

---

Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8002725**

Nederland

⑲ NL

---

- ⑤4 **Werkwijze voor het verwijderen van verontreinigingen in grond- en oppervlaktewater, door middel van ozon.**
- ⑤1 Int.Cl<sup>3</sup>: C02F1/78.
- ⑦1 Aanvrager: Didier-Werke A.G. te Wiesbaden, Bondsrepubliek Duitsland.
- ⑦4 Gem.: Ir. A. Siedsma c.s.  
Octrooibureau Arnold & Siedsma  
Sweelinckplein 1  
2517 GK 's-Gravenhage.

- 
- ②1 Aanvraag Nr. 8002725.
- ②2 Ingediend 12 mei 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 17 mei 1979.
- ③3 Land van voorrang: Bondsrepubliek Duitsland (DE).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: P 2920010 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

- 
- ④3 Ter inzage gelegd 19 november 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

---

Werkwijze voor het verwijderen van verontreinigingen in grond- en oppervlaktewater, door middel van ozon.

---

De uitvinding betreft een werkwijze voor het verwijderen van verontreinigingen, in het bijzonder van raffinageprodukten en/of raffinage-afval in grond- of oppervlaktewater. Bij dergelijke verontreinigingen gaat het om organische en/of anorganische chemicalien of stoffen, in het  
5 bijzonder uit opslagplaatsen en raffinaderijen van aardolieprodukten, welke door middel van ozon tot niet meer storende verbindingen afgebroken kunnen worden.

Uit het DE-OS 26 47 341 is reeds bekend, dat afvalwater, dat van gasfabrieken, cokesovens, generatorstations, olieraffinaderijen en bepaalde gebieden van de chemische industrie afkomstige verontreinigingen omvatten, door middel van ozon kunnen worden behandeld, om dergelijke verontreinigingen uit te wisselen en te verwijderen. Volgens  
10 deze bekende werkwijze wordt een speciale katalysator toegepast, waarmee een innig mengsel van het verontreinigde water met ozon in contact wordt gebracht. Hierbij geschiedt het in contact brengen in tegenstroom tussen het de  
15 verontreinigingen bevattende afvalwater en de ozon houdende gasstroom in een buisvormige reaktieketel, die de katalysator bevat.  
20

Verder is uit het DE-OS 25.56.328 een werkwijze bekend voor het behandelen van water en in het bijzonder voor het bereiden van drinkwater en voor het reinigen van  
25 afvalwater, waarbij voor het oxideren van ongewenste stoffen in het water onder druk ozon wordt toegevoegd en waarbij de reactie geschiedt in een kolom met een vullichaam. Verdere werkwijzen voor het behandelen van water resp. waterige vloeistoffen met ozon zijn in de DE-OS 26 37 418 en  
30 26 18 338 beschreven. Volgens deze laatste publikatie wordt gelijktijdig met de ozonbehandeling een bestraling met UV uitgevoerd.

Het doel van de huidige uitvinding is het verwijderen van verontreinigingen in grond- of oppervlaktewater, in het

bijzonder in die gevallen, waarin deze verontreinigingen grote hoeveelheden van het grond- of oppervlaktewater hebben verontreinigd.

5 Dergelijke verontreinigingen treden bijvoorbeeld op door het lek worden of het te ver vullen van reservoirs of tanks met de chemicalien, welke chemicalien dan in de bodem terecht komen en grondwater of oppervlaktewater verontreinigen.

