

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 793303 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 793303

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC⁴)
C02C

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 24.10.1979

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 24.10.1979

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 01.01.1981

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

13.11.1978 IT 29701_A/78 30.04.1979 IT 22247_A/79

21.09.1979 IT 25904_A/79

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Galassi, Giuseppe, Via Inama, 11, Milan Italy, TOWN UNKNOWN, ITALIA, (IT)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Galassi, Giuseppe, TOWN UNKNOWN, ITALIA, (IT)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Leitzinger Oy, High Tech Center, Tammasaarenkatu 1, 00180 Helsinki

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

Saasteiden märkähapetus nestemäisellä hapella.

Våtoxidering av föroreningar med syre i vätskeform.

Giuseppe Galassi
Via Inama, 11
Milan
Italia

Menetelmä ja laitos saasteaineiden märkähapettamiseksi nestemäisellä hapella. - Förfarande och anordning för våtoxidering av föroreningar med vätskeartat syre.

Yleensä nykyisin käytetty tekniikka jätevesien käsitellemiseksi käsittää olennaisesti kaksi toimintamenetelmää:

- a) Saastuttavien aineiden erotus vedestä: dekantointi, saostaminen, adsorptio, käänteisosmoosi jne.
- b) Vedessä läsnäolevien saastuttavien aineiden hävittäminen:
biologinen hapetus aktiiviliejulla, polttokemiallinen hapetus, anaerbinen hajottaminen jne.

Saastuttavien aineiden hävitysmenetelmissä on hapetus kaikkein tärkeimpiä, mitä osoittaa myös yleisesti käytetyt indeksit, joita käytetään esittämään vesien saastumisastetta, esimerkiksi BOD, COD, TOC.

Happi on halvin tunnettu hapetusaine, mutta se tuskin reagoi huoneen lämpötilassa. On mahdollista käyttää kolmea tekijää hapetusnopeuden parantamiseksi:

- a) Korottaa lämpötilaa
- b) Käyttää katalyyttiä
- c) Käyttää aktiivilieju^{tta}a, joka on eräänlainen hapetusmenetelmien luonnollinen katalyytti.

Korkeata lämpötilaa käytetään keinona tuhota saastuttavia aineita polttouuneissa, joissa jätevedet lämmitetään jopa lämpötilaan $1000 - 1200^{\circ}\text{C}$. Näissä lämpötiloissa saastuttavat aineet hapettuvat täysin alle 1,5 sekunnissa.

Ei kuitenkaan ole välttämätöntä käyttää näin korkeita lämpötiloja; normaalisti riittää $200 - 300^{\circ}\text{C}$ lämpötila noin 90 % vähennyksen saavuttamiseksi COD:ssä. Menetelmää, jossa saastuttavia aineita hapetetaan yli 105°C lämpötiloissa ja yli 2 barin paineissa, kutsutaan "märkähapetukseksi", ja tätä nimitystä ja määrittelyä käytetään tässäkin keksinnössä, mutta tähän mennessä menetelmä on suoritettu käyttämällä ainoastaan ilmaa hapetusaineena. Tässä prosessissa ilman käyttöön liittyvät haittapuoleet ovat ilmeiset; ne ulottuvat välttämättä asennettavista kalliista ilman puristusyksiköistä, typen läsnäolosta ja puhtaaseen happeen verrattuna ilman alhaisesta reagointikyvystä johtuviin ylisuuriin reaktoreihin.

On havaittu, että käyttämällä tässä menetelmässä puh^lasta happea ilman asemesta, saavutetaan huomattavia etuja. Eräs lisäetu saavutetaan käyttämällä nestemäistä happea, koska se voidaan varastoida säiliöön ja pumpata nestefaasina hapetinlaitteeseen tai laitokseen korkeapainepumpulla; tämän jälkeen happi haihdutetaan haihduttimessa, jolloin se kaasufaasina saavuttaa pumpun painetta vastaavan paineen; tällä tavoin säästetään huomattavasti puristusenergiaa ja päästään huomattavasti vähemmällä investoinnilla.

