

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

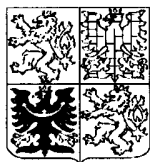
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2635-96

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **09. 09. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **09.09.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/19533409**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **18. 03. 98**
(Věstník č. 3/98)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 02 F 1/52

(71) Přihlášovatel:

Bakelite AG, Iserlohn-Letmathe, DE;

(72) Původce:

Oeste Franz D., Kirchhain-Schönbach, DE;

Lehnert Joachim, Homberg, DE;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš Dr., Hálkova 2, Praha 2,
12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

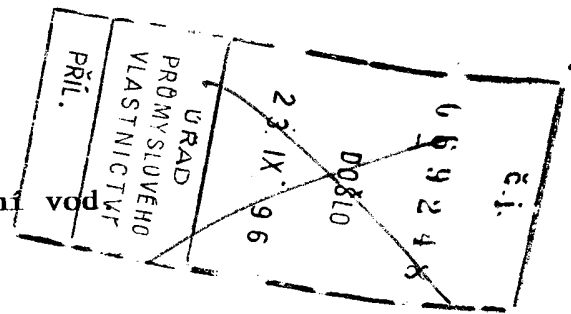
Způsob zpracování vod

(57) Anotace:

Způsob oxidativních nebo reduktivních reakcí látek ve vodné fázi za použití pomocných látek A, zlepšujících průběh reakce, jako katalyzátorů, fermentů, koloidů, pevných látek s adsorpční aktivitou a/nebo živých buněk a za případného použití pomocných látek B, které umožňují nebo zlepšují vylučování rozpuštěných, dispergovaných, emulgovaných nebo koloidních reakčních produktů a dalších látek obsažených ve vodě z vodné fáze. Přitom sestávají pomocné látky A nejméně částečně z rozpuštěné a/nebo vysrážené převážně vysokomolekulární huminové látky a pomocné látky B nejméně částečně z vysrážených převážně vysokomolekulárních huminových látek.

CZ 2635-96 A3

Způsob zpracování vod



Oblast techniky

Vynález se týká nového způsobu urychlení oxidativních nebo reduktivních látkových přeměn ve vodné fázi, jaké jsou obvyklé převážně k biotické nebo abiotické úpravě vody.

Dosavadní stav techniky

Řadu obsahových látek z vody je možné vylučovat nebo odstraňovat redukčními nebo oxidačními procesy. Tak je možné oxidací čistit vodu, která obsahuje organické látky. To platí také pro obsažené anorganické látky, jako například dvojvalentní ionty železa nebo amonium.

Je známé také čištění vody redukcí. Ta se používá například k odstranění chromanů, dusičnanů, halogenhydrogenů, síranů a organických složek.

Obecně se používají oxidační prostředky jako kyslík, ozon, peroxid vodíku, hydroxylové radikály, manganistany, dusičnany, chlor nebo chlordioxid. Jako redukční prostředky se používají látky jako vodík, zinek, železo, hořčík, hliník, organické sloučeniny nebo amonium.

Tyto reakce se provádějí bez katalyzátoru, s katalyzátorem nebo s pomocí biotického zprostředkování. Jako katalyzátory se používá aktivní uhlí, oxidy těžkých kovů, vzácné kovy nebo fotolyticky aktivované polovodiče.

Jako reakční produkty se získají plynné látky, jako příkladně dusík, oxid uhličitý, metan, sirovodík, kapalné látky jako voda nebo vodné roztoky a v mnoha případech pevné látky jako příkladně hydroxidy těžkých kovů, sulfidy těžkých kovů a oživené nebo neoživené organické kaly.

Často je také nutné počítat v případě, kdy nevznikají žádné pevné reakční produkty, s kalovitými nečistotami, jestliže se používají pevné katalyzátory, adsorpční prostředky nebo biologicky aktivní kaly.

Vznik těchto látek podmiňuje ve většině případů použití pomocných prostředků k sedimentaci nebo pomocných prostředků pro filtraci. Jako takové se zpravidla používají anorganické a/nebo organické flokulační prostředky jako příkladně soli hliníku a/nebo organické polymery jako příkladně polyakryláty.

Přítom zpravidla vznikají nedělitelné směsi, případně ekonomicky neúnosnými prostředky dělitelné směsi kalových složek, které mohou obsahovat příkladně využitě aktivní uhlí, zbytky flokulačních prostředků, mikrobiální suspenze a minerální látkové složky.

