



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 02 F 1/72

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

632 472

⑳ Gesuchsnummer: 4659/77

㉔ Anmeldungsdatum: 14.04.1977

㉔ Patent erteilt: 15.10.1982

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.10.1982

㉔ Inhaber:
Dr. Ernst Rohrer, Buchs SG

㉔ Erfinder:
Dr. Ernst Rohrer, Buchs SG

㉔ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑤④ Verfahren zur Reduktion des chemischen Sauerstoffbedarfs von Wasser und Abwasser mittels katalytischer Oxidation.

⑤⑦ Der chemische Sauerstoffbedarf von Wasser und Abwasser, welches mit oxidierbaren Stoffen belastet ist, wird mittels kontinuierlicher katalytischer Oxidation reduziert. Als Promotor verwendet man vollständig oder teilweise angeregte, dissoziierte und/oder ionisierte Gase und/oder Gasgemische in einer solchen Menge, dass genügend freie Radikale gebildet werden, welche die Oxidation einleiten und auch den gebrauchten Katalysator kontinuierlich regenerieren bzw. reaktivieren.

Das beschriebene Verfahren kann zur Herstellung von Trinkwasser verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Reduktion des chemischen Sauerstoffbedarfs von Wasser und Abwasser, welches mit oxidierbaren Stoffen belastet ist, mittels kontinuierlicher katalytischer Oxidation, dadurch gekennzeichnet, dass man als Promoter vollständig oder teilweise angeregte, dissoziierte und/oder ionisierte Gase oder Gasgemische in einer solchen Menge verwendet, um genügend freie Radikale zu bilden, welche die Oxidation einleiten und auch den gebrauchten Katalysator kontinuierlich regenerieren bzw. reaktivieren.
2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass atmosphärische Luft verwendet wird.
3. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von positiven zu negativen Ionen 2:1 bis 5:1 beträgt.
4. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Metallkatalysatoren mit leicht ineinander überführbaren Wertigkeiten verwendet werden.
5. Verfahren nach Patentansprüchen 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass unlösliche Katalysatoren eingesetzt werden.
6. Verfahren nach Patentansprüchen 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass Mischungen von Katalysatoren eingesetzt werden.
7. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine vollständige oder partielle Oxidation der das Wasser belastenden Stoffe erfolgt.
8. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Luft- bzw. sauerstoffhaltige Gasmenge derart zugemischt wird, dass neben der Oxidation eine Sättigung, zumindest eine Anreicherung, an gelöstem Sauerstoff eintritt.
9. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine solche Konzentration an aktivem Gas vorliegt, dass Entkeimung auftritt.
10. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das behandelte Wasser ein Redoxpotential über +450 Millivolt aufweist.
11. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass nur ein Teilstrom des Wassers mit Gas behandelt wird und dieser zusammen mit dem Rest über den Katalysatoren geführt wird.
12. Anwendung des Verfahrens nach Patentanspruch 1 zur Herstellung von Trinkwasser.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduktion des chemischen Sauerstoffbedarfs mittels katalytischer Oxidation von Wasser und Abwasser, welches mit oxidierbaren Stoffen belastet ist.

Es ist bekannt, dass sich organische und anorganische Verunreinigungen in Abwässer durch chemische Oxidation abbauen lassen.

Der Stand der Technik kann durch folgende Patente und Publikationen belegt werden:

US-Patentschrift Nr. 3 442 802
 US-Patentschrift Nr. 3 487 016
 Journal WPCF, 48, 920 (1976)
 Journal WPCF, 45, 221 (1973) usw.

Die Verwendung von Mangandioxid bei Raum- oder erhöhter Temperatur, bei atmosphärischem oder erhöhtem Druck wurde beschrieben, doch handelt es sich dabei mehr um Adsorption der Substanzen an den sogenannten Katalysatoren, der dann in der Folge einer speziellen Regeneration

mittels Sauerstoff bei höheren Temperaturen (bis 300°C) unterworfen werden muss. Ein ähnlicher Mechanismus liegt auch der sog. Katalyse mit Aktivkohle zugrunde.