10 In dergelijke gevallen werd tot voor kort getracht de verontreinigingen in het grondwater of het oppervlaktewater ofwel chemisch te binden of bij een voldoende hoge concentratie en goede scheidingseigenschappen de verontreinigingen door een afscheider, b.v. een olie-afscheider uit het water te verwijderen. Het nadeel van het toepassen van  
15 zogenaamde chemische bindmiddelen is, dat de verontreinigingen vaak niet werkelijk worden verwijderd, maar in een andere verdeling worden gebracht, en een ander nadeel is, dat grotere hoeveelheden water slechts met grote technische inspanningen en hoge kosten, behandeld kunnen worden, zo  
20 dit al gelukt. De toepassing van afscheiders is eveneens in veel gevallen niet mogelijk, b.v. wanneer zich emulsies vormen, of hierbij wordt alleen de grootste hoeveelheid verwijderd, terwijl nog belangrijke hoeveelheden van verontreiniging in het de afscheider verlatende water aanwezig zijn. Een ander probleem is, dat talrijke organische  
25 chemicaliën en in het bijzonder ook bestanddelen van raffinageprodukten en/of raffinage-afval in niet onaanzienlijke mate in water oplosbaar zijn, zodat een volledige verwijdering door een afscheider niet mogelijk is.

30 De tot nu toe bekende werkwijzen om de toepassing van ozon voor oxidatie van dergelijke verontreinigingen in de vorm van organische chemicalien en in het bijzonder van raffinageprodukten en/of raffinage-afval in water werden in afzonderlijke inrichtingen vaak met een vullichaam gevulde kolommen, of onder toepassing van katalysatoren uit-  
35 gevoerd, en het met ozon behandelde water werd dan naar afvalwaterverwerkingsinstallaties gevoerd.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding wordt het ver-

wijderen van de verontreinigingen eveneens door een op  
zich bekende behandeling met ozon uitgevoerd, waarbij  
echter het verontreinigde water met ozon wordt behandeld,  
zonder dat een belangrijke wijziging van de waterhuishou-  
5 ding optreedt, zodat een "waterkringloop" wordt gevormd,  
waarbij de waterhoeveelheid vrijwel ongewijzigd blijft en  
bijvoorbeeld in het geval van vervuild grondwater geen  
belangrijke verlaging van de grondwaterspiegel in zijn  
geheel optreedt. Hierdoor wordt een belangrijk voordeel be-  
10 reikt, daar door het praktisch constant houden van de wa-  
terspiegel een verdere verbreiding van het gebied met ver-  
ontreiniging wordt vermeden. Een ander voordeel van de  
werkwijze volgens de uitvinding is, dat door de kringloop  
van het water aan de grond hechtende verontreinigingen  
15 kunnen worden uitgewassen. Het zelfde geldt in het geval  
van oppervlaktewater, waardoor het weer terugvoeren van  
het behandelde water in het oppervlaktewater geen verla-  
ging van de waterspiegel veroorzaakt, bijvoorbeeld in het  
geval van vijvers of plassen.

20 De werkwijze volgens de uitvinding onderscheidt zich  
doordat aan het verontreinigde water op op zich bekende wij-  
ze een voldoende hoeveelheid ozon wordt toegevoegd zonder  
een wezenlijke wijziging van de waterhuishouding.

25 Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm wordt de werk-  
wijze volgens de uitvinding zo uitgevoerd, dat men

- a) het verontreinigde water op één of meer plaatsen  
uit het verontreinigde gebied verwijdert,
- b) in een voldoende hoeveelheid ozon in het verwijder-  
de water brengt, en
- 30 c) het met ozon behandelde water dan op één of meer  
dere plaatsen van het verontreinigde gebied weer  
terugvoert.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding wordt het  
verontreinigde water op één plaats verwijderd, daarna  
35 wordt hieraan ozon toegevoegd en tenslotte wordt het van  
ozon voorziene water weer teruggevoerd.

Het toevoegen van ozon aan het afgezogen, verontrei-  
nigde water, bij voorkeur door injecteren, kan tijdens het

transport van het water in buisleidingen naar de terugvoerplaatsen geschieden, waarbij dit op doelmatige wijze direkt na de afzuigplaats geschiedt, opdat het water en de ozon in het buisleidingsysteem tijdens het transport naar de uitlaat op de terugvoerplaats met elkaar kunnen reageren. Vanzelfsprekend kan het ozon ook in een tussengeschakeld behandelingsstation, b.v. een tussengeschakelde tank, worden toegevoegd, in geval dit vanwege de voor het inspuiten toegepaste inrichtingen doelmatig is, of op meerdere plaatsen kan het verontreinigde water worden afgezogen en naar een centraal reservoir voor de injectie van de ozon worden geleid, om dan van dit centrale reservoir weer teruggevoerd te worden naar de afzonderlijke terugvoerplaatsen, zodat het toevoegen van ozon slechts op één plaats noodzakelijk is.

