

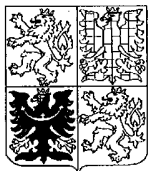
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 4589

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **08.12.2000**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **10.12.1999**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1999/457725**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.11.2001**
(Věstník č. 11/2001)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 02 F 1/72

(71) Přihlašovatel:

BASF CORPORATION, Mount Olive, NJ, US;

(72) Původce:

Hendrix David Carleton, Lake Jackson, TX, US;

(74) Zástupce:

Švorčík Otakar JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Rozklad reziduálního hydroxylaminu působením
peroxidu vodíku**

(57) Anotace:

Rozklad přebytku hydroxylaminu se dosahuje přivedením proudu odpadních vod obsahujících hydroxylamin do kontaktu s peroxidem vodíku. Nejvýhodněji má proud odpadních vod v okamžiku, kdy je přiveden do kontaktu s peroxidem vodíku, neutrální pH (například pH v rozmezí 7-8) a zvýšenou teplotu (například alespoň přibližně 90 °C). Přítomnost amoniového iontu (NH⁺) urychluje rozklad hydroxylaminu v proudě odpadních vod.

CZ 2000 - 4589 A3

Rozklad reziduálního hydroxylaminu působením peroxidu vodíku

Oblast techniky

Předložený vynález se obecně týká to zpracování průmyslové odpadní vody. Ve výhodných provedeních se předložený vynález týká zpracování průmyslové odpadní vody obsahující hydroxylamin s peroxidem vodíku tím, že se rozloží hydroxylamin v proudu vody a tím se voda stane vhodnou pro biologické zpracování odpadních vod.

Dosavadní stav techniky

Přebytek hydroxylaminu (NH_2OH) v průmyslových odpadních vodách může být potenciálně toxicky působit na biologické mechanismy, které zaručují odpovídající zpracování odpadních vod. Proto musí být přebytek hydroxylaminu rozložen před biologickým zpracováním odpadních vod.

Podstata vynálezu

Předložený vynález se týká dekompozice přebytku hydroxylaminu přivedením proudu odpadních vod obsahujících hydroxylamin do kontaktu s peroxidem vodíku. Nejvýhodněji má proud odpadních vod neutrální pH (například pH mezi 7-8) a zvýšenou teplotu (například teplotu alespoň přibližně 90

°C) v okamžiku, kdy je přiveden do kontaktu s peroxidem vodíku. Předložený vynález se dále týká přítomnosti amoniového iontu (NH^+), který urychluje rozklad hydroxylaminu v proudě odpadních vod.

Tyto a další znaky a výhody předloženého vynálezu se stanou zřejmějšími po podrobném prostudování detailního popisu a příklady výhodných provedení vynálezu.

Předložený vynález nutně vyžaduje proud odpadních vod, který obsahuje reziduální množství hydroxylaminu. Vynález je obzvláště vhodný pro zpracování proudů odpadních vod, které obsahují více než přibližně 2,5 mg hydroxylaminu na jeden litr, neboť je známo, že taková množství hydroxylaminu mají potenciálně toxické působení na biologický mechanismus, který zaručuje odpovídající zpracování odpadních vod. Předložený vynález však také může být použit pro zpracování proudů odpadních vod s obsahem hydroxylaminu menším než přibližně 2,5 mg/litr. Bylo zjištěno, že předložený vynález je obzvláště účinný pro zpracování proudů odpadních vod, obsahujících více než přibližně 100 mg hydroxylaminu na jeden litr, obzvláště mezi přibližně 800 a přibližně 1100 mg hydroxylaminu na jeden litr.

Reziduální množství hydroxylaminu ve formě volné báze (NH_2OH) ve vodě se snadno rozloží zpracováním peroxidem vodíku (H_2O_2). Doba potřebná pro tento rozklad je v rozmezí od 0,5 hodin do více než 24 hodin. Rozklad je buďto částečný nebo úplný v závislosti na reakčních podmínkách. V tomto ohledu vyšší teplota (například přibližně 90 °C nebo

vyšší) vede k vyšší rychlosti rozkladu ve srovnání s nižší teplotou (například, přibližně 60 °C nebo vyšší). Neutrální pH (například mezi přibližně 7-8) vede k významně vyšší rychlosti rozkladu ve srovnání s alkalickým pH (například mezi přibližně 10-12).

Molární poměr peroxidu vodíku k hydroxylaminu je více než přibližně 55% a výhodněji více než přibližně 68%. Tak například molární poměr 58% peroxidu vodíku je dostatečný pro způsobení přibližně 77% rozkladu hydroxylaminu, zatímco molární poměr 69% $\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_2\text{OH}$ je dostatečný pro způsobení 97% rozkladu hydroxylaminu. Podle předloženého vynálezu se proto hydroxylamin, přítomný v proudu průmyslové odpadní vody rozloží s významnou úrovní rozkladu více než přibližně 75% a výhodněji více než přibližně 95%.