Uvedené způsoby navíc vyžadují vždy určitou minimální dobu

1. k provedení reakce až do požadového stupně konverze a
2. k provedení separace kalových složek od vodné fáze s potřebnou účinností.

Proto se vyvíjejí snahy minimalizovat reakční dobu a dobu odlučování, protože se tím mohou minimalizovat

investiční náklady a negativní účinky na životní prostředí jako příkladně spotřeba energií, čerpání zdrojů a emise.

To je možné ovlivňovat podle stavu techniky použitím pomocných látek jako katalyzátorů, aktivního uhlí a flokulačních prostředků.

Úkolem předloženého vynálezu je proto dát k dispozici způsob úpravy vod, který nemá tyto nevýhody, má však výhodu krátkých rekčních dob a času potřebného k odlučování. Tento úkol řeší způsob podle vynálezu.

Podstata vynálezu

Bylo objeveno, že tyto výhody, totiž urychlení oxidativních nebo reduktivních reakcí a urychlení oddělování kalů a případně koloidních a rozpuštěných součástí jako příkladně nízkomolekulárních huminových látek je možné dosáhnout způsobem podle vynálezu, podle kterého se ve vodě, ve které má probíhat přeměna obsažených látek, rozpustí převážně vysokomolekulární huminát, ve kterém jsou rozpuštěny převážně huminové látky s molekulovou hmotností vyšší než 5 000 a/nebo obsaženy jako koloid a potom se před, během a/nebo po reakci kvantitativně vysráží.

Při způsobu podle vynálezu je aktivní uhlí, používané často jako katalyzátor a/nebo adsorbent a/nebo jako substrát pro mikrobiální růst zbytečné a jeho použití je možné přinejmenším silně redukovat, protože vysokomolekulární huminové látky jsou dokonce zčásti účinnější než aktivní uhlí, jak bylo překvapivě zjištěno.

Vhodnost vysrážených huminových látek jako flokulačních prostředků kromě toho způsobuje, že ve většině případů je možné zcela nebo částečně upustit od přídavku flokulačních prostředků k oddělení kalové fáze po ukončení reakce.

Kromě toho je možné podstatně snadněji recyklovat pomocné a reakční produkty zbývající jako kal po reakci, než je tomu u známých způsobů.

Vysokomolekulární huminové látky je možno z větší části opět získat zpět alkalickou extrakcí. Ze zbývajícího extrakčního zbytku je možné případně recyklovat další látky, jako příkladně těžké kovy nebo oleje.

V literatuře EP-A 0 467 018 a EP-A 0 499 696 se popisují způsoby detoxikace vod a ploch zatížených škodlivými látkami pomocí nízkomolekulárních huminových látek nebo vodných roztoků huminových látek s molekulovou hmotností mezi 300 a 1 500. Tyto látky, které se vyskytují také v přirozených slatinných vodách, mají ale nevýhodu, jak je známo z oblasti úpravy pitné vody, že je možné odstranit je z vody pouze s velkými náklady. Tyto nízkomolekulární huminové látky jako takové, které jsou vhodné pro jejich schopnost vázání/tvorby komplexů/sorpce škodlivých látek ve vodě zpravidla na rozpustné komplexy huminová látka - škodlivá látka, jsou ale ke způsobu podle vynálezu zcela nevhodné, protože detoxikované látky, vázané huminovými látkami, zůstávají s těmito látkami v rozpuštěné vodné fázi. Kromě toho nejsou vhodné jako katalyzátory, protože nemají požadovanou schopnost k urychlení oxidativních nebo redukčních reakcí ve vodné fázi. Postupy uvedené v EP-A 0 467 018 by také vedly ke kvalitě vody obsahující huminové látky, tedy k takové kvalitě, která není podle německého

nařízení o pitné vodě přípustná.

Jak v této literatuře, tak i ve starších přihláškách P 44 43 828.1 a 195 05 200.5 se popisuje použití blíže nespecifikovaných huminových látek, ale také vysokomolekulárních huminových látek k fixaci škodlivých látek v podzemních vodách nebo v zeminách. Tyto způsoby se odlišují od způsobu podle vynálezu tím, že se nemohou provádět v obvyklých zařízeních na úpravu vod. Tyto postupy, které se týkají fixace škodlivých látek v zeminách nebo uvolněných horninách případně v podzemních vodách, které se v nich vyskytují, neuvádějí žádné pokyny ke způsobu podle vynálezu, to je urychlení reduktivních nebo oxidativních reakcí látek obsažených ve vodě v přítomnosti rozpuštěných nebo vysrážených huminových látek a k recyklaci huminových látek extrakcí.

