

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 155590 B

(21) Patentansøgning nr.: 3774/76

(51) Int.Cl.⁴ C 02 F 1/72

(22) Indleveringsdag: 20 aug 1976

(41) Alm. tilgængelig: 23 feb 1977

(44) Fremlagt: 24 apr 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 22 aug 1975 FR 7525974

(71) Ansøger: *PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN; 25 boulevard de l'Amiral Bruix; 75116 Paris, FR

(72) Opfinder: Marie-Christine *Daude-Lagrange; FR

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Fremgangsmåde til rensning af vand ved oxidation, især industrispildevand og råvand

(56) Fremdragne publikationer

DK ans. nr. 5468/74 (145178)
DE pat. nr. 270239
US pat. nr. 1078918, 3454427

DK 155590 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde af den i krav 1's indledning angivne art til rensning af vand, nærmere bestemt industrispildevand og råvand, bestående af en oxidation med oxygen i en elektronisk anslået form kendt som singlet oxygen ($^1\text{O}_2$).

Det er kendt at anvende oxidationsmidler, såsom hydrogenperoxid, chlor eller natriumhypochlorit, til rensning af vand, især ved behandling af industrispildevand indeholdende toksiske forbindelser, såsom cyanider, cyanohydrin eller phenoler, og til at reducere det kemiske oxygenforbrug (COD) af råvand forurenet med organiske forbindelser, når der skal fremstilles drikkevand.

Man har foreslået adskillige metoder til det formål at fjerne cyanider fra cyanidforurennet vand, idet cyaniderne er særligt farlige stoffer på grund af deres toxicitet.

Oxidation af cyanider ved hjælp af chlor eller hypochlorit er en fremgangsmåde, der hyppigt anvendes, og som fører til cyanater, og herefter, hvis der anvendes et acceptabelt oxidationsmiddel, fører det til carbondioxid og ammoniak. Denne behandling frembyder den fordel, at den er let at regulere ved at måle oxidations-reduktionspotentiallet. Imidlertid kræves det, at pH af det behandlede vand ligger mellem 11,5 og 12, hvilket hyppigt gør det nødvendigt at regulere pH før og efter behandlingen. En sådan regulering er ofte vanskelig, især når der er tale om en kontinuerlig behandling. Endvidere fører tilsætning af chlor eller hypochlorit til en forøgelse af vandets saltindhold.

Oxidation af cyanider til cyanater ved hjælp af hydrogenperoxid er ligeledes en behandling, der kan anvendes. Denne fremgangsmåde frembyder den fordel, at den ikke nødvendiggør en indstilling af pH og ikke fører til en forøgelse af vandets saltindhold. Den er særlig velegnet til diskontinuerlig behandling af koncentreret industrispildevand. På den anden side er en oxidation ved hjælp af hydrogenperoxid i fortyndede opløsninger meget langsom, og for at accelerere processen er det nødvendigt at anvende katalysatorer i form af et kobbersalt i en relativt høj dosis. Faktisk er et molært forhold mellem hydrogenperoxid og cyanid nær ved 3 nødvendigt, hvilket også påvirker behandlingsomkostningerne.

Oxidation af cyanohydriner ved hjælp af hydrogenperoxid er beskrevet i fransk patentskrift nr. 2.126.576. Ifølge den deri skrevne fremgangsmåde omdannes cyanohydriner til let hydrolyserbare oxamider. Mængden af hydrogenperoxid, der skal anvendes, er mindre end den, der er nødvendig ved oxidation af cyanider. Et molært forhold mellem hydrogenperoxid og cyanid på cirka 2 er normalt tilstrækkeligt. Endvidere er anvendelsen af en katalysator unødvendig.

Phenoler kan på lignende måde oxideres med forskellige reagenser,

såsom chlordioxid, der er særlig velegnet til denne behandling. Hydrogenperoxid kan ligeledes anvendes i nærværelse af ferro-ioner som katalysator, men det molære forhold mellem hydrogenperoxid og phenol skal være højt, normalt over 9.