De vervaardiging van de ozon geschiedt in op zich bekende ozongeneratoren, zoals bijvoorbeeld beschreven zijn in Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 3.Auflage, Band 15(1964), Blz. 98-103. De ozon kan in lucht worden gevormd of ook in met zuurstof verrijkte lucht of in zuivere zuurstof, waarbij hogere ozonconcentraties tot ongeveer 14% mogelijk zijn.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding behoeft de reactie tussen ozon en de in het water aanwezige verontreinigingen bij het terugvoeren van het water op de terugvoerplaatsen nog niet beëindigd te zijn, maar in plaats daarvan schijnt het zo te zijn, dat nog in het water aanwezige, niet verbruikte ozon ook nog met de verontreinigingen in het grondwater of het oppervlaktewater, waaraan dit met ozon voorziene water wordt toegevoerd, verder reageert. In het bijzonder bij grondwaterverontreinigingen met aardolieprodukten, d.w.z. raffinageprodukten en/of raffinageafval, kleven deze verontreinigingen resp. vervuilingen ook aan de bodem, waarin het grondwater zich bevindt, en het weer toevoeren van nog niet omgezet ozon tezamen met het behandelde en weer in het randgebied van het verontreinigde gebied toegevoerde water schijnt een gunstige invloed op het verwijderen van dergelijke aan de bodem klevende ver-

ontreinigingen te hebben.

Bij het toepa-sen van de werkwijze volgens de uitvinding voor in het grondwater aanwezige verontreinigingen resp. vervuilingen is gebleken, dat het gunstig is, om in het verontreinigde gebied een of meerdere centraal liggende afzuigbronnen aan te leggen en daar het verontreinigde grondwater af te zuigen, onder vorming van een afzuigtrechter van het grondwater, dan het verontreinigde afgezogen grondwater te behandelen en het behandelde grondwater via retourbronnen in het randgebied van de verontreiniging weer toe te voeren. Het niveau in deze retourbronnen ligt in een dergelijk geval vanzelfsprekend hoger als het niveau in de afzuigbronnen, zodat een afzuigtrechtersvormig verloop van de waterspiegel wordt gevormd. Deze uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding is in het bijzonder in het geval van grotere verontreinigde oppervlakken zoals raffinaderijterreinen en in het bijzonder de gewoonlijk door een aardewand omgeven gebieden voor de produktreservoirs zoals verwarmingsoliereservoirs of benzinereservoirs geschikt, waarbij in het geval van het vrijkomen van raffinageprodukten en/of raffinage-afval een verontreiniging over een relatief groot oppervlak optreedt en aanzienlijke hoeveelheden verontreinigd produkt in de bodem en tenslotte in het grondwater terecht komt.

Het is echter niet in elk geval noodzakelijk om retourbronnen in het randgebied van de verontreiniging aan te leggen, maar het met ozon aangevulde water kan ook door middel van lansen weer in het randgebied van de verontreiniging in de bodem worden gebracht. Hierdoor wordt op eenvoudige wijze de hoogte van de plaats van de terugvoer en daardoor de hoogte van de waterspiegel ingesteld. Hierbij kan het doelmatig zijn, uit het mengsel van water en gas, dat door het toevoeren van ozon in het verontreinigde water werd verkregen, het gas door middel van geschikte scheidingsinrichtingen, b.v. in een ontgassingsreservoir, af te scheiden. In het geval van het toevoeren van het met ozon aangevulde water in retourbronnen geschiedt deze ontgassing automatisch bij het weer naar buiten komen van het wa-

ter uit de toevoerleiding, zodat geen afzonderlijke ontgassingsinrichting noodzakelijk is.

