



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl. 3: C 01 B 31/08
C 02 F 1/28

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENTSCHRIFT A5

635 049

21 Gesuchsnummer: 5626/78

73 Inhaber:
BBC Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie.,
Baden

22 Anmeldungsdatum: 23.05.1978

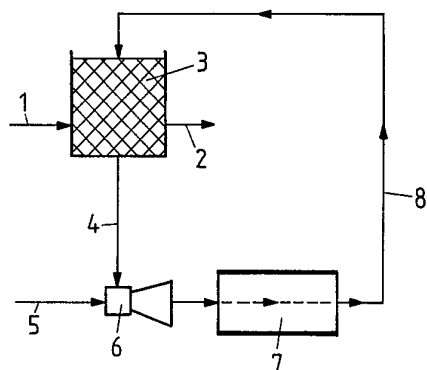
24 Patent erteilt: 15.03.1983

45 Patentschrift
veröffentlicht: 15.03.1983

72 Erfinder:
Joseph Galliker, Wettingen
Dr. Fritz Münzel, Grüt b. Wetzikon

54 Verfahren und Vorrichtung zur Regenerierung von Aktivkohle.

57 Die vorliegende Erfindung gibt ein Verfahren zur kontinuierlichen Regenerierung von mit Wasserinhaltsstoffen beladener Aktivkohle (4) an, wobei die an die Aktivkohle adsorbierten, organischen chemischen Substanzen in Gegenwart von Wasser und Sauerstoff (5) vorzugsweise durch OH⁻-Radikale oxydiert und abgebaut werden. OH⁻-Radikale werden im Wasser durch Energiezufuhr, insbesondere mittels Röntgenstrahlung im Energiebereich von 50 keV bis 800 keV, vorzugsweise im Energiebereich von 100 keV bis 300 keV, erzeugt. Eine zusätzliche Ultraschallbehandlung verbessert die Regenerierung. Diese kann im Umlaufverfahren erfolgen, wobei ständig ein Teil der im Filter (3) befindlichen Aktivkohle über einen Luftinjektor (6) und eine Bestrahlungskammer (7) zum Filter zurückgeführt wird. Das Aktivkohlefilter kann auch direkt bestrahlt werden. Das erfindungsgemässe Verfahren eignet sich besonders für die Trink- und Abwasseraufbereitung. Für die Bestrahlung sind besondere Röntgenröhrenanordnungen mit rohrförmigen Anoden angegeben.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Regenerierung von Aktivkohle durch Abbau adsorbierten, organischen chemischen Materials durch Anwesenheit von Wasser und Sauerstoff durch Bestrahlung mit energiereichen Quanten, dadurch gekennzeichnet, dass der aus zu regenerierender Aktivkohle und Wasser gebildeten Suspension Energiequanten zugeführt werden, deren Energie ausreicht, um zusätzlich OH^- -Radikale zu bilden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Suspension Röntgenstrahlung im Energiebereich von 50 keV bis 800 keV zugeführt wird, wobei Strahlungsdosen im Bereich von 5 kGy bis 15 kGy verwendet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der zu behandelnden Suspension zusätzlich Ultraschall zugeführt wird.

4. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 2 bei der Reinigung von Abwasser und/oder Trinkwasseraufbereitung.

5. Anwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das aufzubereitende Wasser durch ein Aktivkohle enthaltendes Filter gereinigt wird, dass ein Teil der verunreinigten Aktivkohle dem Filter entnommen, regeneriert und gereinigt dem Filter wieder zugeführt wird.

6. Anwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das aufzubereitende Wasser mit Sauerstoff vermischt, durch ein Aktivkohle enthaltendes Filter gereinigt und die Aktivkohle im Filter gleichzeitig regeneriert wird.

7. Anwendung nach den Ansprüchen 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Regenerierung der Aktivkohle kontinuierlich erfolgt.

8. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 2 mit einem Aktivkohle enthaltenden Filter, einem Luftinjektor zur Zufuhr von Sauerstoff und einer Bestrahlungskammer, dadurch gekennzeichnet, dass die Bestrahlungskammer (7) als Durchflussrohr ausgebildet ist, in dem sich das zu bestrahlende Material befindet.

