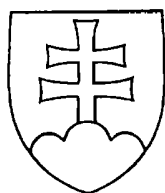


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

**ZVEREJNENÁ
PATENTOVÁ PRIHLÁŠKA**

- (22) Dátum podania prihlášky: **15. 3. 2002**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **101 14 177.7**
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **23. 3. 2001**
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **DE**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **3. 6. 2003**
Vestník ÚPV SR č.: **6/2003**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT:
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT:

(11), (21) Číslo dokumentu:

374-2002

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁷ :

C02F 1/72,

C02F 1/78

- (71) Prihlasovateľ: **Degussa AG, Düsseldorf, DE;**
(72) Pôvodca: **Hempel Dietmar C., prof. Dr., Wolfenbüttel, DE;**
Krull Rainer, Dr., Braunschweig, DE;
Jung Thomas, Kropp, DE;
Preuss Andrea, Dr., Hanau, DE;
Raschke Henning, Dr., Frankfurt, DE;
Sepp Gerhard, Kleinostheim, DE;
Woyciechowski Matthias, Dr., Langenselbold, DE;
(74) Zástupca: **Bušová Eva, JUDr., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Spôsob úpravy vôd obsahujúcich škodliviny**

- (57) Anotácia:
Je opísaný spôsob úpravy vôd obsahujúcich škodliviny použitím zdroja peroxidu vodíka a/alebo ozónu a heterogénneho katalyzátora. Použije sa katalyzátor obsahujúci štruktúrne jednotky Fe^{III}-OH, najmä katalyzátor obsahujúci β-Fe(O)OH. Úprava sa uskutočňuje prednostne pri pH 5 až 9.

SK 374-2002 A3

Spôsob úpravy vôd obsahujúcich škodliviny

Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu úpravy vôd obsahujúcich škodliviny, najmä odpadových vôd, a zahŕňa spracovanie vody zdrojom peroxidu vodíka a/alebo ozónom v prítomnosti heterogénneho katalyzátora.

Doterajší stav techniky

Na čistenie odpadových vôd sa používajú najrozličnejšie spôsoby a kombinácie spôsobov, ako napríklad fyzikálno-chemické spôsoby, ako je zrážanie a flokulácia, alebo adsorpčné spôsoby, napríklad pomocou aktívneho uhlia, alebo odstraňovanie škodlivín biologickým odbúravaním alebo oxidáciou škodlivín rozličnými metódami.

Nedávno sa medzi spôsoby úpravy odpadových vôd zaviedli najmä také technológie, v ktorých sa škodliviny oxidujú veľmi reaktívnymi hydroxylovými radikálmi, ktoré sa môžu pripravovať rozličnými spôsobmi. Príkladom týchto technológií je fotolyticky, najmä ultrafialovým svetlom (UV) vyvolaná oxidácia, oxidácia peroxidom vodíka v prítomnosti katalyzátora na báze železa (Fentonovo činidlo), kombinácie H_2O_2 /UV a ozón/UV. Okrem vyššie uvedených úprav odpadových vôd uskutočňovaných v homogénnej fáze sú známe aj také, pri ktorých sa oxidácia peroxidom vodíka uskutočňuje v prítomnosti heterogénneho katalyzátora.

Zatiaľ čo pri použití peroxidu vodíka samotného sa mnoho škodlivín nemôže uspokojivo odstrániť, peroxid vodíka sa dá aktivovať známym spôsobom pomocou UV-žiarenia, pričom vznikajú hydroxylové radikály s podstatne vyšším oxidačným potenciálom. Aktivácia peroxidu vodíka vyvolaná žiarením má však tú podstatnú nevýhodu, že hĺbka vniknutia žiarenia vo väčšine odpadových vôd, ktoré sa majú upravovať, je len malá, takže technické náklady musia byť vysoké, aby sa dosiahli dostatočné rýchlosti odstraňovania.

Úprava odpadových vôd použitím peroxidu vodíka a rozpustených železnatých solí, teda Fentonovho činidla, sa už rozsiahlo opísalo. Napríklad O. Specht, I. Wurdack a D. Wagner opisujú v Chemie Ingenieur Technik 9/95, str. 1089 až 1090, viacstupňové vývojové zariadenie na oxidačnú úpravu odpadových vôd podľa Fentonovho spôsobu. Celý spôsob je technicky veľmi nákladný tým, že zariadenie obsahuje kaskádu reaktorov, reaktor na neutralizáciu silno kyslej upravovanej vody a taktiež kombináciu usadzovacej nádrže a komorového kalolisu na oddelenie vytvorenej zrazeniny hydroxidu železa.