Přítomnost amoniového iontu (NH^+) zvyšuje rychlost rozkladu. Konkrétně se amoniový iont výhodně používá v množství od přibližně 300 do přibližně 500 mg/litr a výhodněji od přibližně 400 do přibližně 450 mg/litr při teplotě 90 °C.

Předložený vynález bude dále vyložen na základě následujících neomezujících příkladů.

Příklady provedení vynálezu

Příklad I

V testech, které jsou popsány dále, se 200 ml testovacích roztoků, obsahujících 6 % hmot. síranu sodného a dalších reagentů, zahřívá na odpovídající teplotu ve vodní lázni a přidávají se reagenty. Hydroxylamin ve formě 50% vodného roztoku volné báze byl přidán jako předposlední složka a peroxid vodíku jako buď 5% nebo 15% vodný roztok byl přidán nakonec. Roztok byl rychle míchán, zakryt sklíčkem a udržován při dané teplotě po dobu provádění testu. Některé testy se vyznačovaly vývinem plynu ve formě jemných bublinek; jinak nedocházelo v průběhu testu k pozorovatelným jevům. Periodicky byly odebírány volumetrické vzorky a po vhodném zředění byly analyzovány na obsah hydroxylaminu.

První test byl prováděn pro určení spontánního rozkladu hydroxylaminu. Tento test spočíval v použití 1000 mg hydroxylaminu/litr (30,3 mM), 0,62 % síranu amonného (94 miliekvivalentů/litr), 0,40 % hydroxidu sodného (100 miliekvivalentů/litr) a 5,2 % síranu sodného. Teplota byla 60 °C. Výsledky tohoto testu ukázaly, že hydroxylamin je relativně stabilní za alkalických podmínek.

Druhý test byl prováděn pro určení rychlosti rozkladu hydroxylaminu v přítomnosti síranu železitého. Tento test byl prováděn s přidáním 330 mg tetrahydrátu síranu železitého/litr (75 mg Fe^{3+} /litr; 1,4 mM Fe^{3+}) a 495 mg peroxidu vodíku/litr (14,5 mM). Další reagenty byly stejné,

ale koncentrace hydroxylaminu byla mírně nižší, než v prvním testu (892 mg/litr; 27 mM). Okamžitě po přidání roztoku síranu železitého se v reakční směsi vytvářel precipitát. Koncentrace hydroxylaminu poklesla na 451 mg/litr během 2 hodin a na 379 mg/litr během 4 hodin. Reziduum 97 mg/litr zůstávalo po 22 hodinách. Výsledky pokusu s rozkladem hydroxylaminu přibližně souhlasí se známými testy rozkladu, prováděného v přítomnosti železitých iontů.

Příklad II

Další testování bylo prováděno pro určení účinku pH na rychlost rozkladu hydroxylaminu. Všechny testy byly prováděny při teplotě 60 °C.

Počáteční pH pro tyto testy bylo řízeno primárně přidáváním amonia buď ve vodném roztoku volné báze nebo jako síranová sůl. Dodatečné ovlivňování bylo prováděno přidáním malého množství hydroxidu sodného nebo kyseliny sírové. Vzhledem k povaze testovací procedury a zvýšené teplotě nebylo vždy možné získat přesná měření pH. Některé hodnoty pH jsou proto uváděna jako rozmezí. Měření pH použité pro určování změn hodnot pH byly prováděny na ochlazených a zředěných (1->50) roztocích.

Rozklad byl významně rychlejší při neutrálním pH ve srovnání s alkalickým pH. To je ukázáno v sérii testů, jejichž výsledky jsou uvedeny v Tabulce A. Například v testu #1 při výchozím pH rovném 11,8 poklesla koncentrace hydroxylaminu z 992 na 685 mg/litr (30% rozklad) po

08.12.00

uplynutí 120 minut, ale v testu #2, při výchozím pH v rozmezí 7-8, poklesla koncentrace z 1025 na 69 mg hydroxylaminu/litr (93% rozklad) po pouhých 30 minutách. Výchozí koncentrace amonia byly 2060 mg NH_3 /litr (120 mM) v testu #1 a 4120 mg NH_3 /litr (240 mM) v testu #2.

Druhá série testů (testy #3-#5) byla prováděna s počáteční koncentrací amonia rovnou 440 mg NH_3 /litr (26 mM). Všechny tyto testy byly prováděny při přibližně neutrálním pH. Rychlost rozkladu byla vyšší při výchozím pH rovném 7,3 (test #4), kdy by 44% pokles koncentrace hydroxylaminu pozorována během prvních 30 minut (z 941 na 526 mg/litr). Rozklad byl pomalejší při výchozím pH rovném 6,5, s 32% poklesem během prvních 30 minut (z 855 na 584 mg/litr) a byl významně pomalejší při výchozím pH rovném 8,25, s poklesem 14,5% během prvních 30 minut (z 997 na 861 mg/litr).