9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Anode (12) der Röntgenröhre geerdet und als Durchflussrohr für das zu bestrahlende Material ausgebildet ist und dieses Durchflussrohr aussen von der Kathode (11) umgeben ist (Fig. 3).

10. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Anode (12) der Röntgenröhre (10) die Kathode (11) zylinderförmig umschliesst, geerdet und von dem zu bestrahlenden Material (13) umgeben ist (Fig. 4).

11. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Anode (12) der Röntgenröhre (10) innen vergoldet ist.

12. Vorrichtung nach den Ansprüchen 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Bestrahlungskammer (7) eine Trennwand (18) für das zu bestrahlende Material (13) mit einem niedrigen Schwächungskoeffizienten für Röntgenstrahlen aufweist, die mit Abstand zwischen der Anode (12) der Röntgenröhre (10) und einer Aussenwand (19) der Bestrahlungskammer (7) und auch im Abstand zu einer im wesentlichen senkrecht zur Trennwand angeordneten Wandung (24) der Bestrahlungskammer angeordnet ist und somit eine Umlenkung des zu bestrahlenden Materials (13) um 180°C ermöglicht.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regenerierung von Aktivkohle durch Abbau adsorbierten, organischen chemischen Materials bei Anwesenheit von Wasser und Sauerstoff, eine Anwendung des Verfahrens bei der Reinigung von Abwasser und/oder zur Trinkwasseraufbereitung und eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Die Anwendung der Aktivkohle als Adsorptions- und Filtermaterial insbesondere für die Trink- und Abwasseraufbereitung sowie für die Lebensmittelindustrie ist bekannt. Von grosser Bedeutung für diese Anwendung ist die Regenerierung der Aktivkohle.

Thermische Regenerierung durch Verbrennung der Adsorbate wird üblicherweise durch ein Erhitzen der Aktivkohle auf 800°C bis 900°C , gegebenenfalls unter gleichzeitigem Zusatz von Wasserdampf, durchgeführt. Diese Regenerierung führt bei günstiger Prozessführung zu Verlusten zwischen 3% und 15% an Aktivkohle. Das regenerierte Produkt weist oftmals eine bis auf 80% des Ausgangswertes reduzierte Adsorptionsfähigkeit auf, da speziell die feinen Poren, die Moleküle bis zu einem Molekulargewicht von 500 festzuhalten vermögen, bei der thermischen Regenerierung zerstört werden. Bei diesem Verfahren, das nur mit körniger, nicht aber mit vergleichsweise billiger pulverisierter Aktivkohle durchgeführt werden kann, muss sowohl der direkte Verlust an Aktivkohle als auch der an Adsorptionsfähigkeit ersetzt werden. Im Allgemeinen muss ein Kohlefilter nach 6facher Regenerierung völlig mit neuer Kohle beschickt werden.

Chemische Regenerierung von Aktivkohle durch Oxydation, z.B. unter Einsatz von Permanganat, erfolgt bei Zimmertemperatur, ist jedoch ohne praktische Bedeutung, da die chemischen Oxydantien kaum in die feinsten Poren der Aktivkohle eingeführt werden können und diese Poren oftmals verstopfen, so dass die Regenerierung unvollständig ist.

Biologische Regenerierung von Aktivkohle in der Trink- und Abwasseraufbereitung ermöglicht die Entfernung biologisch abbaubarer, angeschwemmter und adsorbierter Materialien, wobei biologisch nicht abbaubare, refraktäre organische Substanzen durch ein anderes Regenerierverfahren aus den Poren der Aktivkohle entfernt werden müssen.