Priťažujúce nevýhody použitia Fentonovho činidla pri úprave odpadových vôd vyplývajú aj z kongresového príspevku I. Wurdack, C. Höfl, G. Sigl, O. Specht, D. Wabner „Oxidativer Abbau von AOX und CSB in realen Abwässern: Vergleich verschiedener Advanced Oxidation Processes“, 3. GVC-Kongres (14. až 16.10.1996, Würzburg) „Verfahrenstechnik der Abwasser- und Schlammbehandlung“, správa 9713/131, VDI-Verlag 1996): Reakcia prebieha podľa toho len pri veľmi kyslých hodnotách pH, a to medzi 2 a 3. Odpadová voda sa teda musí najprv okysliť a po oxidácii Fentonovým činidlom znova neutralizovať predtým, ako sa môže odvádzať do čističky alebo odvodného kanála. Tým dochádza k značnému

zasoleniu upravenej odpadovej vody a okrem toho vznikajú značné množstvá zrazeniny ťažko rozpustného hydroxidu železa, ktorá sa musí odstraňovať. Nevýhodné je aj veľmi vysoké použitie H_2O_2 , pretože v priebehu tejto reakcie dochádza k vysokej nešpecifickej spotrebe H_2O_2 .

EP 0 257 983 A2 opisuje oxidačnú úpravu odpadových vôd plynom obsahujúcim kyslík v prítomnosti heterogénneho katalyzátora, pričom sa tu jedná o kombináciu katalyzátora na báze zmiešaných oxidov aspoň dvoch prvkov zvolených zo súboru zahŕňajúceho titán, kremík a zirkónium a ďalšej zložky katalyzátora, zvolenej zo súboru zahŕňajúceho mangán, železo, kobalt, nikel, volfrám, meď, striebro a ušľachtilé kovy. Nevýhodné pri tomto spôsobe je to, že úprava odpadových vôd sa musí uskutočňovať pri teplote v rozpätí 100 až 370 °C, najmä 200 až 300 °C. Prídavne sa k plynu obsahujúcemu kyslík síce môže použiť aj ozón alebo peroxid vodíka, tento dokument však neposkytuje žiadny podnet na uskutočnenie úpravy v tomto prípade pri podstatne nižšej teplote.

Nevýhody vyššie uvedeného spôsobu a taktiež nevýhody úpravy odpadových vôd obsahujúcich škodliviny pri použití Fentonovho činidla sa môžu podľa zverejneného spisu DE 19 925 534 aspoň čiastočne obchádzať tak, že sa ako heterogénny katalyzátor na vytvorenie hydroxylových radikálov z peroxidu vodíka použije silikát obsahujúci titán, najmä titansilikát. Pri použití takého heterogénneho katalyzátora sa pri teplote miestnosti alebo pri mierne zvýšenej teplote dosiahne čiastočná oxidácia škodlivín v odpadových vodách, čím sa zlepšuje biologická odbúrateľnosť škodlivín. Nevýhodné pri tomto spôsobe je to, že aktivita je nižšia ako pri železnatých soliach vo Fentonovom činidle, takže stupeň odstránenia

dosiahnutý v odpadovej vode je dostatočný len v určitých prípadoch. Ďalšia nevýhoda silikátov obsahujúcich titán spočíva v tom, že tieto sú najskôr v práškovom stave, a preto sa musia urobiť opatrenia na ich udržiavanie. Tieto katalyzátory sa síce dajú previesť aj na tvarované telesá, ale pri tom sa vyskytuje strata aktivity, ktorá obmedzuje využiteľnosť na oxidáciu obsahových látok v odpadovej vode peroxidom vodíka.

Jörg Hofmann et al. zverejňujú v Chemie Ingenieur Technik (71) 4/99, 399 - 401 podobný spôsob, pri ktorom sa však ako katalyzátor používa celokovový katalyzátor obsahujúci nikel a meď vo forme pleteniny. Ako oxidačné činidlo sa okrem peroxidu vodíka uvádza aj peroxouhličitan sodný a kyselina peroctová. Úprava odpadovej vody sa uskutočňuje pri pH 6 až 7. Uspokojivá rýchlosť operácie sa dosahuje len pri zvýšenej teplote.