Ukazuje se, že pH klesá v průběhu rozkladu. Pokles byl nejvýraznější při výchozím pH rovném 6,5 (test #5, přibližná změna 2 jednotky pH) a byl minimální při výchozím pH rovném 8,25 (test #3, nebyla pozorována žádná změna). Při vysokém pH se vytvořilo přibližně 100 mg dusitanových iontů na jeden litr v průběhu rozkladu. Žádný dusitan nebyl pozorován při neutrálním pH.

Tabulka A

Účinek pH na rozklad hydroxylaminu

Test	Teplota °C	Výchozí pH	Amonium mg/litr	Hydroxylamin mg/litr		
				start	30 min	120 min
1	60	11,8	2060	992	861	685
2	60	7-8	4120	1025	69	0
3	60	8,25	440	997	885	745
4	60	7,3	440	941	526	205
5	60	6,5	440	855	584	316

Příklad III

Další testování bylo prováděno pro určení účinku amoniového iontu na rychlost rozkladu hydroxylaminu. V důsledku neutrálního pH těchto roztoků bylo amonium přítomno jako amoniový iont.

Několik testů ukazuje, že rychlost rozkladu hydroxylaminu je ovlivněna koncentrací amoniového iontu. To je ukázáno ve výsledcích dvou souborů testů, které jsou popsány v Tabulce B. První soubor testů (testy #6 a #7) byl prováděn při teplotě 60 °C. V testu #6 byla koncentrace amonia 4120 mg NH₃/litr (240 mM). Koncentrace hydroxylaminu poklesla o 93% během prvních 30 minut. V testu #7 koncentrace amonia byla 440 mg NH₃/litr (26 mM). Koncentrace hydroxylaminu poklesla o 44% během prvních 30 minut.

Druhý soubor testů byl prováděn při teplotě 90 °C. V testu #8 koncentrace amonia byla 410 mg NH₃/litr (24 mM). Rozklad

hydroxylaminu byl extrémně rychlý. Koncentrace poklesla z 985 na 223 mg hydroxylaminu/litr během pouhých 5 minut (77% rozklad). V testu #9 byla koncentrace amonia rovna nule. Koncentrace poklesla z 1005 na 893 mg hydroxylaminu/litr během 5 minut (15% rozklad) a po uplynutí 30 minut poklesla na 671 mg hydroxylaminu/litr (36% rozklad).

Tabulka B

Účinek amonia na rozklad hydroxylaminu

Test	Teplota °C	Výchozí pH	Amonium mg/litr	Hydroxylamin mg/litr		
				start	30 min	120 min
6	60	7-8	4120	1025	69	0
7	60	7-8	440	941	526	205
8	60	přibl. 7	410	985	38	38
9	60	přibl. 7	0	1005	671	92

Příklad IV

Další testování bylo prováděno pro určení účinku teploty na rychlost rozkladu hydroxylaminu.

Jak je ukázáno v Tabulce C, v testu #10, prováděném při teplotě 60 °C, koncentrace hydroxylaminu poklesla z 941 na 526 mg/litr (44% rozklad) během 30 minut. V testu #11, prováděném při teplotě 90 °C, koncentrace hydroxylaminu poklesla z 985 na 223 mg/litr (77% rozklad) během pouze 5 minut a na 38 mg/litr během 30 minut. Výchozí koncentrace amonia a pH byly v těchto dvou testech podobné.

Tabulka C

Účinek teploty na rozklad hydroxylaminu

Test	Teplota °C	Výchozí pH	Amonium mg/litr	Hydroxylamin mg/litr		
				start	30 min	120 min
10	60	7-8	440	941	526	205
11	90	přibl. 7	410	985	38	38

Příklad IV

Další testování bylo prováděno pro určení účinku výchozí koncentrace peroxidu vodíku na rychlost rozkladu hydroxylaminu.

V testu #12 výchozí koncentrace 15,4 mM peroxidu vodíku reagovala s výchozí koncentrací 866 mg hydroxylaminu/litr (26,6 mM - molární poměr 0,58:1,00). Koncentrace hydroxylaminu poklesla na 316 mg/litr po 10 minutách (64% rozklad); avšak reziduální koncentrace přibližně 200 mg/litr zůstala po ukončení reakce (77% rozklad). V testu #14 výchozí koncentrace 20,5 mM peroxidu vodíku reagovala s výchozí koncentrací 985 mg hydroxylaminu/litr (29,8 mM - molární poměr 0,69:1,00). Koncentrace hydroxylaminu poklesla na 96 mg/litr po 10 minutách (90% rozklad) s reziduální koncentrací 38 mg/litr.