Tästä syystä keksinnön kohteena on jätevesissä olevien saastuttavien aineiden märkähapetusmenetelmä, joka on tunnettu siitä, että hapetusaineena käytetään nestemäistä happea tai kaasuseosta, joka sisältää happea noin 60 tilavuusprosenttia.

Edelleen keksinnön kohteena on jätevesi/happiseoksen lämmitysmenetelmä, joka seos alistetaan tai saatetaan märkähapetukseen. Tällainen

lämmitys suoritetaan neljällä eri tavalla:

1 - Autogeeninen lämmitys

"Märkähapetusmenetelmässä" on välttämätöntä saavuttaa minimilämpötila 170°C puhdistettavan veden suhteen hyvän puhdistuksen aikaansaamiseksi, mutta useimmissa tapauksissa pitää toiminta suorittaa lämpötilassa 250°C (ja vieläkin korkeammassa lämpötiloissa, mikäli halutaan lyhentää kontaktiaikaa): itse asiassa nostamalla hapetuslämpötilaa parannetaan hapetussaantoa ja lyhennetään kontaktiaikaa.

Mikäli toisaalta lisätään huomattava määrä jotakin orgaanista ainetta, esimerkiksi etyylialkoholia tai jotakin orgaanista yhdistettä, joka kykenee saamaan aikaan eksotermisen hapetusreaktion hapen läsnäollessa, ja tämä lisäys tehdään puhdistettavaan veteen, reaktiolämpö kehittyy heti, kun saavutetaan lämpötila $220 - 250^{\circ}\text{C}$. Tämä lämpö nostaa veden lämpötilaa siten, että se jopa ylittää käytettyjen lämmityselinten lämpötilan.

Saattaa vaikuttaa paradoksaaliselta, että puhdistettavassa vedessä olevan COD:n sekä muiden hapettuvien saastuttavien aineiden tuhoamiseksi veteen lisätään orgaanista ainetta, joka nostaa huomattavasti lähtö-COD mutta tässä yhteydessä pitää muistaa se, että tämän lisäyksen aikaansaava lämpötilan nousu märkähapetusmenetelmässä vähentää COD ja muita saastuttavia aineita sekä prosentuaalisesti että absoluuttisesti huomattavasti enemmän kuin mitä saavutetaan käsittelemällä puhdistettavia jätevesiä niiden luonnollisessa tilassa.

2 - Liekkilämmitys

Sen sijaan, että lisättäisiin orgaanisia aineita edellä kuvatulla tavalla veden lämpötilan korottamiseksi suora lämmitys suoritettiin liekillä teräsputkiuuneissa, joilla helposti saavutetaan lämpötilat 300°C ja jopa 400°C .

3 - Diaterminen nestelämmitys

Eräänä mahdollisuutena on käyttää sulia suolaseoksia, esimerkiksi natriumnitraattia, kaliumnitraattia ja natriumnitriittiä, jotka ovat kiinteitä aina 150°C lämpötilaan asti ja nesteytyvät korkeammassa

lämpötiloissa ja joita voidaan käyttää ilman ongelmia jopa yli 500°C lämpötiloissa: tästä syystä näitä suoloja voidaan käyttää puhdistettavan veden kuumentamiseksi lämmönvaihtimessa, jolloin mainittujen suolojen lämmitysprosessi suoritetaan erillisissä laitteissa.

4 - Höyryn suorasuihkutus jäteveeseen

Jäteveden hapetuslämpötila on myös saavutettu suihkuttamalla suoraan höyryä reaktoriin ja hapetuksen jälkeen ulosvirtaava neste on jäädytetty kylmän veden suorasuihkutuksella.

Keksinnön eräs tarkoitus saavutetaan lisäämällä otsonia hapetukseen käytettyyn happeen. On tunnettu tosiasia, että hapetuslämpötilan laskemiseksi käytetään katalyyttejä, mutta tätä ilmiötä on käytetty tähänmennessä höyryfaasina, koska katalyyttien käyttö nestefaasina on antanut huonoja tuloksia: ongelmana on myös useimmissa tapauksissa kiinteässä muodossa olevan katalyytin talteenotto ja uudelleenkierrätys.