Úlohou predloženého vynálezu je preto poskytnúť ďalší spôsob úpravy vôd obsahujúcich škodliviny, najmä odpadových vôd, ktorý v porovnaní so spôsobom podľa DE-OS 19 925 534 vedie k zvýšenej rýchlosti odbúravania a v porovnaní s dokumentom hodnoteným ako posledným ukazuje približne rovnaké, prednostne ale zlepšené správanie pri odbúravaní. Podľa ďalšej úlohy by nemal tento spôsob prejavovať známe nevýhody Fentonovho činidla alebo aspoň by ich mal prejavovať v podstatne menšom rozsahu. Podľa ďalšej úlohy, ktorá sa týka prednostných foriem uskutočnenia, by sa mal tento spôsob dať uskutočniť jednoducho a bez potreby technicky nákladného zariadenia.

Tieto úlohy ako aj ďalšie úlohy, ktoré vyplývajú z nasledovného opisu, sa riešia prostredníctvom spôsobu definovaného v patentových nárokoch.

Podstata vynálezu

Objavil sa teda spôsob úpravy vody obsahujúcej škodliviny, najmä odpadovej vody, ktorý zahŕňa spracovanie vody zdrojom peroxidu vodíka a/alebo ozónom v prítomnosti heterogénneho katalyzátora, pričom tento katalyzátor obsahuje štruktúrne jednotky $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}$. Obzvlášť prednostne obsahuje tento katalyzátor ako obzvlášť účinnú zložku hydrát oxidu železitého (hydroxid-oxid železitý) všeobecného vzorca $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$. Oproti zloženiu $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$ zodpovedajúcemu tomuto vzorcu sa však pri tomto katalyzátore môže jednať aj o látku chudobnejšiu alebo bohatšiu na vodu, pokiaľ sú štruktúrne jednotky $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}$ prítomné v dostatočnej koncentrácii. Prednostný hydrát oxidu železitého podľa vynálezu sa dá vyrobiť známym spôsobom neutralizačným vyzrážaním zo železitej soli s následnou dehydratáciou. Dehydratácia sa uskutočňuje predovšetkým za podmienok, pri ktorých sa hydrát oxidu železitého vyskytuje v modifikácii β .

Pri katalyzátore sa môže jednať aj o hydroxid železitý vzorca $\text{Fe}(\text{OH})_3$ alebo o hydrát oxidu vytvorený čiastočnou dehydratáciou.

Podľa prednostnej formy uskutočnenia sa katalyzátor so štruktúrnymi jednotkami $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}$, teda najmä hydroxid železitý a hydrát oxidu železitého alebo zmes týchto látok, používa vo forme tvarovaných telies. Pri týchto tvarovaných telesách sa jedná o také telesá, ktoré sú vhodné na použitie v kolóne s pevnou vrstvou. Jedná sa napríklad o granuláty

alebo extrudáty. Tieto tvarované telesá môžu okrem látky so štruktúrnymi jednotkami $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}$ prídavne obsahovať spojivá a/alebo iné katalyticky účinné zložky.

Pri spojivách pre tvarovaný katalyzátor sa jedná napríklad o silikasól, vyzrážanú alebo pyrogénnu kyselinu kremičitú, oxid hlinitý alebo silikáty. Hmotnostný podiel spojív je zvyčajne v rozpätí 5 až 30 % hmotn. vzhľadom na tvarované teleso. Na formovanie prichádzajú do úvahy všetky o sebe známe spôsoby. Pokiaľ však na proces formovania nadväzuje stupeň kalcinácie, musí sa dbať na to, aby štruktúrne jednotky $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}$ a najmä $\beta\text{-Fe(O)OH}$ zostávali v katalyzátore na zaistenie dostatočnej aktivity.

Katalyzátor podľa vynálezu sa môže použiť samotný alebo v kombinácii s inými katalyticky účinnými heterogénnymi katalyzátormi, napríklad takými, ktoré sa opisujú v DE OS 19 925 534.

Podľa osobitnej formy uskutočnenia spôsobu podľa vynálezu sa ako katalyzátor používa syntetický granulovaný hydroxid železa, ktorý slúži zvyčajne ako adsorpčné činidlo na adsorpciu arzénu z pitnej vody (viď J. Water SRT-Aqua, zv. 47, č. 1. str. 30 až 35 (1998)).

Nedalo sa predvídať, že heterogénne katalyzátory podľa vynálezu mimoriadne dobre aktivujú peroxid vodíka, aj keď má železo vyššie oxidačné číslo ako vo Fentonovom činidle. Pri úprave vody obsahujúcej škodliviny sa dosiahne podstatne vyšší stupeň odbúrania ako pri použití predtým známeho heterogénneho katalyzátora na báze silikátov obsahujúcich titán.

