



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 33 430 T2** 2006.11.02

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 927 701 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 33 430.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP98/01834**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 914 126.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1998/047824**

(86) PCT-Anmeldetag: **21.04.1998**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **29.10.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **07.07.1999**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **08.02.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.11.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C02F 1/74 (2006.01)**
C02F 1/28 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

10375897	22.04.1997	JP
16455097	20.06.1997	JP
25801697	24.09.1997	JP

(73) Patentinhaber:

Nippon Shokubai Co., Ltd., Osaka, JP

(74) Vertreter:

**Müller-Boré & Partner, Patentanwälte, European
Patent Attorneys, 81671 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

**SHIOTA, Yusuke, Hyogo-ken 670-0084, JP; ISHII,
Tohru, Ibo-gun, Hyogo-ken 671-1524, JP; MITSUI,
Kiichiro, Akashi-shi, Hyogo-ken 673-0883, JP**

(54) Bezeichnung: **VORRICHTUNG ZUR ABWASSERBEHANDLUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung zum Behandeln von Abwasser. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung eine Vorrichtung, die, wenn Abwasser, das von verschiedenen Industrieanlagen abgegeben wird, unter Verwendung eines festen Katalysators und/oder eines festen Adsorbens (nachstehend in manchen Fällen einfach als „ein fester Katalysator“ bezeichnet) behandelt wird, die Bewegungen des festen Katalysators, wie z.B. ein Wandern und ein Hin- und Herbewegen, effektiv verhindert, um Probleme einschließlich des Abriebs des festen Katalysators aufgrund der Bewegungen, der Verschlechterung der Leistung des festen Katalysators und der Zunahme des Druckverlusts des festen Katalysators zu lösen, wodurch Abwasser für einen langen Zeitraum in einer stabilen Weise behandelt wird.

[0002] Abwasser, das von verschiedenen Industrieanlagen, wie z.B. chemischen Anlagen, Nahrungsmittelverarbeitungsanlagen, Metallverarbeitungsanlagen, Plattierungsanlagen, Druckplattenherstellungsanlagen und photographischen Verarbeitungsanlagen, abgegeben wird, wurde mit einem Verfahren wie z.B. einem Nassoxidationsverfahren, einem Nasszersetzungsverfahren, einem Ozonoxidationsverfahren und einem Peroxidoxidationsverfahren gereinigt.

[0003] In einem Nassoxidationsverfahren unter Verwendung eines Reaktionsturms bzw. einer Reaktionskolonne, der bzw. die beispielsweise mit einem festen Katalysator gefüllt ist, werden im Allgemeinen Abwasser und ein Sauerstoff-enhaltendes Gas in den Reaktionsturm eingeführt und vom Boden bzw. von unten her durch das Festbett aus festem Katalysator geleitet, so dass das Abwasser gereinigt wird. Wenn Abwasser und ein Sauerstoff-enhaltendes Gas in das Festbett aus festem Katalysator eingeführt werden, findet leicht eine Bewegung des festen Katalysators statt, wie z.B. ein Wandern und ein Hin- und Herbewegen. Eine solche Bewegung erzeugt zwangsläufig ein Problem wie z.B. einen Abrieb des festen Katalysators, die Verschlechterung von dessen Leistung und eine Zunahme des Druckverlusts. Insbesondere wenn Abwasser und/oder ein Sauerstoff-enhaltendes Gas durch das Festbett aus festem Katalysator mit einer hohen Strömungsgeschwindigkeit strömen gelassen werden, um die Behandlungseffizienz zu erhöhen, wird der Abrieb des festen Katalysators stark.

[0004] Die vorstehend beschriebenen Probleme treten nicht nur in einem Nassoxidationsverfahren auf, sondern auch in anderen Verfahren, einschließlich einem Nasszersetzungsverfahren und einem Ozonoxidationsverfahren. In einem Nassoxidationsverfahren werden Abwasser und ein Sauerstoff-enhaltendes

Gas oder in manchen Fällen nur ein Sauerstoff-enhaltendes Gas gewöhnlich von der Unterseite des Festbetts aus festem Katalysator hindurchtreten gelassen. Im Gegensatz dazu variiert bei den von dem Nassoxidationsverfahren verschiedenen Verfahren dasjenige, das in den Reaktionsturm eingeführt wird, d.h. nur Abwasser, Abwasser und Gas oder nur Gas je nach Verfahren (in diesem Fall hängt die Art des verwendeten Gases von dem jeweiligen Verfahren ab). Aus Gründen der Zweckmäßigkeit wird in der folgenden Beschreibung „Abwasser, usw.“ oder einfach „Abwasser“ als Ausdruck verwendet, der für „Abwasser und ein Sauerstoff-enhaltendes Gas“, „Abwasser und ein Gas“, „nur Abwasser“, „nur ein Gas“ und „nur ein Sauerstoff-enhaltendes Gas“ steht, die von der Unterseite des Festbetts aus festem Katalysator her eingeführt werden.

[0005] Um die vorstehend beschriebenen Probleme zu lösen, wurde ein Verfahren verwendet, bei dem ein fixiertes Druckelement auf der Oberfläche des Festbetts aus festem Katalysator bereitgestellt ist. Das fixierte Druckelement, das eine Abdeckung sein kann, die aus einem Drahtgeflecht, einer Platte mit einem einzelnen Loch oder einer perforierten Platte oder einem Gitter aufgebaut sein kann, drückt den festen Katalysator von oben, so dass dessen Bewegung verhindert wird.

[0006] Selbstverständlich gibt es einen Fall, bei dem auf dem Festbett aus festem Katalysator nichts bereitgestellt ist. In diesem Fall liegt jedoch der folgende Nachteil vor. Da kein Druckelement zur Verhinderung der Bewegung des festen Katalysators auf dem Festbett aus festem Katalysator bereitgestellt ist, findet eine heftige Bewegung des festen Katalysators statt. Aufgrund der heftigen Bewegung werden die Probleme des Abriebs des festen Katalysators, der Verschlechterung von dessen Leistung und einer Zunahme des Druckverlusts schwerwiegend. Dieser Nachteil macht es unmöglich, Abwasser in einer stabilen Weise für einen langen Zeitraum zu behandeln.

[0007] Aus dem vorstehend genannten Grund ist in vielen Fällen ein fixiertes Druckelement auf einem Festbett aus festem Katalysator bereitgestellt.

[0008] Wenn jedoch ein fixiertes Druckelement, das eine Abdeckung sein kann, die aus einem Drahtgeflecht, einer Platte mit einem einzelnen Loch oder einer perforierten Platte oder einem Gitter aufgebaut sein kann, auf dem Festbett aus festem Katalysator bereitgestellt ist, tritt das folgende Problem auf. D.h., in der anfänglichen Stufe der Abwasserbehandlung gibt es keinen Raum zwischen der obersten Fläche des Festbetts aus festem Katalysator und der unteren Fläche des Druckelements, und der feste Katalysator wird von dem Druckelement in geeigneter Weise von oben gedrückt. Im Laufe der Zeit und mit fortschreitender Abwasserbehandlung ist es jedoch un-

vermeidlich, dass der feste Katalysator in dem Festbett kompaktiert oder abgerieben wird, so dass dessen Volumen verloren geht. Die oberste Fläche des Festbetts aus festem Katalysator sinkt nach unten und ein Raum wird zwischen der obersten Fläche des Festbetts aus festem Katalysator und der unteren Fläche des Druckelements erzeugt. Als Ergebnis bewegt sich der feste Katalysator heftig und es besteht eine Tendenz dahingehend, dass Probleme wie z.B. der Abrieb des festen Katalysators, die Verschlechterung von dessen Leistung und eine Zunahme des Druckverlusts auftreten. Aus diesem Grund gibt es Schwierigkeiten bei der Verwendung eines herkömmlichen fixierten Druckelements bei der Behandlung von Abwasser in einer stabilen Weise für einen langen Zeitraum. Wenn ferner Abwasser in einem Reaktionsturm mit großem Innendurchmesser behandelt wird, kann die Verwendung eines herkömmlichen fixierten Druckelements die vorstehend beschriebenen Probleme in einer kurzen Zeit ausgehend von der Initiierung der Abwasserbehandlung verursachen.

[0009] Darüber hinaus besteht bei einer Vorrichtung, in der Abwasser durch eine Düse oder ein Loch einer Platte mit einem einzelnen Loch oder einer perforierten Platte eingeführt und dann von deren oberem Teil her ausgetragen wird, ein Nachteil. D.h., das Wasser wird von der Düse oder dem Loch ausgestoßen und kollidiert stark mit dem festen Katalysator. Durch die Kollision mit dem Abwasser wird der feste Katalysator abgerieben und im Zeitverlauf entstehen die folgenden, verschiedenen Probleme. Erstens wird das Volumen des in dem Reaktionsturm eingebrachten festen Katalysators vermindert und als Ergebnis verschlechtert sich die Leistung des festen Katalysators und die Effizienz der Abwasserbehandlung wird vermindert. Zweitens wird der feste Katalysator abgerieben und es wird ein Pulver davon erzeugt. Das Pulver tritt in den Raum zwischen den Teilchen des festen Katalysators ein, durch den Abwasser strömt, und verstopft diesen. Als Ergebnis nimmt der Druckverlust zu. Drittens wird in dem unteren Bereich des Festbetts aus festem Katalysator ein Raum erzeugt und aufgrund der Gegenwart des Raums findet leicht ein Wandern oder Hin- und Herbewegen des festen Katalysators statt. Als Ergebnis kollidieren die Teilchen des festen Katalysators miteinander und dessen Abrieb wird weiter gefördert.

[0010] Wenn Abwasser unter Verwendung eines festen Katalysators behandelt wird, wie dies bei dem vorstehend beschriebenen Nassoxidationsverfahren der Fall ist, ist, anstatt dass ein fester Katalysator direkt in einen Reaktionsturm eingebracht wird, ein Drahtgeflecht am Boden eines Reaktionsturms bereitgestellt und ein fester Katalysator wird auf das Drahtgeflecht aufgebracht. Es gibt auch Fälle, bei denen anstelle eines Drahtgeflechts eine Platte mit einem einzelnen Loch oder eine perforierte Platte oder

ein Gitter bereitgestellt wird, oder alternativ eine solche Platte oder ein solches Gitter zusammen mit einem Drahtgeflecht verwendet wird. Ein Drahtgeflecht und dergleichen wird am Boden eines Reaktionsturms bereitgestellt, um zu verhindern, dass das Abwasser, das in den Reaktionsturm eingeführt wird, abdriftet, und um ein einheitliches Strömen des Abwassers zu ermöglichen, wodurch die Behandlungseffizienz erhöht wird.

[0011] Wenn jedoch das Abwasser von der Düse oder dem Loch einer Platte mit einem einzelnen Loch oder einer perforierten Platte mit einer hohen Lineargeschwindigkeit ausgestoßen wird, ist die Verwendung des Drahtgeflechts, der perforierten Platte oder des Gitters in der beschriebenen Weise nicht effektiv. Dieses Problem ist insbesondere in einem Fall schwerwiegend, bei dem das Abwasser unter Verwendung eines Gases, insbesondere in einem Nassoxidationsverfahren behandelt wird, bei dem das Abwasser unter Verwendung eines festen Katalysators behandelt wird. In einer solchen Situation traten bei der Erhöhung der Behandlungseffizienz bei der Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit des Abwassers Schwierigkeiten auf.

[0012] US-A-5,601,797 (Gentry) beschreibt eine Vorrichtung, die ein Festbett aus festem Katalysator, eine flüssigkeitsdurchlässige Schicht aus Aluminiumoxidkugeln, die auf dem Festbett bereitgestellt ist, und eine Schicht aus Aluminiumoxidkugeln, die unter dem Festbett bereitgestellt ist, umfasst. Die Vorrichtung ist zur Durchführung von chemischen Reaktionen gestaltet, die eine flüssige Phase umfassen.

[0013] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben Untersuchungen durchgeführt, um ein Verfahren und eine Vorrichtung, bei der das Verfahren eingesetzt wird, zu finden, die einen Abrieb des festen Katalysators effektiv verhindern können, insbesondere (1) einen Abrieb, der durch die Bewegung des festen Katalysators in dem Festbett aus festem Katalysator verursacht wird, und (2) einen Abrieb, der durch die Kollision zwischen dem festen Katalysator und dem Abwasser am Boden des Festbetts aus festem Katalysator verursacht wird, wodurch die Probleme der Verschlechterung der Leistung des festen Katalysators, der Verschlechterung der Behandlungseffizienz und der Zunahme des Druckverlusts gelöst wurden, so dass das Abwasser für eine lange Zeit behandelt wird.

[0014] Bezüglich des Abriebs (1) haben die Erfinder der vorliegenden Erfindung Untersuchungen bezüglich eines Druckelements anstelle eines herkömmlichen fixierten Druckelements durchgeführt, das dem Absinken des Festbetts aus festem Katalysator folgen kann. Als Ergebnis wurde gefunden, dass es effektiv ist, eine andere Art von Druckelement gemäß eines Innendurchmessers eines Reaktionsturms zu

verwenden. D.h., wenn der Reaktionsturm einen Innendurchmesser von weniger als etwa 100 mm und maximal von weniger als etwa 300 mm aufweist, ist es effektiv, eine Druckschicht bereitzustellen, die ein Vermögen zum Folgen der Bewegung des Festbetts aus festem Katalysator darauf aufweist (z.B. ist das Druckelement aus Metall in Form eines Stifts, eines Agglomerats oder einer Säule ausgebildet. Dessen Oberfläche, die mit der obersten Fläche des Festbetts aus festem Katalysator in Kontakt kommt, ist aus einem Drahtgeflecht, einer Platte und dergleichen ausgebildet. Die Druckschicht weist eine Größe auf, die genau in das Innere des Reaktionsturms passt). Im Gegensatz dazu ist es dann, wenn der Reaktionsturm einen großen Innendurchmesser von insbesondere 100 mm oder größer, 300 mm oder größer und 600 mm oder größer aufweist, effektiv, eine wasserdurchlässige Druckschicht mit einem Vermögen zum Folgen der Deformation des Festbetts aus festem Katalysator darauf bereitzustellen (beispielsweise kann sich die Druckschicht so deformieren, dass sie der Deformation der obersten Fläche des Festbetts, wie z.B. einem Absinken, ausreichend folgen kann, wodurch die Erzeugung eines Raums zwischen der Druckschicht und der obersten Fläche des Festbetts im Wesentlichen verhindert wird. Die Druckschicht ist ein Festbett einer Substanz in der Form von z.B. einer Kugel, eines Pellets und dergleichen).

[0015] Wenn der Reaktionsturm einen weitaus größeren Innendurchmesser aufweist, insbesondere 350 mm oder größer und 510 mm oder größer, kann das vorstehend beschriebene Problem (1) durch die Bereitstellung einer Unterteilung zum Abteilen des Festbetts als Druckschicht in eine Mehrzahl von Abschnitten in einer senkrechten Richtung gelöst werden.

[0016] Bezüglich des Abriebs (2), d.h. eines Abriebs des festen Katalysators, der durch die Kollision mit dem Abwasser verursacht wird, das vom Boden des Reaktionsturms her eingeführt wird, haben die Erfinder der vorliegenden Erfindung gefunden, dass es effektiv ist, eine Schicht unter dem Festbett aus festem Katalysator bereitzustellen, die den Aufwärtsstrom von Abwasser dispergieren und beruhigen kann. Die Schicht ist z.B. ein Festbett aus Metall oder Keramik.

[0017] Die vorliegende Erfindung hat die vorstehend beschriebenen Probleme gelöst und stellt eine Vorrichtung mit einer Struktur bereit, in der eine Druckschicht, die der Deformation oder Bewegung einer Oberfläche eines Festbetts aus festem Katalysator und/oder festem Adsorbens folgen kann, auf dem Festbett bereitgestellt ist (es gibt einige Fälle, bei denen die Druckschicht als „ein oberes Festbett“ bezeichnet wird).

[0018] Die vorliegende Erfindung stellt eine Vorrich-

tung zum Verhindern von Abrieb eines festen Katalysators und/oder eines festen Adsorbens während der Behandlung von Abwasser bereit, umfassend: ein Festbett aus festem Katalysator und/oder festem Adsorbens und eine wasserdurchlässige Druckschicht mit einer Beladung, welche eine Deformation des Festbetts aus festem Katalysator und/oder festem Adsorbens unterdrücken kann, wobei die wasserdurchlässige Druckschicht auf dem Festbett aus festem Katalysator und/oder festem Adsorbens bereitgestellt ist, wobei die wasserdurchlässige Druckschicht aus einer Substanz und in der Form einer Mehrzahl von Metallteilchen oder Keramikteilchen hergestellt ist, und wobei die Substanz aus der Gruppe von Eisen, Kupfer, rostfreiem Stahl, Hastelloy™, Inconel™, Titan, Zirkonium und Kohlenstoffnitrid ausgewählt ist.

[0019] In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die vorstehend beschriebene Vorrichtung ferner eine Unterteilung zum Abteilen des Grenzbereichs zwischen einem oberen Teil des Festbetts und der wasserdurchlässigen Druckschicht in eine Mehrzahl von Abschnitten in einer senkrechten Richtung.

[0020] Vorzugsweise weist die wasserdurchlässige Druckschicht der vorstehend beschriebenen Vorrichtung einen prozentualen Hohlraumanteil von 20 bis 70 Volumenprozent auf.

[0021] Die wasserdurchlässige Druckschicht der vorstehend beschriebenen Vorrichtung weist eine bevorzugte Höhe von 30 bis 1000 mm auf und das Teilchen weist einen bevorzugten durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 3 bis 30 mm auf.

[0022] Bevorzugt ist eine vorstehend beschriebene Vorrichtung, bei der die jeweiligen Abschnitte, die durch die senkrechte Unterteilung gebildet werden, eine Querschnittsfläche in einer waagrechten Richtung von 50 bis 5000 cm² aufweisen. Die Unterteilung weist eine bevorzugte Höhe von 20 bis 300 cm in einer senkrechten Richtung auf.

[0023] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist eine Vorrichtung beschrieben, bei der eine Schicht zum Dispergieren und Beruhigen eines Aufwärtsstroms von Abwasser und/oder Gas unter dem Festbett bereitgestellt ist. Vorzugsweise weist die Schicht zum Dispergieren und Beruhigen eine Höhe von 10 bis 300 mm auf. Die Schicht zum Dispergieren und Beruhigen weist einen bevorzugten prozentualen Hohlraumanteil von 20 bis 99 Volumenprozent auf.

[0024] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst die vorstehend beschriebene Vorrichtung innerhalb der Schicht zum Dispergieren und Beruhigen eine Substanz mit einer Mehrzahl von Metall- oder Keramikteilchen. Die Metall- oder Keramikteil-

chen weisen einen bevorzugten durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 3 bis 30 mm auf.

[0025] Insbesondere ist gemäß der ersten erfindungsgemäßen Ausführungsform, welche die vorstehend beschriebenen Probleme löst (d.h. eine erste Konfiguration), eine wasserdurchlässige Druckschicht, die der Deformation der obersten Fläche des Festbetts aus festem Katalysator und/oder festem Adsorbens folgen kann, auf dem Festbett bereitgestellt (die wasserdurchlässige Druckschicht ist ein Beispiel für das vorstehend beschriebene „obere Festbett“. Um die wasserdurchlässige Druckschicht unter verschiedenen Beispielen des oberen Festbetts zu spezifizieren, gibt es einige Fälle, bei denen die wasserdurchlässige Druckschicht als „oberes Deformationsfestbett“ bezeichnet wird).

[0026] Gemäß der zweiten erfindungsgemäßen Ausführungsform (eine zweite Konfiguration) ist das vorstehend beschriebene obere Deformationsfestbett auf dem Festbett aus festem Katalysator und/oder festem Adsorbens bereitgestellt und darüber hinaus sind der obere Teil des Festbetts aus festem Katalysator und das obere Deformationsfestbett durch eine Unterteilung in einer senkrechten Richtung in eine Mehrzahl von Abschnitten abgeteilt.

[0027] Gemäß der dritten Ausführungsform der Vorrichtung (eine dritte Konfiguration) ist eine Schicht zum Dispergieren und Beruhigen des Aufwärtstroms von Abwasser und/oder Gas (nachstehend wieder einfach als „Abwasser“ bezeichnet) unter dem Festbett aus festem Katalysator und/oder festem Adsorbens bereitgestellt (es gibt einige Fälle, bei denen die Schicht zum Dispergieren und Beruhigen als „unteres Festbett“ bezeichnet wird).

[0028] Gemäß der vierten erfindungsgemäßen Konfiguration ist das untere Festbett unter dem Festbett aus festem Katalysator und/oder festem Adsorbens bereitgestellt und darüber hinaus ist das obere Deformationsfestbett auf dem Festbett aus festem Katalysator und/oder festem Adsorbens bereitgestellt. Die vorliegende Erfindung umfasst auch die fünfte Konfiguration, bei der die vierte Vorrichtung ferner mit einer Unterteilung zum Abteilen des oberen Teils des Festbetts aus festem Katalysator und dem oberen Deformationsfestbett in eine Mehrzahl von Abschnitten in einer senkrechten Richtung ausgestattet ist.

[0029] Gemäß einer sechsten Ausführungsform der Vorrichtung, welche die vorstehend beschriebenen Probleme löst (eine sechste Konfiguration), ist eine Druckschicht mit einem Vermögen zum Folgen der Bewegung des Festbetts aus festem Katalysator und/oder festem Adsorbens bereitgestellt (die Druckschicht ist ein Beispiel für das vorstehend beschriebene „obere Deformationsfestbett“. Um die Druckschicht von dem oberen Deformationsfestbett in der

ersten Konfiguration zu unterscheiden, gibt es einige Fälle, bei denen die Druckschicht als „oberes Bewegungsfestbett“ bezeichnet wird).

[0030] Die vorliegende Beschreibung umfasst auch die siebte Konfiguration, bei der das obere Bewegungsfestbett auf dem Festbett aus festem Katalysator und/oder festem Adsorbens bereitgestellt ist und zusätzlich das untere Festbett unter dem Festbett aus festem Katalysator und/oder festem Adsorbens bereitgestellt ist.