Kemisk oxidation af organiske stoffer indeholdt i råvand fjernes normalt ved oxidation med natriumhypochlorit eller chlordioxid. Anvendelsen af hydrogenperoxid er mulig i nærværelse af et ferrosalt, men det er nødvendigt at arbejde ved en pH-værdi på cirka 4, hvilket gør anvendelsen af processen vanskelig ved behandling af råvand.

I fortsættelse af den forskning, der foregår inden for dette område med anvendelse af oxidationsmidler ved rensning af vand, har man udviklet en fremgangsmåde, der gør det muligt, uanset hvilken begyndelseskoncentration der foreligger i vandet af toksiske produkter, såsom cyanider, sulfocyanider, cyanohydriner, phenoler, nitritter, sulfider, aldehyder eller hexavalent chrom under særligt fordelagtige betingelser at opnå vand med praktisk taget intet residuelt indhold af toksiske forbindelser, hvorved man også i væsentlig grad reducerer råvandets kemiske oxidationsforbrug.

Denne hidtil ukendte fremgangsmåde til rensning af industri-spildevand og råvand er ejendommelig ved, at der tilsættes lige store molære mængder hydrogenperoxid og natriumhypochlorit eller brom, således at der dannes singlet-oxygen in situ.

I singlet-tilstanden kompenserer alle elektronerne i et molekyle hinandens spin to og to, medens der i triplet-tilstanden findes to elektroner med parallelle spin. I hovedparten af tilfældene er den fundamentale tilstand for molekylet en singlet-tilstand, men oxygen er en vigtig undtagelse, idet den normale tilstand her er en triplet, hvor de to mulige singlet-tilstande kun opnås ved visse kemiske reaktioner eller ved fotokemisk behandling af triplet-oxygen.

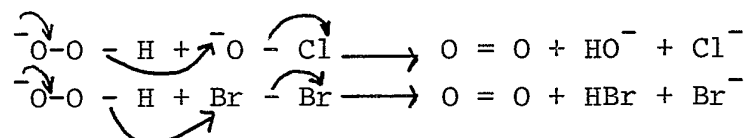
Singlet-oxygen, der kan fremstilles ved forskellige kemiske eller fotokemiske metoder, er beskrevet af forskellige forfattere, især af E. McKeown og William A. Waters, J. Chem. Soc. (B) 1966, side 1040

1046 og af Charles Tanielian og Maurice Letort i "Chimie et Industrie - Genie Chimique", side 102-106, oktober 1969.

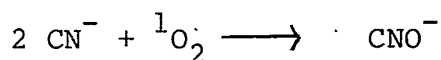
Det har overraskende vist sig, at man ved at fremstille singlet-oxygen in situ i vand, der skal renses, opnår en særlig stor virkning af dette oxidationsmiddel til at ødelægge toksiske forbindelser, der er til stede i industrispildevand, samt organiske forbindelser i råvand.

Opfindelsen angår derfor en fremgangsmåde til rensning af vand, især industrispildevand og råvand ved oxidation, hvor der til vandet sættes hydrogenperoxid og natriumhypochlorit eller brom ved pH-værdi på mellem 7 og 12, fortrinsvis 9, og fremgangsmåden ifølge opfindelsen er som nævnt ovenfor ejendommelig ved, at der tilsættes lige store molære mængder hydrogenperoxid og natriumhypochlorit eller brom, således at der dannes singlet-oxygen in situ.

To kendte kemiske metoder er anvendt til fremstilling af singlet-oxygen, idet de involverer reaktioner, der er industrielt tilgængelige og billige i drift, nemlig indvirkning af hydrogenperoxid på natriumhypochlorit og indvirkning af hydrogenperoxid på brom efter følgende reaktioner:



Ved behandling af cyanidholdigt vand fører indvirkningen af singlet-oxygen på cyanider til dannelse af cyanater ifølge reaktionsligningen:



Ved sammenligning af virkningen af singlet-oxygen genereret af H_2O_2 - NaClO -parret eller af H_2O_2 - Br_2 -parret med virkningen af disse oxidationsmidler anvendt separat ser man, at singlet-oxygen fører til særdeles overraskende gode resultater. Reaktionshastigheden er høj, og der kræves kun et lille overskud af oxidationsmidlet. Endvidere er det let at regulere systemet, og det er unødvendigt at modificere pH-værdien af det behandlede vand. De samme fordele findes ved behandling af cyanohydriner med det samme middel.