Vodami najrozličnejšieho pôvodu, najmä odpadovými vodami a cirkulujúcimi vodami alebo vodami z procesov, ktoré sa môžu upravovať spôsobom podľa vynálezu, sú také druhy vôd, ktoré obsahujú oxidovateľné organické alebo aj anorganické zlúčeniny. Spôsob podľa vynálezu je obzvlášť výhodný vtedy, keď látky nachádzajúce sa v odpadovej vode nie sú ľahko biologicky odbúrateľné. Upravovať sa teda okrem komunálnych odpadových vôd dajú aj odpadové vody a cirkulujúce vody z chemického a farmaceutického priemyslu, ako napríklad voda obsahujúca cyklické uhľovodíky a fenoly, odpadové vody z kovospracujúceho a ropného priemyslu, podzemné vody znečistené organickými látkami, vody presakujúce zo skládok, zafarbené odpadové vody z textilného priemyslu a z tlačiarň a odpadové vody z priemyslu náterových hmôt na báze vody, odpadové vody z nemocníc ako aj odpadové vody z práčov odpadového vzduchu. Pri škodlivinách, ktoré sa dajú spracovať, sa jedná predovšetkým o rozlične substituované alifatické, acykloalifatické a aromatické organické zlúčeniny, ako napríklad organické látky obsahujúce síru s merkaptoskupinami alebo sulfoskupinami, karboxylové kyseliny, amidy, amíny, alifatické uhľovodíky, aromatické zlúčeniny s jedným a viacerými aromatickými a heteroaromatickými jadrami, halogenované, najmä chlórované alifatické a aromatické zlúčeniny, homocyklické a heterocyklické cykloalifatické zlúčeniny, ako aj vo vode rozpustné alebo emulgované polyméry a kopolyméry. Spôsobom podľa vynálezu sa škodliviny nachádzajúce sa v upravovanej vode aspoň čiastočne, hlavne ale na veľmi vysoký stupeň oxidujú na také produkty odbúrania, ktoré sa môžu jednoduchým spôsobom ďalej biologicky odbúravať.

Pretože v mnohých prípadoch, najmä pri odpadových vodách, ktoré sa nedajú ťažko biologicky odbúravať, nie sú

vyskytujúce sa škodliviny úplne známe a/alebo nie sú ani identifikovateľné, sa používajú na charakterizáciu odpadových vôd súčtové parametre, ako napríklad chemická spotreba kyslíka (CHSK, určená podľa DIN ISO 6060, poprípade DIN 38409/41) alebo celkový organický uhlík (total organic carbon, TOC, podľa EN 1484). Cieľom spôsobu podľa vynálezu je preto predovšetkým isté zníženie obsiahnutej CHSK alebo TOC, ako aj zlepšenie biologickej odbúrateľnosti tak, ako sa meria v štandardnom teste podľa DIN EN 29 888 (Zahnov-Wellensov spôsob). Čiastočnou oxidáciou obsiahnutých škodlivín sa okrem toho môže znížiť alebo zvýšiť inhibícia nitrifikácie, ktorá sa určuje podľa štandardnej metódy firmy Degussa SOP UT-001.

Koncentrácia látok nachádzajúcich sa v odpadových vodách môže byť v širokom rozsahu, napríklad v rozsahu niekoľkých mg CHSK na l až 100 g CHSK na l; obsah škodlivín je väčšinou v rozpätí 0,1 až 20 g CHSK na l vody.

Spôsob podľa vynálezu sa uskutočňuje pri miernych reakčných podmienkach. Hodnota pH odpadových vôd je na začiatku vyššia ako 3, teda vyššia ako hodnota pH, ktorá je potrebná na oxidáciu pri použití Fentonovho činidla. Hodnota pH pri spôsobe podľa vynálezu je prednostne v rozpätí 3 až 9, najmä v rozpätí 5 až 9. Hodnota pH v rozpätí nad 6 až 8 sa uprednostňuje, pretože tým sa rozsiahlo zabráňuje eluovaniu železa z heterogénneho katalyzátora podľa vynálezu, avšak môže sa udržiavať aspoň na tolerovateľnej nízkej úrovni. Aby sa zabránilo významnému eluovaniu železa, je v kontinuálnych prevádzkach účelné kontrolovať a regulovať hodnotu pH a v prípade príliš kyslej odpadovej vody hodnotu pH príslušne zvýšiť.