[0031] [Fig. 1](#) ist ein schematisches Diagramm, das ein Verfahren zum Behandeln von Abwasser unter Verwendung einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zeigt;

[0032] [Fig. 2](#) ist ein schematisches Diagramm, das ein weiteres Verfahren zum Behandeln von Abwasser unter Verwendung einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zeigt;

[0033] [Fig. 3](#) ist ein schematisches Diagramm, das ein weiteres Verfahren zum Behandeln von Abwasser unter Verwendung einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zeigt;

[0034] [Fig. 4](#) ist ein schematisches Diagramm, das ein weiteres Verfahren zum Behandeln von Abwasser unter Verwendung einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zeigt;

[0035] [Fig. 5](#) ist ein schematisches Diagramm, das ein weiteres Verfahren zum Behandeln von Abwasser unter Verwendung einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zeigt;

[0036] [Fig. 6](#) ist ein Diagramm, das die Beziehung zwischen einem Festbett aus festem Katalysator und einem wasserdurchlässigen Festbett zeigt, die ein Vermögen zum Folgen der Deformation des Festbetts aus festem Katalysator bald nach der Initiierung der Abwasserbehandlung in der Vorrichtung der ersten Konfiguration der vorliegenden Erfindung aufweist;

[0037] [Fig. 7](#) ist ein Diagramm, das die Beziehung zwischen einem Festbett aus festem Katalysator und einer wasserdurchlässigen Druckschicht zeigt, das ein Vermögen zum Folgen der Deformation des Festbetts aus festem Katalysator eine lange Zeit nach der Initiierung der Abwasserbehandlung in der Vorrichtung der ersten Konfiguration der vorliegenden Erfindung aufweist;

[0038] [Fig. 8](#) ist ein Diagramm, das die Beziehung zwischen einem Festbett aus festem Katalysator und einem Gitter bald nach der Initiierung der Abwasserbehandlung in einer herkömmlichen Wasserbehandlungsvorrichtung zeigt;

[0039] **Fig. 9** ist ein Diagramm, das die Beziehung zwischen einem Festbett aus festem Katalysator und einem Gitter eine lange Zeit nach der Initiierung der Abwasserbehandlung in einer herkömmlichen Abwasserbehandlungsvorrichtung zeigt;

[0040] **Fig. 10** ist ein Diagramm, das die Beziehung zwischen einem Festbett aus festem Katalysator, einer wasserdurchlässigen Druckschicht mit einem Vermögen zum Folgen der Deformation des Festbetts aus festem Katalysator und einer Unterteilung bald nach der Initiierung der Abwasserbehandlung in der Vorrichtung der zweiten Konfiguration der vorliegenden Erfindung zeigt;

[0041] **Fig. 11** ist ein Diagramm, das die Beziehung zwischen einem Festbett aus festem Katalysator, einer wasserdurchlässigen Druckschicht mit einem Vermögen zum Folgen der Deformation des Festbetts aus festem Katalysator und einer Unterteilung eine lange Zeit nach der Initiierung der Abwasserbehandlung in der Vorrichtung der zweiten Konfiguration der vorliegenden Erfindung zeigt;

[0042] **Fig. 12** ist ein Diagramm, das die Beziehung zwischen einem Festbett aus festem Katalysator, einer Schicht zum Dispergieren und Beruhigen des Aufwärtsstroms von Abwasser und einer wasserdurchlässigen Druckschicht mit einem Vermögen zum Folgen der Deformation des Festbetts aus festem Katalysator bald nach der Initiierung der Abwasserbehandlung in der Vorrichtung der vierten Konfiguration der vorliegenden Erfindung zeigt;

[0043] **Fig. 13** ist ein Diagramm, das die Beziehung zwischen einem Festbett aus festem Katalysator, einer Schicht zum Dispergieren und Beruhigen des Aufwärtsstroms von Abwasser und einer wasserdurchlässigen Druckschicht mit einem Vermögen zum Folgen der Deformation des Festbetts aus festem Katalysator eine lange Zeit nach der Initiierung der Abwasserbehandlung in der Vorrichtung der vierten Konfiguration der vorliegenden Erfindung zeigt;

[0044] **Fig. 14** ist ein Diagramm, das die Beziehung zwischen einem Festbett aus festem Katalysator und einem Gitter bald nach der Initiierung der Abwasserbehandlung in einer herkömmlichen Abwasserbehandlungsvorrichtung zeigt;

[0045] **Fig. 15** ist ein Diagramm, das die Beziehung zwischen einem Festbett aus festem Katalysator und einem Gitter in einer herkömmlichen Abwasserbehandlungsvorrichtung zeigt;

[0046] **Fig. 16** ist ein schematisches Diagramm, das eine Ausführungsform einer Unterteilung in der Vorrichtung der zweiten Konfiguration der vorliegenden Erfindung zeigt;

[0047] **Fig. 17** ist ein schematisches Diagramm, das eine weitere Ausführungsform einer Unterteilung in der Vorrichtung der zweiten Konfiguration der vorliegenden Erfindung zeigt;

[0048] **Fig. 18** ist eine laterale Querschnittsansicht, die schematisch Abschnitte zeigt, die durch Abteilen des Grenzbereichs zwischen dem oberen Bereich des Festbetts aus festem Katalysator und dem oberen Festbett durch die Unterteilung ausgebildet worden sind; und

[0049] **Fig. 19** ist eine longitudinale Querschnittsansicht, die schematisch Abschnitte zeigt, die durch Abteilen des Grenzbereichs zwischen dem oberen Bereich des Festbetts aus festem Katalysator und dem oberen Festbett durch die Unterteilung ausgebildet worden sind

Bezugszeichenliste

1	Reaktionsturm
2	Wärmetauscher
3	Abwasserzuführungspumpe
4	Kompressor
5	Gas-Flüssigkeit-Separator
6	Flüssigkeitsoberfläche-Steuerventil
7	Drucksteuerventil
8	Umgehungsreguliertventil
9	Kühler
10	Abwasserzuführungsleitung
11	Zuführungsleitung für Sauerstoff-enthaltendes Gas
12	Leitung für behandelte Flüssigkeit
13	Gasaustragleitung
14	Austragleitung für behandelte Flüssigkeit
15	Ozongenerator
16	Gasströmungsgeschwindigkeit-Reguliertventil
17	Druckschicht mit einem Vermögen zum Folgen einer Deformation (oberes Festbett)
18	Festbett aus festem Katalysator
19	Gitter
20	Unterteilung
21	Grenzbereich
22	Düse
23	Schicht zum Dispergieren und Beruhigen des Aufwärtsstroms von Abwasser (unteres Festbett)
24	Perforierte Platte

[0050] Zunächst wird beschrieben, wie die erfindungsgemäße Vorrichtung erhalten wurde.

[0051] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben Untersuchungen durchgeführt, um anstelle eines herkömmlichen fixierten Druckelements ein Druckelement zu finden, das dem Absinken eines Festbetts aus festem Katalysator folgen kann, um den Abrieb des festen Katalysators aufgrund seiner Bewegungen zu verhindern, wodurch die Probleme einer Ver-

schlechterung der Leistung des festen Katalysators und einer Zunahme des Druckverlusts gelöst werden. Als Folge der Untersuchungen wurde gefunden, dass es effektiv ist, eine wasserdurchlässige Druckschicht auf dem Festbett aus festem Katalysator bereitzustellen. Die wasserdurchlässige Druckschicht weist ein Vermögen zum Folgen der Bewegung des Festbetts aus festem Katalysator auf und sinkt daher gemäß dem Absinken der obersten Fläche des Festbetts aus festem Katalysator ab. Durch die Verwendung der wasserdurchlässigen Druckschicht können die vorstehend genannten Probleme gelöst werden. Die wasserdurchlässige Druckschicht ist besonders effektiv, wenn die Vorrichtung einen Reaktionsturm mit einem Innendurchmesser von etwa 100 mm oder kleiner und von maximal 300 mm oder kleiner aufweist.

[0052] Wenn die Vorrichtung einen Reaktionsturm mit einem großen Durchmesser, insbesondere 100 mm oder größer, 300 mm oder größer und 600 mm oder größer aufweist, ist es aus dem folgenden Grund schwierig, einen ausreichenden Effekt zu erreichen, selbst wenn die vorstehend beschriebene wasserdurchlässige Druckschicht verwendet wird. Wenn die Vorrichtung einen Reaktionsturm mit einem großen Innendurchmesser aufweist, sinkt der feste Katalysator nicht parallel zur Kontaktoberfläche mit der wasserdurchlässigen Druckschicht ab (d.h. er sinkt nicht einheitlich ab), sondern er sinkt uneinheitlich ab. An dem Abschnitt, bei dem der feste Katalysator tief absinkt, wird zwischen der obersten Fläche des Festbetts aus festem Katalysator und der wasserdurchlässigen Druckschicht ein Raum erzeugt und es ist wahrscheinlich, dass die vorstehend beschriebenen Probleme auftreten.

[0053] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben weiter Untersuchungen durchgeführt und gefunden, dass die vorstehend beschriebenen Probleme durch die Bereitstellung eines Elements gelöst werden können, das der obersten Fläche des Festbetts aus festem Katalysator bei der Deformation, wie z.B. dem Absinken, erfolgreich folgen kann. Durch die Verwendung eines solchen Elements wird zwischen der obersten Fläche des Festbetts aus festem Katalysator und dem Element im Wesentlichen kein Raum erzeugt, so dass die vorstehend beschriebenen Probleme gelöst werden.

[0054] Wenn die Vorrichtung einen Reaktionsturm mit einem sehr großen Innendurchmesser, insbesondere 350 mm oder größer und 510 mm oder größer aufweist, ist es sehr effektiv, eine Unterteilung zum Abteilen des Grenzbereichs zwischen dem oberen Teil des Festbetts aus festem Katalysator und der wasserdurchlässigen Druckschicht in eine Mehrzahl von Abschnitten in einer senkrechten Richtung bereitzustellen. Darüber hinaus haben die Erfinder der vorliegenden Erfindung bezüglich des Abriebs des

festen Katalysators, der durch das Abwasser verursacht wird, das vom Boden des Reaktionsturms her eingeführt wird, gefunden, dass es sehr effektiv ist, eine Schicht, die den Aufwärtsstrom des Abwassers dispergieren und beruhigen kann, unter dem Festbett aus festem Katalysator bereitzustellen. Als Ergebnis wurde die vorliegende Erfindung gemacht.

[0055] Wie es vorstehend beschrieben worden ist, weist die erfindungsgemäße Abwasserbehandlungsvorrichtung im Wesentlichen eine Struktur auf, bei der eine wasserdurchlässige Druckschicht auf dem Festbett aus festem Katalysator bereitgestellt ist. Die wasserdurchlässige Druckschicht weist ein Vermögen zum Folgen der Deformation oder der Bewegung der obersten Fläche des Festbetts aus festem Katalysator auf. Die vorliegende Erfindung umfasst die erste bis siebte Ausführungsform, die nachstehend beschrieben werden. Nachstehend wird die jeweilige Vorrichtung der ersten bis siebten Ausführungsform beschrieben.

[0056] Als erstes wird die erste Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung (die erste Konfiguration) beschrieben. Wie es vorstehend beschrieben worden ist, weist die erste Konfiguration eine Struktur auf, bei der die wasserdurchlässige Druckschicht mit einem Vermögen zum Folgen der Deformation des Festbetts aus festem Katalysator und/oder festem Adsorbens auf dem Festbett aus festem Katalysator und/oder festem Adsorbens bereitgestellt ist. Die Verwendung der Druckschicht ist besonders effektiv, wenn der Reaktionsturm einen großen Innendurchmesser, insbesondere von etwa 100 mm oder größer, aufweist.

[0057] Die „wasserdurchlässige Druckschicht mit einem Vermögen zum Folgen der Deformation“ (nachstehend wieder als „oberes Deformationsfestbett“ bezeichnet) weist eine Beladung auf, die groß genug ist, um die Bewegung des festen Katalysators und/oder des festen Adsorbens (nachstehend wieder als „ein fester Katalysator“ bezeichnet) in dem Festbett zu verhindern, und folgt in zufrieden stellender Weise der Deformation des Festbetts aus festem Katalysator, und sie weist auch eine Wasserdurchlässigkeit auf. Das obere Deformationsfestbett folgt der Deformation wie z.B. einem Absinken der obersten Fläche des Festbetts aus festem Katalysator und verhindert daher die Erzeugung eines Raums, in dem sich der feste Katalysator und/oder das feste Adsorbens bewegen, zwischen der obersten Fläche des Festbetts aus festem Katalysator und dem oberen Deformationsfestbett. Die Bewegung umfasst ein Wandern, ein Hin- und Herbewegen und dergleichen, die einen unerwünschten Abrieb des festen Katalysators und/oder des festen Adsorbens verursachen.

[0058] Durch das obere Deformationsfestbett muss zwangsläufig Wasser hindurchdringen können, da es

in der Abwasserbehandlungsvorrichtung verwendet wird. Diesbezüglich muss das obere Deformationsfestbett „wasserdurchlässig“ sein.

[0059] Das in der vorliegenden Erfindung verwendete obere Deformationsfestbett ist nicht speziell eingeschränkt, so lange es eine genügend große Beladung und ein Deformationsfolgevermögen und eine Wasserdurchlässigkeit aufweist. Besonders bevorzugt ist ein Festbett, das aus einer körnigen Substanz aufgebaut ist. Alternativ kann auch ein Festbett verwendet werden, bei dem eine Substanz in Form eines verbundenen Körpers verwendet wird, wie z.B. Fasern, Ketten, Kügelchen und dergleichen.

[0060] Nachstehend wird das obere Deformationsfestbett detailliert unter Bezugnahme auf ein Festbett beschrieben, das als Beispiel aus einer körnigen Substanz aufgebaut ist.

(a) Form

[0061] Das Festbett kann aus jedweder körnigen Substanz aufgebaut sein, solange es ein Vermögen zum Folgen der Deformation der obersten Fläche des Festbetts aus festem Katalysator aufweist. Besonders bevorzugt ist eine Substanz, die in dem Reaktionsturm in der Form einer Verbrückung gemäß dem Absinken des Festbetts aus festem Katalysator absinken kann, wodurch kein Raum zwischen der obersten Fläche des Festbetts aus festem Katalysator und dem oberen Deformationsfestbett erzeugt wird. Typische Beispiele für die Form der körnigen Substanz umfassen eine Kugel, ein Pellet, ein Agglomerat, einen Ring, einen Sattel und ein Polygon. Davon sind eine Kugel und ein Pellet als Formen bevorzugt. Wenn die körnige Substanz eine Kugelform aufweist, muss es sich nicht um eine vollständige Kugel handeln, sondern es reicht aus, dass sie im Wesentlichen kugelförmig ist.

(b) Teilchendurchmesser

[0062] Der Teilchendurchmesser der körnigen Substanz wird gemäß dem Teilchendurchmesser des festen Katalysators festgelegt und kann daher nicht speziell eingeschränkt werden. Es wird jedoch empfohlen, dass der Teilchendurchmesser der körnigen Substanz so festgelegt wird, dass das Verhältnis zwischen dem Teilchendurchmesser der körnigen Substanz und dem Teilchendurchmesser des festen Katalysators (durchschnittlicher Teilchendurchmesser der körnigen Substanz/durchschnittlicher Teilchendurchmesser des festen Katalysators) vorzugsweise im Bereich zwischen 5/1 bis 1/3 und mehr bevorzugt zwischen 3/1 bis 1/2 liegt, wobei 2/1 bis 2/3 am meisten bevorzugt ist. Wenn die körnige Substanz bezüglich des festen Katalysators einen zu großen Teilchendurchmesser aufweist, übt das obere Deformationsfestbett partiell nicht genügend Druck auf den

festen Katalysator aus. D.h., es besteht eine Tendenz dahingehend, dass ein Raum, der die Bewegung des festen Katalysators verursacht, leicht erzeugt wird, was daher nicht bevorzugt ist. Im Gegensatz dazu tritt die körnige Substanz dann, wenn sie einen zu kleinen Teilchendurchmesser aufweist, zwischen die Teilchen des festen Katalysators ein, was daher nicht bevorzugt ist.

[0063] In der vorliegenden Erfindung wird der „durchschnittliche Teilchendurchmesser“ der körnigen Substanz, des festen Katalysators und des festen Adsorbens durch eine Durchschnittsbildung der Teilchendurchmesser von Proben erhalten, und der „Teilchendurchmesser“ ist der maximale Teilchendurchmesser der Proben. Beispielsweise steht der Teilchendurchmesser in dem Fall, bei dem die körnige Substanz eine Kugelform aufweist, für deren Durchmesser. Wenn die körnige Substanz eine Pelletform aufweist, steht der Teilchendurchmesser für deren Länge entlang einer diagonalen Richtung.

[0064] Insbesondere in dem Fall, bei dem die körnige Substanz eine Kugelform oder Pelletform aufweist, beträgt deren durchschnittlicher Teilchendurchmesser üblicherweise 3 bis 30 mm. Vorzugsweise liegt deren durchschnittlicher Teilchendurchmesser im Bereich von 4 mm bis 20 mm und mehr bevorzugt von 5 mm bis 15 mm.

(c) Beladungsmenge

[0065] Die Menge der körnigen Substanz, die in den Reaktionsturm eingebracht wird, ist nicht speziell eingeschränkt, so lange sie einen ausreichenden Druck auf den festen Katalysator ausübt und sie kann unter Berücksichtigung der relativen Dichte der körnigen Substanz festgelegt werden. Wenn deren Menge zu groß ist, sind die Kosten hoch. Im Gegensatz dazu kann dann, wenn deren Menge zu gering ist, auf den festen Katalysator kein ausreichender Druck ausgeübt werden. Anstelle der körnigen Form kann die Substanz auch in der Form eines verbundenen Körpers vorliegen, wie z.B. von Fasern, Ketten, Kügelchen und dergleichen.

[0066] Insbesondere wird die körnige Substanz zu einer Höhe von 30 bis 1000 mm eingebracht. Vorzugsweise wird sie zu einer Höhe von 50 mm oder mehr und mehr bevorzugt von 80 mm oder mehr und insbesondere von 150 mm oder mehr eingebracht. Die bevorzugte Obergrenze der Höhe beträgt 600 mm und mehr bevorzugt 400 mm.

(d) Relative Dichte

[0067] Die relative Dichte der körnigen Substanz ist nicht speziell eingeschränkt und kann zweckmäßig festgelegt werden. Im Allgemeinen beträgt deren relative Dichte jedoch 2,5 g/cm³ oder mehr und vor-

zugsweise liegt sie im Bereich zwischen 4 und 12 g/cm³. Wenn die relative Dichte zu gering ist, kann auf das Festbett aus festem Katalysator kein ausreichender Druck ausgeübt werden. Um in diesem Fall ausreichend Druck auf den festen Katalysator auszuüben, ist es erforderlich, die eingesetzte Menge der körnigen Substanz zu erhöhen, was ein Problem hoher Kosten und dergleichen erzeugt. Darüber hinaus weist eine zu geringe relative Dichte das weitere Problem auf, dass dann, wenn Abwasser und die Luft mit einer hohen Strömungsgeschwindigkeit von der Unterseite bzw. dem Boden des Festbetts aus festem Katalysator eingeführt werden, eine Tendenz dahingehend besteht, dass sich die körnige Substanz leicht bewegt und abgerieben wird. In dieser Beschreibung steht relative Dichte für die wahre relative Dichte und nicht für die Schüttdichte, Füllichte und die scheinbare relative Dichte, die üblicherweise verwendet werden.

[0068] In der vorliegenden Erfindung wird vorzugsweise eine körnige Substanz verwendet, die nur eine geringe Menge kleiner Poren aufweist. Wenn die körnige Substanz eine große Menge kleiner Poren und eine kleine scheinbare relative Dichte aufweist, kann sie auf den festen Katalysator keinen ausreichenden Druck ausüben. In der vorliegenden Erfindung wird vorzugsweise eine körnige Substanz verwendet, die eine wahre relative Dichte und eine scheinbare relative Dichte (aus dem äußeren Volumen und der Masse der körnigen Substanz erhalten) aufweist, die im Wesentlichen identisch sind.

(e) Art des Materials

[0069] Das Material der körnigen Substanz ist nicht speziell eingeschränkt und im Allgemeinen handelt es sich um Metall oder Keramik. Spezielle Beispiele dafür umfassen Eisen, Kupfer, rostfreien Stahl, Hastelloy (Marke), Inconel (Marke), Titan, Zirkonium und Kohlenstoffnitrid. In dem Fall eines Nassoxydationsverfahrens sind bevorzugte Beispiele, die als körnige Substanz verwendet werden, rostfreier Stahl (SUS), Hastelloy (Marke), Inconel (Marke), Titan und Zirkonium, und von diesen ist rostfreier Stahl besonders bevorzugt.

(f) Prozentualer Hohlraumanteil

[0070] Der prozentuale Hohlraumanteil der körnigen Substanz in dem Festbett ist nicht speziell eingeschränkt. Der empfohlene prozentuale Hohlraumanteil beträgt üblicherweise 20 bis 70 Volumenprozent (ein Volumenstandard des gesamten Festbetts), mehr bevorzugt 30 bis 60 Volumenprozent und insbesondere 35 bis 50 Volumenprozent. Wenn der prozentuale Hohlraumanteil zu gering ist, wird der Abstand zwischen angrenzenden körnigen Substanzen zu gering. Als Ergebnis strömt das Abwasser nicht leicht und in diesem Festbett wird ein Druckverlust er-

zeugt. Im Gegensatz dazu kann das obere Deformationsfestbett dann, wenn der prozentuale Hohlraumanteil zu hoch ist, keinen ausreichenden Druck auf das Festbett aus festem Katalysator ausüben. Wenn darüber hinaus eine große Menge Abwasser zugeführt wird, ist der Abrieb des festen Katalysators stark.

[0071] Es ist nicht erforderlich, dass die körnige Substanz über dem gesamten Festbett die identische Form, den identischen Teilchendurchmesser, die identische relative Dichte und das identische Material aufweist, sondern es können mehrere Arten von Substanzen zusammen verwendet werden, so lange ein Vermögen zum Verleihen eines ausreichenden Drucks und ein Vermögen zum Folgen einer Deformation optimal sind. Beispielsweise kann das Festbett aus der körnigen Substanz eine zweischichtige Struktur aufweisen, die eine obere Schicht und eine untere Schicht umfasst. Die untere Schicht des oberen Festbetts, die mit der obersten Fläche des Festbetts aus festem Katalysator in Kontakt gebracht wird, ist vorliegend aus einer körnigen Substanz mit einer Form und einer Teilchengröße aufgebaut, die zum Erreichen des Vermögens zum Folgen der Deformation bevorzugt sind. Die obere Schicht des oberen Festbetts ist vorwiegend aus einer körnigen Substanz aufgebaut, die eine relative Dichte, eine Form und eine Teilchengröße aufweist, die bevorzugt sind, um auf den festen Katalysator ausreichend Druck auszuüben.