Nyt on havaittu, että käytettäessä otsonia eikä katalyyttiä happeen lisättävänä aineena saadaan aikaan paitsi parempia etuja katalyyttien käytön suhteen ja lisäksi koska otsoni muodostaa happea hapetusreaktion aikana, ei enää muodostu talteenotto-ongelmaa tai jäteveden säästumisilmiöitä.

Edelleen keksinnön kohteena on märkähapetuslaitos, jonka erästä suoritustapaa on esitetty rajoittamattomana esimerkkinä oheisessa piirustuksessa.

2. Sopivaa orgaanista ainetta lisätään kohdassa 2 saastuneeseen jäteveden 1 ja seoksena 3 se läpikäy ensimmäisen lämpökäsittelyn alle 95°C:ssa vaihtimessa G, jolloin saadaan talteen jonkin verran lämpöä poistuvasta aineesta; tämän jälkeen se pumpataan korkeapainepumpun A läpi viitenumeron 5 mukaisesti sekoittimeen B, johon suihkutetaan happea 17, jota vedetään nestefaasina säiliöstä I ja pumpataan suurpaine pumpulla H ja kaasunnutetaan haihduttimessa L, jossa lämmitysneste on vettä, jonka jälkeen otsonia lisätään siihen otsonoimislaitteella P.

Happirikastettu jätevesi saatetaan prosessilämpötilaa vaihtimessa C, jossa käytetään sopivaa diatermistä nestettä.

Diatermistä nestettä lämmitetään jatkuvasti liekkiuunilla O ja saatetaan kiertämään pumpun N kautta samalla, kun tarvittava alkunesteyttäminen tapahtuu säiliössä M.

Yllä kuvatulla tavalla lämmitetty jätevesi kuljetetaan reaktoriin D, jossa se viipyy tarvittavan ajan ^{hapetus}hapetuksen aikaansaamiseksi, jonka jälkeen se jäädytetään vaihtimessa E, jossa lämpöä otetaan talteen höyryn muodossa. Poistovaiheessa 9 jätevesi kuljetetaan separaattoriin F ja viitenumeron 10 mukaisesti vaihtimeen G ja lopuksi poistetaan viitenumeron 11 mukaisesti.

Keksintöä selvitetään seuraavilla rajoittamattomilla esimerkeillä.

Esimerkki 1

Massa ja paperiteollisuuden ~~jätevettä~~, jota kutsutaan "mustaksi lipeäksi" ja jossa on COD 347.000 mg/l, on testattu piirustuksen mukaisessa märkähapetuslaitoksessa hapetuslämpötilassa 280 - 380°C: poistuvasta aineesta oli COD alle 2.000 mg/l.

Esimerkki 2

Jätevettä, jonka ammoniakkipitoisuus on 16.150 mg/l, on testattu yllä kuvatulla tavalla. Hapetuslämpötilassa 260°C ammoniakkipitoisuus aleni jäännösarvoon 75 % ja hapetuslämpötilassa 310°C jäännösarvoon 14 %.

Esimerkki 3

"Ammoniakkiliuokseksi" kutsuttua jätevettä, jossa oli COD 35.250 mg/l, on testattu yllä kuvatulla tavalla ja sen COD aleni 1250 mg/l:aan lämpötilassa 250°C.

Esimerkki 4

Etyylialkoholia ja muita saastuttavia aineita sisältävää jätevettä, jossa oli COD 66.662 mg/l, on testattu yllä kuvatulla tavalla ja sen COD aleni 4.330 mg/l:aan lämpötilassa 235 - 245°C.

Esimerkki 5

Englanninkielisellä termillä "sprung water" kutsuttua jätevettä, jossa on COD 80.500 mg/l ja fenolia 7.500 mg/l, on testattu yllä kuvatulla tavalla hapetuslämpötilassa 250°C: poistuvassa aineessa oli COD 4.830 mg/l ja fenolia 113 mg/l ilman sekoittamista reaktorissa ja 10 mg/l suoritettaessa sekoittaminen reaktorissa.