Spôsob podľa vynálezu sa uskutočňuje pri teplote vyššej ako teplota mrazu vody, ktorá sa má upravovať, obzvlášť účelná je úprava v teplotnom rozsahu 10 až 50 °C, najmä 15 až 40 °C.

Ako oxidačné činidlo sa pri spôsobe podľa vynálezu používa zdroj peroxidu vodíka. Vhodnými zdrojmi peroxidu vodíka sú vodné roztoky peroxidu vodíka, ktorých koncentrácia H_2O_2 sa môže meniť v širokých medziach. Podľa prevádzkových podmienok sa všeobecne používa koncentrácia H_2O_2 v rozpätí 10 až 70 % hmotn., najmä 30 až 50 % hmotn. Ďalšími zdrojmi peroxidu vodíka sú peroxosoli, ako napríklad peroxouhličitan sodný a peroxoboritan sodný, pričom sa uprednostňuje peroxouhličitan sodný, pretože sa vo vodnom roztoku okrem H_2O_2 uvoľňujú aj sodné a uhličitanové ióny, čím sa súčasne zvyšuje hodnota pH vody, ktorá sa má upravovať. Ďalším zdrojom peroxidu vodíka je kyselina peroctová, najmä takzvaná rovnovážna kyselina perocotová, ktorá okrem kyseliny peroctovej obsahuje aj peroxid vodíka. Kyselina peroctová je silnejšie oxidačné činidlo ako peroxid vodíka samotný.

Použitie množstvo peroxidu vodíka, poprípade iného zdroja peroxidu vodíka sa nastavuje podľa obsahu škodlivín nachádzajúcich sa vo vode a podľa ich odbúrateľnosti. Mierou škodlivín je takzvaná hodnota CHSK (chemická spotreba kyslíka). Všeobecne sa používa na g CHSK, ktorá sa má eliminovať, aktívny kyslík vo forme zdroja H_2O_2 , najmä H_2O_2 , a/alebo ozón v množstve v rozpätí 0,1 až 25 g, najmä 0,5 až 5 g. Zistilo sa, že pri spôsobe podľa vynálezu v mnohých prípadoch postačuje aktívny kyslík v množstve 0,5 až menej ako 1,5 g na g CHSK, zatiaľ čo v týchto prípadoch pri použití Fentonovho činidla je nutné väčšie použité množstvo aktívneho kyslíka. Ako alternatíva k peroxidu vodíka alebo k

inému zdroju peroxidu vodíka sa môže pri spôsobe podľa vynálezu použiť aj peroxid vodíka v spojení so zdrojom ozónu. Použité množstvo ozónu sa kvôli vyššiemu oxidačnému potenciálu v porovnaní s H_2O_2 udržiava spravidla na nižšej hodnote.

Katalyzátor podľa vynálezu obsahujúci štruktúrne jednotky $Fe^{III}-OH$ sa môže použiť v práškovej forme. Úprava vody sa v tomto prípade uskutočňuje v takých zariadeniach, ktoré sú vhodné na manipulovanie so suspenziami. Použité množstvo katalyzátora je pri tom všeobecne v rozpätí 0,05 až 100 g/l, prednostne 0,5 až 10 g/l vody, ktorá sa má upravovať. Prednostne sa však používa katalyzátor vo forme tvarovaných výrobkov, ako sú napríklad granuláty, extrudáty alebo guľôčky.

Na odbúravanie škodlivín sa voda privedie do styku so zdrojom peroxidu vodíka a/alebo ozónom v prítomnosti katalyzátora podľa vynálezu. Trvanie upravovania sa reguluje podľa množstva a druhu škodlivín nachádzajúcich sa vo vode. Odborník stanoví pomocou orientačných pokusov na tento účel optimálnu koncentráciu oxidačného činidla a taktiež trvanie úpravy, ktoré je zvyčajne v rozpätí niekoľkých minút až niekoľkých hodín.