Eine bei Zimmertemperatur in Anwesenheit von Wasser und Luftsauerstoff ausführbare Regenerierung von Aktivkohle, die mit organischen Materialien belastet wurde, durch γ -Strahlen ist durch die US-PS 3 846 296 bekannt. Dort wird Abwasser, das zuvor biologisch behandelt und durch ein Sandfilter geschickt wurde, durch einen teilweise mit Aktivkohle gefüllten Bestrahlungsbehälter aus korrosionsbeständigem Stahl gedrückt, dem in Bodennähe Druckluft zugeführt wird. Es wird handelsübliche Aktivkohle aus Kohle, Ölschlamm, Holz oder Kokosnussschalen mit relativ grosser Oberfläche verwendet. Im oberen zentralen Teil des Behälters befindet sich eine γ -Strahlenquelle mit radioaktiven Isotopen wie z.B. ^{60}Co oder ^{137}Cs .

Um die Aktivkohle in gewissen Zeitabständen von Sand und anderen Feststoffen reinigen zu können, ist eine Spülleitung mit Hochdruckwasser an den Bestrahlungsbehälter angeschlossen, die es erlaubt, die zu reinigende Aktivkohle durch eine Öffnung im Behälterboden aus dem Bestrahlungsbehälter zu entfernen. Dieses Bestrahlungsverfahren ermöglicht eine kontinuierliche Regenerierung der Aktivkohle.

Der praktische Einsatz des Verfahrens ist jedoch durch die erforderlichen Sicherheitsmassnahmen im Umgang mit radioaktiven Isotopen erschwert. Die Strahlungsquellen müssen in bestimmten Abständen auf ihre Dichtigkeit geprüft und erneuert werden, was im allgemeinen von betriebsfremdem Personal ausgeführt werden muss. Die Strahlungsleistung kann der jeweils anfallenden Menge des Bestrahlungsmaterials nicht angepasst werden. Die zur Regenerierung der Aktivkohle erforderliche Strahlendosis kann nur durch Veränderung der Durchlaufgeschwindigkeit des zu bestrahlenden Materials geregelt werden.

Von daher liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, das für den praktischen Einsatz besser geeignet und insbesondere gut zu warten ist. Gleich-

zeitig sollen Anwendungsmöglichkeiten und eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens angegeben werden.

Die Aufgabe der Erfindung wird gemäss den Merkmalen der Ansprüche 1, 4, 8 und 10 gelöst. Ausgestaltungen der Erfindung sind in Unteransprüchen beschrieben.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass Photonenstrahlen ihre Energie durch Absorption oder Streuung ganz oder teilweise auf Hüllenelektronen übertragen, die durch unelastische Stösse abgebremst werden. Dabei werden die gestossenen Atome bzw. Moleküle ionisiert oder angeregt. Erfolgt eine derartige Energiezufuhr in Wasser oder Wasser enthaltenden Suspensionen und dgl., so werden u.a. OH⁻-Radikale erzeugt. Diese OH⁻-Radikale sind wesentlich für den Abbau der an Aktivkohle adsorbierten organischen Substanzen.

Zur Dissoziation eines Wassermolekels wird eine Energie von ca. 1,3 eV benötigt. Die hohe Energie der Photonen von einigen 10³eV bis 10⁶eV reicht also zur Anregung und Dissoziation einer grossen Anzahl von Molekeln aus. Die OH⁻-Radikale wirken oxydierend. Diese oxydierende Wirkung der OH⁻-Radikale in Gegenwart von Wasser ist entscheidend für die Umwandlung organischer Substanzen hauptsächlich in CO₂, NO₂ und SO₂. Bei der Trinkwasseraufbereitung wird z.B. Huminsäure oxydiert. Das OH⁻-Radikal ist im Vergleich zu anderen freien Radikalen besonders reaktionsfreudig und greift als elektrophiles Reagens organische Molekeln an der Stelle der höchsten Elektronendichte an. Es kann leicht ein Elektron aufnehmen und durch diese Reaktion organische und anorganische Anionen oxydieren.