[0072] Als nächstes wird die Funktion des oberen Deformationsfestbetts unter Bezugnahme auf die [Fig. 6](#) bis [Fig. 9](#) beschrieben. Die [Fig. 8](#) und [Fig. 9](#) zeigen herkömmliche Beispiele. Insbesondere sind die [Fig. 8](#) und [Fig. 9](#) Diagramme, welche die Beziehung zwischen dem Festbett aus festem Katalysator und einem Gitter in dem Fall zeigen, bei dem ein Gitter als fixiertes Druckelement zur Verhinderung der Bewegung des festen Katalysators dient. Die [Fig. 8](#) zeigt einen Zustand bald nach der Initiierung der Abwasserbehandlung und die [Fig. 9](#) zeigt einen Zustand, nachdem eine lange Zeit seit der Initiierung der Abwasserbehandlung vergangen ist.

[0073] Gemäß der [Fig. 8](#) wird die Bewegung des festen Katalysators in der anfänglichen Stufe der Abwasserbehandlung durch das Gitter ausreichend unterdrückt. Im Laufe der Zeit wird jedoch der feste Katalysator in dem Festbett fest kompaktiert und dessen oberste Fläche beginnt insbesondere in deren mittlerem Bereich nach unten zu sinken. Das Gitter kann dem Absinken des Festbetts aus festem Katalysator nicht folgen und als Ergebnis wird zwischen dem Gitter und der obersten Fläche des Festbetts aus festem Katalysator zwangsläufig ein Raum erzeugt. Aufgrund des Raums bewegt sich der feste Katalysator heftig, so dass er einem Abrieb unterliegt, und nimmt schließlich die in der [Fig. 9](#) gezeigte Form an.

[0074] Im Gegensatz dazu sind die [Fig. 6](#) und [Fig. 7](#) Diagramme, welche die Beziehung zwischen dem Festbett aus festem Katalysator und dem oberen Festbett in der erfindungsgemäßen Vorrichtung zeigen. Die [Fig. 6](#) zeigt einen Zustand bald nach der Initiierung der Abwasserbehandlung und die [Fig. 7](#) zeigt einen Zustand, nachdem eine lange Zeit seit der Initiierung der Behandlung vergangen ist.

[0075] In der vorliegenden Erfindung weist das obere Deformationsfestbett ein Vermögen zum ausreichenden Folgen der Deformation auf, wie z.B. einem Absinken der obersten Fläche des Festbetts aus festem Katalysator. Daher wird zwischen der obersten Fläche des Festbetts aus festem Katalysator und dem oberen Deformationsfestbett im Wesentlichen kein Raum erzeugt. Der feste Katalysator wird selbst nach einer langen Zeit seit der Initiierung der Behandlung in einem guten Zustand gehalten. Die Bewegung des festen Katalysators in dem Festbett wird effizient verhindert, wodurch das Problem der Verschlechterung seiner Leistung aufgrund von dessen Abrieb, einer Zunahme des Druckverlusts und dergleichen gelöst wird.

[0076] Wie es vorstehend beschrieben worden ist, folgt selbst dann, wenn die oberste Fläche des Festbetts aus festem Katalysator uneinheitlich absinkt, das obere Deformationsfestbett dem Absinken der obersten Fläche des Festbetts aus festem Katalysator. Durch die Verwendung des oberen Deformationsfestbetts kann die Erzeugung eines unerwünschten Raums zwischen der obersten Fläche des Festbetts aus festem Katalysator und dem oberen Festbett im Wesentlichen verhindert werden.

[0077] Es wird empfohlen, ein herkömmliches fixiertes Druckelement auf dem oberen Deformationsfestbett bereitzustellen, um ein Herausfließen des oberen Deformationsfestbetts und des festen Katalysators aus dem Reaktionsturm zu verhindern, wenn während des Betriebs irgendwelche Schwierigkeiten auftreten. In diesem Fall ist das herkömmliche fixierte Druckelement nicht speziell eingeschränkt und kann aus den Druckelementen ausgewählt werden, die allgemein bei der Abwasserbehandlung verwendet werden (z.B. ein Drahtgeflecht, eine Platte mit einem einzelnen Loch oder eine perforierte Platte, ein Gitter und dergleichen). Es wird empfohlen, ein Drahtgeflecht und ein Gitter auf dem oberen Deformationsfestbett bereitzustellen.

[0078] Eine wasserdurchlässige weiche Lage kann zwischen dem Festbett aus festem Katalysator und dem oberen Deformationsfestbett angeordnet sein. Die wasserdurchlässige weiche Lage ist eine Lage, die effektiv verhindert, dass sich diese Festbette miteinander mischen, und auch den Effekt des oberen Festbetts fördert. Beispielsweise wird ein Faservlies als weiche Lage verwendet. Anstelle eines Faservlies-

ses kann die weiche Lage durch Weben von Ketten in der Form eines Gewebes verwendet werden.

[0079] Wie es vorstehend beschrieben worden ist, weist die erste Konfiguration der erfindungsgemäßen Vorrichtung eine einzelne Struktur auf, bei welcher der feste Katalysator zur Bildung eines Festbetts aus festem Katalysator in den Reaktionsturm eingebracht wird, und das obere Deformationsfestbett auf dem Festbett aus festem Katalysator bereitgestellt ist. Die erste Konfiguration kann auch eine Mehrfachstruktur aufweisen, die eine Mehrzahl von Vorrichtungen umfasst, einschließlich den mit dem Festbett aus festem Katalysator und dem oberen Deformationsfestbett beladenen Reaktionsturm.

[0080] Alternativ kann die erste Konfiguration so aufgebaut sein, dass der Reaktionsturm eine einzelne Kombination oder eine Mehrzahl von Kombinationen eines Behälters, der mit dem festen Katalysator beladen ist, und eines anderen Behälters, der mit dem oberen Deformationsfestbett beladen ist, auf dem Festbett aus festem Katalysator umfasst.

[0081] Als nächstes wird die zweite Ausführungsform der vorliegenden Erfindung (die zweite Konfiguration) beschrieben. In der zweiten Konfiguration ist ein oberes Deformationsfestbett auf einem Festbett aus festem Katalysator und/oder festem Adsorbens bereitgestellt und zusätzlich sind der obere Teil des Festbetts aus festem Katalysator und das obere Deformationsfestbett durch eine Unterteilung mit Wänden, die sich in einer senkrechten Richtung erstrecken, in eine Mehrzahl von Abschnitten abgeteilt.

[0082] Die zweite Vorrichtung ist in dem Fall besonders effektiv, bei dem der Reaktionsturm einen sehr großen Innendurchmesser (insbesondere etwa 350 mm oder größer und 510 mm oder größer) aufweist. Wenn der Innendurchmesser des Reaktionsturms sehr groß ist (d.h. das Festbett aus festem Katalysator weist eine sehr große Querschnittsfläche in einer waagrechten Richtung auf), ist es erforderlich, die Beladungsmenge und -höhe des oberen Deformationsfestbetts zu erhöhen. Je größer die Querschnittsfläche des Festbetts aus festem Katalysator wird, desto tiefer und uneinheitlicher sinkt das Festbett aus festem Katalysator ab. Wenn das Festbett aus festem Katalysator absinkt, neigt das obere Deformationsfestbett dazu, sich sowohl in einer waagrechten (lateralen) Richtung als auch in einer senkrechten Richtung zu bewegen. Um auf das gesamte Festbett aus festem Katalysator einen ausreichenden Druck auszuüben und der Bewegung in einer lateralen Richtung erfolgreich zu folgen, ist eine große Beladungsmenge des oberen Deformationsfestbetts erforderlich. In diesem Fall ist es sehr effektiv, eine Unterteilung zum Abteilen des oberen Teils des Festbetts aus festem Katalysator und des oberen Deformationsfestbetts in Abschnitte in einer senkrechten

Richtung bereitzustellen (nachstehend wird diese Unterteilung einfach als „eine Unterteilung“ oder manchmal als „eine senkrechte Unterteilung“ bezeichnet).

[0083] In der vorliegenden Erfindung teilt die Unterteilung den oberen Teil des Festbetts aus festem Katalysator und des oberen Deformationsfestbetts in Abschnitte in einer senkrechten Richtung ab. Insbesondere teilt die Unterteilung den Grenzbereich zwischen dem Festbett aus festem Katalysator und dem oberen Deformationsfestbett in zwei oder mehr Abschnitte ab, wie es in den [Fig. 18](#) und [Fig. 19](#) gezeigt ist. Diese Unterteilung ist nicht speziell eingeschränkt, solange das obere Deformationsfestbett dessen Vermögen zum Ausüben eines Drucks und zum Folgen einer Deformation beibehält.

(a) Form

[0084] Die Form der Unterteilung ist nicht speziell eingeschränkt, solange sie den oberen Teil des Festbetts aus festem Katalysator und das obere Deformationsfestbett in einer im Wesentlichen vertikalen Richtung abteilt. Die Unterteilung kann aus einer Platte oder einem Drahtgeflecht aufgebaut sein, das in verschiedenen Formen vorliegen kann, wie z.B. einem Zylinder, dessen Innenraum in der Form eines Würfels abgeteilt ist, oder alternativ kann eine Mehrzahl solcher Unterteilungen in einem Teil kombiniert werden. Vorzugsweise ist die Unterteilung aus einer Platte aufgebaut, die Abschnitte in der Form eines Würfels aufweist, wie es in der [Fig. 16](#) gezeigt ist. Mit der in der [Fig. 16](#) gezeigten Form kann die vorliegende Erfindung einfach durchgeführt werden, ohne dass das Vermögen der wasserdurchlässigen Druckschicht zum Ausüben eines Drucks und zum Folgen einer Deformation beeinträchtigt wird. In der zweiten Konfiguration bedeutet der Ausdruck „in einer senkrechten Richtung“, der in der Beschreibung der „Unterteilung, die den oberen Teil des Festbetts aus festem Katalysator und das obere Deformationsfestbett in einer senkrechten Richtung abteilt“ verwendet wird, keinesfalls, dass die Unterteilung Wände aufweist, die sich in einer exakt senkrechten Richtung erstrecken, sondern es kann eine gewisse Abweichung zulässig sein, solange sie das Vermögen zum Ausüben eines Drucks und die Durchlässigkeit der wasserdurchlässigen Druckschicht nicht beeinträchtigt.

(b) Querschnittsfläche

[0085] Die Querschnittsfläche in einer waagrechten Richtung der jeweiligen Abschnitte, die durch die Unterteilung gebildet werden, wird gemäß der Querschnittsfläche in einer waagrechten Richtung des Festbetts aus festem Katalysator, für das die Unterteilung bereitgestellt wird, zweckmäßig festgelegt (üblicherweise eine Querschnittsfläche des Reakti-

onsturms). Nachstehend wird eine bevorzugte Querschnittsfläche in einer waagrechten Richtung der jeweiligen Abschnitte beschrieben, wobei ein Vergleich mit der Querschnittsfläche des Reaktionsturms vorgenommen wird.

[0086] Wie es vorstehend beschrieben worden ist, ist die Unterteilung sehr effektiv, wenn der Reaktionsturm eine sehr große Querschnittsfläche aufweist, insbesondere von 1000 cm² oder größer (die Form eines Kreises mit einem Durchmesser von etwa 35 cm), und effektiver, wenn der Reaktionsturm eine Querschnittsfläche von 2000 cm² oder größer (die Form eines Kreises mit einem Durchmesser von etwa 51 cm) aufweist, und am effektivsten, wenn der Reaktionsturm eine Querschnittsfläche von 4000 cm² oder größer (die Form eines Kreises mit einem Durchmesser von etwa 72 cm) aufweist. Wenn die Querschnittsfläche des Reaktionsturms weniger als 1000 cm² beträgt, gibt es keinen Bedarf zur Bereitstellung der Unterteilung und das obere Deformationsfestbett allein weist einen ausreichenden Effekt auf. Es gibt keine Obergrenze für die Querschnittsfläche des Reaktionsturms. Je größer die Querschnittsfläche des Reaktionsturms wird, desto effektiver wird die Unterteilung. Üblicherweise wird jedoch empfohlen, einen Reaktionsturm mit einer Querschnittsfläche von 100 m² oder kleiner zu verwenden.

[0087] Die Querschnittsfläche in einer horizontalen Richtung der jeweiligen Abschnitte (nachstehend in manchen Fällen einfach als „eine Querschnittsfläche des Abschnitts“ bezeichnet) wird gemäß der Querschnittsfläche des Reaktionsturms, der tatsächlich verwendet wird, zweckmäßig festgelegt. Insbesondere wird die Querschnittsfläche des Abschnitts gemäß der Querschnittsfläche des Reaktionsturms (in einem Bereich von etwa 1000 cm² bis 100 m²) derart festgelegt, dass der Effekt der Unterteilung ausreichend erhalten werden kann.

[0088] Insbesondere wenn die Querschnittsfläche des Reaktionsturms weniger als 2000 cm² beträgt, beträgt die Querschnittsfläche des Abschnitts vorzugsweise 50 cm² bis weniger als 1000 cm² und mehr bevorzugt 200 cm² bis weniger als 500 cm². Wenn die Querschnittsfläche des Reaktionsturms 2000 cm² bis weniger als 4000 cm² beträgt, beträgt die Querschnittsfläche des Abschnitts vorzugsweise 200 cm² bis weniger als 2000 cm² und mehr bevorzugt 300 cm² bis weniger als 1000 cm². Wenn die Querschnittsfläche des Reaktionsturms 4000 cm² bis weniger als 8000 cm² beträgt (die Form eines Kreises mit einem Durchmesser von weniger als etwa 1 m), beträgt die Querschnittsfläche des Abschnitts vorzugsweise 200 cm² bis weniger als 2000 cm² und mehr bevorzugt 300 cm² bis 1500 cm². Wenn die Querschnittsfläche des Reaktionsturms 8000 cm² oder mehr beträgt (die Form eines Kreises mit einem Durchmesser von mehr als etwa 1 m), beträgt die

Querschnittsfläche des Abschnitts vorzugsweise 300 cm² bis weniger als 2500 cm² und mehr bevorzugt 400 cm² bis weniger als 1500 cm².

[0089] Wenn die Querschnittsfläche des Abschnitts weniger als 50 cm² beträgt, weist das obere Deformationsfestbett allein einen ausreichenden Effekt auf, ohne die Unterteilung bereitzustellen. Die Unterteilung kann jedoch dennoch bereitgestellt werden. Wenn die Unterteilung in diesem Fall bereitgestellt wird, muss das obere Deformationsfestbett nicht in einem großen Volumen bereitgestellt werden und daher ist es effektiv, die Unterteilungen mit einem großen Abstand voneinander auszubilden. Im Gegensatz dazu kann selbst dann, wenn die Querschnittsfläche des Abschnitts größer als 2500 cm² ist, kein ausreichender Effekt bereitgestellt werden, wenn die Unterteilung bereitgestellt wird. Die Unterteilung ist sehr effektiv, wenn der Reaktionsturm eine Querschnittsfläche von 2000 cm² oder größer (vorzugsweise 4000 cm² oder größer) aufweist. Wenn dies berücksichtigt wird, beträgt die allgemein empfohlene Querschnittsfläche des Abschnitts vorzugsweise 200 cm² bis weniger als 2000 cm² und mehr bevorzugt 300 bis weniger als 1500 cm².

[0090] Die Form der Abschnitte ist nicht speziell eingeschränkt. Es ist jedoch bevorzugt, dass jeder Abschnitt eine laterale und eine longitudinale Länge aufweist, die im Wesentlichen gleich sind. Es besteht kein Erfordernis dahingehend, dass die Abschnitte, die durch die Unterteilung gebildet werden, die gleiche Querschnittsfläche aufweisen. Es ist bevorzugt, dass die Abschnitte in der Nähe des mittleren Bereichs des Festbetts eine Querschnittsfläche aufweisen, die kleiner ist als diejenige an einem Randbereich davon. Diese Struktur ist in vielen Fällen sehr effektiv, da das Festbett aus festem Katalysator in seinem mittleren Bereich im Allgemeinen tiefer absinkt als an seinem Randbereich.

[0091] In der vorstehenden Beschreibung steht die Querschnittsfläche des Abschnitts für die Querschnittsfläche des größten Abschnitts von den durch die Unterteilung gebildeten Abschnitten.

(c) Höhe

[0092] Die Höhe in einer senkrechten Richtung der Unterteilung ist nicht speziell eingeschränkt. Es ist jedoch effektiv, dass sich die Unterteilung über die Bodenfläche des oberen Deformationsfestbetts hinaus nach unten erstreckt. D.h., die Unterteilung teilt vorzugsweise den Grenzbereich zwischen dem oberen Teil des Festbetts aus festem Katalysator und dem oberen Festbett ab (nachstehend einfach als „Grenzbereich“ bezeichnet). Der obere Teil des Festbetts kann durch die Unterteilung abgeteilt sein oder nicht. Der Grenzbereich sinkt während der Behandlung im Laufe der Zeit ab und daher erstreckt sich die Unter-

teilung vorzugsweise tief nach unten. Insbesondere kann die Höhe der Unterteilung in der senkrechten Richtung zweckmäßig im Bereich von 20 cm bis 300 cm festgelegt werden. Vorzugsweise beträgt die Höhe 30 cm bis 200 cm und mehr bevorzugt 50 cm bis 100 cm. Eine Unterteilung mit einer Höhe von weniger als 20 cm ist in vielen Fällen zu kurz, um den Grenzbereich abzutheilen, wenn der Grenzbereich im Laufe der Zeit absinkt. Im Gegensatz dazu ist der Effekt gesättigt, wenn die Unterteilung eine Höhe von mehr als 300 cm aufweist.

(d) Material

[0093] Das Material der Unterteilung ist nicht speziell eingeschränkt und als Material der Unterteilung wird üblicherweise Metall verwendet. Spezielle Beispiele davon umfassen Eisen, Kupfer, rostfreien Stahl, Hastelloy (Marke), Inconel (Marke), Titan, Zirkonium und dergleichen. Bei dem Nassoxidationsverfahren wird vorzugsweise eine Unterteilung verwendet, die aus rostfreiem Stahl, Hastelloy (Marke), Inconel (Marke), Titan, Zirkonium und dergleichen aufgebaut ist. Davon ist eine Unterteilung, die aus rostfreiem Stahl aufgebaut ist, besonders bevorzugt. Abhängig von den Bedingungen der Abwasserbehandlung kann eine Unterteilung verwendet werden, die aus Glas oder Harz aufgebaut ist.

[0094] Als nächstes wird der Betrieb der Unterteilung unter Bezugnahme auf die [Fig. 10](#) und [Fig. 11](#) beschrieben.

[0095] Die [Fig. 10](#) und [Fig. 11](#) sind Diagramme, welche die Positionsbeziehung zwischen dem Festbett aus festem Katalysator, dem oberen Deformationsfestbett und der Unterteilung in der Vorrichtung der zweiten Konfiguration der vorliegenden Erfindung zeigt. Die [Fig. 10](#) zeigt einen Zustand bald nach der Initiierung der Abwasserbehandlung. Die [Fig. 11](#) zeigt einen Zustand eine lange Zeit nach der Initiierung der Abwasserbehandlung.

[0096] In der Vorrichtung der zweiten Konfiguration teilt die Unterteilung den Grenzbereich zwischen dem Festbett aus festem Katalysator und dem oberen Deformationsfestbett ab. In den jeweiligen Abschnitten, die durch die Unterteilung gebildet worden sind, folgt das obere Deformationsfestbett der Verformung des Festbetts aus festem Katalysator und deformiert sich entsprechend. Die Bewegungsstrecke des oberen Deformationsfestbetts variiert je nach Abschnitt und es gibt einige Abschnitte, bei denen das obere Deformationsfestbett tief absinkt. Erfindungsgemäß teilt die Unterteilung das obere Deformationsfestbett in eine Mehrzahl von Abschnitten mit einer kleinen Querschnittsfläche in einer waagrechten Richtung und daher kann ein uneinheitliches Absinken des oberen Deformationsfestbetts unterdrückt werden. Das Absinken des oberen Deformationsfest-

betts ist als Ganzes relativ einheitlich. Da ferner das obere Deformationsfestbett durch die Unterteilung in die Abschnitte abgeteilt ist, besteht keine Befürchtung dahingehend, dass sich das obere Deformationsfestbett über die durch die Unterteilung definierte Position hinaus in einer lateralen Richtung bewegt. Durch die Verwendung der Unterteilung kann selbst dann, wenn das Festbett aus festem Katalysator uneinheitlich absinkt, das obere Deformationsfestbett auf das gesamte Festbett aus festem Katalysator kontinuierlich einen ausreichenden Druck ausüben. Selbst wenn das obere Deformationsfestbett ein geringes Volumen aufweist, wird zwischen der obersten Fläche des Festbetts aus festem Katalysator und dem oberen Deformationsfestbett im Wesentlichen kein Raum erzeugt. Durch diese Anordnung kann der in der [Fig. 11](#) gezeigte Zustand eine lange Zeit nach der Initiierung der Behandlung aufrechterhalten werden.

[0097] Die Vorrichtung der zweiten Konfiguration der vorliegenden Erfindung weist üblicherweise eine einzelne Struktur auf, bei der das Festbett aus festem Katalysator in den Reaktionsturm eingebracht ist und eine wasserdurchlässige Druckschicht mit einem Vermögen zum Folgen einer Deformation auf dem Festbett aus festem Katalysator bereitgestellt ist, und die Unterteilung an dem Grenzbereich dazwischen bereitgestellt ist. Die Vorrichtung kann eine Mehrfachstruktur aufweisen, die eine Mehrzahl der Vorrichtungen umfasst, die jeweils die vorstehend beschriebene Konfiguration aufweisen.

[0098] Es ist auch möglich, dass der feste Katalysator in einen speziellen Behälter eingebracht wird, um ein Festbett aus festem Katalysator zu bilden, und dass eine wasserdurchlässige Druckschicht mit einem Vermögen zum Folgen einer Deformation auf dem Festbett aus festem Katalysator bereitgestellt ist, und die Unterteilung dazwischen bereitgestellt ist. Der Behälter mit einer einzelnen oder einer Mehrzahl dieser Strukturen wird in den Reaktionsturm eingebracht.

[0099] Gemäß der dritten Ausführungsform der Vorrichtung (die dritte Konfiguration) ist „eine Schicht zum Dispergieren und Beruhigen des Aufwärtsstroms von Abwasser“ (nachstehend wieder als „unteres Festbett“ bezeichnet) unter dem Festbett aus festem Katalysator und/oder festem Adsorbens bereitgestellt. Das untere Festbett dispergiert den Aufwärtsstrom von Abwasser, der aus einer Düse oder einem Loch einer Platte mit einem einzelnen Loch oder einer perforierten Platte ausgestoßen wird, so dass verhindert wird, dass das Abwasser mit dem Festbett aus festem Katalysator stark kollidiert. Durch diese Anordnung wird das Abwasser dem Festbett aus festem Katalysator als einheitlicher Strom mit einer niedrigen Lineargeschwindigkeit zugeführt. Das untere Festbett muss daher eine ausrei-

chend hohe Abriebbeständigkeit, Korrosionsbeständigkeit und Festigkeit aufweisen, so dass es gegen eine direkte Kollision mit dem von der Düse oder dem Loch der Platte mit einem einzelnen Loch oder der perforierten Platte ausgestoßenen Abwasser beständig ist. Das untere Festbett muss auch eine ausreichend hohe Festigkeit aufweisen, so dass es die Beladung des Festbetts aus festem Katalysator trägt, da das Festbett aus festem Katalysator auf dem unteren Festbett bereitgestellt ist. Nachstehend wird ein bevorzugtes Beispiel des unteren Festbetts detailliert beschrieben.