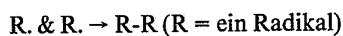
Allgemein muss man feststellen, dass die meisten Verunreinigungen des Wassers bei Umgebungstemperatur mit molekularem Sauerstoff nur sehr langsam und unvollständig oxidiert werden können. Die bisher empfohlenen Katalysatoren ändern nichts an dieser Tatsache. Die Anwendung erhöhter Temperaturen und Drücken bis über 100 bar sind vor allem wegen der fehlenden Wirtschaftlichkeit kaum realisierbar, besonders dann nicht, wenn es sich um grosse Wassermengen handelt.

Der Einsatz stärkerer Oxidationsmittel als der molekulare Sauerstoff ist naheliegend. Man hat versucht, Wasserstoffperoxid, Chrom- und andere Säuren, Kaliumpermanganat, Ozon etc. allein und in Kombination mit Katalysatoren zu verwenden. Auch die Chloroxidation, allein oder durch Strahlung katalysiert, ist versucht worden. Alle diese Verfahren eignen sich bestenfalls für ganz schwach belastete Abwässer. Sobald die Schmutzlast grösser wird, scheitern sie an den Betriebskosten.

Die Verwendung von gasförmigem Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasgemischen, z.B. atmosphärische Luft, ist im Gegensatz zu solchen Oxidationsmitteln frei verfügbar und besitzt den Vorteil, dass eine Überdosierung keinerlei negativen Einfluss auf das Wasser ausübt.

Der Sauerstoff ist bis zu einem gewissen Grad ein Biradikal und besitzt als solches eine etwas erhöhte Reaktionsfähigkeit. Eine ganze Reihe von organischen Verbindungen kann daher durch Sauerstoff direkt, meist unter Bildung von Peroxiden oder Hydroperoxiden, oxidiert werden. Die Oxidationsgeschwindigkeit ist dabei nicht nur abhängig von der erforderlichen Zeit zur Bildung der Peroxide, sondern auch noch von deren Zerfallsgeschwindigkeit. Allgemein ist diese Autoxidation zu langsam für technische Prozesse. Wie schon erwähnt, müssen Druck und/oder Temperatur erhöht werden, um die Reaktionsgeschwindigkeit angemessen erhöhen zu können.

Der Angriff des Sauerstoffs erfolgt vorwiegend durch radikalische oder ionische Sprengung von C-H und C-Metall-C-Bindungen oder auch durch Addition an Doppelbindungen. Um die Reaktion schnell in Gang zu bringen, sind Initiatoren erforderlich, die zuerst die gewünschte bzw. erforderliche Anfangskonzentration an Radikalen liefern, um die Kettenreaktion des oxidativen Abbaus zu starten. Die einmal eingeleitete Reaktion kann aber auch durch eine Abbruchreaktion des Typus

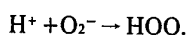


zum Stillstand gebracht werden. Auch die als Radikalfänger bekannten Antioxidantien können den Fortgang der Reaktion verhindern. Es ist daher von grosser Bedeutung, dass dafür gesorgt wird, dass stets genügend freie Radikale vorhanden sind. Den weiteren Ablauf der Reaktion kann man mit geeigneten Katalysatoren steuern.

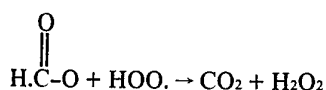
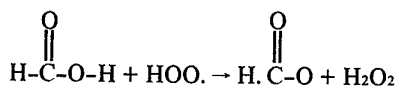
Das erfindungsgemässe Verfahren zur Reduktion des chemischen Sauerstoffbedarfs von Wasser und Abwasser (CSB oder COD), welches durch oxidierbare Stoffe belastet ist, mittels kontinuierlicher katalytischer Oxidation ist dadurch gekennzeichnet, dass man als Promotor vollständig oder teilweise angeregte, dissoziierte und/oder ionisierte Gase oder Gasgemische in einer solchen Menge verwendet, um genügend freie Radikale zu bilden, welche die Oxidation einleiten und auch den gebrauchten Katalysator kontinuierlich regenerieren bzw. reaktivieren.