Esimerkki 6

Orgaanisista synteesiprosesseista otettua jätevettä, jonka COD-pitoisuus oli 81.000 mg/l, on käsitelty oheisessa piirustuksessa esitetyssä märkähapetuslaitoksessa lämpötilassa 190 - 200°C kontaktiajan ollessa 20 minuuttia, jolloin saatiin poistuvan aineen COD:ksi 22.350 mg/l. Yllä mainitun jäteveden COD saatettiin nousemaan 163.000 mg/l:ksi lisäämällä jätevedessä olevia samoja saastuttavia aineita, ja tämän jälkeen jätevettä käsiteltiin oheisessa piirustuksessa esitetyssä märkähapetuslaitoksessa. Reaktiolämpötila nousi autogeenisesti 220°C:sta 280°C:een ja jonkin aikaa ylitti jopa tämän arvon: poistuvassa aineessa oli COD ainoastaan 138 mg/l.

Esimerkki 7

Jäteveden alku-COD oli 67.000 mg/l ja sitä käsiteltiin oheisessa piirustuksessa esitetyssä jatkuvassa märkähapetuslaitoksessa ja prosessilämpötilassa 245°C; COD aleni jäännösarvoon 5.158 mg/l.

Yllä mainittua jätevettä, jonka COD on saatettu nousemaan arvoon 423.000 mg/l lisäämällä saastuttavia aineita, on käsitelty oheisessa piirustuksessa esitetyssä märkähapetuslaitoksessa: lämpötila nousi alkuarvosta 245°C käyttöarvoon välillä 290 - 305°C ja analyysihetkellä mitatussa poistuvassa aineessa todettiin COD-arvo 125 mg/l.

Yhtä positiivisia tuloksia saadaan aikaan lisäämällä veteen liukenevia orgaanisia aineita, esimerkiksi etanolia käsiteltävään jäteveteen.

Esimerkki 8

otettu
Akrylonitriilin valmistusprosessista ~~vedetyssä~~ jätevedessä oli COD 75.000 mg/l ja CN^- -lukema oli 0,475 %, jolloin käsittelyn jälkeen lopullinen COD oli 4.350 mg/l ja syanidi puuttui, jolloin toiminta suoritettiin 260°C:ssa ja COD:n poistumissaanto oli 94 %. Lisäämällä otsonia happeen saatiin huomattava lämpötilan lasku ja kontaktiajan lyheneminen, joka puolittui; hapetuslämpötila alenee yli 50°C:lla.