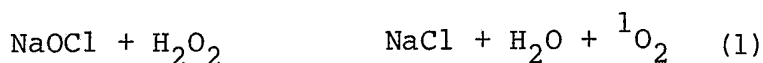
Singlet-oxygen er ligeledes effektivt til at destruere phenoler, og anvendelsen af dette reagens er langt mere fordelagtig end en an-

vendelse af hydrogenperoxid alene, idet der ikke kræves nogen katalysator ved processen.

Singlet-oxygen gør det ligeledes muligt at fjerne en betydelig del af de organiske stoffer, der findes i råvand, og herved reduceres det kemiske oxygenforbrug i betragtelig grad, hvilket ofte er nødvendigt, når der skal fremstilles drikkevand ud fra råvand til forsyning af store byer.

Anvendelsen af singlet-oxygen genereret ved indvirkning af hydrogenperoxid på natriumhypochlorit har vist sig at være den mest praktiske og mest økonomiske metode. Ansøgeren har derfor udført det største udviklingsarbejde inden for anvendelsen af denne teknik, men den anden metode til fremstilling af singlet-oxygen, hvor man lader hydrogenperoxid indvirke på brom, er lige så anvendelig ved behandling af vand ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

Ifølge denne foretrukne udførelsesform af opfindelsen bringes parret H_2O_2 -NaClO til at indvirke på vand eller vandige opløsninger, der skal behandles, i en mængde på 1 mol hydrogenperoxid til 1 mol natriumhypochlorit ifølge reaktionen (1):



medens reaktionsmediets pH-værdi holdes mellem 7 og 12, fortrinsvis på ca. 9. I praksis anvendes dog et lille overskud af hydrogenperoxid af størrelsesordenen 1 - 5% for at gøre kontrollen med reaktionen lettere.

Ved behandling af cyanidholdigt vand ville en pH-værdi på under 9 føre til en spontan frigivelse af det flygtige og særdeles toksiske hydrogencyanid, men i praksis er cyanidholdigt spildevand generelt alkalisk, og tilførsel af reagenserne kan derfor foretages uden indstilling af pH.

Fremgangsmåden kan anvendes på ethvert cyanidholdigt spildevand, uanset koncentrationen af de toksiske produkter; f.eks. kan spildevand med et indhold på 0,1 g/l til 100 g/l CN^- ioner anvendes, og fremgangsmåden er lige så effektiv ved behandling af fortyndede opløsninger som ved behandling af koncentrerede opløsninger. Når det drejer sig om stærkt koncentrerede opløsninger, er det normalt nødvendigt at tilføre reagenserne progressivt for at undgå en væsentlig opvarmning af opløsningen.

På grund af singlet-oxygenets store aktivitet er det generelt ikke nødvendigt at tilsætte noget væsentligt overskud af oxidationsmidlet for at opnå fuldstændig destruktion af de toksiske forbindelser. Når det drejer sig om cyanider, foretrækkes et overskud af singlet-oxygen på 20-40 % i forhold til den stœkiometriske mængde, og dette er normalt tilstrækkeligt, hvilket viser den væsentlige forbedring, der ifølge opfindelsen opnås i forhold til de kendte metoder. For spildevand indeholdende cyanohydriner skal oxygen/ CN^- -forholdet generelt ligge mellem 2 og 3, og når det drejer sig om phenoler, varierer det molære forhold oxygen/phenol med koncentrationen af phenol og skal generelt ligge mellem 4 og 10 for phenol.

Hvis den omhandlede fremgangsmåde anvendes til behandling af råvand, skal mængden af oxidationsmiddel beregnes under hensyntagen til den totale mængde oxiderbare urenheder i råvandet.