Die Anregung bzw. Ionisation oder Dissoziation des gasförmigen Reaktionspartners erfolgt zweckmässigerweise durch Strahlung oder elektrische Energie, z.B. in einem Feld

mit Townsend- oder Coronaentladung. Die dabei gebildeten angeregten, metastabilen, dissoziierten oder ionisierten Gasteilchen reagieren in der Regel in Wasser ausserordentlich rasch unter Bildung von Radikalen, die zu Peroxiden führen, z.B.

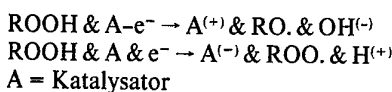


Diese Radikale reagieren beispielsweise mit Ameisensäure gemäss den nachfolgenden Formeln

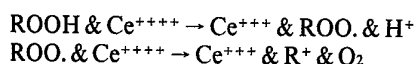


Mittels geeigneter Mischvorrichtungen kann jedes beliebige Verhältnis von aktivem Gas und Abwasser hergestellt werden, und sehr hohe Konzentrationen an freien Radikalen lassen sich gewinnen. Dieser erste Schritt der Reaktionsfolge ist geschwindigkeitsbestimmend. Für häusliche Abwässer genügt in der Regel eine Zudosierung von 1 Grammäquivalent Gasionen pro 1 m³ Abwasser. Das Verhältnis von positiven zu negativen Gasionen ist dabei bevorzugt 2:1 bis 5:1.

In einem nächsten Schritt müssen die entstandenen Peroxi- oder Hydroxi-Verbindungen zersetzt werden, ein Vorgang, der bevorzugt katalytisch gesteuert und beschleunigt wird. Der Katalysator wirkt, indem er entweder Elektronen aufnimmt oder abgibt, z.B.



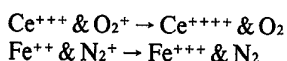
Als wirksame Katalysatoren kommen daher die Metalle in Frage, welche leicht ineinander überführbare Wertigkeiten besitzen, wie z.B. Eisen, Kobalt, Chrom, Mangan, Molybdän, Vanadium, Cer, Kupfer usw., zum Teil können sie in Form ihrer Oxide oder Salze benutzt werden.



Man verwendet wenn möglich nicht lösliche Katalysatoren. Es können auch Mischungen von Katalysatoren eingesetzt werden.

Um nun diesen Katalyten aktiv zu halten, muss er dauernd ersetzt oder regeneriert bzw. reaktiviert werden. Bei Chargenbetrieb ist ein solches Vorgehen ohne weitere Schwierigkeit möglich. Bei kontinuierlichen Systemen ist aber die Abtrennung des «verbrauchten» Katalyten verbunden mit der Regeneration mit erheblichen Installationen und Betriebskosten und höchstens dort tragbar, wo es sich um die Gewinnung wichtiger bzw. wertvoller Industrie- und Handelsprodukte handelt, niemals aber bei Abwasser.

Im Gegensatz zu allen bekannten Verfahren enthält das erfindungsgemässe Verfahren eine kontinuierliche Regeneration durch ständige Zufuhr entsprechender Gasionen, z.B.



Der Katalysator kann in einen eigenen geschlossenen Kreislauf geführt oder aber einfacher direkt oder auf einem

Träger aufgezogen, stets in der Reaktionszone behalten werden.

Im erfindungsgemässen Verfahren kann die Anregung, Dissoziation und/oder Ionisation der gasförmigen Reaktionspartner derart gesteuert werden, dass immer eine ausreichende Menge aktiver Gasteilchen vorhanden ist, um

a) genügend freie Radikale für den Start der Kettenreaktion zur Verfügung zu haben, was man an der Bildung von Hydroxiverbindungen (Redoxpotential) feststellen kann, und

b) den Katalyten kontinuierlich zu regenerieren bzw. konstant aktiv zu halten.

15

Diese Regulierung kann durch die Wahl der Spannung im Entladungsraum bzw. der Strahlungsintensität sowie der Verweilzeit des Gases und seiner Dichte bei der Aktivierung erfolgen.