*Summa
26.1.60*

Patenttivaatimukset

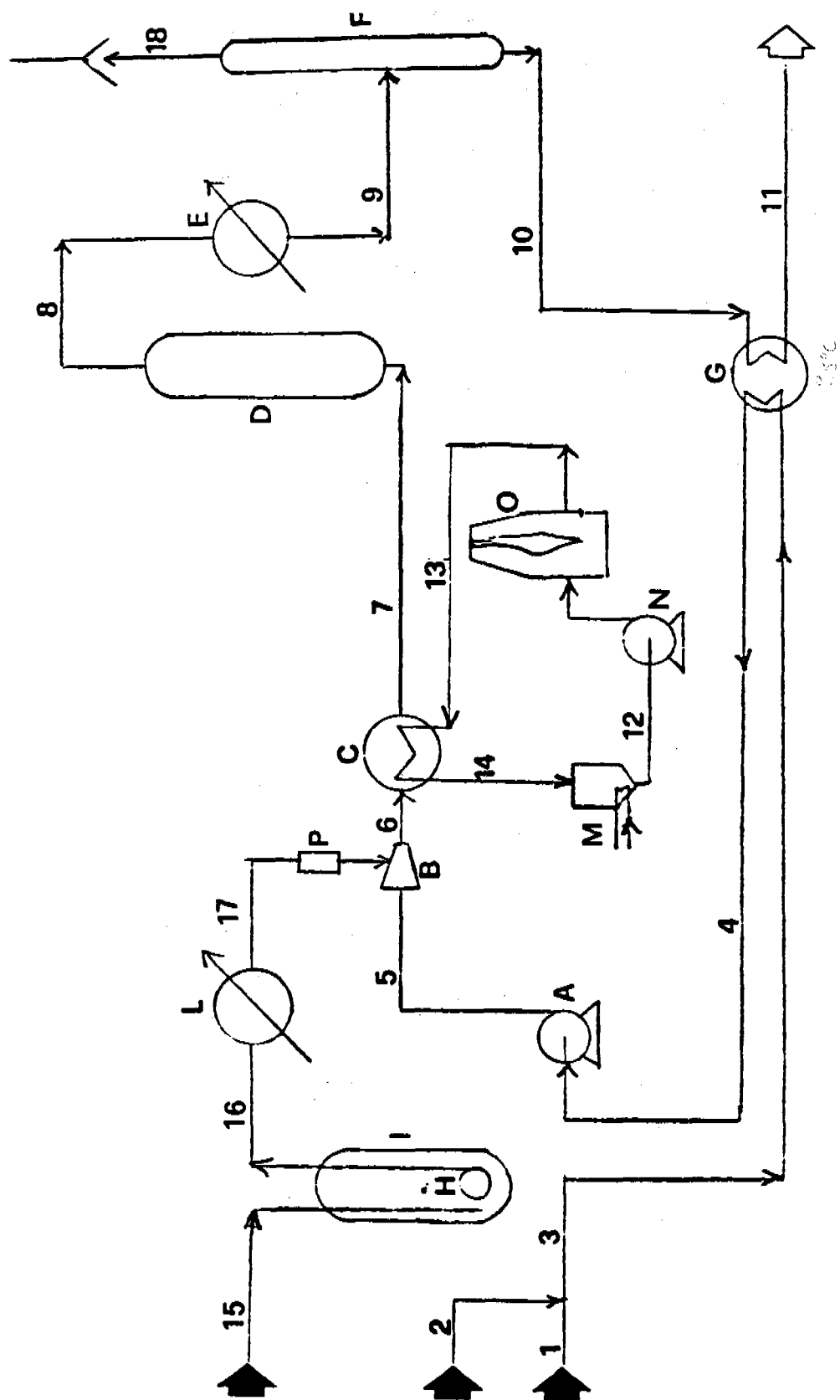
1. Jätevesissä olevien saastuttavien aineiden märkähapetusmenetelmä hapetuslaitteessa happea käyttäen, t u n n e t t u siitä, että nestemäistä happea haihdutetaan hapetuslaitteessa korkeapaineisen happikaasun muodostamiseksi, syötetään happikaasu, johon on lisätty otsoonia, korkealla paineella neste-kaasusekoittimeen hapen liuottamiseksi käsiteltävään jätevetteen, joka johdetaan hapetuslaitteen reaktiovyöhykkeeseen ja jota jätevettä lämmitetään käyttölämpötilaan $170 - 380^{\circ}\text{C}$, jota lämpötilaa ylläpidetään jätevedessä olevien saastuttavien aineiden hapettamiseksi.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käyttölämpötilan saavuttamiseen ja ylläpitämiseen vaadittava lämpö saadaan lisäämällä jätevetteen hapella hapettava aine, joka pystyy kehittämään lämpöä kun jätevesi hapetetaan lämpötilassa $170 - 380^{\circ}\text{C}$.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapetuksen käyttölämpötilan saavuttamiseksi ja ylläpitämiseksi vaadittava lämpö saadaan reaktorin suoralla liekki-lämmityksellä.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapetuksen käyttölämpötilan saavuttamiseksi ja ylläpitämiseksi vaadittu lämpö saadaan kuumennetulla diatermisellä nesteellä.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että diaterminen neste on sula suolaseos.



Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:FI P 37800 (C02 b¹/₃₄)

CH

DE H 2555536 (C02 c 5704) , H 2640603 (B01J 1/00)

DK

FR

GB

NO

SE

US P 3856671 (C02 b¹/₃₈)

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

27/2-86 *Leimmi Oja*

Allekirjoitus