Z praxe čištění pitných vod je odborníkům známé, že odstraňování železa, které se váže na nízkomolekulární huminové látky v podzemních vodách a vyskytuje se s nimi v rozpuštěné formě, představuje vážný problém.

Překvapující proto je, že převážně vysokomolekulární huminové látky, podle vynálezu nejprve rozpuštěné ve vodě a případně v neupravené vodě přítomné rozpuštěné huminové látky a rozpuštěné komplexy huminová látka - železo umožňují způsobem vedení reakce a srážení podle vynálezu získat prakticky čistou vodu neobsahující huminové látky a železo, která bez dalších úprav odpovídá normám pro pitnou vodu.

Překvapivě také při postupu podle vynálezu nevádí, jestliže vysokomolekulární roztok huminátů obsahuje nepatrný podíl nízkomolekulárních podílů, které by samy o sobě před-

stavovaly problém : během provádění způsobu podle vynálezu dochází evidentně k adhezi a/nebo kondenzaci těchto nízkomolekulárních podílů na vysokomolekulární podíly a při vysrážení se prakticky kvantitativně zachytí. Tato vlastnost postupu je významná pro jeho hospodárnost, protože se tak může vynechat nákladné frakcionování převažujících vysokomolekulárních huminových látek od menších frakcí nízkomolekulárních huminových látek, získávaných s výhodou z přírodních látek, s výhodou z hnědého uhlí, aniž by toto vynechání muselo znamenat nevýhodu pro kvalitu vody.

Pro zvýšenou tvorbu halogenorganických látek nepatří používání huminových látek při oxidačních reakcích s volnými halogeny nebo halogenkyslíkovými sloučeninami k výhodným reakcím. Z důvodů snížení transparentnosti vodní fáze huminovými látkami pro účinné fotonové spektrum nepatří také k výhodným reakcím reakce oxidačních a redukčních prostředků v přítomnosti anorganických polovodičů aktivovaných fotony, jako příkladně oxidů obsahujících titan nebo zirkon, při nichž se použijí huminové látky způsobem podle vynálezu.

Oproti tomu patří k výhodným reakcím také odbourávací reakce, při nichž se používání huminových látek ve vodném roztoku podle vynálezu provádí za spolupůsobení účinného ozařování, při kterém se huminové látky pouze ozařováním převedou do aktivovaného stavu, urychlujícího redukci nebo oxidaci.

Ve výhodné formě provedení se huminová látka získá jako alkalihuminát alkalickou extrakcí hnědého uhlí. Přitom se získají humináty rozpustné ve vodě nebo vodné roztoky huminátů. S výhodou se huminát přidá ke zpracovávané vodě jako roztok a promísí se s ní na pokud možno homogenní

roztok.

V surové vodě, kondicionované takovým způsobem se potom před, během nebo po proběhnutí chemické oxidační nebo redukční reakce přidány huminát vysráží. Toto vysrážení se s výhodou vyvolá smícháním vody obsahující humináty s kyselinami a/nebo rozpustnými sloučeninami, obsahujícími více-mocné kationty.

Výhodnými prostředky ke srážení jsou zde soli kovů alkalických zemin a/nebo soli železa nebo hliníku, obvykle používané jako flokulační prostředky.

Obzvláště reakce, probíhající za spolupůsobení mikrobiologických procesů, jako příkladně aerobní nebo anaerobní procesy čištění vod, odstraňování železa a manganu z podzemních vod, nitrifikační a denitrifikační procesy je možné zpracováním s huminovými látkami podle vynálezu podstatně urychlit. Navíc vedle zkrácení reakčních dob je možné zpracováním s huminovými látkami podle vynálezu stabilizovat biologicky indukované procesy. To je zvláště výhodné při kolísání koncentrace odbourávaných látek obsažených v odpadních vodách a zlepšené mikrobiální rezistenci oproti zvýšené koncentraci škodlivých látek. Jako zvláště výhodný se ukazuje způsob podle vynálezu při biologicky indukovaném odbourávání fenolů, formaldehydu nebo polycyklických aromátů. U biologických procesů je ovšem zvláště výhodné, vysrážet nejméně částečně huminátový roztok před počínajícími látkovými přeměnami.

Vztaženo na koncentraci odbourávaných látek, používají se koncentrace huminových látek s výhodou v 5 - 500 násobném množství vůči odbourávané složce.