(a) Material

[0100] Um die vorstehend beschriebenen Anforderungen zu erfüllen (hohe Abriebbeständigkeit, Korrosionsbeständigkeit und Festigkeit) ist das untere Festbett vorzugsweise aus einer Metall- oder Keramiksubstanz ausgebildet. Typischerweise wird eine Substanz verwendet, die aus Eisen, Kupfer, rostfreiem Stahl, Hastelloy (Marke), Inconel (Marke), Titan, Zirkonium, Titanoxid, Zirkoniumoxid, Aluminiumoxid, Siliziumnitrid, Kohlenstoffnitrid, Glas und dergleichen aufgebaut ist.

[0101] Von diesen Substanzen ist zur Verwendung in dem Nassoxidationsverfahren ein unteres Festbett besonders bevorzugt, das aus einer Substanz aufgebaut ist, die aus rostfreiem Stahl, Hastelloy (Marke), Inconel (Marke), Titan und Zirkonium ausgewählt ist, wobei rostfreier Stahl am meisten bevorzugt ist.

(b) Beladungsmenge

[0102] Die Menge der Substanz wird zweckmäßig so festgelegt, dass das aus der Substanz gebildete Festbett den Aufwärtsstrom des Abwassers effektiv dispergiert, so dass verhindert wird, dass er direkt mit dem Festbett aus festem Katalysator kollidiert. Insbesondere wird die Substanz vorzugsweise zu einer Höhe von 10 mm bis 300 mm, vorzugsweise von 30 mm bis 250 mm und insbesondere 40 mm bis 200 mm eingebracht, um ein Festbett zu bilden. Wenn die Beladungsmenge zu klein ist, kann durch das untere Festbett kein erwünschter Effekt erhalten werden. Im Gegensatz dazu werden dann, wenn die Beladungsmenge zu hoch ist, hohe Kosten verursacht und dies ist nicht wirtschaftlich.

(c) Form

[0103] Wie es vorstehend beschrieben worden ist, muss das untere Festbett das Abwasser ausreichend dispergieren, so dass das Abwasser dem Festbett aus festem Katalysator ohne Abdriften einheitlich zugeführt wird. Daher muss die Substanz, die das untere Festbett bildet, eine Form aufweisen, die derart ist, dass das Abwasser ausreichend dispergiert wird, und sie muss auch eine hohe Abriebbeständigkeit

und Festigkeit aufweisen. Soweit diese Anforderungen erfüllt sind, gibt es keine Beschränkung bezüglich der Form der Substanz. Typische Beispiele für die Form umfassen eine Kugel, ein Pellet, ein Agglomerat, einen Ring, einen Sattel, ein Polygon und dergleichen. Darüber hinaus kann die Substanz die Form eines verbundenen Körpers aufweisen, wie z.B. einer Faser, einer Kette, von Kügelchen und dergleichen.

[0104] Von diesen Formen ist die Form einer Kugel, eines Pellets, eines Rings und eines Sattels bevorzugt und die Form einer Kugel, eines Pellets und eines Rings ist mehr bevorzugt. Die Substanz mit der vorstehend beschriebenen Form ist auch im Hinblick darauf empfehlenswert, dass die körnige Substanz leicht in den Reaktionsturm eingebracht werden kann.

[0105] Die Substanz ist eine Metall- oder Keramiksubstanz, die herkömmlich in einer Absorptionskolonne und einer Destillationskolonne in einer Gas-Flüssigkeit-Kontaktvorrichtung verwendet wird, wie z.B. ein Raschigring, ein geschlitzter Ring, ein Dixon-Füllkörper, ein Heri-Füllkörper, ein McMahon-Sattel, Herix, ein Canon-Füllkörper, ein Pall-Ring, ein Wendelfüllkörper, ein Berlsattel, ein Intaloxsattel, ein Stabsattel, ein Goodloe-Füllkörper, ein Tropfenabscheider und dergleichen.

(d) Größe

[0106] Die Größe der Substanz, die das untere Festbett bildet, ist nicht speziell eingeschränkt, solange die vorstehend beschriebenen Anforderungen erfüllt sind. Beispielsweise beträgt der durchschnittliche Durchmesser der Substanz im Fall einer körnigen Substanz üblicherweise 3 mm bis 30 mm und vorzugsweise 4 mm bis 20 mm und mehr bevorzugt 5 mm bis 15 mm. Wenn der durchschnittliche Teilchendurchmesser zu groß oder zu klein ist, tritt die Substanz zwischen die Teilchen des festen Katalysators ein und es kann kein gewünschter Effekt erhalten werden.

[0107] Es gibt keine Beschränkung bezüglich des Verhältnisses zwischen dem durchschnittlichen Teilchendurchmesser der Substanz, die das untere Festbett bildet, und dem durchschnittlichen Teilchendurchmesser des festen Katalysators. In dem Fall einer körnigen Substanz, die aus Metall oder Keramik ausgebildet ist, beträgt dieses Verhältnis (durchschnittlicher Teilchendurchmesser der körnigen Substanz, die aus Metall oder Keramik aufgebaut ist/durchschnittlicher Teilchendurchmesser der festen Katalysatorkomponente) vorzugsweise 5/1 bis 1/5, mehr bevorzugt 3/1 bis 1/3 und insbesondere 2/1 bis 1/2. Bei einem Verhältnis größer als 5/1 ist die Metall- oder Keramiksubstanz viel größer als der feste Katalysator. In diesem Fall treten die Teilchen des

festen Katalysators zwischen die Teilchen der Metall- oder Keramiksubstanz ein. Im Gegensatz dazu ist die Metall- oder Keramiksubstanz bei einem Verhältnis kleiner als 1/5 viel kleiner als der feste Katalysator. In diesem Fall tritt die Metall- oder Keramiksubstanz zwischen die Teilchen des festen Katalysators ein. In beiden Fällen wird kein erwünschter Effekt dahingehend erhalten, dass ein Abrieb des festen Katalysators verhindert wird.

[0108] In der vorliegenden Erfindung wird der „durchschnittliche Teilchendurchmesser“ durch eine Durchschnittsbildung der Teilchendurchmesser von Proben erhalten, und der „Teilchendurchmesser“ ist der maximale Teilchendurchmesser der Proben. Beispielsweise steht der Teilchendurchmesser in dem Fall, bei dem die körnige Substanz eine Kugelform aufweist, für deren Durchmesser. Wenn die körnige Substanz eine Pelletform aufweist, steht der Teilchendurchmesser für deren Länge entlang einer diagonalen Richtung.

(e) Prozentualer Hohlraumanteil

[0109] Der prozentuale Hohlraumanteil des unteren Festbetts ist nicht speziell eingeschränkt, und beträgt üblicherweise 20 bis 99 Volumenprozent (ein Volumenstandard der gesamten unteren Festbettschicht), mehr bevorzugt 30 bis 97 Volumenprozent und insbesondere 35 bis 93 Volumenprozent. Wenn der prozentuale Hohlraumanteil zu klein ist, wird der Abstand zwischen angrenzenden körnigen Substanzen zu klein. Als Ergebnis fließt das Abwasser nicht leicht und der Druckverlust nimmt in diesem Festbett zu. Im Gegensatz dazu kann dann, wenn der prozentuale Hohlraumanteil zu hoch ist, der Abrieb des festen Katalysators nicht ausreichend verhindert werden.

[0110] Es ist nicht erforderlich, dass die körnige Substanz über dem gesamten unteren Festbett die identische Form, den identischen Teilchendurchmesser, die identische relative Dichte und das identische Material aufweist, sondern es können mehrere Arten von körnigen Substanzen zusammen verwendet werden, so lange die vorstehend beschriebenen Effekte erreicht werden. In diesem Fall werden Substanzen, die für die Anwendung und die Anwendungsbedingungen geeignet sind, zweckmäßig ausgewählt.

[0111] Die Substanz kann direkt in den Reaktionsturm eingebracht werden, um das untere Festbett zu bilden. Üblicherweise wird jedoch in dem unteren Teil des Reaktionsturms ein Trägerelement montiert, das aus einem Drahtgeflecht, einer Platte mit einem einzelnen Loch oder einer perforierten Platte, einem Gitter oder einer Kombination davon ausgewählt ist, und dann werden auf dem Trägerelement Substanzen bereitgestellt.

[0112] Als nächstes wird die Funktion des unteren

Festbetts unter Bezugnahme auf die [Fig. 12](#) bis [Fig. 15](#) beschrieben. Die [Fig. 12](#) und [Fig. 13](#) sind Diagramme, welche die vierte Konfiguration der erfindungsgemäßen Vorrichtung zeigen (die Konfiguration, bei der das untere Festbett unter dem Festbett aus festem Katalysator bereitgestellt ist und das obere Deformationsfestbett auf dem Festbett aus festem Katalysator bereitgestellt ist). Die dritte Vorrichtung stimmt mit der vierten Vorrichtung dahingehend überein, dass das untere Festbett unter dem Festbett aus festem Katalysator bereitgestellt ist. Nachstehend wird die dritte Vorrichtung aus Gründen der Zweckmäßigkeit unter Bezugnahme auf die vierte Vorrichtung beschrieben.

[0113] Die [Fig. 14](#) und [Fig. 15](#) sind Diagramme, die jeweils einen inneren Zustand einer herkömmlichen Vorrichtung zur Behandlung von Abwasser zeigen. Anders als bei der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist in der herkömmlichen Vorrichtung in dem Reaktionsraum kein unteres Festbett bereitgestellt und der feste Katalysator ist direkt auf dem Drahtgeflecht bereitgestellt, das in dem unteren Teil des Reaktionsraums montiert ist. Auf dem Festbett aus festem Katalysator ist ein Gitter als fixiertes Druckelement bereitgestellt. Die [Fig. 14](#) zeigt einen Zustand bald nach der Initiierung der Abwasserbehandlung. Die [Fig. 15](#) zeigt einen Zustand lange Zeit nach der Initiierung der Abwasserbehandlung.

[0114] Wie es in der [Fig. 14](#) gezeigt ist, ist der Reaktionsraum in der anfänglichen Stufe der Abwasserbehandlung mit dem festen Katalysator ohne Zwischenraum dicht beladen. Die Bewegung des festen Katalysators wird durch das Gitter ausreichend unterdrückt. Das Abwasser kollidiert jedoch stark mit der Bodenfläche des Festbetts aus festem Katalysator und im Laufe der Zeit unterliegt der untere Teil des Festbetts aus festem Katalysator durch das Abwasser einem Abrieb und es wird ein Raum erzeugt. Ferner ist der feste Katalysator stark kompaktiert und die oberste Fläche, insbesondere in deren Mitte, beginnt abzusinken. Das Gitter kann dem Absinken der obersten Fläche des Festbetts aus festem Katalysator nicht folgen und als Ergebnis wird zwangsläufig auch zwischen der obersten Fläche des Festbetts aus festem Katalysator und dem Gitter ein Raum erzeugt. Aufgrund der Gegenwart dieser Räume bewegt sich der feste Katalysator stark und unterliegt weiter einem Abrieb und nimmt schließlich den in der [Fig. 15](#) gezeigten Zustand an.

[0115] Im Gegensatz dazu sind die [Fig. 12](#) und [Fig. 13](#) Diagramme, welche die Beziehung zwischen dem Festbett aus festem Katalysator, dem unteren Festbett und dem oberen Deformationsfestbett der Vorrichtung der vierten Konfiguration der vorliegenden Erfindung veranschaulichen. Die [Fig. 12](#) zeigt einen Zustand bald nach der Initiierung der Abwasserbehandlung. Die [Fig. 13](#) zeigt einen Zustand lange

Zeit nach der Initiierung der Abwasserbehandlung.

[0116] Die Vorrichtung der vierten Konfiguration der vorliegenden Erfindung weist ein unteres Festbett auf. Das untere Festbett beruhigt die Kollision des Abwassers bzw. schwächt diese ab, so dass der Abrieb des Bodenbereichs bzw. unteren Bereichs des Festbetts aus festem Katalysator verhindert wird. Zwischen dem Boden bzw. unteren Bereich des Festbetts aus festem Katalysator und dem unteren Festbett wird im Wesentlichen kein Raum erzeugt. Darüber hinaus folgt selbst dann, wenn die oberste Fläche des Festbetts aus festem Katalysator absinkt, das obere Deformationsfestbett erfolgreich dem Absinken des Festbetts aus festem Katalysator, und zwischen dem Festbett aus festem Katalysator und dem oberen Deformationsfestbett wird im Wesentlichen kein Raum erzeugt. Durch diese Anordnung wird selbst nach einer langen Zeit das Festbett aus festem Katalysator in dem in der [Fig. 13](#) gezeigten Zustand gehalten, bei dem die Bewegung des festen Katalysators in dem Festbett aus festem Katalysator effektiv unterdrückt wird, wodurch das Problem der Verschlechterung der Leistung aufgrund des Abriebs des festen Katalysators, einer Zunahme des Druckverlusts und dergleichen gelöst wird.

[0117] Wie es vorstehend beschrieben worden ist, ist das untere Festbett dahingehend effektiv, zu verhindern, dass das von der Düse oder dem Loch der Platte mit einem einzelnen Loch oder der perforierten Platte ausgestoßene Abwasser stark mit dem festen Katalysator kollidiert. Als Folge davon wird ein Raum, der für die Abwasserbehandlung unerwünscht ist, an dem Bodenbereich des Festbetts aus festem Katalysator im Wesentlichen nicht erzeugt. Das untere Festbett ist auch bei der Dispergierung des Abwassers effektiv, so dass ein Abdriften des Abwassers verhindert wird. Darüber hinaus ist es dann, wenn die vierte Konfiguration mit dem oberen Deformationsfestbett auf dem Festbett aus festem Katalysator bereitgestellt ist, möglich, gleichzeitig die Effekte der ersten Konfigurationen zu erreichen. D.h., selbst wenn die oberste Fläche des Festbetts aus festem Katalysator uneinheitlich absinkt, deformiert sich das obere Deformationsfestbett gemäß dem Absinken der obersten Fläche des Festbetts aus festem Katalysator. Das obere Deformationsfestbett verhindert im Wesentlichen die Bildung eines unerwünschten Raums zwischen der obersten Fläche des Festbetts aus festem Katalysator und dem oberen Deformationsfestbett.

[0118] Es ist effektiv, unter dem unteren Festbett ein Trägerelement bereitzustellen, das die Beladung des Festbetts aus festem Katalysator und des unteren Festbetts trägt. In der Gegenwart des Trägerelements können der feste Katalysator und die Substanz des unteren Festbetts in einer stabilen Weise in den Reaktionsraum eingebracht werden, und das Abwas-

ser kann dem Festbett aus festem Katalysator ohne Abdriften zugeführt werden. Das Trägerelement ist nicht speziell beschränkt und es kann je nach Anwendung aus herkömmlichen Trägerelementen ausgewählt werden, die allgemein in der Abwasserbehandlung verwendet werden (z.B. ein Drahtgeflecht, eine Platte mit einem einzelnen Loch oder eine perforierte Platte, ein Gitter und dergleichen). Üblicherweise wird empfohlen, einen Draht und ein Gitter unter dem unteren Festbett bereitzustellen. Alternativ kann unter dem Gitter eine Platte mit einem einzelnen Loch oder eine perforierte Platte oder eine Mehrzahl von Platten mit einem einzelnen Loch oder eine Mehrzahl perforierter Platten bereitgestellt werden.

[0119] In der Vorrichtung der fünften Konfiguration der vorliegenden Erfindung umfasst ein Reaktions-turm ein unteres Festbett, ein Festbett aus festem Katalysator und ein oberes Deformationsfestbett in dieser Reihenfolge entlang einer Richtung vom Boden zu dessen Spitze. Der obere Teil des Festbetts aus festem Katalysator und das obere Deformationsfestbett sind durch eine Unterteilung in einer senkrechten Richtung in eine Mehrzahl von Abschnitten abgeteilt. Durch diese Struktur können alle Effekte des unteren Festbetts, des oberen Deformationsfestbetts und der senkrechten Unterteilung erreicht werden, die dadurch sehr effektiv ist.

[0120] Die Vorrichtung der dritten Konfiguration weist eine einzelne Struktur auf, die das untere Festbett und das Festbett aus festem Katalysator umfasst. Die Vorrichtung der vierten Konfiguration der vorliegenden Erfindung weist ebenfalls eine einzelne Struktur auf, die das untere Festbett, den festen Katalysator und das obere Deformationsfestbett umfasst. Die Vorrichtung der fünften Konfiguration der vorliegenden Erfindung weist die gleiche einzelne Struktur wie die vierte Konfiguration auf, jedoch umfasst sie ferner die senkrechte Unterteilung. Diese Konfigurationen können zur Bildung einer einstückigen Vorrichtung mit einer Mehrfachstruktur miteinander kombiniert werden.

[0121] Alternativ können die dritte bis fünfte Konfiguration miteinander in einem Behälter kombiniert werden, und der Behälter wird in dem Reaktionsturm bereitgestellt.

[0122] Als nächstes wird die Vorrichtung der sechsten Ausführungsform (die sechste Konfiguration) beschrieben. Wie es vorstehend beschrieben worden ist, weist die Vorrichtung der sechsten Konfiguration eine Struktur auf, die das Festbett aus festem Katalysator und/oder festem Adsorbens und eine Druckschicht mit einem Vermögen zum Folgen der Bewegung des Festbetts aus festem Katalysator umfasst. Diese Struktur zeigt einen besonders starken Effekt, wenn der Reaktionsturm einen kleinen Innendurchmesser aufweist, insbesondere von etwa 300 mm

oder weniger (vorzugsweise 100 mm oder weniger).

[0123] Die „Druckschicht mit einem Vermögen zum Folgen der Bewegung des Festbetts aus festem Katalysator“ (nachstehend als „ein oberes Bewegungsfestbett“ bezeichnet) weist eine Beladung auf, die groß genug ist, um die Bewegung des Festbetts aus festem Katalysator im Wesentlichen zu verhindern und folgt der Bewegung des Festbetts aus festem Katalysator. Selbst wenn sich die oberste Fläche des Festbetts aus festem Katalysator verformt, wie z.B. absinkt, deformiert sich das obere Bewegungsfestbett und sinkt gemäß dem Absinken der obersten Fläche des Festbetts aus festem Katalysator ab. Als Folge davon kann der Abrieb des Festbetts aus festem Katalysator, der durch dessen Bewegung verursacht wird, effektiv verhindert werden. Wie es vorstehend beschrieben worden ist, ist das obere Bewegungsfestbett effektiv, wenn der Reaktionsturm einen kleinen Innendurchmesser aufweist. Wenn der Reaktionsturm einen kleinen Innendurchmesser aufweist, sinkt der feste Katalysator im Allgemeinen parallel (d.h. einheitlich) zur Oberfläche ab und kommt mit dem oberen Deformationsfestbett in Kontakt. Daher wird davon ausgegangen, dass ein Problem kaum auftritt, bei dem es wahrscheinlich ist, dass es in dem Reaktionsturm mit einem großen Innendurchmesser auftritt (d.h. der feste Katalysator sinkt uneinheitlich ab, was zur Bildung eines Raums zwischen dem Festbett aus festem Katalysator und dem oberen Deformationsfestbett führt).

[0124] Das obere Bewegungsfestbett soll in einem Reaktionsturm mit einem kleinen Innendurchmesser verwendet werden und weist eine Wasserdurchlässigkeit auf einem Niveau auf, das verhindert, dass das Abwasser durch die Gegenwart des Raums zwischen dem oberen Bewegungsfestbett und dem Reaktionsturm abdriftet. Anders als bei dem vorstehend beschriebenen oberen Deformationsfestbett ist die Wasserdurchlässigkeit nicht die wichtige Anforderung für das obere Bewegungsfestbett. Beispielsweise kann das obere Bewegungsfestbett keine Wasserdurchlässigkeit aufweisen und aus einer Substanz wie z.B. aus einem durch SUS aufgebauten Stift ausgebildet sein.

[0125] Das obere Bewegungsfestbett ist nicht speziell eingeschränkt, solange es auf das Festbett aus festem Katalysator einen ausreichenden Druck ausübt und dessen Bewegung folgt. Besonders bevorzugt ist ein oberes Bewegungsfestbett, dessen Kontaktoberfläche mit der obersten Fläche des Festbetts aus festem Katalysator aus Metall in der Form eines Stifts, eines Agglomerats oder einer Säule aufgebaut ist, wie z.B. ein Drahtgeflecht oder eine Platte. Das obere Bewegungsfestbett muss auch eine Form und eine Größe aufweisen, die derart sind, so dass es gerade in den Reaktorturm passt und dem Absinken des Festbetts aus festem Katalysator folgt, und auch

derart, dass kein Raum erzeugt wird, durch den der feste Katalysator hindurchtreten kann.

[0126] Das obere Bewegungsfestbett ist vorzugsweise aus Metall aufgebaut. Typischerweise ist das obere Bewegungsfestbett aus Eisen, Kupfer, rostfreiem Stahl, Hastelloy (Marke), Inconel (Marke), Titan, Zirkonium und dergleichen aufgebaut. Von diesen ist zur Verwendung im Nassoxidationsverfahren ein oberes Bewegungsfestbett bevorzugt, das aus rostfreiem Stahl, Hastelloy (Marke), Inconel (Marke), Titan, Zirkonium und dergleichen aufgebaut ist, und ganz besonders bevorzugt ist es aus rostfreiem Stahl aufgebaut.

[0127] Die Vorrichtung der siebten Vorrichtung umfasst einen Reaktionsturm, in dem ein unteres Festbett, ein Festbett aus festem Katalysator und ein oberes Bewegungsfestbett in dieser Reihenfolge entlang der Richtung vom Boden bzw. der Unterseite bis zu dessen Spitze bereitgestellt sind. Diese Struktur erreicht alle Effekte des unteren Festbetts und des oberen Bewegungsfestbetts und ist daher effektiv.

[0128] Die Vorrichtung der sechsten Konfiguration der vorliegenden Erfindung weist eine einzelne Struktur auf, die das Festbett aus festem Katalysator und das obere Bewegungsfestbett umfasst. Die Vorrichtung der siebten Konfiguration der vorliegenden Erfindung weist eine einzelne Struktur auf, die das untere Festbett, den festen Katalysator und das obere Bewegungsfestbett umfasst. Diese Konfigurationen können unter Bildung einer einstückigen Vorrichtung mit einer Mehrfachstruktur miteinander kombiniert werden.