Nakonec v testu #13 byla výchozí koncentrace 30,7 mM peroxidu vodíku ponechána reagovat s výchozí koncentrací 801 mg hydroxylaminu/litr (24,3 mM - molární poměr

08.12.00

1,26:1,00). V tomto testu byl rozklad hydroxylaminu pomalejší. Koncentrace poklesla na 168 mg/litr po 10 minutách (79% rozklad). Žádný reziduální hydroxylamin nebyl detekován po 30 minutách.

Zatímco předložený vynález byl popsán v souvislosti s tím, co je v současné době považováno za nejpraktičtější a výhodné provedení, je zřejmé, že předložený vynález není omezen na popsaná provedení, ale naopak je zamýšlen tak, že pokrývá různé modifikace a ekvivalentní provedení, které spadají do rozsahu následujících patentových nároků.

Zastupuje:

dr. O. Švorčík

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob podstatného rozkladu hydroxylaminu v proudu průmyslových odpadních vod s obsahem hydroxylaminu, **vyznačující se tím**, že se proud průmyslových odpadních vod s obsahem hydroxylaminu uvede do kontaktu s peroxidem vodíku v množství a za teploty a pH, které jsou dostatečné pro podstatný rozklad hydroxylaminu, přítomného v proudu průmyslových odpadních vod.
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že proud průmyslových odpadních vod je přiveden do kontaktu s peroxidem vodíku v přítomnosti amoniových iontů v množství dostatečném pro zvýšení rychlosti rozkladu hydroxylaminu.
3. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se provádí za teploty alespoň přibližně 90 °C nebo více.
4. Způsob podle nároku 1 nebo 3, **vyznačující se tím**, že se provádí při pH v rozmezí přibližně 7-8.
5. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že peroxid vodíku je přítomen v molárním poměru peroxidu vodíku k hydroxylaminu větším než přibližně 55%.
6. Způsob podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že molární poměr peroxidu vodíku k hydroxylaminu je větší než přibližně 68%.

7. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že proud odpadních vod obsahuje více než přibližně 100 mg/litr hydroxylaminu.

8. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že hydroxylamin je přítomen v proudu odpadních vod v množství větším než přibližně 800 mg/litr.

9. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že hydroxylamin je přítomen v proudu odpadních vod v množství v rozmezí od přibližně 800 do přibližně 1100 mg/litr.

10. Způsob zpracování proudu průmyslových odpadních vod obsahujícího hydroxylamin pro podstatný rozklad hydroxylaminu obsaženého v proudu, **vyznačující se tím**, že zahrnuje přivedení proudu průmyslových odpadních vod s obsahem hydroxylaminu do kontaktu s peroxidem vodíku a amoniiovými ionty za podmínek a po dobu dostatečné pro dosažení podstatného rozkladu hydroxylaminu v proudu průmyslových odpadních vod.

11. Způsob podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že amoniiové ionty jsou přítomny v množství v rozsahu od přibližně 300 do přibližně 500 mg/litr při teplotě 90 °C.

12. Způsob podle nároku 11, **vyznačující se tím**, že amoniiové ionty jsou přítomny v množství v rozsahu od přibližně 400 do přibližně 450 mg/litr při teplotě 90 °C.

13. Způsob podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že proud průmyslových odpadních vod s obsahem hydroxylaminu se

přivede do kontaktu s peroxidem vodíku a amoniiovými ionty při teplotě alespoň přibližně 90 °C nebo více.

14. Způsob podle nároku 10 nebo 13, **vyznačující se tím**, že proud průmyslových odpadních vod s obsahem hydroxylaminu se přivede do kontaktu s peroxidem vodíku a amoniiovými ionty při pH v rozmezí přibližně 7-8.

15. Způsob podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že peroxid vodíku je přítomen v molárním poměru peroxidu vodíku k hydroxylaminu větším než přibližně 55%.

16. Způsob podle nároku 15, **vyznačující se tím**, že molární poměr peroxidu vodíku k hydroxylaminu je větší než přibližně 68%.

17. Způsob podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že proud průmyslových odpadních vod obsahuje více než přibližně 2,5 mg/litr hydroxylaminu.

18. Způsob podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že hydroxylamin je přítomen v proudu průmyslových odpadních vod v množství větším než přibližně 800 mg/litr.

19. Způsob podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že hydroxylamin je přítomen v proudu průmyslových odpadních vod v množství v rozmezí od přibližně 800 do přibližně 1100 mg/litr.

Zastupuje:

dr. O. Švorčík