Nedbrydning af cyanider og phenoler og behandling af råvand ved hjælp af singlet-oxygen-processen ifølge opfindelsen udføres ved stuetemperatur, dvs. temperaturer, der kan variere fra 5 til 20°C, men behandlingen kan uden ulempe udføres ved højere temperaturer, hvis vandet, der skal behandles, har en sådan temperatur. På den anden side har det vist sig ved behandling af cyanohydriner, at en stigning i temperaturen op til 80°C ved slutningen af behandlingen påvirker oxidationen i gunstig retning.

Oxidationshastigheden for de forbindelser, der skal fjernes ved behandlingen med singlet-oxygen, er meget høj i alle koncentrationer. Reaktionen er praktisk taget momentan for fortyndede opløsninger og råvand, idet der ikke er nogen risiko for opvarmning. Når det drejer sig om koncentrerede opløsninger, for eksempel med et indhold på mere end 10 g/l oxiderbare forbindelser, er den nødvendige reaktionstid i praksis længere: 20 minutter for destruktion af cyanider, 45 minutter for phenoler, idet reagenserne skal bringes i kontakt med spildevandet lidt efter lidt for at undgå for stor en opvarmning af vandet.

Tilsætningen af reagenserne, der genererer singlet-oxygen i vandet, kan udføres på vilkårlig måde. Til en diskontinuerlig behandling af spildevand foretrækkes det generelt først at tilsætte hele mængden af hydrogenperoxid eller en del deraf i form af en

vandig opløsning med en koncentration på 1 - 70%, hvorefter man tilsætter natriumhypochlorit med en koncentration på 1 - 50 chlorometriske grader. For at begrænse opvarmningen af spildevandet ved tilsætning af koncentrerede opløsninger foretrækkes det hyppigt at tilføre begge oxidationsmidler i fortyndet form.

Tilførselsmåden for reaktanterne til vandet, der skal behandles, er særlig vigtig. For at undgå et tab af singlet-oxygen ved for hurtig frigivelse er det nødvendigt at tilføre reagenserne under ringe omrøring i centrum af opløsningen, der skal behandles. Når kontinuerlige strømme af råvand eller fortyndet industrispildevand skal behandles, er den naturlige omrøring ved turbulens i væsken generelt tilstrækkelig.

Mængden af tilsat reagens ved behandlingen skal kontrolleres ved hjælp af en passende anordning. Anvendelsen af doseringspumper er generelt tilfredsstillende. Rensningsreaktionen må ligeledes kontrolleres, og det er praktisk at gøre dette ved potentiometri, idet der anvendes et par Or-Calomel Redox-elektroder, hvor passagen til et positivt potentiale indikerer, at reaktionen er fuldstændig. I hvert enkelt tilfælde skal potentiometrene imidlertid kalibreres, idet visse typer af industrispildevand kan udvise afvigelser ved reaktionens slutning.

Det har også vist sig, at det for at gøre reguleringen lettere er fordelagtigt at have et ringe overskud af hydrogenperoxid af størrelsesordenen 1 - 5 % i forhold til natriumhypochlorit.

De følgende eksempler illustrerer den omhandlede fremgangsmåde. I disse eksempler er analyseringen af cyanid i form af CN^- udført ved to klassiske metoder, nemlig ved kolorimetri og ved hjælp af pyridin-pyrazolon og anvendelse af en elektrode, der er specifik over for CN^- -ioner. Phenolerne blev analyseret ved amino-4-antipyrin-metoden, og det kemiske oxygenforbrug (COD) blev bestemt ifølge fransk standard T 90 - 101.

EKSEMPEL 1

En liter af en vandig opløsning af 0,1885 g/l natriumcyanid, der indeholdt en ækvivalent på 100 mg CN^- , behandledes ved 20°C med 2,5 ml hydrogenperoxid (3,5 %) og 14,5 ml natriumhypochlorit (5 chlorometriske grader) svarende til et molært forhold $^1\text{O}_2/\text{CN}^- = 1,32$. Efter 3 minutters forløb var indholdet af CN^- i den behandlede opløsning under 0,1 mg/l.