[0129] Alternativ können die sechste und die siebte Konfiguration zusammen in einem Behälter kombiniert werden und der Behälter wird in den Reaktionsturm eingebracht.

[0130] Die Bestandteilselemente jeder Konfiguration der vorliegenden Erfindung wurden vorstehend beschrieben. Der feste Katalysator und das feste Adsorbens, die verwendet werden, sind diesen Konfigurationen gemeinsam und nicht speziell auf spezielle Arten beschränkt. Der feste Katalysator und das feste Adsorbens können aus denjenigen ausgewählt werden, die allgemein bei der Abwasserbehandlung verwendet werden.

[0131] Beispiele für den festen Katalysator, der in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, umfassen Katalysatoren, die Titan, Eisen, Aluminium, Silizium, Zirkonium, Aktivkohle und dergleichen enthalten. Von diesen Katalysatoren sind insbesondere Oxide von Titan, Titan-Zirkonium, Titan-Eisen und dergleichen bevorzugt. Der Katalysator kann zusätzlich zu der vorstehend beschriebenen Komponente (d.h. der ersten Komponente) eine weitere Komponente (d.h.

die zweite Komponente) enthalten. Beispiele für die zweite Komponente umfassen mindestens ein Metall, das aus Mangan, Kobalt, Nickel, Wolfram, Kupfer, Cer, Silber, Platin, Palladium, Rhodium, Gold, Iridium, Ruthenium oder Metallverbindungen davon ausgewählt ist. Der Katalysator enthält vorzugsweise 25 bis 0,05 Gew.-% der zweiten Komponente bezogen auf 75 bis 99,95 Gew.-% der ersten Komponente.

[0132] Die Form des festen Katalysators ist nicht speziell eingeschränkt und ein Katalysator mit einer Form, wie sie allgemein für die Abwasserbehandlung verwendet wird, kann verwendet werden. Gewöhnlich wird ein fester Katalysator in der Form einer Kugel, eines Pellets, eines Rings oder einer Wabe verwendet.

[0133] Das feste Adsorbens kann aus denjenigen Arten und Formen ausgewählt werden, die allgemein bei der Abwasserbehandlung verwendet werden. Beispiele für das feste Adsorbens umfassen feste Adsorptionsmittel, die Titan, Eisen, Aluminium, Silizium, Zirkonium oder Aktivkohle enthalten. Von diesen Adsorptionsmitteln sind feste Adsorptionsmittel bevorzugt, die Oxide von Titan, Titan-Zirkonium, Titan-Eisen und dergleichen enthalten. Die Form des festen Adsorbens ist eine Kugel, ein Pellet, ein Ring oder eine Wabe.

[0134] Das feste Adsorbens kann allein oder in einer Kombination mit dem festen Katalysator verwendet werden.

[0135] Der feste Katalysator und das feste Adsorbens sind nicht speziell darauf eingeschränkt, spezielle Größen aufzuweisen, und sie können Größen aufweisen, die allgemein bei der Abwasserbehandlung verwendet werden. Vorzugsweise weist der feste Katalysator oder das feste Adsorbens einen Teilchendurchmesser von 1 bis 50 mm auf. D.h., wenn Abwasser unter Verwendung des festen Katalysators und/oder des festen Adsorbens mit einem Teilchendurchmesser von 1 bis 50 mm behandelt wird, wird dessen bzw. deren Bewegung effektiv verhindert, wodurch das Problem der Verschlechterung der Leistung des festen Katalysators und/oder des festen Adsorbens und einer Zunahme des Druckverlusts gelöst wird. Ein weiterer Effekt kann erhalten werden, wenn der verwendete feste Katalysator und/oder das verwendete feste Adsorbens einen Teilchendurchmesser von 1,5 bis 30 mm und vorzugsweise von 2 mm bis 10 mm aufweist bzw. aufweisen.

[0136] Nachstehend wird das Verfahren zum Behandeln von Abwasser unter Verwendung der erfindungsgemäßen Vorrichtung detailliert beschrieben.

[0137] Bei der Behandlung von Abwasser zur Reinigung wird das Abwasser in den Reaktionsturm der

erfindungsgemäßen Vorrichtung allein oder in einer Kombination mit Gas eingeführt. Die erfindungsgemäße Vorrichtung kann verschiedene Arten von Abwasser, das von Industrieanlagen, wie z.B. chemischen Anlagen, Nahrungsmittelverarbeitungsanlagen, Metallverarbeitungsanlagen, Plattierungsanlagen, Druckplattenherstellungsanlagen und photographischen Verarbeitungsanlagen und dergleichen, abgegeben wird, in einer stabilen Weise für einen langen Zeitraum reinigen. Die erfindungsgemäße Vorrichtung ist bei der Behandlung von Abwasser mit einem hohen chemischen Sauerstoffbedarf (COD) besonders effektiv. In das zu behandelnde Abwasser können pH-Einstellmittel und dergleichen einbezogen werden oder es kann mit einem Verdünnungsmittel verdünnt werden.

[0138] Beispiele für das Gas, das in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, umfassen: Sauerstoffenthaltende Gase, wie z.B. Luft, Ozon, Sauerstoff, Sauerstoff-angereichertes Gas; Gase aus Wasserstoff und Ammoniak; Abgas, das durch eine Abwasserbehandlung erzeugt worden ist, wie z.B. Stickstoff-, Ammoniak-, Kohlendioxidgas; Dampf und dergleichen.

[0139] Die Strömungsrichtung des Abwassers oder des Abwassers und des Gases in dem Reaktions-turm in der vorliegenden Erfindung ist nicht speziell beschränkt. Der maximale Effekt der vorliegenden Erfindung (d.h. der Effekt der Verhinderung der Bewegung des festen Katalysators und des Behandeln von Abwasser in einer stabilen Weise für einen langen Zeitraum) kann besser genutzt werden, wenn nur Abwasser eingeführt wird und das Abwasser in dem Reaktionsturm nach oben strömen gelassen wird, und wenn im Fall der gleichzeitigen Einführung von Abwasser und Gas eines davon (vorzugsweise beide) in dem Reaktionsturm nach oben strömen gelassen wird. Wenn das Abwasser und/oder das Gas nach unten strömt bzw. strömen, wird der feste Katalysator in dem Reaktionsturm immer nach unten gedrückt. In diesem Fall ist der Abrieb des festen Katalysators durch dessen Bewegung relativ gering. Im Gegensatz dazu bewegt sich dann, wenn das Abwasser und/oder das Gas nach oben strömt bzw. strömen, der feste Katalysator heftig in dem Reaktionsturm. In diesem Fall ist der Abrieb des festen Katalysators groß. Dies ist die Situation, bei der sich die erfindungsgemäße Vorrichtung als nützlich erweist.

[0140] Das Abwasser wird üblicherweise von der Düse oder dem Loch einer Platte mit einem einzelnen Loch oder einer perforierten Platte mit einer Lineargeschwindigkeit von 0,001 bis 10 m/s und vorzugsweise von 0,002 bis 5 m/s und mehr bevorzugt von 0,003 m/s bis 3 m/s ausgestoßen. Bei einer zu geringen Lineargeschwindigkeit ist der Abrieb des festen Katalysators gering, insbesondere in dem Fall, bei dem das Abwasser allein ohne Gas eingeführt wird.

In diesem Fall ist es nicht erforderlich, das untere Festbett bereitzustellen. Im Gegensatz dazu ist der Abrieb des festen Katalysators bei einer zu hohen Lineargeschwindigkeit zu groß und dies ist nicht bevorzugt.

[0141] Das Gas wird üblicherweise von der Düse oder dem Loch einer Platte mit einem einzelnen Loch oder einer perforierten Platte mit einer Lineargeschwindigkeit von 0,001 bis 30 m/s und vorzugsweise von 0,002 bis 20 m/s und mehr bevorzugt von 0,003 m/s bis 10 m/s ausgestoßen. Bei einer zu geringen Lineargeschwindigkeit ist der Abrieb des festen Katalysators gering und in diesem Fall ist es nicht erforderlich, das untere Festbett bereitzustellen. Im Gegensatz dazu ist der Abrieb des festen Katalysators bei einer zu hohen Lineargeschwindigkeit zu groß und dies ist nicht bevorzugt.

[0142] Die Lineargeschwindigkeit von Abwasser und Gas wird aus dem Volumen des Abwassers und des Gases erhalten, das durch die Düse oder das Loch der Platte mit einem einzelnen Loch oder der perforierten Platte an deren bzw. dessen Querschnittsfläche pro Zeiteinheit hindurchtritt. Das Volumen des Abwassers wird aus der gesamten Abfallflüssigkeit einschließlich pH-Einstellmittel, Mittel, die für beliebige Zwecke der Abwasserbehandlung eingesetzt werden, Verdünnungsmittel und dergleichen berechnet. Das Volumen des Gases wird bei dem Behandlungsdruck und der Behandlungstemperatur berechnet.

[0143] Bezüglich der Lineargeschwindigkeit des Abwassers und des Gases, die in dem Reaktionsturm strömen, gibt es keine Beschränkung. Die Bewegung des festen Katalysators kann jedoch effizient verhindert werden, wenn das Abwasser in dem Reaktionsturm mit einer Lineargeschwindigkeit von 0,3 bis 120 m/Stunde strömen gelassen wird. Wenn das Abwasser mit einer Lineargeschwindigkeit von weniger als 0,3 m/Stunde ohne die Gegenwart von Gas strömen gelassen wird, ist die Bewegung des festen Katalysators nicht intensiv und daher ist der Abrieb des Katalysators nicht groß. Im Gegensatz dazu ist der Abrieb des festen Katalysators dann, wenn das Abwasser mit einer Lineargeschwindigkeit von mehr als 120 m/Stunde strömen gelassen wird, relativ stark. Die mehr bevorzugte Lineargeschwindigkeit des Abwassers beträgt 1,0 m/Stunde bis 60 m/Stunde und insbesondere 2,0 m/Stunde bis 30 m/Stunde. Die bevorzugte Lineargeschwindigkeit des Gases beträgt 500 m/Stunde oder weniger, mehr bevorzugt 300 m/Stunde und insbesondere 150 m/Stunde. Wenn das Gas mit einer Lineargeschwindigkeit von mehr als 500 m/Stunde strömt, ist der Abrieb des festen Katalysators groß.

[0144] Die Lineargeschwindigkeit des Abwassers und des Gases wird aus dem Volumen des Abwas-

sers und des Gases erhalten, die durch die Düse oder das Loch einer Platte mit einem einzelnen Loch oder einer perforierten Platte an deren bzw. dessen Querschnittsfläche pro Zeiteinheit hindurchtreten. Das Volumen des Abwassers wird aus der gesamten Abfallflüssigkeit einschließlich pH-Einstellmittel, Mittel, die für jegliche Zwecke der Abwasserbehandlung verwendet werden, Verdünnungsmittel und dergleichen berechnet. Das Volumen des Gases wird bei dem Behandlungsdruck und der Behandlungstemperatur berechnet.

[0145] Die Größe des Reaktionsturms oder Reaktors, der mit dem Festbett aus festem Katalysator und dem unteren/oberen Festbett gefüllt ist, ist nicht speziell eingeschränkt, und Reaktionstürme oder Reaktoren mit jedweder Größe, die allgemein bei der Abwasserbehandlung verwendet werden, können eingesetzt werden. Es ist jedoch bevorzugt, einen Reaktionsturm mit einer Größe von etwa 20 bis 3000 mm (mehr bevorzugt von 100 mm bis 2500 mm und insbesondere von 300 mm bis 2000 mm) zu verwenden.

[0146] Was von dem oberen Bewegungsfestbett, dem oberen Deformationsfestbett und der Kombination aus dem oberen Deformationsfestbett und der Unterteilung verwendet wird, kann zweckmäßig gemäß dem Innendurchmesser des Reaktionsturms ausgewählt werden.

[0147] Im Allgemeinen besteht beispielsweise dann, wenn der Reaktionsturm einen Innendurchmesser von weniger als 20 mm aufweist, kein Erfordernis, das obere Bewegungsfestbett zu verwenden. Wenn der Innendurchmesser z.B. kleiner als 50 mm ist, kann die Bewegung des festen Katalysators in einem gewissen Maß durch ein herkömmliches fixiertes Druckelement verhindert werden. Wenn der Reaktionsturm einen Innendurchmesser von 20 bis 300 mm und vorzugsweise von 100 mm oder kleiner aufweist, ist das obere Bewegungsfestbett bei der Verhinderung der Bewegung des festen Katalysators sehr effektiv.

[0148] Wenn der Innendurchmesser des Reaktionsturms etwa 100 mm oder mehr beträgt und größer als 300 mm ist, bewegt sich der feste Katalysator heftig. Die Bewegung ist so heftig, dass das obere Bewegungsfestbett die Bewegung nicht ausreichend unterdrücken kann. In diesem Fall wird empfohlen, anstelle des oberen Bewegungsfestbetts das obere Deformationsfestbett zu verwenden.

[0149] Wenn der Reaktionsturm einen noch größeren Innendurchmesser hat, insbesondere von 350 mm oder größer und 510 mm oder größer, wird empfohlen, den Innenbereich des Reaktionsturms oder des Reaktors durch die senkrechten Unterteilungen in eine Mehrzahl von Abschnitten abzuteilen.

[0150] Die erfindungsgemäße Vorrichtung kann auf verschiedene Verfahren zum Behandeln von Abwasser angewandt werden, wie z.B. ein Nassoxidationsverfahren, ein Nasszersetzungsverfahren, ein Ozonoxidationsverfahren, ein Peroxidoxidationsverfahren und dergleichen.

[0151] Bezüglich dieser Verfahren wird die erfindungsgemäße Vorrichtung aus dem folgenden Grund zur Verwendung in dem Nassoxidationsverfahren und dem Ozonoxidationsverfahren bevorzugt. In dem Nassoxidationsverfahren und dem Ozonoxidationsverfahren wird das Abwasser zusammen mit Sauerstoff- und/oder Ozon-enthaltendem Gas in den Reaktionsturm zugeführt. Der feste Katalysator bewegt sich gemäß der Bewegung des Abwassers und des Gases und unterliegt leicht einem Abrieb.

[0152] Die erfindungsgemäße Vorrichtung wird besonders bevorzugt in dem Nassoxidationsverfahren verwendet. In dem Nassoxidationsverfahren wird das Abwasser bei hohem Druck auf eine hohe Temperatur erhitzt, während dem Abwasser ein Sauerstoff-enthaltendes Gas zugeführt wird. In vielen Fällen werden das Abwasser und das Sauerstoff-enthaltende Gas vom Boden zur Spitze des Reaktionsturms nach oben strömen gelassen. Darüber hinaus wird der Druck, um das Abwasser unter hohem Druck zu behandeln, auf einen hohen Druck eingestellt, variiert jedoch in gewissem Maß. Aufgrund der Variation des Drucks verändert sich das Volumen des Sauerstoff-enthaltenden Gases leicht. In diesem Zustand strömen das Abwasser und das Sauerstoff-enthaltende Gas aktiv, was zu einem starken Abrieb des festen Katalysators führt.

[0153] Nachstehend wird das Verfahren zum Behandeln von Abwasser der vorliegenden Erfindung beschrieben, wobei das Nassoxidationsverfahren als Beispiel angeführt wird.

[0154] Der Begriff „Nassoxidationsverfahren“ steht für ein Verfahren zum Reinigen von Abwasser, bei dem Abwasser auf 100°C bis 370°C erhitzt wird und ein Sauerstoff-enthaltendes Gas unter einem Druck eingeführt wird, der das Abwasser in flüssiger Phase hält. Vorzugsweise beträgt die Maximaltemperatur des Abwassers im Reaktionsturm 100 bis 370°C und mehr bevorzugt 150 bis 300°C. Bei einer Temperatur von mehr als 370°C kann das Abwasser nicht in flüssiger Phase gehalten werden. Bei einer Temperatur von 300°C oder höher ist es erforderlich, einen beträchtlich hohen Druck einzusetzen, um das Abwasser in flüssiger Phase zu halten. In diesem Fall werden hohe Anlagenkosten und Betriebskosten verursacht. Andererseits wird die Behandlungseffizienz bei einer Temperatur von weniger als 100°C beträchtlich vermindert. Selbst bei einer Temperatur unter 150°C ist die Behandlungseffizienz im Allgemeinen niedrig und das Abwasser kann nicht ausreichend

gereinigt werden.

[0155] Der Behandlungsdruck wird in Bezug auf die Behandlungstemperatur festgelegt. Das Nassoxidationsverfahren wird bei einem Druck durchgeführt, der das Abwasser in einer flüssigen Phase hält.

[0156] Die Raumgeschwindigkeit des Abwassers bezüglich des Reaktionsturms beträgt vorzugsweise $0,1 \text{ Stunde}^{-1}$ bis 10 Stunde^{-1} . Bei einer Raumgeschwindigkeit von weniger als $0,1 \text{ Stunde}^{-1}$ kann nur eine geringe Menge Abwasser in den Reaktionsturm strömen. In diesem Fall ist eine große Anlage erforderlich. Andererseits ist die Behandlungseffizienz bei einer Raumgeschwindigkeit von mehr als 10 Stunde^{-1} vermindert und dies ist nicht bevorzugt. Eine mehr bevorzugte Raumgeschwindigkeit ist $0,3 \text{ Stunde}^{-1}$ bis 5 Stunde^{-1} .

[0157] Der Ausdruck „Sauerstoff-enhaltendes Gas“ steht für ein Gas, das Sauerstoff im molekularen Zustand oder Ozon enthält. Wenn Ozon- oder Sauerstoffgas verwendet wird, wird ein solches Gas vor der Verwendung zweckmäßig mit einem Inertgas verdünnt. Es können auch ein Sauerstoff-angereichertes Gas und ein Sauerstoff-enhaltendes Abgas verwendet werden, das von anderen Industrieanlagen abgegeben worden ist. Von diesen Gasen ist Luft, deren Kosten niedrig sind, am meisten bevorzugt.

[0158] Das Sauerstoff-enhaltende Gas wird aus dem folgenden Grund vorzugsweise von dem Boden- teil des Reaktionsturms in den Reaktionsturm eingeführt. Wenn ein Sauerstoff-enhaltendes Gas in den mit Abwasser gefüllten Reaktionsturm von dem unteren Teil des Reaktionsturms her zugeführt wird, strömt das Sauerstoff-enhaltende Gas nach oben durch das Abwasser und verteilt sich selbst über den gesamten Reaktionsturm. Bei dem so gestalteten Nassoxidationsverfahren kann das Abwasser sehr gut gereinigt werden und der Betrieb der Abwasserbehandlungsvorrichtung kann vereinfacht werden.

[0159] Das Abgas wird vorzugsweise von dem oberen Teil des Reaktionsturms aus dem Reaktionsturm ausgetragen, und mehr bevorzugt von dessen Spitze. Darüber hinaus wird die behandelte Flüssigkeit ebenfalls vorzugsweise von der Spitze des Reaktionsturms aus dem Reaktionsturm ausgetragen. Insbesondere werden das Abgas und die behandelte Flüssigkeit zusammen ausgetragen.

[0160] Die Menge des zugeführten Sauerstoff-enhaltenden Gases ist nicht speziell eingeschränkt und wird unter Berücksichtigung der Art des zu behandelnden Abwassers, des Ziels der Behandlung, der Bedingungen der Behandlung und dergleichen eingestellt.

[0161] Die Vorrichtung zur Abwasserbehandlung

durch ein Nassoxidationsverfahren ist nicht speziell eingeschränkt und kann aus den herkömmlich verwendeten Vorrichtungen ausgewählt werden. Der Reaktionsturm für die Abwasserbehandlung durch ein Nassoxidationsverfahren kann in der Form eines einzelnen Rohrs oder eines Mehrfachrohrs vorliegen, wobei die Form eines einzelnen Rohrs bevorzugt ist. In der vorstehenden Beschreibung der Abwasserbehandlung kann der Ausdruck „der Reaktionsturm“ durch „ein Reaktionsrohr oder ein Reaktionsbehälter“ oder „ein beladener Turm, ein beladenes Rohr oder ein beladener Behälter“ ersetzt werden.

[0162] Nachstehend wird die vorliegende Erfindung weiter mittels Beispielen beschrieben, wobei nur die Beispiele 1, 3, 4, 7 bis 10, 13 und 15 Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind.

Beispiel 1 (Vorrichtung der vierten Konfiguration)

[0163] Unter Verwendung der Nassoxidationsbehandlungsvorrichtung, die in der [Fig. 1](#) gezeigt ist, wurde Abwasser insgesamt 500 Stunden unter den folgenden Bedingungen behandelt.

[0164] Bei der Behandlung wurde ein fester Katalysator verwendet, der Titanoxid und Platin als Hauptkomponenten umfasste. Das Gewichtsverhältnis von Titanoxid und Platin betrug 99:1,0, bezogen auf $\text{TiO}_2\text{:Pt}$. Der feste Katalysator wies eine Pelletform mit einem Durchmesser von 4 mm und einer Länge von 7 mm auf (durchschnittlicher Teilchendurchmesser 8,1 mm). Der feste Katalysator wurde zur Bildung eines Festbetts aus festem Katalysator in einer Menge von 500 Liter in einen zylinderförmigen Reaktionsturm mit einem Durchmesser von 300 mm und einer Länge von 8000 mm eingebracht. Auf dem Festbett aus festem Katalysator wurden zur Bildung eines Festbetts säulenförmige Pellets, die aus SUS (durchschnittlicher Teilchendurchmesser 8,5 mm) mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Länge von 5 bis 8 mm (durchschnittliche Länge 6,5 mm) aufgebaut waren, in einer Höhe von 150 mm bereitgestellt. Die Pellets wiesen eine relative Dichte von etwa 7,9 und einen prozentualen Hohlraumanteil von 43 % auf. Unter dem Festbett aus festem Katalysator wurde die gleiche Art von Pellets, die aus SUS aufgebaut waren, wie sie auf dem Festbett aus festem Katalysator bereitgestellt worden sind, zur Bildung eines Festbetts in einer Höhe von 100 mm bereitgestellt. Das SUS-Pellet-Festbett, das unter dem Festbett aus festem Katalysator bereitgestellt war, wurde auf einem Trägerelement getragen, das aus einem Gitter und einem Drahtgeflecht bestand, die in dem Reaktionsturm montiert waren.

