon perustuvalla menetelmällä ja/tai mikrobiologisella menetelmällä.

20. Patenttivaatimusten 1-20 mukaisen menetelmän käyttö halogeenihydriinin, polyolin ja/tai vinyylikloridin valmistuksesta peräisin olevien jätevesien käsittelemiseksi.

21. Patenttivaatimuksen 20 mukainen käyttö glyseriinin ja/tai polyglyseriinin valmistuksesta peräisin olevien jätevesien käsittelemiseksi.

22. Patenttivaatimuksen 20 mukainen käyttö kloorihydriinin valmistuksesta, edullisesti epikloorihydriinin synteesistä, peräisin olevien jätevesien käsittelemiseksi, jossa synteesissä epikloorihydriiniä saadaan saattamalla diklooripropanolia sisältävä liuos reagoimaan vähintään yhden alkalisen yhdisteen kanssa, edullisesti kalsiumhydroksidia sisältävän vesisuspension kanssa, joka suspensio sisältää ylimäärin kalsiumhydroksidia käytettyyn diklooripropanoliin nähden.

23. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1-19 mukaisen menetelmän käyttö halogeenihydriinin, polyolin ja/tai vinyylikloridin valmistuksesta peräisin olevien jätevesiseosten käsittelemiseksi.

24. Patenttivaatimusten 1-19 mukaisen menetelmän käyttö jätevesien käsittelemiseksi, jotka jätevedet sisältävät tyydyttyneitä ja/tai tyydyttymättömiä alifaattisia ja/tai alisyklisiä hiilivetyjä, eettereitä, alkoholeja, edullisesti myös polyoleja, ketoneita, aldehydejä ja/tai karboksyylihappoja.

25. Patenttivaatimuksen 24 mukainen käyttö jätevesien käsittelemiseksi, jotka jätevedet sisältävät lisäksi tyydyttyneitä ja/tai tyydyttymättömiä alifaattisia ja/tai alisyklisiä kloorattuja hiilivetyjä, kloorattuja eettereitä, kloorattuja alkoholeja, kloorattuja ketoneita, kloorattuja aldehydejä, kloorihydriiniä ja/tai kloorattuja karboksyylihappoja.

26. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1-19 mukaisen menetelmän käyttö jätevesien käsittelemiseksi, jotka jätevedet ovat peräisin halogeenihydriinien ja/tai polyolien käytöstä ja/tai reaktiosta.