EKSEMPEL 2

200 ml af en 25,5 g/l vandig opløsning af kaliumcyanid, der indeholdt 10 g/l CN^- , behandledes ved 20°C med 4 ml 35 % hydrogenperoxid og 23 ml (50 chlorometriske grader) natriumhydrochlorit, hvilket svarer til et molært forhold $^1\text{O}_2/\text{CN}^- = 1,05$.

Tilsætningen af hypochlorit skal være progressiv for at undgå en for kraftig opvarmning af opløsningen. Efter 18 minutter var indholdet af CN^- i opløsningen under 0,4 mg/l.

EKSEMPEL 3

For at sammenligne virkningen af anvendelsen af singlet-oxygen i forhold til hydrogenperoxid på vandige opløsninger med forskellige koncentrationer af cyanid blev de to nedenfor anførte behandlinger udført:

A. En liter af en 0,1185 g/l vandig opløsning af natriumcyanid, svarende til en ækvivalent på 100 mg CN^- , behandles ved 20°C med 9,9 ml 3,5 % hydrogenperoxid svarende til et molært forhold $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CN}^- = 3$.

For at accelerere reaktionen anvendes kobber som katalysator i en mængde på 100 mg/l af $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

Efter 118 minutters reaktionstid er indholdet af CN^- i den behandlede opløsning under 0,1 mg/l.

B. En liter af en vandig opløsning med et indhold på 18,85 g/l natriumcyanid svarende til 10 g CN^- behandles ved 20°C med 99 ml 35 % hydrogenperoxid svarende til et molært forhold $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CN}^- = 3$.

100 mg/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ sættes ligeledes til opløsningen. Efter 10 minutters reaktionstid er indholdet af CN^- i opløsningen under 0,1 mg/l.

EKSEMPEL 4

For at sammenligne virkningen af singlet-oxygen med virkningen af natriumhypochlorit på vandige opløsninger med forskellige indhold af natriumcyanid, udførtes de nedenfor anførte behandlinger:

A. En liter af en vandig opløsning indeholdende 0,1885 g/l natriumcyanid svarende til 100 mg CN^- behandles ved 20°C med 2,4 ml (50 chlorometriske grader) natriumhypochlorit svarende til et molært forhold $\text{NaClO}/\text{CN}^- = 1,40$.

pH i opløsningen skal op over 12, medens en behandling med singlet-oxygen kun kræver en pH-værdi på 9.

Efter 30 minutters behandling er indholdet af CN^- under 0,1 mg/l.

B. Koncentrationen af cyanider i vandet, beregnet som CN^- , må ikke overskride 1 - 2 g/l, da reaktionen er exotherm. Ved højere koncentrationer fører en væsentlig temperaturforøgelse til frigivelse af cyanogenchlorid.

For at behandle en opløsning med 10 g/l CN^- er det derfor nødvendigt at fortynde opløsningen.

En sammenligning af resultaterne fra eksempel 3 og 4 med eksemplerne 1 og 2 viser klart den overlegenhed, som fremgangsmåden ifølge opfindelsen har i forhold til behandling med hydrogenperoxid og natriumhypochlorit hver for sig, uanset begyndelseskonzentrationen af CN^- .

EKSEMPEL 5

En liter af en vandig kaliumcyanidopløsning indeholdende 25 mg/l svarende til 10 mg/l CN^- behandles ved 20°C med 0,3 ml 3,5 % hydrogenperoxid og 1,5 ml (5 chlorometriske grader) natriumhypochlorit svarende til et molært forhold $^1\text{O}_2/\text{CN}^- = 1,36$. Destruktionen af cyaniderne er praktisk taget momentan.

EKSEMPEL 6

En liter af en vandig natriumcyanidopløsning indeholdende 255 mg/l svarende til 100 mg/l CN^- behandles ved 20°C med en blanding af hydrogenperoxid og brom. Til dette formål fortyndes rent brom 100 gange i 1N NaOH, og herefter sættes 1,3 ml 7% hydrogenperoxid og 5 ml af bromopløsningen til den vandige opløsning svarende til et molært forhold $^1\text{O}_2/\text{CN}^- = 1,5$.

Efter 15 minutter er destruktionsen af cyanid fuldstændig.