Vorzugsweise werden die OH⁻-Radikale durch Bestrahlung von Wasser mit Röntgenstrahlen erzeugt, wobei eine Röhrenspannung im Bereich von 50 kV bis 800 kV geeignet ist. Den zugehörigen Photonenenergien entsprechen Halbwertschichten in Wasser von 3,3 cm bis 8,8 cm, die eine günstige Dimensionierung des Bestrahlungsraumes ermöglichen. Für den in Frage kommenden Spannungsbereich unter 100 kV sind Hochleistungsröhren z.B. mit Drehanoden geeignet. Besonders vorteilhaft sind jedoch Röntgenröhren mit Spannungen im Bereich von 100 kV bis 300 kV, bei denen die Röntgenstrahlung die Anode durchdringt und einen hohen Ausnutzungsgrad der Strahlung ermöglicht. Dabei kann die Anode der Röntgenröhre zylinder- bzw. rohrförmig z.B. als Durchflussröhre ausgebildet sein, wobei sich das zu bestrahlende Material innerhalb oder ausserhalb dieser Röhre befindet, je nachdem ob die Kathode ausserhalb oder innerhalb der röhrenförmigen Anode angeordnet ist. Dabei kann das zu bestrahlende Material gleichzeitig als Kühlmittel für die Anode verwendet werden, so dass die Strahlungsverluste gering bleiben. Ein Vorteil der Röntgenbestrahlung besteht darin, dass die Dosisleistung durch Änderung des Röhrenstromes der jeweils anfallenden Menge des zu bestrahlenden Materials angepasst werden kann. Da der Schwächungskoeffizient von Blei für eine 200-kV-Röntgenstrahlung etwa zehnmal so gross ist wie z.B. für die ¹³⁷Cs-Strahlung, kann die Strahlenabschirmung entsprechend leichter sein. Aufgrund der Abschaltbarkeit der Röntgenanlagen ist der Strahlungsraum für Reinigungs- und Wartungsarbeiten jederzeit zugänglich. Das Unfallrisiko ist folglich geringer als bei Isotopen-Anlagen.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann die Regenerierung von Aktivkohle durch Bestrahlung mit Ultraschall verbessert werden. Die Bestrahlung der zu behandelnden Aktivkohle kann gleichzeitig mit der Röntgenbestrahlung oder zeitlich verschoben erfolgen. Vorteilhaft wird die Regenerierung der Aktivkohle kontinuierlich in Gegenwart von Wasser und Sauerstoff durchgeführt.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Ausführungsbeispielen beschrieben. Es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung eines Verfahrens zur Bestrahlungsregenerierung mit zu reinigender Aktivkohle im Umlauf,

Fig. 2 eine schematische Darstellung eines Verfahrens zur Bestrahlungsregenerierung, bei der die Aktivkohle im Filter der Bestrahlung ausgesetzt wird,

Fig. 3 eine schematische Querschnittsdarstellung einer Bestrahlungskammer, bei der das Bestrahlungsgut innerhalb der rohrförmigen Anode angeordnet ist,

Fig. 4 eine schematische Querschnittsdarstellung einer Bestrahlungskammer, bei der das Bestrahlungsgut ausserhalb der rohrförmigen Anode angeordnet ist, und

Fig. 5 eine schematische Längsschnittsdarstellung einer Bestrahlungskammer gemäss Fig. 4.

In den Figuren sind gleiche Teile mit denselben Bezugszeichen versehen.

