



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) **NR. 155276**

(51) Int. Cl.⁴ **B 01 J 33/00, 31/26,**
C 02 F 1/58

(83)

(21) Patentsoknad nr. **802947**
(22) Inngivelsesdag **03.10.80**
(24) Løpedag **03.10.80**
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver **PENNWALT CORPORATION,**
Pennwalt Building,
Three Parkway,
Philadelphia, PA 19102,
USA.

(86) Internasjonal søknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreforingsdag -
(41) Alment tilgjengelig fra **06.04.81**
(44) Utlegningsdag **01.12.86**
(72) Oppfinner **ROGER THOMAS CLARK,**
Pottstown, PA,
DAVID MILTON GARDNER,
Collegeville, PA,
USA.

(74) Fullmektig **A/S Oslo Patentkontor**
Dr.ing. K. O. Berg, Oslo.

(30) Prioritet begjært **04.10.79, USA, nr. 081925.**

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FREMANGSMÅTE VED KATALYTISK SPALNING AV**
HYPOKLORITT SAMT KATALYSATOR FOR ANVENDELSE
VED FREMANGSMÅTEN.

(57) Sammendrag

Hypokloritt i vandige oppløsninger spaltes ved at dette bringes i kontakt med et oksyd eller hydroksyd av jern, kobber, magnesium, nikkel eller kobolt på en bærer av en organisk harpiksmatrise som kan være sintret termoplastisk harpiks så vel som en polyolefin, halogenert polyolefin eller polyvinylidenhalogenidpolymer.

(56) Anførte publikasjoner **BRD (DE) utl.skrift nr. 2104019,**
Britisk (GB) patent nr. 930093,
USA (US) patent nr. 3051662, 3843606,
Australsk (AU) patent nr. 432303.

Hypoklorittioner i vandig oppløsning virker korroderende på mange metaller og er sterkt giftig for alle organismer som lever i vann. Industrielle avfallsutslipp som inneholder vandig hypokloritt er resultatet av mange fremgangsmåter slik som ved fremstillingen av hypokloritt- og tørrbleking. Før dette avfall kan føres ut i offentlige vann er det nødvendig med behandling for å fjerne hypoklorittioner.

- 10 Forskjellige metoder som omfatter fotokjemisk-, termisk- og kjemisk-induserte avspaltninger er blitt foreslått for å fjerne hypokloritt fra fortynnet vandig oppløsning. For anvendelse i stor industriell målestokk er kjemiske metoder de mest vanlig anvendte. Kjemiske metoder, som omfatter anvendelsen av f.eks. H_2O_2 , $NaSH$, HCl og SO_2 er alle 15 dyre når det gjelder meget store mengder av fortynnet vandig hypokloritt. Systemer for behandling av avfall som forbruker store mengder av disse kjemikalier skaper en vesentlig økonomisk belastning ved fremgangsmåtene de 20 tar del i.

- Det eksisterer et behov for en økologisk effektiv og økonomisk sund metode for spaltning av store mengder fortynnet hypokloritt. Ett grunnlag for et slikt system er spaltningen av hypokloritt ved heterogene fast-sjikt-katalysatorer for å gi kloridion og oksygen. Et antall slike katalysatorer omfattende oksydene og hydroksydene av jern, kobber, magnesium, nikkel og kobolt er blitt beskrevet i litteraturen. Av disse katalysatorer er de som er fremstilt fra 30 kobolt de mest aktive.

- På grunn av visse praktiske ulemper har fast-sjikt-katalysatorer ikke fått en utstrakt kommersiell anvendelse for spaltning av hypokloritt. F.eks. forårsaker hypokloritt-oppløsningens høye alkalinitet at bindingsunderstøttelsen for de fleste tabletterte og ekstruderte katalysatorer disintegrerer, og reduserer katalysatoren totalt eller delvis til en fin oppslemning. På grunn av problemene forbundet med utvinning og resyklisering av findelte kataly- 35

155276

2

satorpartikler i vandige media, har denne teknologi ikke funnet utstrakt anvendelse. Dessuten, når fast-sjikt-katalysatorer utsettes for avfallsoppløsninger som inneholder både kalsiumioner og hypokloritt, slik som avfall fra tørr-blekingsfremstillingen, mister katalysatoren hurtig aktivitet på grunn av kalsiumkarbonatspaltning i katalysatorporene. Reaktivering av inaktivert katalysator er vanskelig.