Vedle biologických procesů se přítomností huminových látek způsobem podle vynálezu urychlují také čistě abiotické odbourávací procesy. Příkladem pro to je odstraňování fenolu v přítomnosti oxidačních prostředků obsahujících kyslík, jako kyslík, peroxidy, ozon nebo jejich směsi.

Případ od případu může být u abiotických procesů výhodné ovlivnit průběh reakce buď čerstvě vyvločkováným nebo zcela vyvločkováným huminátem. Při tomto postupu se využije možnosti použití huminové látky jako homogenního katalyzátoru, koloidního katalyzátoru nebo vločkového katalyzátoru s velkým vnitřním povrchem. Nezávisle na formě použitých huminových látek se ale ve všech případech dosáhne urychlení reakce.

Způsob podle vynálezu má výhodu, že i v případě, kdy je odbourání látky neúplné, to znamená, jestliže nedojde k úplné mineralizaci, se mohou adsorbovat neodbourané a částečně odbourané látky na huminových látkách a potom se s vysráženými huminovými látkami oddělit. Příkladem je zde také oxidace fenolu, při které se na huminové látky váže fenol a chinoidní reakční produkty nebo také odstraňování železa z pitné vody, při kterém se může odstraňovat dvojmocné nebo trojmocné železo fixovat vazbou na zbývající huminát případně huminovou látku a spolu s ní se odstranit z vody.

V mnoha případech se vyplatí vysráženou huminovou látku eliminovat z kalů extrakcí alkalickými roztoky, s výhodou roztokem hydroxidu sodného a/nebo uhličitanu sodného a znovu použít.

Je ale také možné vysráženou huminovou látku opětně suspendovat v upravované vodě, tedy znovu přímo použít. Tato možnost však není výhodná, protože zestárlá huminová látka ztrácí svou účinnost.

Způsob podle vynálezu je bez omezení vhodný pro procesy zpracovávání vod podle stavu techniky. Tak je možné způsob bez dalšího integrovat do stávajících procesů. To platí pro usazovací procesy i kontinuální procesy. Přitom je možné vysrážení huminové látky řídit také tak, že se vločky huminových látek příkladně reversibilně imobilizují v pevném loži (příkladně ve štěrkovém filtru, zkrápěném filtru) nebo se ve vodním proudu v gravitačním poli udržují ve vzhledu nebo se zároveň s proudem vody vedou reaktorem.

Zvláštní možnost použití způsobu spočívá v čištění vzduchu, při kterém se příkladně suspenze nebo roztok huminových látek použije jako medium k promývání odcházejícího vzduchu nebo se k huminové látce jako stacionární fázi obsažené ve zkrápěném filtru přivádí plynná fáze, kdy se nejprve plynné složky odeberou z vodné fáze a v přítomnosti huminových látek se podrobí biotické nebo abiotické reakci. S výhodou se v případě kyselých reagujících složek odcházejícího vzduchu kondicionuje promývací roztok tak, aby obsahoval rozpuštěné podíly huminových látek.

Odstranění vyvločkových případně vysrážených huminových látek z vodné fáze se provádí obvyklým způsobem příkladně sedimentací/filtrací. Vyloučení huminových látek z pevného nosiče se může provádět ve štěrkovém loži obvyklými metodami zpětného promývání. V případě zkrápěného filtru se může použít příkladně alkalické promývání nebo také podle vlastností mechanické promíchání k vyloučení huminových

látek z roztoku.

Přidávání a dávkování roztoků huminátů se může provádět obvyklými a k tomuto účelu snadno upravitelnými dávkovacími stanicemi flokulačních prostředků.

Navíc k uvedeným výhodám způsobu podle vynálezu se překvapivě ukázalo, že se podílem huminových látek v kalu může zabránit také tvorbě zbytnělých kalů v biologických čistírnách vod.

Obecně je způsob vhodný pro všechny oxidativní a reduktivní reakce ve vodné fázi. Z nich jsou obecně vhodné takové procesy, které se týkají abiotických nebo biotických reakcí iontů těžkých kovů, fenolů, dusičnanů, amonia, kyanidů, síranů, siřičitanů, aromátů, aromatických polycyklických látek, formaldehydu, alkoholů a karboxylátů nebo jejich směsí.

Ke zpětnému získání zreagovaných látek je možné zbytek po extrakci, zbývající po alkalické extrakci reakčních kalů, sloužící zpětnému získání huminových látek, zpracovat příkladně k získání těžkých kovů pyrolyzou a následným metalurgickým zpracováním pyrolyzního koku. V jiných případech může být způsob zpětného získávání huminových látek příliš nákladný. V takových případech se může vysušený kal rovněž zpracovat fyzikálně-chemickými nebo termickými postupy, jak jsou příkladně uvedeny.