[0165] Die Abwasserbehandlung wurde in den folgenden Schritten durchgeführt. Als erstes wurde Abwasser, das durch eine Abwasserzuführungsleitung **10** zugeführt wurde, mit einer Abwasserzuführungs-

pumpe **3** mit Druck beaufschlagt, so dass es mit einer Strömungsgeschwindigkeit von $1 \text{ m}^3/\text{Stunde}$ strömte, und zu dem Reaktionsturm geleitet. Dann wurde die maximale Temperatur innerhalb eines Reaktionsturms **1**, die unter Verwendung eines Wärmetauschers **2** gemessen wurde, durch ein Umgehungsreguliertventil **8** auf 250°C eingestellt. Danach wurde das Abwasser dem Reaktionsturm **1** von dessen Boden her zugeführt. Andererseits wurde Luft durch eine Zuführungsleitung für Sauerstoff-enhaltendes Gas **11** zugeführt und dann mit einem Kompressor **4** mit Druck beaufschlagt. Die Luft wurde dann stromaufwärts von dem Wärmetauscher **2** in einem Verhältnis $\text{O}_2/\text{COD (Cr)}$ (d.h. Sauerstoffmenge in der Luft/chemischer Sauerstoffbedarf) zugeführt und mit dem Abwasser gemischt. Das durch die Nassoxidiationsbehandlung erhaltene gereinigte Wasser wurde durch eine Leitung für behandelte Flüssigkeit **12** zum Kühlen in einen Kühler **9** eingeführt und dann einer Gas-Flüssigkeit-Trennbehandlung in einem Gas-Flüssigkeit-Separator **5** unterworfen. In dem Gas-Flüssigkeit-Separator **5** wurde die Flüssigkeitsoberfläche durch eine Flüssigkeitsoberfläche-Steuer-einrichtung (LC) erfasst und durch ein Flüssigphase-Steuerventil **6** konstant gehalten. Gleichzeitig wurde der Druck der Flüssigkeitsoberfläche mit einer Drucksteuereinrichtung (PC) erfasst und durch ein Druck-Steuerventil **7** bei einem Überdruck von 70 kg/cm^2 gehalten. Dann wurde die behandelte Flüssigkeit durch eine Austragsleitung für behandelte Flüssigkeit **14** aus dem Reaktionsturm ausgetragen. Zu Beginn der Behandlung betrug der Einlassdruck (PI) des Reaktionsturms 72 kg/cm^2 Überdruck.

[0166] Das im Beispiel 1 behandelte Abwasser wies einen COD (Cr) von 43 g/Liter und einen pH-Wert von 3,7 auf. Die nach 500 Stunden ab der Initiierung der Behandlung erhaltene behandelte Flüssigkeit wies einen COD (Cr) von $0,3 \text{ g/Liter}$ und einen pH-Wert von 5,6 auf. Der Einlassdruck (PI) des Reaktionsturms nach 500 Stunden ab der Initiierung der Behandlung betrug 72 kg/cm^2 Überdruck.

[0167] Nach 500 Stunden wurde die Behandlung gestoppt und der obere Teil des Reaktionsturms wurde geöffnet und das SUS-Pellet-Festbett wurde entfernt, um die Absinkhöhe des Festbetts aus festem Katalysator zu messen. Als Ergebnis der Messung wurde gefunden, dass das Festbett aus festem Katalysator auf eine Tiefe von 5 cm abgesunken war. Der feste Katalysator wurde aus dem Reaktionsturm entnommen, um dessen Form festzustellen. Es wurde keine Änderung von dessen Form festgestellt.

Vergleichsbeispiel 1

[0168] Abwasser wurde unter Wiederholung der Schritte von Beispiel 1 behandelt, jedoch wurden auf und unter dem Festbett aus festem Katalysator keine aus SUS aufgebauten Pellets bereitgestellt und der

feste Katalysator wurde direkt auf dem als Trägerelement verwendeten Drahtgeflecht aufgebracht. Der Einlassdruck (PI) des Reaktionsturms zu Beginn der Behandlung betrug 72 kg/cm^2 Überdruck.

[0169] Das nach 500 Stunden erhaltene Wasser wies einen COD (Cr) von $0,7 \text{ g/Liter}$ und einen pH-Wert von 5,5 auf. Der Einlassdruck (PI) des Reaktionsturms nach 500 Stunden betrug 74 kg/cm^2 Überdruck.

[0170] Nach 500 Stunden wurde die Behandlung gestoppt und der obere Teil des Reaktionsturms wurde geöffnet, um die Absinkhöhe des Festbetts aus festem Katalysator zu messen. Als Ergebnis der Messung wurde gefunden, dass das Festbett aus festem Katalysator durchschnittlich auf eine Tiefe von 31 cm abgesunken war und die Form von Mörtel angenommen hatte. Der feste Katalysator wurde aus dem Reaktionsturm entnommen, um dessen Form festzustellen. Als Ergebnis der Untersuchung wurde festgestellt, dass der feste Katalysator, der sich an dem oberen Teil und an dem unteren Teil des Reaktionsturms befand, abgerieben war, so dass er eine geringere Größe aufwies.

Beispiel 2 (Vorrichtung der siebten Konfiguration) (als Bezug)

[0171] Abwasser wurde unter Wiederholung der Schritte von Beispiel 1 behandelt, jedoch wurde anstelle von Pellets, die aus SUS aufgebaut waren, ein anderes Element auf dem Festbett aus festem Katalysator bereitgestellt. Das Element war ein Druckelement mit einem Vermögen zum Folgen der Bewegung des festen Katalysators (das Druckelement war ein säulenförmiger Behälter, dessen Bodenfläche aus einem SUS-Drahtnetz aufgebaut war und der einen Durchmesser von 296 mm und eine Höhe von 500 mm aufwies, so dass er gerade in den Reaktionsturm passte). Innerhalb des SUS-Druckelements wurden die gleichen SUS-Pellets, wie sie im Beispiel 1 verwendet worden sind, in einer Höhe von 130 mm eingebracht. Der Einlassdruck (PI) des Reaktionsturms zu Beginn der Behandlung betrug 72 kg/cm^2 Überdruck.

[0172] Die nach 500 Stunden erhaltene behandelte Flüssigkeit wies einen COD (Cr) von $0,7 \text{ g/Liter}$ und einen pH-Wert von 5,5 auf. Der Einlassdruck (PI) des Reaktionsturms betrug 74 kg/cm^2 Überdruck.

[0173] Nach 500 Stunden wurde die Behandlung gestoppt und der obere Teil des Reaktionsturms wurde geöffnet und das SUS-Pellet-Festbett wurde entfernt, um die Absinkhöhe des Festbetts aus festem Katalysator zu messen. Als Ergebnis der Messung wurde gefunden, dass das Festbett aus festem Katalysator durchschnittlich auf eine Tiefe von 14 cm abgesunken war und die Form von Mörtel angenommen

hatte. Der feste Katalysator wurde aus dem Reaktionsturm entnommen, um dessen Form festzustellen. Es wurde keine Änderung von dessen Form festgestellt. Als Ergebnis der Untersuchung wurde festgestellt, dass der feste Katalysator, der sich an dem oberen Teil des Reaktionsturms befand, abgerieben war, so dass er eine geringere Größe aufwies.

Beispiel 3 (Vorrichtung der ersten Konfiguration)

[0174] Abwasser wurde unter Wiederholung der Schritte von Beispiel 1 behandelt, mit Ausnahme des Folgenden. D.h., es wurden keine Pellets, die aus SUS aufgebaut waren, unter das Festbett aus festem Katalysator eingebracht und das Festbett aus festem Katalysator wurde direkt auf dem als Trägerelement verwendeten Drahtgeflecht bereitgestellt. Darüber hinaus nahm die Menge des zugeführten Abwassers auf 0,3 m³/Stunde ab und die Menge der zugeführten Luft nahm entsprechend ab.

[0175] Der Einlassdruck (PI) des Reaktionsturms zu Beginn der Behandlung betrug 71 kg/cm² Überdruck.

[0176] Das im Beispiel 3 behandelte Abwasser wies einen COD (Cr) von 39 g/Liter und einen pH-Wert von 3,7 auf. Im Gegensatz dazu wies die nach 500 Stunden ab der Initiierung der Behandlung erhaltene behandelte Flüssigkeit einen COD (Cr) von 0,1 g/Liter und einen pH-Wert von 5,7 auf. Der Einlassdruck (PI) des Reaktionsturms nach 500 Stunden betrug 71 kg/cm² Überdruck.

[0177] Nach 500 Stunden wurde die Behandlung gestoppt und der obere Teil des Reaktionsturms wurde geöffnet und das SUS-Pellet-Festbett wurde entfernt, um die Absinkhöhe des Festbetts aus festem Katalysator zu messen. Als Ergebnis der Messung wurde gefunden, dass das Festbett aus festem Katalysator durchschnittlich auf eine Tiefe von 4 cm abgesunken war. Der feste Katalysator wurde aus dem Reaktionsturm entnommen, um dessen Form festzustellen. Es wurde keine Änderung der Form des festen Katalysators festgestellt.

Vergleichsbeispiel 2

[0178] Abwasser wurde unter Wiederholung der Schritte von Beispiel 3 behandelt, jedoch wurden auf das Festbett aus festem Katalysator keine aus SUS aufgebauten Pellets aufgebracht und nur der feste Katalysator wurde in einen Reaktionsturm eingebracht. Der Einlassdruck (PI) des Reaktionsturms betrug 71 kg/cm² Überdruck.

[0179] Die nach 500 Stunden erhaltene behandelte Flüssigkeit wies einen COD (Cr) von 0,3 g/Liter und einen pH-Wert von 5,6 auf. Der Einlassdruck (PI) des Reaktionsturms nach 500 Stunden nahm auf 73 kg/cm² Überdruck zu.

[0180] Nach 500 Stunden wurde die Behandlung gestoppt und der obere Teil des Reaktionsturms wurde geöffnet, um die Absinkhöhe des Festbetts aus festem Katalysator zu messen. Als Ergebnis der Messung wurde gefunden, dass das Festbett aus festem Katalysator durchschnittlich auf eine Tiefe von 21 cm abgesunken war und die Form von Mörtel angenommen hatte. Der feste Katalysator wurde aus dem Reaktionsturm entnommen, um dessen Form festzustellen. Als Ergebnis der Untersuchung wurde festgestellt, dass der feste Katalysator, der sich an dem oberen Teil des Reaktionsturms befand, abgerieben war, so dass er eine geringere Größe aufwies.

Beispiel 4 (Vorrichtung der vierten Konfiguration)

[0181] Abwasser wurde 500 Stunden durch Wiederholen der Schritte von Beispiel 1 unter Verwendung der in der [Fig. 1](#) gezeigten Nassoxidiationsbehandlungsvorrichtung behandelt, mit Ausnahme der nachstehend beschriebenen Bedingungen.

[0182] Der bei der Behandlung verwendete feste Katalysator enthielt ein Mischoxid aus Titan und Zirkonium, sowie Palladium. Deren Gewichtsverhältnis betrug 49,5:49,5:1,0, bezogen auf TiO₂:ZrO₂:Pd. Der feste Katalysator wies eine Pelletform mit einem Durchmesser von 2,5 mm und einer Länge von 5 mm auf (durchschnittlicher Teilchendurchmesser 5,6 mm). Der feste Katalysator wurde zur Bildung eines Festbetts aus festem Katalysator in einer Menge von 1,5 m³ in einen zylinderförmigen Reaktionsturm mit einem Durchmesser von 600 mm und einer Länge von 7000 mm eingebracht. Auf dem Festbett aus festem Katalysator wurden zur Bildung eines Festbetts Kugeln, die aus SUS aufgebaut waren, in der Form von Kugeln mit einem durchschnittlichen Durchmesser (durchschnittlicher Teilchendurchmesser) von 8 mm in einer Höhe von 250 mm aufgebracht. Die SUS-Kugeln wiesen eine relative Dichte von etwa 7,9 und einen prozentualen Hohlraumanteil von 39 % auf. Unter dem Festbett aus festem Katalysator wurde die gleiche Art von Kugeln, die aus SUS aufgebaut waren, wie sie auf dem Festbett aus festem Katalysator bereitgestellt worden sind, in einer Höhe von 100 mm eingebracht. Das SUS-Kugeln-Festbett, das unter dem Festbett aus festem Katalysator bereitgestellt war, wurde auf einem Trägerelement getragen, das aus einem Gitter und einem Drahtgeflecht bestand, die in dem Reaktionsturm montiert waren. Unter dem Gitter, d.h. an dem Bodenbereich des Reaktionsturms, wurden eine Dispersionsplatte mit einem einzelnen Loch und eine perforierte Dispersionsplatte in dieser Reihenfolge vom Boden bis zur Spitze des Reaktionsturms angeordnet. Auf dem SUS-Kugeln-Festbett, das auf dem Festbett aus festem Katalysator bereitgestellt war, wurde ferner ein fixiertes Druckelement, das aus einem Drahtgeflecht und einem Gitter aufgebaut war, bereitgestellt.

[0183] Die Menge des zugeführten Abwassers betrug 2,3 m³/Stunde und die Menge der zugeführten Luft wurde so eingestellt, dass das Verhältnis O₂/COD (Cr) 1,2 betrug. Die maximale Temperatur des Reaktionsturms wurde auf 260°C eingestellt. Der Einlassdruck (PI) des Reaktionsturms betrug 77 kg/cm² Überdruck.

[0184] Das im Beispiel 4 behandelte Abwasser wies einen COD (Cr) von 38 g/Liter und einen pH-Wert von 7,2 auf. Die nach 500 Stunden erhaltene behandelte Flüssigkeit wies einen COD (Cr) von 0,8 g/Liter und einen pH-Wert von 6,3 auf. Nach 500 Stunden betrug der Einlassdruck (PI) des Reaktionsturms 77 kg/cm² Überdruck.

[0185] Nach 500 Stunden wurde die Behandlung gestoppt und der obere Teil des Reaktionsturms wurde geöffnet und das SUS-Kugeln-Festbett wurde entfernt, um die Absinkhöhe des Festbetts aus festem Katalysator zu messen. Als Ergebnis der Messung wurde gefunden, dass das Festbett aus festem Katalysator durchschnittlich auf eine Tiefe von 11 cm abgesunken war. Der feste Katalysator wurde aus dem Reaktionsturm entnommen, um dessen Form festzustellen. Es wurde keine Änderung der Form des festen Katalysators festgestellt.

Vergleichsbeispiel 3

[0186] Abwasser wurde unter Wiederholung der Schritte von Beispiel 4 behandelt, jedoch wurden auf und unter dem Festbett aus festem Katalysator keine aus SUS aufgebaute Kugeln bereitgestellt. Auf dem Festbett aus festem Katalysator wurde ein fixiertes Druckelement, das aus einem Drahtgeflecht und einem Gitter aufgebaut war, bereitgestellt, um auf das Festbett aus festem Katalysator Druck auszuüben. Zwischen dem Festbett aus festem Katalysator und dem Drahtgeflecht lag kein Raum vor. Der Einlassdruck (PI) des Reaktionsturms betrug zu Beginn der Behandlung 77 kg/cm² Überdruck.

[0187] Nach etwa 370 Stunden nahm der Einlassdruck (PI) des Reaktionsturms auf 80 kg/cm² Überdruck zu. Die Behandlung wurde gestoppt und der obere Teil des Reaktionsturms wurde geöffnet, um dessen inneren Zustand zu untersuchen. Es wurde festgestellt, dass der feste Katalysator abgerieben und zerbrochen war und dass das Festbett aus festem Katalysator in gewissem Maß verstopft war.

Beispiel 5 (Vorrichtung der sechsten Konfiguration) (als Bezug)

[0188] Abwasser wurde durch Wiederholen der Schritte von Beispiel 1 unter Verwendung der in der [Fig. 1](#) gezeigten Nassoxidationsbehandlungsvorrichtung behandelt, jedoch wies die Vorrichtung kein unteres Festbett **23** auf und die Behandlung wurde un-

ter den nachstehend beschriebenen Bedingungen durchgeführt. Die Behandlung wurde insgesamt 500 Stunden durchgeführt.

[0189] Der feste Katalysator enthielt ein Oxid aus Zirkonium und Eisen als Hauptkomponente, ein Mischoxid davon und Ruthenium in einem Gewichtsverhältnis von 79,5:19,5:1,0, bezogen auf ZrO₂:Fe₂O₃:Ru. Der feste Katalysator wies eine Pelletform mit einem Durchmesser von 2,5 mm und einer Länge von 5 mm auf (durchschnittlicher Teilchendurchmesser 5,6 mm). Der feste Katalysator wurde zur Bildung eines Festbetts aus festem Katalysator in einer Menge von 1,0 Liter in einen zylinderförmigen Reaktionsturm mit einem Durchmesser von 26 mm und einer Länge von 3000 mm eingebracht. Auf dem Festbett aus festem Katalysator wurde ein runder, säulenförmiger Stift, der aus SUS aufgebaut war, mit einem Durchmesser von 24 mm und einer Länge von 1 m bereitgestellt. Der feste Katalysator wurde auf ein Trägerelement aufgebracht, das aus einem Gitter und einem Drahtgeflecht bestand.

[0190] Die Strömungsgeschwindigkeit des Abwassers betrug 2,0 Liter/Stunde und die Menge der zugeführten Luft wurde so eingestellt, dass das Verhältnis O₂/COD (Cr) 2,0 betrug. Die Reaktionstemperatur wurde auf 250°C eingestellt. Der Einlassdruck (PI) des Reaktionsturms betrug zu Beginn der Behandlung 75 kg/cm² Überdruck.

[0191] Das im Beispiel 5 behandelte Abwasser wies einen COD (Cr) von 24 g/Liter und einen pH-Wert von 10,4 auf. Die nach 500 Stunden erhaltene behandelte Flüssigkeit wies einen COD (Cr) von 0,6 g/Liter und einen pH-Wert von 8,7 auf. Nach 500 Stunden betrug der Einlassdruck (PI) des Reaktionsturms 75 kg/cm² Überdruck.

[0192] Nach 500 Stunden wurde die Behandlung gestoppt und der obere Teil des Reaktionsturms wurde geöffnet und das runde, säulenförmige SUS-Druckelement wurde entfernt, um die Absinkhöhe des Festbetts aus festem Katalysator zu messen. Als Ergebnis der Messung wurde gefunden, dass das Festbett aus festem Katalysator durchschnittlich auf eine Tiefe von 5 cm abgesunken war. Der feste Katalysator wurde aus dem Reaktionsturm entnommen, um dessen Form festzustellen. Es wurde keine Änderung der Form des festen Katalysators festgestellt.

Vergleichsbeispiel 4

[0193] Abwasser wurde unter Wiederholung der Schritte von Beispiel 5 behandelt, jedoch wurde kein rundes, säulenförmiges, aus SUS aufgebautes Druckelement auf dem Festbett aus festem Katalysator bereitgestellt. Der Einlassdruck (PI) des Reaktionsturms zu Beginn der Behandlung betrug 75 kg/cm² Überdruck.

[0194] Die nach 500 Stunden erhaltene behandelte Flüssigkeit wies einen COD (Cr) von 0,7 g/Liter und einen pH-Wert von 8,8 auf und der Einlassdruck (PI) des Reaktionsturms nach 500 Stunden betrug 75 kg/cm² Überdruck.

[0195] Nach 500 Stunden wurde die Behandlung gestoppt und der obere Teil des Reaktionsturms wurde geöffnet, um die Absinkhöhe des Festbetts aus festem Katalysator zu messen. Als Ergebnis der Messung wurde gefunden, dass das Festbett aus festem Katalysator durchschnittlich auf eine Tiefe von 18 cm abgesunken war. Der feste Katalysator wurde aus dem Reaktionsturm entnommen, um dessen Form festzustellen. Es wurde gefunden, dass der feste Katalysator, der sich an dem oberen Teil des Reaktionsturms befand, abgerieben war, so dass er eine geringere Größe aufwies.

Beispiel 6 (Vorrichtung der vierten Konfiguration) (als Bezug)

[0196] Abwasser wurde unter Verwendung einer in der [Fig. 2](#) gezeigten Ozonoxidaionsbehandlungsvorrichtung unter den nachstehend beschriebenen Bedingungen 500 Stunden behandelt.

[0197] Der verwendete feste Katalysator enthielt Titanoxid und Mangan als Hauptkomponenten in einem Gewichtsverhältnis von 95:5, bezogen auf TiO₂:MnO₂. Der feste Katalysator wies die Form eines Pellets mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Länge von 7 mm auf (durchschnittlicher Teilchendurchmesser 8,6 mm) auf. Der feste Katalysator wurde zur Bildung eines Festbetts aus festem Katalysator in einer Menge von 30 Litern in einen Reaktionsturm eingebracht. Der Reaktionsturm wies die Form eines Zylinders mit einem Innendurchmesser von 92 mm und einer Höhe von 6,0 m auf. Auf dem Festbett aus festem Katalysator wurden zur Bildung eines Festbetts aus Zirkoniumoxid aufgebaute Kugeln in der Form von Kugeln mit einem durchschnittlichen Durchmesser (durchschnittlichen Teilchendurchmesser) von 12 mm in einer Höhe von 50 mm aufgebracht. Die Zirkoniumoxidkugeln wiesen eine relative Dichte von etwa 5,5 und einen prozentualen Hohlraumanteil von 40 % auf. Unter dem Festbett aus festem Katalysator wurde die gleiche Art von Zirkoniumoxidkugeln, wie sie auf dem Festbett aus festem Katalysator aufgebracht worden sind, zur Bildung eines Festbetts in einer Höhe von 50 mm bereitgestellt.

[0198] Die Abwasserbehandlung wurde in den folgenden Schritten durchgeführt. Als erstes wurde das Abwasser, das durch eine Abwasserzuführungsleitung **10** zugeführt wurde, mit einer Abwasserzuführungspumpe **3** mit Druck beaufschlagt, so dass es mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 30 Liter/Stunde strömte. Dann wurde die Temperatur des Abwassers durch einen Wärmetauscher **2** auf 25°C eingestellt

und das Abwasser wurde dem Reaktionsturm **1** von dessen Boden her zugeführt. Andererseits wurde ein Ozon-enthaltendes Gas (mit einer Ozonkonzentration von 100 g/m³) durch einen Ozongenerator **15** erzeugt und durch ein Gasströmungsgeschwindigkeitsreguliertventil **16** so gesteuert, dass es mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,71 Nm³/Stunde strömte. Dann wurde das Gas vom Boden des Reaktionsturms **1** her in den Reaktionsturm **1** eingeführt.

[0199] Das im Beispiel 6 behandelte Abwasser wies einen COD (Cr) von 720 mg/Liter und einen pH-Wert von 7,6 auf. Die nach 500 Stunden ab der Initiierung der Behandlung erhaltene behandelte Flüssigkeit wies einen COD (Cr) von 60 mg/Liter und einen pH-Wert von 4,3 auf.