10 Følgelig er det en hensikt med foreliggende oppfinnelse å fremskaffe en effektiv og økonomisk sund metode for spaltning av hypokloritt inneholdt i vandige industrielle avfallsstrømmer, inklusive de som inneholder oppløste og suspenderte kalsiumsalter. En ytterligere hensikt med nærværende oppfinnelse er å fremskaffe en katalysator for anvendelse ved foreliggende oppfinnelse som er effektiv, ikke-forurensende og har lang levetid.

20 Nærværende oppfinnelse vedrører katalysatorpellets med evne til å spalte hypokloritt, som består av en pulverisert aktiv katalysator og et harpiksbindemiddel som beskrevet i krav 4. Katalysatorpellets'ene ifølge nærværende oppfinnelse er spesielt egnede for behandling av avfallsstrømmer som inneholder hypokloritt i faste sjikt og har forbedret motstandsevne overfor disintegrering sammenlignet med kjente tabletterte og ekstruderte katalysatorer. Fremgangsmåte ved katalytisk spaltning med den her beskrevne katalysator, såsom ved fast-sjikt-spaltning av hypokloritt, utgjør et annet formål med nærværende oppfinnelse, og er beskrevet i krav 1's karakteriserende del.

30 De vandige oppløsninger som inneholder hypokloritt som kan behandles ifølge fremgangsmåten for nærværende oppfinnelse og med katalysatorpellets som er beskrevet her, kan være enhver vandig oppløsning som inneholder hypoklorittioner slik som hypoklorsyre eller salter av hypoklorsyrer, spesielt alkalimetall- og jordalkalimetallsaltene.

En vanlig kilde til vandige strømmer som inneholder hypoklorittioner er avfallsvannet fra rensing i et klorfortet-

ningsanlegg hvor de ikke-kondenserbare sluttgasser, "tail-gases", renses med en kaustisk oppløsning for å hindre gjenværende klor fra å komme ut i atmosfæren. Denne rensestrøm inneholder alkalimetallhypokloritt som må spaltes før den føres ut i offentlig vann. Andre kilder til van-
5 dige avfallsvann som inneholder hypokloritt som kan behandles ifølge metoden for nærværende oppfinnelse forekommer ved fremstillingen av klor-kaustikk og tørrbleking.

- 10 Metoden for behandling av forskjellige kjemiske strømmer i en fast-sjikt-reaktor er velkjent og danner som sådan ikke en del av denne oppfinnelse. På lignende måte er en rekke materialer egnet for spaltningen av hypoklorittion kjent. Disse danner heller ikke en del av oppfinnelsen.
- 15 Det er den spesielle katalysatorform og dens anvendelse ved spaltning av hypokloritt som danner grunnlag for nærværende oppfinnelse. I det vesentlige formes kjente katalysatorer for spaltning av hypokloritt til pellets med et organisk harpiksbindemiddel i en matrise og disse pellets
- 20 anvendes ved den kjente fremgangsmåte for spaltning av hypokloritt i et fast sjikt.

- Substanser som er egnet for katalysering av hypoklorittspaltningen omfatter oksyder eller hydroksyder av jern,
25 kobber, magnesium, nikkel eller kobolt.

- 30 Harpiksbindemidlet som danner den andre vesentlige komponent av katalysatorpellets'ene ifølge nærværende oppfinnelse består av organiske harpikser, som er termoplastiske og består av faste polyolefiner eller halogenerte polyolefiner. Det er bare vesentlig at harpiksen er relativt stabil i lange tidsperioder under kontakt med hypokloritt og at den har evne til å danne en pellet som er forholdsvis stabil overfor mekanisk
- 35 disintegrering såvel som kjemisk disintegrering i bruk. Spesielt er det funnet at polyolefiner, halogenerte polyolefiner og polyvinyliden-

155276

4

halogenidpolymerer er egnete. Representative for disse materialer er polyetylen, polypropylen, polytetrafluoretylen og polyvinylidenfluorid.