Das in Fig. 1 dargestellte Verfahren zur Bestrahlungsregenerierung weist ein Aktivkohlefilter 3 auf, dem verunreinigtes Wasser 1 zugeführt und gereinigtes Wasser 2 entnommen werden kann. Bei der Regenerierung wird ein Teil der beladenen Aktivkohle 4 zusammen mit Wasser dem Filter kontinuierlich entnommen und einem Injektor 6 zugeführt. In diesem Injektor wird der beladenen Aktivkohle 4 Sauerstoff oder sauerstoffhaltige Luft 5 zugeführt. Falls der beladenen Aktivkohle 4 nicht genügend Wasser aus dem Filter 3 beigefügt ist, kann dem Injektor 6 ausser Luft 5 auch Frischwasser zugeführt werden. Aus dem Injektor wird die beladene Aktivkohle 4 zusammen mit Luft und Wasser einer Bestrahlungskammer 7 zugeführt und einer Röntgenbestrahlung mit einer Dosis im Bereich von 5 kGy bis 15 kGy ausgesetzt. Anschliessend wird die in der Bestrahlungskammer 7 gereinigte Aktivkohle 8 dem Filter 3 zugeführt, so dass der Aktivkohlekreislauf geschlossen ist. Die Röhrenspannung der Röntgenröhre 10 wird zweckmässig im Bereich von 50 kV bis 800 kV gewählt. Für rohrförmige Anoden 12, die entsprechend Fig. 3 das zu bestrahlende Material 13 umgeben, oder entsprechend Fig. 4 von diesem Material umgeben werden, eignen sich besonders Spannungen im Bereich von 100 kV bis 300 kV, da in beiden Fällen die Anode durchstrahlt werden muss. Höhere Spannungen sind geeignet, erfordern jedoch eine höhere Spannungsfestigkeit des Transformators, eine höhere Isolation der Röntgenröhre u. der Zuführungen sowie erhöhte Aufwendungen für den Strahlenschutz. Für das Transportrohr, das vorteilhaft Durchmesser im Bereich von 5 cm bis 50 cm aufweisen kann, eignet sich z.B. dünnwandiger, korrosionsbeständiger Stahl. Die Bestrahlungsstrecke kann zweckmässig eine Länge im Bereich von 0,5 m bis 2 m aufweisen. Der Durchlauf des zu bestrahlenden Materials sollte mit laminarer Strömung bei Strömungsgeschwindigkeiten von weniger als 1 m/s erfolgen. Eine zusätzliche Behandlung des zu bestrahlenden Materials mit Ultraschall verbessert den Reinigungseffekt der Aktivkohle.

Fig. 2 zeigt ein Verfahren zur Regenerierung von Aktivkohle, bei dem die Aktivkohle während der Röntgenbestrahlung im Filter 3 verbleibt. Verunreinigtes Wasser 1 und Luft 5 werden über den Injektor 6 dem Aktivkohlefilter 3 zugeführt. Die bei der Bestrahlung mit einer Röntgenröhre 10 mit rohrförmiger Anode 12 gemäss Fig. 3 entstehenden gasförmigen Oxydationsprodukte werden über einen Entlüfter 9 abgeführt, so dass gereinigtes Wasser 2 das Filter verlässt.

Die Fig. 3 und 4 zeigen im Querschnitt Bestrahlungskammern 7 mit zylinderförmigen bzw. rohrförmigen Anoden 12, die von einem Kühlmantel 15 umgeben sind, wobei eine Anodenkühlflüssigkeit 14 zwischen Kühlmantel und Anode zur Kühlung der Anode dient. Gemäss Fig. 3 sind die Heizfäden der Kathode aussen um die Anode herum angeordnet, gemäss Fig. 4 innerhalb der Anode.

Der Längsschnitt einer Strahlenkammer 7 gemäss Fig. 4 geht aus Fig. 5 hervor. Die Kathode 11 befindet sich im Zentrum der Röntgenröhre 10. Die beiden Pole der Kathoden-Heizanschlüsse 22 werden durch einen Hochspannungsisolator 23 herausgeführt. Sie befinden sich beim Betrieb der Röhre auf Hochspannung, während die Anode 12 geerdet ist. Die Anode 4 besteht aus einem innen vergoldeten Aluminiumzylinder, der die Kathode umgibt. Durch eine Vergoldung der Anode kann die Dosisleistung auf das 5- bis 6fache erhöht werden. Um die Anode 12 ist im Abstand ein Kühlmantel 15 angebracht. Das durch einen Kühlmiteleintritt 16 einströmende Kühlwasser 14 fliesst durch den zwischen Anode 12 und Kühlmantel 15 bestehenden Zwischenraum und verlässt die Bestrahlungskammer 7 durch einen Kühlmittelaustritt 17. Zwischen Kathode 11 und Anode 12 befindet sich ein evakuierter Raum 20, der über einen Anschluss 21 an eine Vakuumpumpe angeschlossen werden kann. Selbstverständlich kann auch eine Hochvakuumröhre