[0200] Nach 500 Stunden wurde die Behandlung gestoppt und der obere Teil des Reaktionsturms wurde geöffnet und das Zirkoniumkugeln-Festbett wurde entfernt, um die Absinkhöhe des Festbetts aus festem Katalysator zu messen. Als Ergebnis der Messung wurde gefunden, dass das Festbett aus festem Katalysator auf eine Tiefe von 3 cm abgesunken war. Der feste Katalysator wurde aus dem Reaktionsturm entnommen, um dessen Form festzustellen. Es wurde keine Änderung von dessen Form festgestellt.

Vergleichsbeispiel 5

[0201] Abwasser wurde durch Wiederholen der Schritte von Beispiel 6 behandelt, jedoch wurden auf und unter dem Festbett aus festem Katalysator keine Zirkoniumkugeln bereitgestellt.

[0202] Die nach 500 Stunden erhaltene behandelte Flüssigkeit wies einen COD (Cr) von 75 mg/Liter und einen pH-Wert von 4,4 auf.

[0203] Nach 500 Stunden wurde die Behandlung gestoppt und der obere Teil des Reaktionsturms wurde geöffnet, um die Absinkhöhe des Festbetts aus festem Katalysator zu messen. Als Ergebnis der Messung wurde gefunden, dass das Festbett aus festem Katalysator durchschnittlich auf eine Tiefe von 21 cm abgesunken war. Der feste Katalysator wurde aus dem Reaktionsturm entnommen, um dessen Form festzustellen. Es wurde gefunden, dass der feste Katalysator, der sich an dem oberen Teil und dem unteren Teil des Reaktionsturms befand, abgerieben war, so dass er eine geringere Größe aufwies.

Beispiel 7 (Vorrichtung der fünften Konfiguration)

[0204] Abwasser wurde unter Verwendung der in der [Fig. 1](#) gezeigten Nassoxidaionsbehandlungsvorrichtung unter den nachstehend beschriebenen Bedingungen insgesamt 8000 Stunden behandelt.

[0205] Bei der Behandlung wurde ein fester Kataly-

sator verwendet, der als Hauptkomponenten Titanoxid und Platin in einem Gewichtsverhältnis von 99:1,0, bezogen auf $\text{TiO}_2\text{:Pt}$, umfasste. Der feste Katalysator wies die Form eines Pellets mit einem Durchmesser von 4 mm und einer Länge von 7 mm auf (durchschnittlicher Teilchendurchmesser 8,1 mm). Der feste Katalysator wurde zur Bildung eines Festbetts aus festem Katalysator in einer Menge von 4 m^3 in einen zylinderförmigen Reaktionsturm mit einem Durchmesser von 1000 mm und einer Länge von 7000 mm eingebracht. Auf dem Festbett aus festem Katalysator wurden zur Bildung eines Festbetts aus SUS aufgebaute Kugeln in der Form von Kugeln (durchschnittlicher Teilchendurchmesser von 8 mm) in einer Höhe von 350 mm aufgebracht. Die SUS-Kugeln wiesen eine relative Dichte von etwa 7,9 und einen prozentualen Hohlraumanteil von 43 % auf. Unter dem Festbett aus festem Katalysator wurde die gleiche Art von SUS-Kugeln, wie sie auf dem Festbett aus festem Katalysator bereitgestellt worden sind, zur Bildung eines Festbetts in einer Höhe von 100 mm bereitgestellt.

[0206] Am oberen Teil des Reaktionsturms wurde eine Unterteilung gemäß der [Fig. 16](#), die aus SUS aufgebaut war, zum Abteilen des SUS-Kugeln-Festbetts und des oberen Teils des festen Katalysators in 21 Abschnitte in der Form eines Würfels in einer senkrechten Richtung bereitgestellt. Die Unterteilung wies eine Höhe von 100 cm in einer senkrechten Richtung auf. Die Spitze der Unterteilung und die oberste Fläche des SUS-Kugeln-Festbetts waren miteinander bündig. Die Unterteilung wurde ausgehend von dem Grenzbereich zwischen dem SUS-Kugeln-Festbett und dem Festbett aus festem Katalysator in einer Tiefe von 65 cm in den festen Katalysator eingesetzt.

[0207] Die Abwasserbehandlung wurde in den folgenden Schritten durchgeführt. Als erstes wurde Abwasser, das durch eine Abwasserzuführungsleitung **10** zugeführt wurde, mit einer Abwasserzuführungspumpe **3** mit Druck beaufschlagt, so dass es mit einer Strömungsgeschwindigkeit von $8 \text{ m}^3/\text{Stunde}$ strömte, und zu dem Reaktionsturm geleitet. Dann wurde die maximale Temperatur innerhalb eines Reaktionsturms **1**, die unter Verwendung eines Wärmetauschers **2** gemessen wurde, durch ein Umgehungsregulierventil **8** auf 250°C eingestellt. Danach wurde das Abwasser dem Reaktionsturm **1** von dessen Boden her zugeführt. Andererseits wurde Luft durch eine Zuführungsleitung für Sauerstoff-enhaltendes Gas **11** zugeführt und dann mit einem Kompressor **4** mit Druck beaufschlagt. Die Luft wurde dann stromaufwärts von dem Wärmetauscher **2** in einem Verhältnis $\text{O}_2/\text{COD (Cr)}$ (d.h. Sauerstoffmenge in der Luftchemischer Sauerstoffbedarf) von 1,2 zugeführt und mit dem Abwasser gemischt. Die durch die Nasoxidationsbehandlung erhaltene behandelte Flüssigkeit wurde durch eine Leitung für behandelte Flüssigkeit

12 zum Kühlen in einen Kühler **9** eingeführt und dann einer Gas-Flüssigkeit-Trennbehandlung in einem Gas-Flüssigkeit-Separator **5** unterworfen. In dem Gas-Flüssigkeit-Separator **5** wurde die Flüssigkeitsoberfläche durch eine Flüssigkeitsoberfläche-Steuereinrichtung (LC) erfasst und durch ein Flüssigoberfläche-Steuerventil **6** konstant gehalten. Gleichzeitig wurde der Druck der Flüssigkeitsoberfläche mit einer Drucksteuereinrichtung (PC) erfasst und durch ein Druck-Steuerventil **7** bei einem Überdruck von 70 kg/cm^2 gehalten. Dann wurde die behandelte Flüssigkeit durch eine Austragleitung für behandelte Flüssigkeit **14** aus dem Reaktionsturm ausgetragen. Zu Beginn der Behandlung betrug der Einlassdruck (PI) des Reaktionsturms 72 kg/cm^2 Überdruck.

[0208] Das im Beispiel 7 behandelte Abwasser wies einen COD (Cr) von 36 g/Liter und einen pH-Wert von 4,0 auf. Die nach 8000 Stunden erhaltene behandelte Flüssigkeit wies einen COD (Cr) von 0,2 g/Liter und einen pH-Wert von 5,9 auf. Der Einlassdruck (PI) des Reaktionsturms nach 8000 Stunden betrug 72 kg/cm^2 Überdruck.

[0209] Nach 8000 Stunden wurde die Behandlung gestoppt und der obere Teil des Reaktionsturms wurde geöffnet, um die Absinkhöhe des SUS-Pellet-Festbetts zu messen. Als Ergebnis der Messung wurde gefunden, dass das SUS-Pellet-Festbett durchschnittlich auf eine Tiefe von 22 cm und maximal auf 34 cm abgesunken war. Die SUS-Kugeln wurden aus dem Reaktionsturm entnommen, um die Form des festen Katalysators festzustellen. Es wurde keine Änderung von dessen Form festgestellt.

Vergleichsbeispiel 6

[0210] Abwasser wurde durch Wiederholen der Schritte von Beispiel 7 behandelt, jedoch wurden weder SUS-Kugeln noch eine SUS-Unterteilung auf und unter dem Festbett aus festem Katalysator bereitgestellt, und ein fixiertes Druckelement, das aus einem SUS-Drahtgeflecht und -gitter aufgebaut war, wurde auf dem Festbett aus festem Katalysator derart bereitgestellt, dass kein Raum erzeugt wurde, um Druck auf das Festbett aus festem Katalysator auszuüben.

[0211] Bald nach der Initiierung der Behandlung wurde eine große Menge des festen Katalysators in Form eines Pulvers in das Abwasser ausgetragen. Nach etwa 40 Stunden wurde die Behandlung gestoppt und der obere Teil des Reaktionsturms wurde geöffnet, um dessen Innenzustand festzustellen. Es wurde gefunden, dass das Festbett aus festem Katalysator durchschnittlich auf eine Tiefe von 41 cm abgesunken war und die Form von Mörtel angenommen hatte. Darüber hinaus war der feste Katalysator abgerieben und zerbrochen, so dass er eine geringere Größe aufwies.

Beispiel 8 (Vorrichtung der vierten Konfiguration)

[0212] Abwasser wurde durch Wiederholen der Schritte von Beispiel 7 8000 Stunden behandelt, jedoch wurde keine Unterteilung bereitgestellt.

[0213] Die nach 8000 Stunden erhaltene behandelte Flüssigkeit wies einen COD (Cr) von 0,3 g/Liter und einen pH-Wert von 5,8 auf. Der Einlassdruck (PI) des Reaktionsturms nach 8000 Stunden betrug 72 kg/cm² Überdruck.

[0214] Nach 8000 Stunden wurde die Behandlung gestoppt. Der obere Teil des Reaktionsturms wurde geöffnet, um die Absinkhöhe des SUS-Kugeln-Festbetts zu messen. Als Ergebnis der Messung wurde gefunden, dass das SUS-Kugeln-Festbett durchschnittlich auf eine Tiefe von 57 cm abgesunken war. Das SUS-Kugeln-Festbett wurde vollständig aus dem Reaktionsturm entnommen, um die Form des festen Katalysators festzustellen. Es wurde keine Änderung von dessen Form festgestellt.

Beispiel 9 (Vorrichtung der ersten Konfiguration)

[0215] Abwasser wurde durch Wiederholen der Schritte von Beispiel 1 unter Verwendung der in der [Fig. 1](#) gezeigten Nassoxidiationsbehandlungsvorrichtung 8000 Stunden behandelt, jedoch unter den nachstehend beschriebenen Bedingungen.

[0216] Bei der Behandlung wurde ein fester Katalysator verwendet, der Titanoxid und Platin als Hauptkomponenten in einem Gewichtsverhältnis von 99,6:0,4, bezogen auf TiO₂:Pt, umfasste. Der feste Katalysator wies eine Pelletform mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Länge von 7 mm auf (durchschnittlicher Teilchendurchmesser 8,6 mm). Der feste Katalysator wurde zur Bildung eines Festbetts aus festem Katalysator in einer Menge von 3,6 m³ in einen zylinderförmigen Reaktionsturm mit einem Durchmesser von 800 mm und einer Länge von 10000 mm eingebracht. Der feste Katalysator wurde auf ein Trägerelement aufgebracht, das aus einem Gitter und einem Drahtgeflecht bestand. Unter dem Gitter und an dem Bodenbereich des Reaktionsturms wurden eine Dispersionsplatte mit einem einzelnen Loch und eine perforierte Dispersionsplatte in dieser Reihenfolge vom Boden zur Spitze des Reaktionsturms angeordnet. Auf dem Festbett aus festem Katalysator wurden Kugeln, die aus SUS aufgebaut waren, mit der Form einer Kugel (durchschnittlicher Durchmesser 8 mm) zur Bildung eines Festbetts in einer Höhe von 250 mm aufgebracht. Die SUS-Kugeln wiesen eine relative Dichte von etwa 7,9 und einen prozentualen Hohlraumanteil von 39 % auf. Auf dem SUS-Kugeln-Festbett, das auf dem Festbett aus festem Katalysator angeordnet worden ist, wurde ferner ein fixiertes Druckelement, das aus einem Drahtnetz und einem Gitter aufgebaut war, bereitgestellt.

[0217] Die Menge des Abwassers betrug 1,8 m³/Stunde und die Menge der Luft wurde so eingestellt, dass das Verhältnis O₂/COD (Cr) 1,1 betrug. Die maximale Temperatur des Reaktionsturms wurde auf 240°C eingestellt. Der Einlassdruck (PI) des Reaktionsturms betrug 60 kg/cm² Überdruck.

[0218] Das im Beispiel 9 behandelte Abwasser wies einen COD (Cr) von 33 g/Liter und einen pH-Wert von 8,2 auf. Die nach 8000 Stunden erhaltene behandelte Flüssigkeit wies einen COD (Cr) von 0,3 g/Liter und einen pH-Wert von 7,2 auf. Nach 8000 Stunden betrug der Einlassdruck (PI) des Reaktionsturms 61 kg/cm² Überdruck.

[0219] Nach 8000 Stunden wurde die Behandlung gestoppt und der obere Teil des Reaktionsturms wurde geöffnet, um die Absinkhöhe des SUS-Kugeln-Festbetts zu messen. Als Ergebnis der Messung wurde gefunden, dass das SUS-Kugeln-Festbett auf eine Tiefe von 26 cm abgesunken war. Der feste Katalysator wurde aus dem Reaktionsturm entnommen, um dessen Form festzustellen. Es wurde keine Änderung der Form des festen Katalysators festgestellt.

Beispiel 10 (Vorrichtung der zweiten Konfiguration)

[0220] Abwasser wurde durch Wiederholen der Schritte von Beispiel 9 behandelt, jedoch wurde am oberen Teil des Reaktionsturms eine Unterteilung z.B. gemäß der [Fig. 16](#), die aus SUS aufgebaut war, zum Abteilen des SUS-Kugeln-Festbetts und des oberen Teils des festen Katalysators in 21 Abschnitte in der Form eines Würfels in einer senkrechten Richtung bereitgestellt. Die Unterteilung wies eine Höhe von 100 cm in einer senkrechten Richtung auf. Die Spitze der Unterteilung und die oberste Fläche des SUS-Kugeln-Festbetts waren miteinander bündig. Die Unterteilung wurde ausgehend von dem Grenzbereich zwischen dem SUS-Kugeln-Festbett und dem Festbett aus festem Katalysator in einer Tiefe von 75 cm in den festen Katalysator eingesetzt.

[0221] Die nach 8000 Stunden ab der Initiierung der Behandlung erhaltene behandelte Flüssigkeit wies einen COD (Cr) von 0,3 g/Liter und einen pH-Wert von 7,2 auf. Der Einlassdruck (PI) des Reaktionsturms 8000 Stunden ab der Initiierung der Behandlung betrug 61 kg/cm² Überdruck.

[0222] Nach 8000 Stunden wurde die Behandlung gestoppt und der obere Teil des Reaktionsturms wurde geöffnet und das SUS-Kugeln-Festbett wurde entfernt, um die Absinkhöhe des Festbetts aus festem Katalysator zu messen. Als Ergebnis der Messung wurde gefunden, dass das Festbett aus festem Katalysator durchschnittlich auf eine Tiefe von 21 cm und maximal auf 29 cm abgesunken war. Der feste Katalysator wurde aus dem Reaktionsturm entnommen,

um dessen Form festzustellen. Es wurde keine Änderung von dessen Form festgestellt.

Vergleichsbeispiel 7

[0223] Abwasser wurde durch Wiederholen der Schritte von Beispiel 9 behandelt, jedoch wurden SUS-Kugeln nicht auf dem Festbett aus festem Katalysator bereitgestellt, und ein fixiertes Druckelement, das aus einem SUS-Drahtgeflecht und -gitter aufgebaut war, wurde auf dem Festbett aus festem Katalysator derart bereitgestellt, dass kein Raum erzeugt wurde, um Druck auf das Festbett aus festem Katalysator auszuüben.

[0224] Bald nach der Initiierung der Behandlung wurde eine große Menge des festen Katalysators in Form eines Pulvers in das Abwasser ausgetragen. Nach etwa 40 Stunden wurde die Behandlung gestoppt und der obere Teil des Reaktionsturms wurde geöffnet, um dessen Innenzustand festzustellen. Es wurde gefunden, dass das Festbett aus festem Katalysator durchschnittlich auf eine Tiefe von 34 cm abgesunken war und die Form von Mörtel angenommen hatte. Der feste Katalysator, der sich am oberen Teil des Reaktionsturms befand, war abgerieben und zerbrochen, so dass er eine geringere Größe aufwies.

Beispiel 11 (Vorrichtung der fünften Konfiguration) (als Bezug)

[0225] Abwasser wurde unter Verwendung einer in der [Fig. 2](#) gezeigten Ozonoxidaionsbehandlungsvorrichtung unter den nachstehend beschriebenen Bedingungen 500 Stunden behandelt.

[0226] Bei der Behandlung wurde ein fester Katalysator verwendet, der Titanoxid und Mangan als Hauptkomponenten in einem Gewichtsverhältnis von 95:5, bezogen auf $\text{TiO}_2\text{:MnO}_2$, enthielt. Der feste Katalysator wies die Form eines Pellets mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Länge von 7 mm auf (durchschnittlicher Teilchendurchmesser 8,6 mm). Der feste Katalysator wurde zur Bildung eines Festbetts aus festem Katalysator in einer Menge von 1 m^3 in einen Reaktionsturm eingebracht. Der Reaktionsturm wies die Form eines Zylinders mit einem Innendurchmesser von 500 mm und einer Höhe von 6,0 m auf. Auf dem Festbett aus festem Katalysator wurden zur Bildung eines Festbetts aus Zirkoniumoxid aufgebaute Kugeln in der Form von Kugeln mit einem durchschnittlichen Durchmesser (durchschnittlichen Teilchendurchmesser) von 12 mm in einer Höhe von 250 mm aufgebracht. Die Zirkoniumoxidkugeln wiesen eine relative Dichte von etwa 5,5 und einen prozentualen Hohlraumanteil von 40 Volumenprozent auf. Unter dem Festbett aus festem Katalysator wurde die gleiche Art von Zirkoniumoxidkugeln, wie sie auf dem Festbett aus festem Katalysator aufgebracht worden sind, zur Bildung eines Festbetts in ei-

ner Höhe von 100 mm bereitgestellt.

[0227] Am oberen Teil des Reaktionsturms wurde eine Unterteilung z.B. gemäß der [Fig. 17](#), die aus SUS aufgebaut war, zum Abteilen des SUS-Kugeln-Festbetts und des oberen Teils des festen Katalysators in 4 Abschnitte in einem Abstand von etwa 25 cm in einer senkrechten Richtung bereitgestellt. Die Unterteilung wies eine Höhe von 75 cm in einer senkrechten Richtung auf. Die Spitze der Unterteilung und die oberste Fläche des Zirkoniumoxidkugeln-Festbetts waren miteinander bündig. Die Unterteilung wurde ausgehend von dem Grenzbereich zwischen dem Zirkoniumoxidkugeln-Festbett und dem Festbett aus festem Katalysator in einer Tiefe von 50 cm in den festen Katalysator eingesetzt.

[0228] Die Abwasserbehandlung wurde in den folgenden Schritten durchgeführt. Als erstes wurde das Abwasser, das durch eine Abwasserzuführungsleitung **10** zugeführt wurde, mit einer Abwasserzuführungspumpe **3** mit Druck beaufschlagt, so dass es mit einer Strömungsgeschwindigkeit von $1 \text{ m}^3/\text{Stunde}$ strömte. Dann wurde die Temperatur des Abwassers durch einen Wärmetauscher **2** auf 25°C eingestellt und das Abwasser wurde dem Reaktionsturm **1** von dessen Boden her zugeführt. Andererseits wurde ein Ozon-enthaltendes Gas (mit einer Ozonkonzentration von 100 g/m^3) durch einen Ozongenerator **15** erzeugt und durch ein Gasströmungsgeschwindigkeitsreguliertventil **16** so gesteuert, dass es mit einer Strömungsgeschwindigkeit von $24 \text{ Nm}^3/\text{Stunde}$ strömte. Dann wurde das Gas vom Boden des Reaktionsturms **1** her in den Reaktionsturm **1** eingeführt.

[0229] Das im Beispiel 11 behandelte Abwasser wies einen COD (Cr) von 580 mg/Liter und einen pH-Wert von 7,4 auf. Die nach 500 Stunden ab der Initiierung der Behandlung erhaltene behandelte Flüssigkeit wies einen COD (Cr) von 40 mg/Liter und einen pH-Wert von 4,7 auf.

[0230] Nach 500 Stunden wurde die Behandlung gestoppt und der obere Teil des Reaktionsturms wurde geöffnet, um die Absinkhöhe des Zirkoniumoxidkugeln-Festbetts zu messen. Als Ergebnis der Messung wurde gefunden, dass das Zirkoniumoxidkugeln-Festbett durchschnittlich auf eine Tiefe von 13 cm und maximal auf eine Tiefe von 19 cm abgesunken war. Das Zirkoniumoxidkugeln-Festbett wurde vollständig aus dem Reaktionsturm entnommen, um die Form des festen Katalysators festzustellen. Es wurde keine Änderung von dessen Form festgestellt.

Beispiel 12 (Vorrichtung der vierten Konfiguration) (als Bezug)

[0231] Abwasser wurde durch Wiederholen der Schritte von Beispiel 11 behandelt, wobei jedoch keine Unterteilung bereitgestellt wurde.

[0232] Die nach 500 Stunden erhaltene behandelte Flüssigkeit wies einen COD (Cr) von 50 mg/Liter und einen pH-Wert von 4,7 auf.

[0233] Nach 500 Stunden wurde die Behandlung gestoppt. Der obere Teil des Reaktionsturms wurde geöffnet, um die Absinkhöhe des Zirkoniumoxidkugeln-Festbetts zu messen. Als Ergebnis der Messung wurde gefunden, dass das Zirkoniumoxidkugeln-Festbett durchschnittlich auf eine Tiefe von 22 cm abgesunken war und die Form von Mörtel angenommen hatte. Dann wurde das Zirkoniumoxidkugeln-Festbett vollständig aus dem Reaktionsturm entnommen, um die Form des festen Katalysators festzustellen. Es wurde keine Änderung von dessen Form festgestellt.

Vergleichsbeispiel 8

[0234] Abwasser wurde durch Wiederholen der Schritte von Beispiel 11 behandelt, jedoch wurden weder SUS-Kugeln noch eine SUS-Unterteilung auf und unter dem Festbett aus festem Katalysator bereitgestellt, und ein fixiertes Druckelement, das aus einem SUS-Drahtgeflecht und -gitter aufgebaut war, wurde auf dem Festbett aus festem Katalysator derart bereitgestellt, dass kein Raum erzeugt wurde, um Druck auf das Festbett aus festem Katalysator auszuüben.

[0235] Bald nach der Initiierung der Behandlung wurde eine große Menge des festen Katalysators in Form eines Pulvers in das Abwasser ausgetragen. Nach etwa 100 Stunden wurde die Behandlung gestoppt und der obere Teil des Reaktionsturms wurde geöffnet, um dessen Innenzustand festzustellen. Es wurde gefunden, dass das Festbett aus festem Katalysator durchschnittlich auf eine Tiefe von 26 cm abgesunken war und die Form von Mörtel angenommen hatte. Der feste Katalysator wurde aus dem Reaktionsturm entnommen, um dessen Form festzustellen. Als Ergebnis der Untersuchung wurde gefunden, dass der feste Katalysator, der sich an dem oberen Teil des Reaktionsturms befand, abgerieben und zerbrochen war, so dass er eine geringere Größe aufwies.