- 5 Forholdet mellom substansen med evne til å spalte hypokloritt og det organiske harpiksbindemiddel kan variere meget, men generelt vil det ligge innen forholdet 100:1 til 1:10. Forhold på 1:1 til 15:1 er generelt foretrukne. Vektforholdet på ca. 5:1 er blitt funnet å være egnet hvor
- 10 substansen med evne til å katalysere hypoklorittspaltningen er koboltoksyd og den organiske harpiks er enhver av en rekke termoplastiske polymerer. De vesentlige kriterier for utvelgelsen av et egnet forhold er at tilstrekkelig organisk harpiks må være tilstede for å fremskaffe
- 15 en matrise som er stabil overfor mekanisk håndtering og at mengden organisk harpiks ikke overstiger den som vil tillate gjennomtrengning av katalysatorpellets ved hypoklorittopløsningen.
- 20 Størrelsen av pellets'ene er ikke ekstremt kritisk. Hensyn skal tas til at pellets'ene er lette å håndtere og er permeable. Derfor er ekstremt store pellets uønskete, på grunn av den mulige vanskelighet ved hypoklorittgjennomtrengning og den derav følgende effektive anvendelse av
- 25 katalysatorkomponenten. Pellets i en sylindrisk form med en diameter på ca. 3,2 mm og en lengde på ca. 4,8 mm er blitt funnet å være egnet for anvendelse ifølge nærværende oppfinnelse. Mindre katalysatorpartikler av granulartypen er også blitt anvendt med større effektivitet enn
- 30 pellets'ene på grunn av det forholdsvis større tilgjengelige overflateareal. Den foretrukne partikkelstørrelse er 18 - 35 mesh.
- 35 Pellets'ene fremstilles slik at findelte katalysatorer for spaltning av hypokloritt dispergeres inngående i den organiske harpiksmatrise. En metode for å oppnå dette er å male pulveriserte katalysatorer og pulverisert organisk harpiks, f.eks. i en kulemølle, og forme de intimt blandede

te pulveriserte blanding til tabletter eller pellets ved å komprimere dem i en vanlig maskin og deretter sintre pellets'ene ved eller omkring den organiske harpiks' myknings-temperatur. Det er ønskelig at oppvarmningen finner sted ved en temperatur tilstrekkelig høy til at sintring kan finne sted, men ikke så høy at man ødelegger pellets'ens fysikalske form. Katalysatorpartiklene av granular type er blitt fremstilt ved knusing av pellets'ene og sikting til et bestemt størrelsesområde. En ekvivalent katalysator kan fremstilles direkte ved ekstrudering fulgt av sintring.

Nærværende oppfinnelse kan anvendes ved spaltning av hypoklorittavfallsvann som inneholder kalsiumion. Dette gir spesielle problemer, da kalsiumion tilsynelatende bidrar til katalysatordeaktivering ved spaltning av kalsiumkarbonat i "katalysatorporene". Ved et spesielt aspekt ifølge nærværende oppfinnelse er det funnet fordelaktig å fjerne kalsiumion ved presipitering av kalsiumet som et uoppløselig salt, slik som kalsiumkarbonat, som fjernes før hypoklorittoppløsningen får komme i kontakt med katalysatoren. Det er imidlertid også mulig å behandle hypoklorittoppløsningene som inneholder kalsiumion direkte og periodisk regenerere katalysatoren.

De følgende eksempler vil ytterligere illustrere fremstillingen av katalysatorpellets'ene ifølge nærværende oppfinnelse og deres anvendelse i et fast-sjikt-system for spaltning av hypoklorittoppløsninger.