5 Bovendien is bij een groter, verontreinigd gebied mogelijk, de lansen op een nieuwe plaats te brengen, het geen bij het toepassen van retourbronnen niet zonder meer mogelijk is.

Volgens een andere voorkeursuitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding wordt aan het van ozon voorziene water zo kort mogelijk voor het weer terugvoeren, 10 zij het via <sup>retour-</sup>bronnen of via lansen of ook als oppervlakte-water in het randgebied van het verontreinigde gebied een de chemicalien en in het bijzonder de raffinageprodukten en/of het raffinage-afval uit de omgevende bodem verdringende substantie toegevoegd. Bij een dergelijke substantie 15 kan het gaan om één afzonderlijke substantie of om een mengsel van substanties, die in het geval van grondwater uit de bodem de hieraan klevende chemicaliën of raffinageprodukten en/of raffinage-afval verdringen, of die in het geval van oppervlakte-water de aan de bodem van het water 20 klevende chemicaliën of raffinageprodukten en/of raffinage-afval hier gemakkelijker van losmaken. Als voorbeeld voor dergelijke substanties kunnen grensvlak-actieve stoffen of ook emulgerende stoffen, die vaak grensvlak-actieve stoffen zijn, worden genoemd. In een dergelijk geval moet het 25 weer teruggevoerde, behandelde water natuurlijk zo min mogelijk nog niet omgezette ozon bevatten, om een oxidatieve afbraak van dergelijke verdringingssubstanties te vermijden. Verder kan men voor het terugvoeren van het met ozon behandelde water via retourbronnen ofwel via lansen in het grond- 30 water of het terugvoeren in oppervlaktewater een de verontreinigingen uit de bodem losmakende substantie toevoegen, die in het bijzonder in het geval van moeilijk in water oplosbare, verontreinigende substanties van voordeel is, b.v. in het geval van pek-of teerachtige produkten. 35 Een dergelijke oplossende substantie kan onder bepaalde omstandigheden zelfs een vloeibare, deze verontreinigingen oplossende koolwaterstof zijn, die dan tezamen met de opgeloste, verontreinigende substanties bij de verdere behandeling met ozon wordt afgebroken.

8002725

De werkwijze volgens de uitvinding wordt nader verklaard aan de hand van de volgende, in de tekening weergegeven voorbeelden.

5           Figuur 1 toont een grafiek, die het verloop in de tijd van het afbreken van met pyronafta verontreinigd grondwater toont;

          Figuur 2 is een bovenaanzicht van een gebied met vervuild grondwater, dat met de werkwijze volgens de uitvinding wordt behandeld;

10           Figuur 3 is een doorsnede van de bodem in het gebied van fig.2.

          In fig.1 is het verloop inde tijd van het afbreken van met pyronafta verontreinigd water weergegeven. Dit pyronafta bevat ongeveer 55% benzol en als rest toluol, 15    fenol, xylol en styrol en is een in raffinaderijen vrijkomend produkt.

          De verontreinigingsgraad van het water lag bij ongeveer 53 mg pyronafta per liter verontreinigd water, d.w.z. bij 53 ppm (ppm=parts per million).

20           In een 5-liter fles met een brede hals werd 3 liter verontreinigd water bij een temperatuur tussen 12°C en 14°C gedaan, daarna werd ozon houdende lucht met een ozon-gehalte van ongeveer 8% via een mondstuk in het water gebracht.

25           De afname van de pyronafta met de tijd is in fig.1 weergegeven, waaruit blijkt, dat na ongeveer 20 min. een afbraak tot ongeveer 3 ppm was bereikt.

          In fig.2 en 3 is de toepassing weergegeven van de werkwijze volgens de uitvinding op de behandeling van met 30    pyronafta verontreinigd grondwater.