Technická realizácia postupu spôsobu podľa vynálezu sa môže uskutočňovať kontinuálnym alebo dávkovým spôsobom vo zvyčajnom suspenznom reaktore a zahŕňa opatrenia na oddelenie katalyzátora. Katalyzátor sa môže napríklad po ukončení reakcie usadzovať v sedimentačnom zariadení alebo sa môže oddeľovať od upravenej vody prostredníctvom oddeľovacieho zariadenia na oddeľovanie tuhej látky od kvapaliny. Ak sa používa suspenzný katalyzátor vo forme

ľahko manipulovateľných častíc, na oddeľovanie sú vhodné jednoduché sedimentačné spôsoby, naproti tomu pri použití katalyzátora vo forme jemného prášku sa tento oddeľuje prostredníctvom zvyčajného filtračného postupu. Podľa jednej prednostnej formy uskutočnenia, ktorá je vhodná najmä pri použití práškového katalyzátora, sa suspenzný reaktor, napríklad kontinuálne prietochný alebo prerušovane plnený bublinový kolónový reaktor, môže kombinovať s filtráciou s priečnym tokom (filtrácia cross-flow). Pri filtrácii s priečnym tokom prúdi suspenzia popri pórovitej ploche, najmä popri ploche vytvorenej vo forme membrány, a v dôsledku tlakového rozdielu medzi pretekanou stranou a stranou pri permeáte prúdi časť roztoku cez pórovitú plochu/membránu priečne na smer prúdenia suspenzie. Filtrácia s priečnym tokom je v odbornom svete známa, odkazuje sa napríklad na prehľadný článok od S. Rippergera v Chem.-Ing.-Tech. 60 (1988), str. 155 až 161.

Podľa jednej obzvlášť prednostnej formy uskutočnenia spôsobu podľa vynálezu sa úprava vody obsahujúcej škodliviny podľa vynálezu uskutočňuje pri použití tvarovaného katalyzátora v reaktore s pevnou (nepohyblivou) vrstvou. Pri tom katalyzátorovou vrstvou kontinuálne preteká voda, ktorá sa má upravovať, ku ktorej sa pred a/alebo vnútri reaktora na jednom alebo na viacerých miestach pridáva zdroj peroxidu vodíka. Reaktor s pevnou vrstvou sa môže prevádzkovať v zaplavenom stave ako bublinový reaktor alebo ako reaktor so skrúpanou vrstvou. Malé straty katalyzátora v dôsledku odierania a/alebo eluovania zlúčenín železa, ktoré sa odvádzajú s upravovanou vodou, sa môžu spravidla tolerovať, pretože sa pri tom jedná o zlúčeniny, ktoré sa v technológii odpadových vôd používajú v širokom rozsahu.

Ak sa úprava vody uskutočňuje v reaktore s pevnou vrstvou pri použití ozónu ako oxidačného činidla, môže sa tento súprúdovo alebo protiprúdovo privádzať k vode, ktorá sa má upravovať.

Ak sa úprava vody uskutočňuje pri použití ozónu v bublinovom kolónovom reaktore, v ktorom je katalyzátor suspendovaný vo forme fluidnej vrstvy, reaktor sa zaplyňuje ozónom. Ako sa už uviedlo, je možné aj to, aby sa voda, ktorá sa má upravovať, zmiešala so zdrojom peroxidu vodíka a prídavne sa uskutočnilo zaplynenie ozónom ako oxidačným činidlom.

Spôsob podľa vynálezu sa bližšie vysvetľuje na základe obrázkov 1 až 3 a taktiež na základe nasledovných príkladov.

Prehľad obrázkov na výkresoch

Obrázok 1 znázorňuje diagram úpravy vody obsahujúcej 2-chlórfenol podľa vynálezu v prítomnosti granulovaného hydroxidu železitého. V príkladoch znázornených na obrázku 1 a taktiež znázornených na obrázku 2 a 3 sa používal slabo vykryštalizovaný β -Fe(O)OH obsahujúci Fe(OH)₃. Obidve krivky na obrázku 1 ukazujú, že odbúranie CHSK prebieha rýchlejšie pri pH 5 ako pri pH 7, na druhej strane sa pri pH 7 dosahuje nižšia konečná hodnota.

Obrázok 2 znázorňuje oxidáciu vody obsahujúcej 3-chlórbenzoát použitím reaktora s pevnou vrstvou, ktorý je naplnený granulovaným hydroxidom železitým, pričom pevná vrstva sa postrekuje vodou, ktorá sa má upravovať, ku ktorej sa predtým pridal peroxid vodíka. Krivky ukazujú, že aj po 1400-násobnej výmene objemu vrstvy zostáva stupeň odbúrania

CHSK v podstate konštantný. Obrázok 2 ukazuje aj elúciu Fe: zatiaľ čo sa najskôr prakticky žiadne železo neeluuje, potom sa dostaví v podstate konštantná elúcia železa úmerná vynesnému zaťaženiu CHSK.