155276

6

EKSEMPEL 1

5 Et koboltoksydpulver avsatt på silika ble fremstilt ved
langsomt å presipitere kobolthydroksyd fra en vandig opp-
løsning av koboltnitrat som inneholder suspendert kisel-
gur ved tilsetningen av base. Produktet ble vasket med
vann, tørket og kalsinert ved 450°C i 2 timer. Det resul-
terende pulver inneholdt 35 vekt% kobolt som koboltoksyd.

10 Til 15 g av forannevnte pulver tilsettes 5 g polyvinyliden-
fluoridstøpepulver ("Kynar 401"). Blandingen anbringes i
en kulemølle størrelse 000 sammen med 1/4 av full kapasit-
et med keramikk-kuler og malt i 1 time. Den pulveriserte
blanding tabletteres til sylindriske tabletter ca. 3,2 mm
i diameter og 4,8 mm lange ved 676 kgp/cm² og de resulterende
15 tabletter sintres i en ovn ved 180°C i 1 time. De
polymere matrisetabletter er meget aktive med hensyn til
hypoklorittspaltnings og bevarer sin fysikalske integritet
på ubestemt tid under reaksjonsbetingelser.

20 En fast-sjikt katalytisk reaktor ble tilført 100 g kataly-
sator. Simulert industrielt hypoklorittavfallsvann (frem-
stilt som beskrevet nedenfor) behandlet for fjerning av
oppløselig kalsium (0,499 % tilgjengelig klor) ble ført
gjennom reaktoren med en hastighet på 2,25 ml/min.. Ved
25 25°C ble en avløpsoppløsning som inneholder 0,058 % til-
gjengelig klor beholdt, svarende til en 88,4 %'s omdannel-
se av hypokloritt til kloridion og oksygen.

30 Simulert industrielt hypokloritt-avfallsvann ble fremstilt
ved å oppløse 32,4 g kaliumhypokloritt (69,4 % tilgjenge-
lig klor), 166 g natriumklorid og 74,1 g kaliumklorid i
1000 ml destillert vann. Den resulterende oppløsning ble
klargjort ved felling og hypoklorittinnholdet bestemt ved
titrering med natriumtiosulfat (~1,25 % tilgjengelig klor)
35 Andre konsentrasjoner ble fremstilt ved suksessive fortyn-
ninger.

Kalsiumfri hypoklorittoppløsning ble fremstilt ved å be-
handle det foran simulerte industrielle hypoklorittav-

fallsvann med en støkiometrisk mengde natriumkarbonat (1 mol karbonat pr. mol kalsium). Den resulterende suspensjon ble klargjort ved felling, og den klare ovenstående væske ble etter filtrering behandlet med katalysatoren.

5

EKSEMPEL 2

Dette eksempel er identisk med eksempel 1 bortsett fra at nikkel anvendes i stedet for kobolt.

10

EKSEMPEL 3

Dette eksempel er identisk med eksempel 1 bortsett fra at polyetylenpulver anvendes i stedet for polyvinylidenfluoridpulver, og de resulterende tabletter ble sintret i en ovn ved 120°C i 1 time.

15

De resulterende polymere matrisetabletter er aktive med hensyn til hypoklorittspaltning og bibeholder sin fysiske integritet på ubestemt tid under reaksjonsbetingelsene.

20

EKSEMPEL 4

Dette eksempel er identisk med eksempel 1 bortsett fra at polytetrafluoretylen anvendes i stedet for polyvinylidenfluoridpulver, og de resulterende tabletter ble sintret i en ovn ved 270°C i 1 time.

25

De resulterende polymere matrisetabletter er aktive med hensyn til hypoklorittspaltning og bibeholder sin fysiske integritet på ubestemt tid under reaksjonsbetingelsene.

30

Katalysatorprøver fremstilt ifølge fremgangsmåtene beskrevet i eksempel 1 - 4 ble vurdert ved anvendelse av både 1% natriumhypoklorittoppløsning (kalsiumfri) og simulert industrielt hypoklorittavfallsvann. Med 1% natriumhypoklorittoppløsning ble det ikke målt noe fall i katalytisk aktivitet i løpet av 4 ukers kontinuerlig drift. Ingen disintegrering av katalysatoren ble iaktatt og totalt kobolt i utløpsvannet var mindre enn 0,5 ppm.