20 Mit dem erfindungsgemässen Verfahren lassen sich die das Wasser belastenden Stoffe wahlweise vollständig oder partiell oxidieren. Der Salzgehalt der Flüssigkeit wird dabei normalerweise nicht erhöht.

Die Luft- bzw. Gasmenge kann derart zugemischt werden, dass neben der Oxidation eine Sättigung, zumindest eine Anreicherung, an gelöstem Sauerstoff eintritt.

Vorteilhaft hat sich ein weiterer Überschuss an aktivierten Gasteilchen erwiesen, denn sie selbst und der bei den Reaktionen entstehende Sauerstoff in statu nascendi besitzen

30 bekanntermassen eine stark entkeimende Wirkung.

Die Oxidation lässt sich derart steuern, dass das behandelte Abwasser ein Redoxpotential über +450 Millivolt aufweist. Mit dieser Arbeitsweise erreicht man, dass das Abwasser steril ist. Das Verfahren eignet sich daher nicht nur

35 für die Behandlung von Abwasser, sondern ebenso für die Reinigung und Aufbereitung von Trinkwasser.

Eine besondere Ausführungsart des erfindungsgemässen Verfahrens stellt die Durchführung mittels Teilstrom dar, indem der praktische Betrieb solcher Abwasser-Reinigungsanlagen gezeigt hat, dass es gar nicht immer erforderlich ist, sämtliches Abwasser mit dem aktiven Gas zu vermischen. Vielfach genügt es, wenn ein Teilstrom behandelt wird und man diesen zusammen mit dem Rest über den Katalyten führt. In diesem Falle ist es jedoch erforderlich, dass bei der

45 Katalyse genügend Sauerstoff für die Oxidation der Schmutzstoffe zur Verfügung steht, was durch Einleitung von normaler atmosphärischer Luft möglich ist.

Beispiel 1

50 Mechanisch vorgereinigtes kommunales Abwasser mit einem CSB von 200 mg/l wird in einem geeigneten Reaktions- oder Stoffaustausch-System intensiv mit atmosphärischer Luft vermischt, welche zuvor durch stille Entladung mindestens teilweise angeregt, dissoziiert und/oder ionisiert wurde. Der Zusatz an aktiven Gasteilchen soll mindestens 1

55 Grammäquivalent pro 1 m³ Wasser betragen.

In dem so imprägnierten Wasser bilden sich sofort genügend Radikale, aus denen Hydroxiverbindungen entstehen. Das Wasser wird unverzüglich mit einem Mangankatalyten

60 in Kontakt gebracht, der die eingesetzte Oxidation als Kettenreaktion zu Ende führt. Die zugeführten aktiven Gasteilchen genügen, um auch den Mangankatalyten aktiv zu halten. Der Ablauf der nur 2 Minuten dauernden Behandlung zeigt einen CSB von 19 mg/l.

65

Beispiel 2

Industrielles Abwasser mit einem Gehalt von 150 mg/l Phenol wird in einem geeigneten Reaktions- oder Stoffaus-

tauschsystem intensiv mit atmosphärischer Luft, welche zuvor in einem Raum mit Coronaentladung teilweise ionisiert wurde, vermischt. Pro Kubikmeter Abwasser sollen mindestens 2 Grammäquivalente Gasionen in 10 m³ Luft zudosiert werden. Das Luft-Wasser-Gemisch wird mit einem Kupferkatalyten in Kontakt gebracht. Das ablaufende Wasser weist einen Phenolgehalt von weniger als 0,01 mg/l auf. Die Verweilzeit in der Anlage beträgt 1 Minute.

Beispiel 3

Von einem mechanisch vorgeklärten Abwasser wird ein Teilstrom von 20% des Gesamtvolumens mit aktivem Gas vermischt und anschliessend wieder mit dem Hauptstrom vereinigt und über einen Molybdänkatalyten geführt und gleichzeitig atmosphärische Luft mit einer für vollständige Oxidation ausreichenden Menge Sauerstoff einleitet.