Obrázok 3 znázorňuje oxidáciu vody obsahujúcej 3-chlórbenzoát ozónom a peroxidom vodíka ako oxidačným činidlom a granulovaným hydroxidom železitým ako katalyzátorom. Stupeň odbúrania bol stále väčší ako 80 %.

Spôsob podľa vynálezu má v porovnaní s inými heterogénne katalyzovanými oxidačnými spôsobmi úpravy odpadových vôd a v porovnaní s oxidáciou Fentonovým činidlom celý rad výhod, napríklad:

- spôsob sa dá jednoducho uskutočniť;
- nevyžaduje všeobecne žiadne technicky náročné zariadenia;
- vedie k vysokému stupňu odbúrania - dá sa dosiahnuť bez ťažkostí stupeň odbúrania CHSK približne 60 až 90 %;
- nevyžaduje žiadne okyslenie upravovanej vody, a tým ani žiadny neutralizačný stupeň, takže nedochádza k žiadnemu dodatočnému zasoleniu;
- oddelenie katalyzátora, ak je potrebné, sa dá jednoducho uskutočniť;
- úprava sa môže uskutočňovať v reaktoroch s pevnou vrstvou a fluidnou vrstvou pri miernej teplote a miernom pH;

- dodatočné vyzrážanie poprípade eluovaného železa spravidla nie je potrebné;

- katalyzátor je veľmi účinný a ľahko dostupný, má dlhú životnosť.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

V zohrievanom suspenznom reaktore sa predložilo 2,5 l modelovej odpadovej vody s 1050 mg/l 2-chlórfenolu (zodpovedá CHSK 2500 mg/l) a zohrialo na začiatočnú teplotu (viď nižšie, 30 °C alebo 60 °C). Potom sa pridali 2 g/l granulovaného hydroxidu železitého, ktorý obsahoval $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$ v približne rovnakom množstve a voľnú vlhkosť približne 50 % hmotn. (firma GEH, Osnabrück) a peroxid vodíka v stechiometrickom pomere 1,6 vzhľadom na východiskovú hodnotu CHSK. Hodnota pH modelovej odpadovej vody sa nastavila na 5, poprípade na 7. Modelová odpadová voda nebola pufrovaná. Po rozličných reakčných časoch sa analyzovala zvyšková CHSK.

Pri pH 7 bolo možné pozorovať takmer úplnú oxidáciu CHSK za 24 hodín, pri pH 5 sa už počas prvých 4 hodín oxidovalo 70 až 80 % CHSK. Počas týchto 4 hodín sa pozorovalo uvoľnenie približne 10 % železa.

Výsledky príkladu 1 sú graficky znázornené na obrázku 1.

Príklad 2

Sklená kolóna sa naplnila približne 80 g granulovaného hydroxidu železitého podľa príkladu 1 (objem vrstvy približne 76 cm³) a pri teplote miestnosti sa zhora kontinuálne postrekovala modelovou odpadovou vodou s približne 100 mg/l 3-chlórbenzoátu (zodpovedajúc CHSK 320 mg/l). Hodnota pH sa nenastavovala, modelová odpadová voda mala hodnotu pH 6 až 7. K modelovej odpadovej vode sa pridal peroxid vodíka v koncentrácii približne 1,0 g/l. V priebehu približne 1400 výmen objemu vrstvy sa nepozorovalo žiadne prerušenie CHSK. Stupeň oxidácie bol v priebehu prevádzky všeobecne približne 80 %. Počas úpravy došlo len k malej elúcii železa v podstate úmernej k množstvu upravovanej odpadovej vody.

Výsledky príkladu 2 sú graficky znázornené na obrázku 2.

Príklad 3

Skúmalo sa kombinované použitie ozónu a peroxidu vodíka v prítomnosti formovaného katalyzátora na báze hydroxidu železitého a hydrátu oxidu železitého. Na tento účel sa v bublinovej kolóne 400 ml modelovej odpadovej vody zmiešalo s kyselinou 3-chlórbenzoovou v množstve zodpovedajúcom 108 mg/l rozpusteného organického uhlíka (DOC) (DOC = dissolved organic carbon) a s 30 g/l katalyzátora a 15 minút sa zaplyňovalo vzduchom a potom sa stanovil rozpustený organický uhlík (DOC). Potom sa uskutočňovala 15 minút ozonizácia pomocou 0,67 g O₃ za minútu a prídavne sa úmerne k hmotnostnému toku ozónu hadicovým čerpadlom dávkoval do reaktora peroxid vodíka ako 10% roztok rýchlosťou 0,2 g H₂O₂ za minútu. V rozličných časových okamihoch sa stanovoval DOC a počas nich sa nanášalo až do tohto časového okamihu.

spotrebované množstvo ozónu. Potom sa roztok vylial a znovu získaný katalyzátor sa znovu zmiešal s čerstvým roztokom 3-chlórbenzoátu. Tento cyklus sa opakoval štyrikrát. Výsledky 5 cyklov podľa vynálezu a na porovnanie aj pokus v neprítomnosti katalyzátora sú graficky znázornené na obrázku 3.