          In fig.2 is een door een aarden wand omgeven terrein 4 met tanks voor de produkten van een raffinaderij weergegeven, waarbij uit een dergelijk reservoir pyronafta was vrijgekomen. Het betreffende terrein had een grondwater- 35    spiegel op ongeveer 5 m diepte, tot waar het vrijgekomen pyronafta was doorgedrongen en op het grondwater dreef resp. waarin het zich gedeeltelijk had opgelost.

          In het centrale gebied van de vervuillingszone werden totaal vier aanzuigbronnen (1) geboord, (zie fig.2), en

**8002725**

hieruit werd met steeds aan het oppervlak grondwater met daarop drijvend resp. daarin opgelost pyronafta weggepomt. In de loop der tijd daalde de grondwaterspiegel van 5 m tot 11 m diepte, zoals in fig.3 is weergegeven.

5           Aan de rand van de verontreinigingszone werden totaal 6 retourbronnen (2) aangelegd tot op een diepte van 6 m, d.w.z. 1 m onder de grondwaterspiegel. Uit de afzuigbronnen (1) werd met een hoeveelheid van  $400 \text{ m}^3/\text{h}$  met pyronafta verontreinigd grondwater weggepompt en bijeengebracht. Na het  
10 bij elkaar brengen van de vier afzuigleidingen kan door middel van buismondstukken een ozon houdende gasstroom in het afgezogen, met pyronafta verontreinigd grondwater worden gebracht. Het grondwater bevatte na het wegpompen gemiddeld ongeveer 50 ppm pyronafta. Bij een voorafgaande  
15 proef kon deze 50 ppm pyronafta door een voldoende toevoer van ozon houdende lucht uit een in de handel verkrijgbare ozonisator tot op 3 ppm worden verminderd. Hierbij is het doelmatig een overschot van tenminste  $0,1 \text{ g ozon per m}^3$  behandeld water toe te passen. Het van ozon voorziene,  
20 afgezogen water werd dan via de buisleiding (3) naar de retourbronnen (2) teruggevoerd. Vanzelfsprekend is bij de werkwijze volgens de uitvinding ook mogelijk, het afgezogen, vervuilde water, indien dit een afzonderlijke fase vormende verontreinigingen bevat, eerst door een afscheider te leiden en hier een zo goed mogelijke fasescheiding onder verwijdering van een al naar gelang de omstandigheden kleiner of groter gedeelte van de verontreinigingen te bereiken. Hierdoor wordt vanzelfsprekend een besparing op het verbruikte ozon bereikt, daar deze als afzonderlijke  
25 fase in de afscheider afgescheiden verontreinigingen niet  
30 meer door een oxidatie door middel van ozon behoeven te worden verwijderd.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het verwijderen van verontreinigingen, in het bijzonder van raffinageprodukten en/of raffinage-afval in grond- of oppervlaktewater, met het kenmerk, dat aan het verontreinigde water op op zichzelf bekende wijze een voldoende hoeveelheid ozon wordt toegevoegd zonder een wezenlijke verandering van de waterhuishouding.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men

a) het verontreinigde water op één of meerdere plaatsen uit het verontreinigde gebied neemt,

b) in dit water een voldoende hoeveelheid ozon brengt, en

c) het met ozon behandelde water dan op één of meer plaatsen weer in het verontreinigde gebied terugvoert.

3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men het verontreinigde grondwater door een of meerdere afzuigbronnen en onder vorming van een afzuigtrechter van het grondwater afzuigt, en na behandeling met ozon via retourbronnen weer toevoert

4. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat men het met ozon behandelde water weer terugvoert door middel van lansen.

5. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat men voor het terugvoeren van het met ozon behandelde water een de verontreinigingen uit de bodem verdringende substantie toevoegt.