EKSEMPEL 7

500 ml industrispildevand indeholdende 480 mg/l acroleincyanohydrin svarende til 150 mg/l CN^- behandles ved 20°C med hydrogenperoxid-natriumhypochlorit. Til dette formål sættes 32,3 ml 0,7 % hydrogenperoxid og 25 ml (5 chlorometriske grader) natriumhypochlorit til vandet svarende til et molært forhold $^1\text{O}_2/\text{CN}^- = 3$.

Efter 60 minutter er indholdet af CN^- under 1 mg/l.

EKSEMPEL 8

500 ml af samme industrispildevand som i eksempel 7 behandles med den samme mængde reagenser; dog arbejdes ved 80°C . Resultaterne er identiske.

EKSEMPEL 9

500 ml af det samme industrispildevand som i eksempel 7 behandles ved 20°C med 18 ml 0,7% hydrogenperoxid og 21 ml (5 chlorometriske grader) natriumhypochlorit svarende til et forhold $^1\text{O}_2/\text{CN}^- = 2,5$, og temperaturen hæves progressivt fra 20 til 80°C i løbet af 60 minutter.

Efter 60 minutters reaktionstid er indholdet af CN^- under 1 mg/l.

EKSEMPEL 10

500 ml af det samme industrispildevand som i eksempel 7 behandles ved 80°C ved i centrum af spildevandet at tilføre 16,5 ml 0,7% hydrogenperoxid og 18,5 ml (5 chlorometriske grader) natriumhypochlorit svarende til et forhold på $^1\text{O}_2/\text{CN}^- = 2,2$.

Efter 30 minutters reaktionstid er CN^- indholdet lig med 0,3 mg/l.

I sammenligning med resultaterne opnået i eksempel 7 har tilførsel af reagenserne i centrum af opløsningen i stedet for en simpel overfladetilsætning gjort det muligt at reducere mængden af nødvendige reagenser til behandlingen, idet forholdet $^1\text{O}_2/\text{CN}^-$ er reduceret fra 3 til 2,2.

EKSEMPEL 11

500 ml af en vandig opløsning indeholdende 100 mg/l phenol behandles ved 20°C med 5,5 ml 7 % hydrogenperoxid og 6 ml (50 chlorometriske grader) natriumhypochlorit, svarende til et forhold $^1\text{O}_2/\text{phenol} = 8,15$.

Efter 13 minutters reaktion er det residuelle phenolindhold lig med 0,4 mg/l.

EKSEMPEL 12

Som i eksempel 11 behandles en vandig opløsning indeholdende

1 g/l phenol ved 20°C med 17 ml 7 % hydrogenperoxid og 17 ml (50 chlorometriske grader) natriumhypochlorit svarende til et forhold $^1\text{O}_2/\text{phenol} = 6,1$.

Efter 44 minutters reaktionstid er phenolindholdet lig med 0,4 mg/l.

EKSEMPEL 13

For at behandle en liter flodvand med en COD-værdi på 15,6 mg O_2 /l ved 20°C fremstilles opløsninger af hydrogenperoxid og natriumhypochlorit med et indhold på henholdsvis 0,78 g O_2 /l og 3,46 g Cl_2 /l, og 10 ml af hver opløsning tilføres vandet, der skal behandles.

Efter 10 minutter er COD-værdien faldet til 7,8 mg O_2 /l svarende til en 50% reduktion af det kemiske oxygenforbrug.

P a t e n t k r a v:

1. Fremgangsmåde til rensning af vand, især industrispildevand og råvand ved oxidation, hvor der sættes hydrogenperoxid og natriumhypochlorit eller brom til vandet ved en pH-værdi mellem 7 og 12, fortrinsvis 9, k e n d e t e g n e t ved, at der til-sættes lige store molære mængder hydrogenperoxid og natriumhypochlorit eller brom, således at der dannes singlet-oxygen in situ.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at singlet-oxygen fremstilles in situ i vandet, der skal behandles, ved indvirkning af hydrogenperoxid på natriumhypochlorit.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at singlet-oxygen fremstilles in situ i vandet, der skal behandles, ved indvirkning af hydrogenperoxid på brom.