mit abgeschmolzenem Raum 20 verwendet werden, wobei der Innendruck kleiner als 10^{-3} N/m² sein sollte. Das zu bestrahlende Material 13 umströmt den Kühlmantel 15 im Duplexbetrieb, wobei eine Trennwand 18 mit geringer Strahlenabsorption in Verbindung mit den Wandungen 24 und 19 der Bestrahlungskammer 7 eine Umlenkung der Strömung um 180° gewährleisten. Mit 25 ist ein Dichtungsring bezeichnet.

Um eine hohe Ausnutzung der Strahlung zu erreichen, kann der besondere Kühlmantel 15 um die Anode weglassen werden und die Kühlung der Anode durch das zu bestrahlende Material erfolgen. Diese Ausführung der Röntgenröhre und deren Anordnung innerhalb des zu bestrahlenden Materials ermöglicht eine fast vollständige Ausnutzung der durch sie erzeugten Strahlung. Das beschriebene Verfahren ist besonders für die Trink- und Abwasseraufbereitung geeignet, da dabei vorzugsweise organische Substanzen, die an Aktivkohle adsorbiert sind, abgebaut werden müssen.

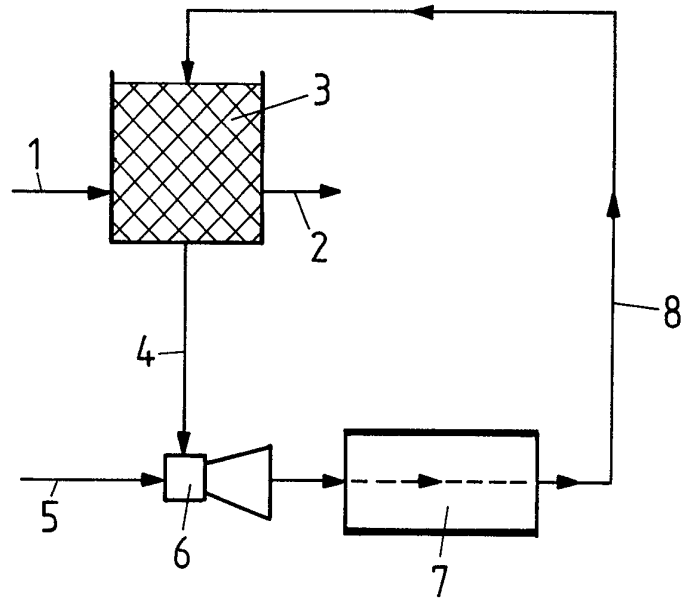


FIG. 1

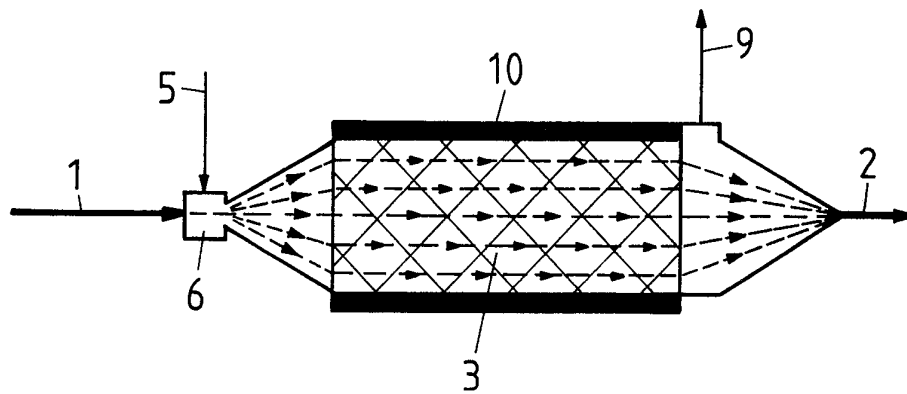


FIG. 2