Příklady provedení vynálezu

P ř í k l a d 1

K vodnému roztoku obsahujícímu 100 mg/l acetátu se za míchání uvádí čerstvý čistírenský kal z komunální čistírny vod, dokud nedosáhne koncentrace čistírenského kalu 0,5 g/l sušiny čistírenského kalu. K roztoku se přidá 100 mg vápenatého huminátu ve formě vodné, čerstvě vysrážené suspenze. Vyrobí se suspenze vápenatého huminátu tak, že se 0,1 % roztok huminátu sodného, předem připraveného zředěním 10 % alkoholického extraktu hnědého uhlí z Hessen, při pH 7 vysráží přidávkem 5 % roztoku chloridu vápenatého k huminátu vápenatému. Následně se směs provzdušňuje vzduchem při pH 6,5. Po 24 hodinách poklesne koncentrace acetátu na 50 % výchozí hodnoty. Bez přidání huminových látek poklesne koncentrace acetátu po 4 hodinách pouze na 85 %.

P ř í k l a d 2

K vodnému roztoku obsahujícímu 100 mg/l acetátu se za míchání uvádí čerstvý čistírenský kal z komunální čistírny vod, dokud nedosáhne koncentrace čistírenského kalu 0,5 g/l sušiny čistírenského kalu. K roztoku se přidá 100 mg/l vápenatého huminátu jako čerstvě vysrážené suspenze, jak je uvedeno v příkladu 1. K tomu se přidá ještě 50 mg/l síranu železnatého. Následně se směs provzdušňuje vzduchem při pH 6,5. Po 2 hodinách poklesne koncentrace acetátu na 50 % výchozí hodnoty. Bez přidání huminových látek poklesne koncentrace acetátu po 2 hodinách pouze na 90 %.

~~STANOVISKO VĚSTNÍKA~~

70 255-96

P A T E N T O V É N Á R O K Y

PRIL.
VLASTNICTVÍ PRŮMYŠLOVÉHO ÚŘADU
23. IX. 9/6

1. Způsob oxidativních nebo reduktivních reakcí látek ve vodné fázi za použití pomocných látek A, zlepšujících průběh reakce, jako katalyzátorů, fermentů, koloidů, pevných látek s adsorpční aktivitou a/nebo živých buněk a za případného použití pomocných látek B, které umožňují nebo zlepšují vylučování rozpuštěných, dispergovaných, emulgovaných nebo koloidních reakčních produktů a dalších látek obsažených ve vodě z vodné fáze

v y z n a č u j í c í s e t í m, že pomocné látky A sestávají nejméně částečně z rozpuštěné a/nebo vysrážené převážně vysokomolekulární huminové látky a pomocné látky B sestávají nejméně částečně z vysrážených převážně vysokomolekulárních huminových látek.

2. Způsob podle nároku 1,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že pomocné látky A a B sestávají z převažující části z huminových látek, které jsou v alkalických vodných roztocích rozpustné ve formě molekulární disperze nebo koloidně a mají molekulové hmotnosti vyšší než 5 000 a vyrábějí se extrakcí z přírodních látek.

3. Způsob podle nároků 1 nebo 2,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že se huminová látka použije v 5-ti až 500-násobné koncentraci vztaženo na koncentraci reagující látky.

4. Způsob podle nároků 1 až 3,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že se v případě reagujících látek jedná o organické látky.

5. Způsob podle nároků 1 až 4,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že se v případě reagujících látek jedná o anorganické látky.

6. Způsob podle nároků 1 až 5,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že se v případě reagujících látek jedná o směsi, které obsahují nejméně jednu ze složek
sloučeniny těžkých kovů
fenoly
dusičnany
amonium
kyanidy
aromáty
polycyklické aromáty
formaldehyd
alkoholy
karboxyláty
sírniky
sířany.

7. Způsob podle nároků 1 až 6,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že se vyvločkováná huminová látka opět uvede do roztoku recyklací pomocí extrakce alkalickými roztoky.

8. Způsob podle nároku 7,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že se z extrakčního zbytku získají zpět těžké kovy, neutrální oleje a organické báze, které jsou v něm obohacené.

9. Způsob podle nároků 1 až 8,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že se reakce provádí
v přítomnosti plynné fáze za účelem jejího vyčištění.