Prídavok katalyzátora zreteľne zlepšoval dosiahnuteľný stupeň oxidácie, čo možno vidieť v dôsledku stúpania odstránenia z približne 40 % na približne 84 až 98 %.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Spôsob úpravy vody obsahujúcej škodliviny, najmä odpadovej vody, zahŕňajúci úpravu vody zdrojom peroxidu vodíka a/alebo ozónom v prítomnosti heterogénneho katalyzátora, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že sa používa katalyzátor obsahujúci štruktúrne jednotky $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}$.

2. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že sa používa katalyzátor obsahujúci Fe(O)OH .

3. Spôsob podľa nároku 1 alebo 2, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že sa ako katalyzátor používa $\beta\text{-FeOOH}$ vyrobený neutralizačným vyzrážaním zo železitej soli s následnou dehydratáciou.

4. Spôsob podľa jedného z nárokov 1 až 3, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že sa používa katalyzátor vo forme tvarovaných telies, najmä v granulovanej forme.

5. Spôsob podľa jedného z nárokov 1 až 4, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že úprava sa uskutočňuje pri hodnote pH v rozpätí 3 až 9, najmä 5 až 9.

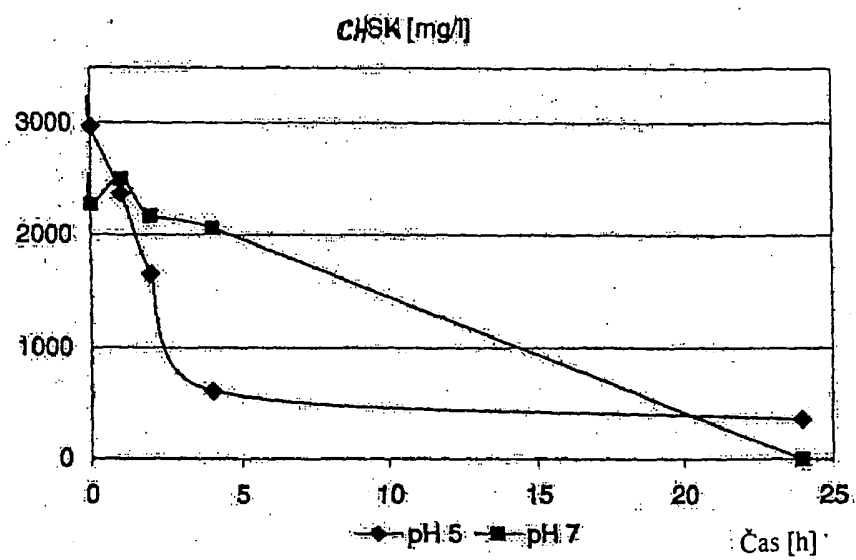
6. Spôsob podľa jedného z nárokov 1 až 5, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že sa používa aktívny kyslík vo forme H_2O_2 a/alebo ozónu v rozpätí 0,1 až 25 g na g CHSK, ktorá sa má eliminovať.

7. Spôsob podľa jedného z nárokov 1 až 6, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že úprava sa uskutočňuje pri teplote v rozpätí 10 až 50 °C tak, že sa

voda vedie pomocou bublín alebo postrekovaním vrstvy cez reaktor s pevnou vrstvou naplnený katalyzátorom a a) kontinuálne alebo periodicky sa k neupravenej alebo čiastočne upravenej vode pridáva peroxid vodíka alebo jeho zdroj alebo b) voda, ktorá sa má upravovať, a/alebo reaktor sa zaplyňuje ozónom alebo c) zvolí sa kombinácia prídavku peroxidu vodíka a zaplyňovania ozónom.

8. Spôsob podľa nárokov 1 až 7, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že úprava sa uskutočňuje v prítomnosti suspendovaného katalyzátora a že upravená voda sa od suspenzie oddeľuje pomocou zariadenia na filtráciu s priečnym tokom.

OBR. 1



OBR. 2