35

155276

8

Når simulert industrielt hypoklorittavfallsvann ble anvendt som innmatning til reaktoren gikk vesentlig katalytisk aktivitet tapt i løpet av 48 timer. Katalysatordeaktivering ble tilskrevet kalsiumkarbonatspaltning i "katalysatorporene". Katalysatoraktiviteten ble gjenvunnet ved å anvende fremgangsmåten beskrevet i eksempel 5.

EKSEMPEL 5

En fast-sjikt katalytisk reaktor med et tverrsnittsareal på $2,5 \text{ cm}^2$ ble tilført 100 g ($\sim 100 \text{ cm}^3$) koboltoksyd/Kynarkatalysator som ble anvendt i eksempel 1. Kalsiumholdig simulert industrielt hypoklorittavfallsvann ($\sim 1,25\%$ tilgjengelig klor) fremstilt ifølge eksempel 1 ble ført gjennom reaktoren med en hastighet på $2,5 \text{ ml/min}$ (25°C). Etter én dags kontinuerlig drift var 93% av hypoklorittinnmatningen til reaktoren blitt omdannet til kloridion og oksygen. Etter to dager var omdannelsen 88% , etter tre dager var omdannelsen 83% , etter fire dager var omdannelsen 77% og etter fem dager var omdannelsen 71% . På dette trinn ble katalysatoren regenerert ved å rense med friskt vann med en hastighet på 300 ml/min i tre timer. Hypoklorittavfall ble igjen ført over katalysatoren med en hastighet på $2,5 \text{ ml/min}$. Hypoklorittømdannelsen etter regenerering var $96,5\%$. Kontinuerlig drift fulgt av regenerering når omdannelsene faller til under 80% , ble fortsatt i 64 dager uten noen indikasjon på at denne fremgangsmåte ikke kunne fortsettes på ubestemt tid uten tap av katalysatoreffektivitet.

30

35

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved katalytisk spaltning av vandige hypoklorittoppløsninger ved å bringe oppløsningene i kontakt med en metalloksyd- eller hydroksydkatalysator, k a r a k -
5 t e r i s e r t v e d at det anvendes en porøs katalysatormatrise bestående av pellets eller granuler av en blanding av et pulverisert oksyd eller hydroksyd av et metall som er
10 jern, kobber, magnesium, nikkel eller kobolt, og en pulverisert, termoplastisk organisk harpiks bestående av faste polyolefiner eller halogenerte polyolefiner, hvilken pulverblanding er kompaktert og deretter termisk sintret ved en temperatur nær harpiksens mykningstemperatur.
- 15 2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som katalysator anvendes en blanding av polyvinylidenfluorid og koboltoksyd eller kobolthydroksyd.
- 20 3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en katalysator hvor forholdet mellom metalloksyd eller -hydroksyd og den organiske harpiks, ligger i området 1:1 til 15:1.
- 25 4. Porøs katalysatormatrise, k a r a k t e r i s e r t v e d at den består av pellets eller granuler av en blanding av et pulverisert oksyd eller hydroksyd av et metall valgt fra gruppen bestående av jern, kobber, magnesium, nikkel og kobolt, og pulverisert polyvinylidenfluorid, hvilken
30 blanding av pulvere er blitt kompaktert og deretter termisk sintret ved eller omkring harpiksens mykningstemperatur, hvorved det er dannet en porøs katalysatormatrise som er stabil i vandige hypoklorittoppløsninger.
- 35 5. Katalysator ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at den foreligger i form av pellets med en lengde i området 3,2 - 4,8 mm.

155276

10

6. Katalysator ifølge krav 4 eller 5, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at de sintrede pellets er knust og der-
etter siktet til en partikkelstørrelse i området 18 - 35
mesh.

5

10

15

20

25

30

35