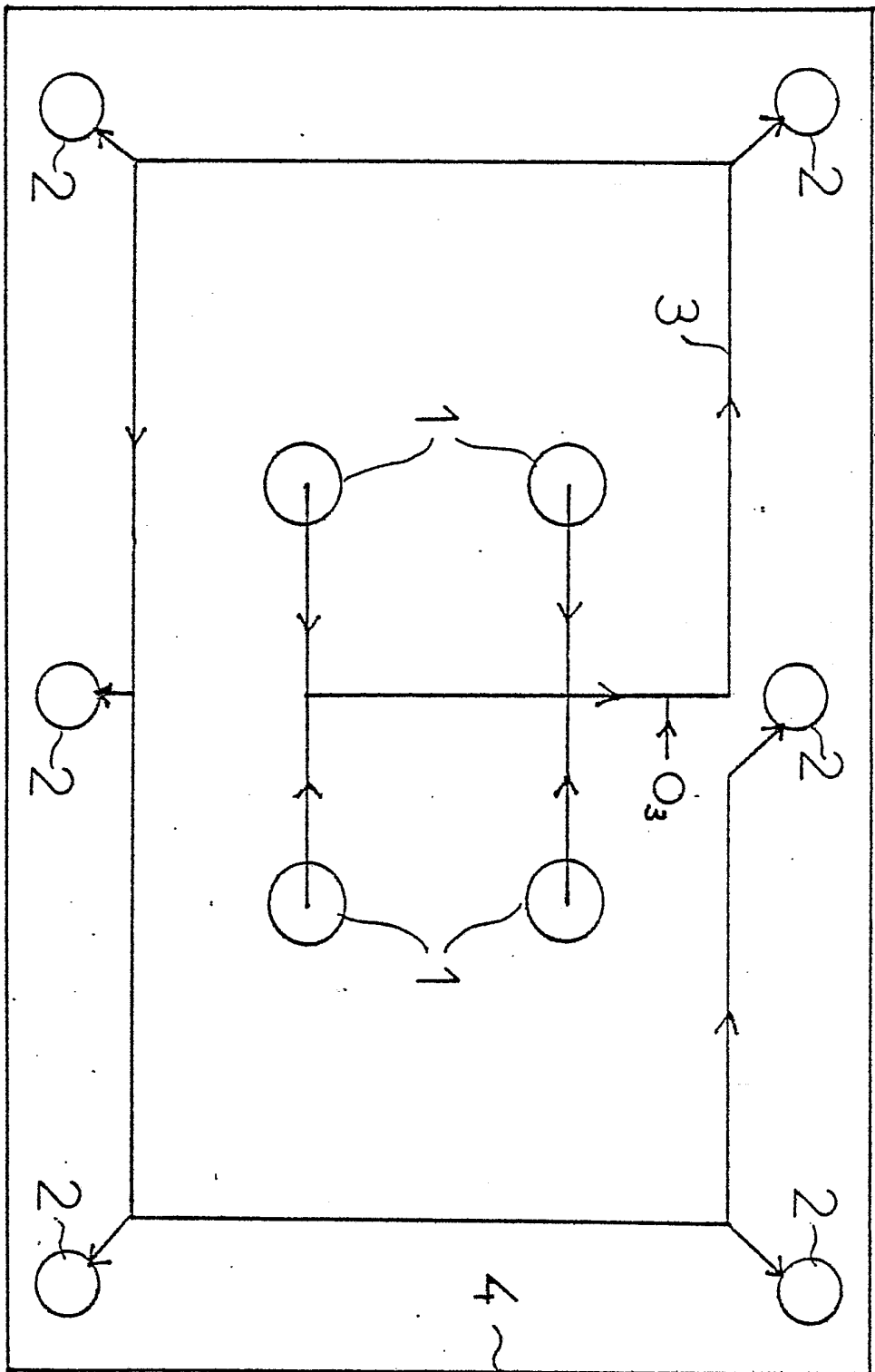
6. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat men voor het toevoeren van het met ozon behandelde water een de verontreinigingen uit de bodem oplossende substantie toevoegt.

Fig.1



800 27 25

Fig. 2



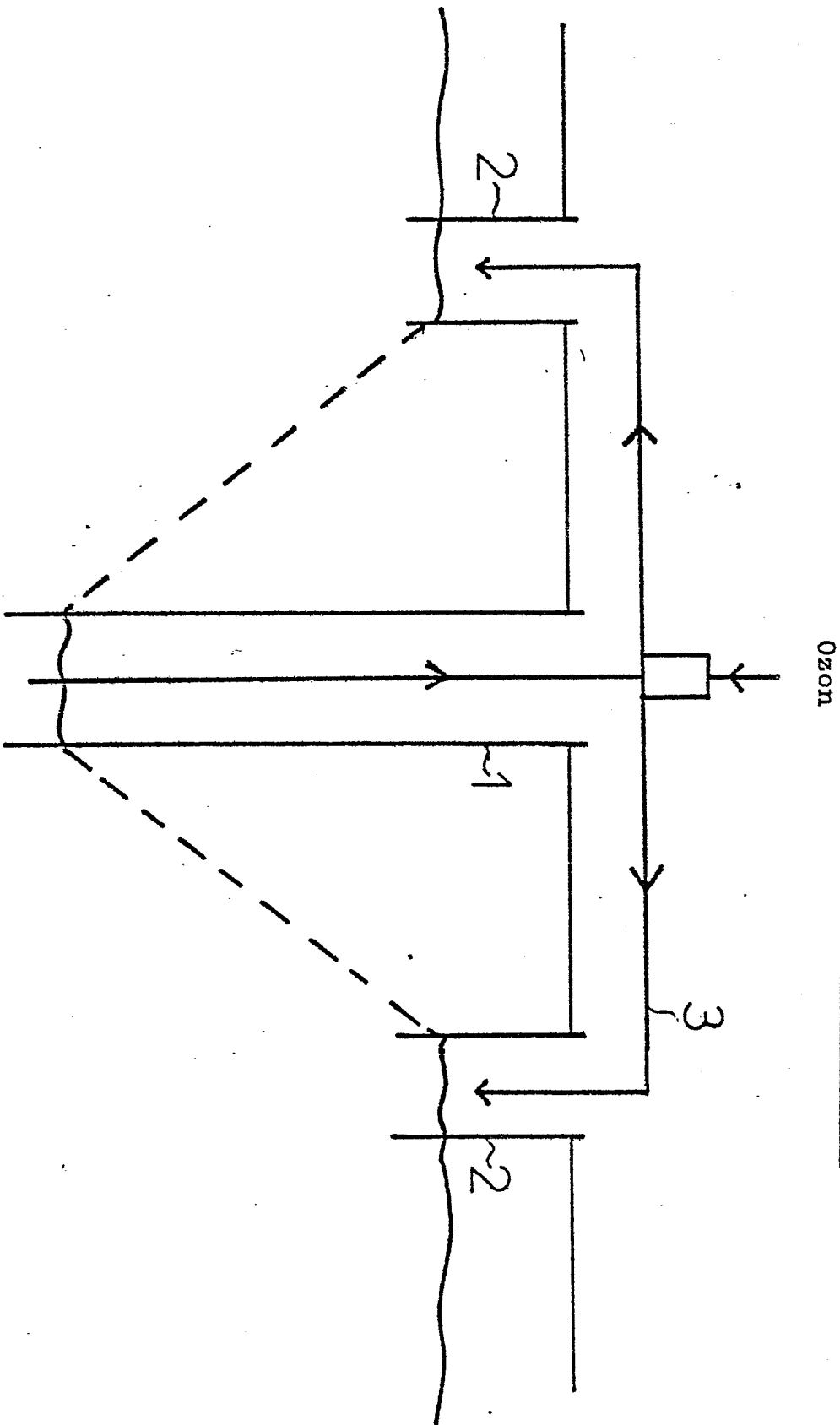


Fig. 3