Beispiel 13 (Vorrichtung der vierten Konfiguration)

[0236] Abwasser wurde unter Verwendung der in der [Fig. 3](#) gezeigten Nassoxidiationsbehandlungsvorrichtung unter den nachstehend beschriebenen Bedingungen insgesamt 500 Stunden behandelt.

[0237] Der zur Behandlung verwendete Reaktionsturm wies die Form eines Zylinders mit einem Durchmesser von 300 mm und einer Länge von 8000 mm auf. Von der Mitte der Bodenfläche des Reaktionsturms ragte eine Düse **15** mit einem Innendurchmesser von 20 mm und einer Höhe von 300 mm in einer

senkrechten Richtung nach oben. Am unteren Teil des Reaktionsturms war ein Trägerelement bereitgestellt, das aus einem SUS-Drahtgeflecht mit sechs Maschen (einem Drahtdurchmesser von 0,8 mm und einem Abstand von Abschnitten von 3,43 mm) und einem Gitter bestand, um das Gewicht des festen Katalysators zu tragen. Auf dem Trägerelement waren zur Bildung eines Raschigring-Festbetts SUS-Raschigringe in der Form einer Säule in einer Höhe von 100 mm aufgebracht. Der SUS-Raschigring wies einen Außendurchmesser von 6 mm, einen Innendurchmesser von 5 mm und eine Länge von 6 mm (durchschnittlicher Teilchendurchmesser 8,5 mm) auf. Die Raschigringe wiesen einen prozentualen Hohlraumanteil von etwa 90 Volumenprozent auf. Auf das Raschigring-Festbett wurde zur Bildung eines Festbetts aus festem Katalysator ein fester Katalysator aufgebracht. Der bei der Behandlung verwendete feste Katalysator enthielt ein Oxid von Titan und Zirkonium als Hauptkomponente, ein Mischoxid davon und Platin in einem Gewichtsverhältnis von 49,8:49,8:0,4, bezogen auf $\text{TiO}_2\text{:ZrO}_2\text{:Pt}$. Der feste Katalysator wies eine Pelletform mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Länge von 8 mm auf (durchschnittlicher Teilchendurchmesser 10 mm). Der feste Katalysator wurde zur Bildung eines Festbetts aus festem Katalysator in einer Menge von 500 Liter in einen Reaktionsturm eingebracht.

[0238] Auf dem Festbett aus festem Katalysator wurden zur Bildung eines Festbetts aus SUS aufgebaute Kugeln in der Form von Kugeln mit einem durchschnittlichen Durchmesser (durchschnittlichen Teilchendurchmesser) von 8 mm in einer Höhe von 200 mm aufgebracht. Die SUS-Kugeln wiesen eine relative Dichte von etwa 7,9 und einen prozentualen Hohlraumanteil von etwa 39 Volumenprozent auf.

[0239] Die Abwasserbehandlung wurde in den folgenden Schritten durchgeführt. Als erstes wurde Abwasser, das durch eine Abwasserzuführungsleitung **10** zugeführt wurde, mit einer Abwasserzuführungspumpe **3** mit Druck beaufschlagt, so dass es mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 m³/Stunde strömte, und zu dem Reaktionsturm geleitet. Dann wurde die maximale Temperatur innerhalb eines Reaktionsturms **1** mit einem Wärmetauscher **2** durch ein Umgebungsreguliertventil **8** auf 260°C eingestellt. Danach wurde das Abwasser dem Reaktionsturm **1** von dessen Boden her zugeführt. Andererseits wurde Luft durch eine Zuführungsleitung für Sauerstoff-enthaltendes Gas **11** zugeführt und dann mit einem Kompressor **4** mit Druck beaufschlagt. Die Luft wurde dann stromaufwärts von dem Wärmetauscher **2** in einem Verhältnis O₂/COD (Cr) (d.h. Sauerstoffmenge in der Luftchemischer Sauerstoffbedarf) von 1,2 zugeführt und mit dem Abwasser gemischt. Die durch die Nassoxidiationsbehandlung erhaltene behandelte Flüssigkeit wurde durch eine Leitung für behandelte Flüssigkeit **12** zum Kühlen in einen Kühler **9** einge-

führt und dann einer Gas-Flüssigkeit-Trennbehandlung in einem Gas-Flüssigkeit-Separator **5** unterworfen. In dem Gas-Flüssigkeit-Separator **5** wurde die Flüssigkeitsoberfläche durch eine Flüssigkeitsoberfläche-Steuereinrichtung (LC) erfasst und durch ein Flüssigphase-Steuerventil **6** konstant gehalten. Gleichzeitig wurde der Druck der Flüssigkeitsoberfläche mit einer Drucksteuereinrichtung (PC) erfasst und durch ein Druck-Steuerventil **7** bei einem Überdruck von 75 kg/cm² gehalten. Dann wurde die behandelte Flüssigkeit durch eine Austragleitung für behandelte Flüssigkeit **14** ausgetragen. Zu Beginn der Behandlung betrug der Einlassdruck (PI) des Reaktionsturms 77 kg/cm² Überdruck.

[0240] Das im Beispiel 13 behandelte Abwasser wies einen COD (Cr) von 37 g/Liter und einen pH-Wert von 5,8 auf. Die nach 500 Stunden ab der Initiierung der Behandlung erhaltene behandelte Flüssigkeit wies einen COD (Cr) von 0,7 g/Liter und einen pH-Wert von 6,9 auf. Der Einlassdruck (PI) des Reaktionsturms 500 Stunden ab der Initiierung der Behandlung betrug 77 kg/cm² Überdruck.

[0241] Nach 500 Stunden wurde die Behandlung gestoppt und der untere Teil des Reaktionsturms wurde geöffnet und ein Teil des Trägerelements wurde abgenommen, um das Raschigring-Festbett zu entnehmen. Es wurde kein Raum zwischen dem Raschigring-Festbett und dem Festbett aus festem Katalysator festgestellt. Der feste Katalysator wurde ebenfalls aus dem Reaktionsturm entnommen, um dessen Form festzustellen. Es wurde keine Änderung von dessen Form festgestellt.

Beispiel 14 (Vorrichtung der dritten Konfiguration)
(als Bezug)

[0242] Abwasser wurde durch Wiederholen der Schritte von Beispiel 13 unter Verwendung der gleichen Art von Vorrichtung wie im Beispiel 13 500 Stunden behandelt, mit Ausnahme der folgenden Bedingungen.

[0243] In dem Reaktionsturm wurde ein Trägerelement bereitgestellt, das aus einem Drahtnetz und einem Gitter aufgebaut war. Auf das Trägerelement wurden zur Bildung eines Festbetts Kugeln, die aus SUS aufgebaut waren, in Form von Kugeln mit einem Durchmesser von 8 mm in einer Höhe von 100 mm aufgebracht. Die SUS-Kugeln wiesen einen prozentualen Hohlraumanteil von etwa 40 Volumenprozent auf. Auf das SUS-Kugeln-Festbett wurde der feste Katalysator aufgebracht. Der bei der Behandlung verwendete feste Katalysator enthielt ein Oxid von Titan und Zirkonium als Hauptkomponente, ein Mischoxid davon und Palladium in einem Gewichtsverhältnis von 49,5:49,5:1,0, bezogen auf TiO₂:ZrO₂:Pd. Der feste Katalysator wies eine Pelletform mit einem Durchmesser von 6 mm und einer

Länge von 8 mm auf (durchschnittlicher Teilchendurchmesser 10 mm). Der feste Katalysator wurde in einer Menge von 500 Liter in den Reaktionsturm eingebracht. Auf dem Festbett aus festem Katalysator wurde ein fixiertes Druckelement zum Ausüben von Druck auf das Festbett aus festem Katalysator bereitgestellt, das aus einem Drahtnetz und einem Gitter ausgebildet war.

[0244] Die Menge des zugeführten Abwassers betrug 0,25 m³/Stunde und das Verhältnis O₂/COD (Cr) wurde auf 1,5 eingestellt. Die maximale Temperatur des Reaktionsturms wurde auf 160°C eingestellt und der Druck der Druck-Steuereinrichtung (PC) wurde auf 9,0 kg/cm² Überdruck eingestellt. Der Einlassdruck (PI) des Reaktionsturms bei der Initiierung der Behandlung betrug 9,8 kg/cm² Überdruck.

[0245] Das im Beispiel 14 behandelte Abwasser wies einen COD (Cr) von 25 g/Liter und einen pH-Wert von 13,6 auf. Die nach 500 Stunden erhaltene behandelte Flüssigkeit wies einen COD (Cr) von 1,1 g/Liter und einen pH-Wert von 12,8 auf. Nach 500 Stunden betrug der Einlassdruck (PI) des Reaktionsturms 9,8 kg/cm² Überdruck.

[0246] Nach 500 Stunden wurde die Behandlung gestoppt und der untere Teil des Reaktionsturms wurde geöffnet und ein Teil des Trägerelements wurde abgenommen, um das SUS-Kugeln-Festbett zu entnehmen. Es wurde kein Raum zwischen dem SUS-Kugeln-Festbett und dem Festbett aus festem Katalysator festgestellt. Der feste Katalysator wurde ebenfalls aus dem Reaktionsturm entnommen, um dessen Form festzustellen. Das an dem oberen Teil des Reaktionsturms liegende Festbett aus festem Katalysator war in einem gewissen Maß abgerieben.

Vergleichsbeispiel 9

[0247] Abwasser wurde durch Wiederholen der Schritte von Beispiel 14 behandelt, jedoch wurde der feste Katalysator ohne Bereitstellung eines SUS-Kugeln-Festbetts auf dem Trägerelement direkt auf das Drahtgeflecht aufgebracht. Der Einlassdruck (PI) des Reaktionsturms bei der Initiierung der Behandlung betrug 9,8 kg/cm² Überdruck.

[0248] Die nach 500 Stunden erhaltene behandelte Flüssigkeit wies einen COD (Cr) von 1,2 g/Liter und einen pH-Wert von 12,8 auf. Der Einlassdruck (PI) des Reaktionsturms nach 500 Stunden betrug 10,2 kg/cm² Überdruck.

[0249] Nach 500 Stunden wurde die Behandlung gestoppt. Der untere Teil des Reaktionsturms wurde geöffnet, um den Zustand des festen Katalysators festzustellen. Am unteren Teil des Festbetts aus festem Katalysator, insbesondere in dem Bereich, in dem das Gas und die Flüssigkeit, die von der Düse

ausgestoßen werden, kollidierten, wurde ein Raum von etwa 130 mm in der Höhenrichtung erzeugt. Der feste Katalysator, der sich am unteren Teil des Reaktionsturms befand, wurde abgerieben, so dass er eine geringere Größe aufwies. Darüber hinaus war der pulverförmige feste Katalysator in dem Bereich des festen Katalysators etwa 400 mm über der Oberfläche des Trägerelements verstopft. Auf der Bodenfläche des Reaktionsturms hatte sich eine geringe Menge an pulverförmigem festen Katalysator angesammelt. Der feste Katalysator, der sich an dem oberen Teil des Reaktionsturms befand, war in gewissem Maß abgerieben.

Beispiel 15 (Vorrichtung der vierten Konfiguration)

[0250] Abwasser wurde unter Verwendung der in der [Fig. 4](#) gezeigten Nassoxidiationsvorrichtung insgesamt 500 Stunden durch Wiederholen der Schritte von Beispiel 13 behandelt, jedoch wurden die nachstehend beschriebenen Bedingungen eingesetzt.

[0251] Im Beispiel 15 hatte der für die Behandlung verwendete Reaktionsturm eine Zylinderform mit einem Durchmesser von 600 mm und einer Länge von 7000 mm. Am unteren Teil des Reaktionsturms an einer Position 800 mm über der Bodenfläche des Reaktionsturms war ein Trägerelement bereitgestellt, das aus einem SUS-Drahtgeflecht mit sechs Maschen (mit einem Drahtdurchmesser von 0,8 mm und einem Abstand von Abschnitten von 3,43 mm) und einem Gitter bestand, um das Gewicht des festen Katalysators zu tragen. An einer Position 700 mm über der Bodenfläche des Reaktionsturms wurde eine perforierte Platte **19** bereitgestellt, die aus SUS aufgebaut war und sieben Löcher mit einem Durchmesser von 15 mm aufwies. Auf das Trägerelement wurden Kugeln, die aus SUS aufgebaut waren, in der Form von Kugeln mit einem durchschnittlichen Durchmesser (durchschnittlichen Teilchendurchmesser) von 8 mm zur Bildung eines Festbetts 150 mm in der Höhenrichtung aufgebracht. Die SUS-Kugeln wiesen einen prozentualen Hohlraumanteil von etwa 40 Volumenprozent auf.

[0252] Auf das SUS-Kugeln-Festbett wurde ein fester Katalysator aufgebracht. Der feste Katalysator enthielt ein Oxid von Titan und Eisen und Ruthenium in einem Gewichtsverhältnis von 29,5:69,5:1,0, bezogen auf $\text{TiO}_2\text{:Fe}_2\text{O}_3\text{:Ru}$. Der feste Katalysator hatte die Form eines Pellets mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Länge von 5 mm (durchschnittlicher Teilchendurchmesser von 5,8 mm). Der feste Katalysator wurde in einer Menge von 1,5 m³ in den Reaktionsturm eingebracht.

[0253] Auf das Festbett aus festem Katalysator wurden aus SUS aufgebaute Pellets in der Form einer runden Säule mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Länge von 6 mm (durchschnittlicher Teilchen-

durchmesser 8,5 mm) zur Bildung eines Festbetts in einer Höhe von 250 mm aufgebracht. Die SUS-Pellets wiesen eine relative Dichte von etwa 7,9 und einen prozentualen Hohlraumanteil von etwa 41 Volumenprozent auf.

[0254] Die Menge des zugeführten Abwassers betrug 3 m³/Stunde und die Menge der zugeführten Luft wurde so eingestellt, dass das Verhältnis O₂/COD (Cr) 1,05 betrug. Der Druck innerhalb des Reaktionsturms wurde bei 30 kg/cm² Überdruck gehalten, so dass die maximale Temperatur darin 200°C betrug. Der Einlassdruck (PI) des Reaktionsturms bei der Initiierung der Behandlung betrug 32 kg/cm² Überdruck.

[0255] Das im Beispiel 15 behandelte Abwasser wies einen COD (Cr) von 22 g/Liter und einen pH-Wert von 13,1 auf. Die nach 500 Stunden erhaltene behandelte Flüssigkeit wies einen COD (Cr) von 0,2 g/Liter und einen pH-Wert von 12,3 auf. Der Einlassdruck (PI) des Reaktionsturms nach 500 Stunden betrug 32 kg/cm² Überdruck.

[0256] Nach 500 Stunden wurde die Behandlung gestoppt und der untere Teil des Reaktionsturms wurde geöffnet und ein Teil der perforierten Platte und ein Teil des Gitters wurden abgenommen, um das SUS-Kugeln-Festbett zu entnehmen. Zwischen dem SUS-Kugeln-Festbett und dem Festbett aus festem Katalysator wurde kein Raum festgestellt. Der feste Katalysator wurde ebenfalls aus dem Reaktionsturm entnommen, um dessen Form festzustellen. Der feste Katalysator, der sich an dem oberen Teil des Reaktionsturms befand, war in gewissem Maß abgerieben.

Vergleichsbeispiel 10

[0257] Abwasser wurde durch Wiederholen der Schritte von Beispiel 15 behandelt, mit Ausnahme des Folgenden. D.h., weder das SUS-Pellet-Festbett noch das SUS-Kugeln-Festbett waren auf und unter dem Festbett aus festem Katalysator bereitgestellt und das Festbett aus festem Katalysator wurde direkt auf das Trägerelement aufgebracht. Darüber hinaus wurde ein fixiertes Druckelement, das aus einem SUS-Drahtnetz und -gitter bestand, derart auf dem Festbett aus festem Katalysator bereitgestellt, dass kein Raum erzeugt wurde, um auf das Festbett aus festem Katalysator Druck auszuüben. Der Einlassdruck (PI) des Reaktionsturms bei der Initiierung der Behandlung betrug 32 kg/cm² Überdruck.

[0258] Bald nach der Initiierung der Behandlung wurde der feste Katalysator in der Form eines Pulvers in das behandelte Wasser ausgetragen. Nach etwa 100 Stunden hatte der Einlassdruck des Reaktionsturms auf 36 kg/cm² Überdruck zugenommen und die Behandlung wurde gestoppt. Der untere Teil

des Reaktionsturms wurde geöffnet, um einen Teil der perforierten Platte und einen Teil des Trägerelements abzunehmen, um den Innenzustand des Reaktionsturms festzustellen. Am unteren Teil des Festbetts aus festem Katalysator ist ein Raum mit einer Höhe von etwa 190 mm erzeugt worden und der feste Katalysator war abgerieben, so dass er eine geringere Größe aufwies. An dem Teil des Festbetts aus festem Katalysator etwa 600 mm oberhalb der Oberfläche des Trägerelements war der pulverförmige feste Katalysator verstopft. Auf der Bodenfläche des Reaktionsturms hatte sich eine geringe Menge an pulverförmigem festen Katalysator angesammelt.

Beispiel 16 (Vorrichtung der dritten Konfiguration)
(als Bezug)

[0259] Abwasser wurde unter Verwendung der in der [Fig. 5](#) gezeigten Ozonoxidaionsbehandlungsvorrichtung unter den nachstehend beschriebenen Bedingungen 500 Stunden behandelt.

[0260] Der zur Behandlung verwendete Reaktionsturm wies die Form eines Zylinders mit einem Innendurchmesser von 92 mm und einer Höhe von 6,0 m auf. Mit der Mitte der Bodenfläche des Reaktionsturms war eine Leitung (Innendurchmesser 6 mm) zum Zuführen von Abwasser und eines Ozon-enthaltenden Gases verbunden. Am unteren Teil des Reaktionsturms war ein Trägerelement bereitgestellt, das aus einem SUS-Drahtgeflecht mit sechs Maschen (mit einem Drahtdurchmesser von 0,8 mm und einem Abstand von Abschnitten von 3,43 mm) aufgebaut war. Auf dem Drahtgeflecht wurden zur Bildung eines Festbetts Zirkoniumoxidkugeln in der Form von Kugeln mit einem durchschnittlichen Durchmesser (durchschnittlichen Teilchendurchmesser) von 10 mm in einer Höhe von 50 mm aufgebracht. Die Zirkoniumoxidkugeln wiesen einen prozentualen Hohlraumanteil von etwa 40 % auf.

[0261] Auf das Zirkoniumoxidkugeln-Festbett wurde der feste Katalysator aufgebracht. Der feste Katalysator enthielt Zirkonium und Mangan als Hauptkomponenten und ein Mischoxid davon in einem Gewichtsverhältnis von 97:3, bezogen auf $\text{ZrO}_2\text{:MnO}_2$. Der feste Katalysator wies die Form eines Pellets mit einem Durchmesser von 4 mm und einer Länge von 6 mm auf (durchschnittlicher Teilchendurchmesser 7,2 mm). Der feste Katalysator wurde zur Bildung eines Festbetts aus festem Katalysator in einer Menge von 30 Litern in einen Reaktionsturm eingebracht. Auf dem Festbett aus festem Katalysator wurde ein fixiertes Druckelement bereitgestellt, das aus einem Drahtnetz und einem Gitter aufgebaut war, um auf das Festbett aus festem Katalysator Druck auszuüben.

[0262] Die Abwasserbehandlung wurde in den folgenden Schritten durchgeführt. Als erstes wurde das

Abwasser, das durch eine Abwasserzuführungsleitung **10** zugeführt wurde, mit einer Abwasserzuführungspumpe **3** mit Druck beaufschlagt, so dass es mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 15 Liter/Stunde strömte. Dann wurde die Temperatur des Abwassers durch einen Wärmetauscher **2** auf 25°C eingestellt und das Abwasser wurde dem Reaktionsturm **1** von dessen Boden her zugeführt. Andererseits wurde ein Ozon-enthaltendes Gas (mit einer Ozonkonzentration von 100 g/m³) durch einen Ozongenerator **15** erzeugt und durch ein Gasströmungsgeschwindigkeitsreguliertventil **21** so gesteuert, dass es mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,26 Nm³/Stunde strömte. Dann wurde das Gas vom Boden des Reaktionsturms **1** her in den Reaktionsturm **1** eingeführt.

[0263] Das im Beispiel 16 behandelte Abwasser wies einen COD (Cr) von 490 mg/Liter und einen pH-Wert von 6,8 auf. Die nach 500 Stunden ab der Initiierung der Behandlung erhaltene behandelte Flüssigkeit wies einen COD (Cr) von 25 mg/Liter und einen pH-Wert von 5,9 auf.

[0264] Nach 500 Stunden wurde die Behandlung gestoppt. Der untere Teil des Reaktionsturms wurde geöffnet und das SUS-Drahtgeflecht wurde abgenommen und die Kugeln wurden entnommen, um den Innenzustand des Reaktionsturms festzustellen. Zwischen dem Kugeln-Festbett und dem Festbett aus festem Katalysator ist kein Raum erzeugt worden. Dann wurde das Festbett aus festem Katalysator ebenfalls aus dem Reaktionsturm entnommen, um dessen Form festzustellen. Der an dem oberen Teil des Reaktionsturms vorliegende feste Katalysator war in gewissem Maß abgerieben.

Vergleichsbeispiel 11

[0265] Abwasser wurde durch Wiederholen der Schritte von Beispiel 16 behandelt, jedoch wurden auf den Boden des Reaktionsturms keine Zirkoniumkugeln aufgebracht.

[0266] Die nach 500 Stunden erhaltene behandelte Flüssigkeit wies einen COD (Cr) von 30 mg/Liter und einen pH-Wert von 5,8 auf.

[0267] Nach 500 Stunden wurde die Behandlung gestoppt. Der untere Teil des Reaktionsturms wurde geöffnet, und das SUS-Drahtgeflecht wurde abgenommen, um den Innenzustand des Reaktionsturms festzustellen. In dem mittleren Bereich des Reaktionsturms wurde ein Raum mit einer Höhe von etwa 60 mm festgestellt, welcher der Position der Spitze des SUS-Drahtnetzes entsprach. Am unteren Teil des Reaktionsturms war der feste Katalysator abgerieben, so dass er eine geringere Größe aufwies. Darüber hinaus war der eingebrachte Katalysator in der Form eines Pulvers bis zu einer Höhe von etwa 300 mm über der Bodenfläche des Reaktionsturms

verstopft. Der feste Katalysator an dem oberen Teil des Reaktionsturms war in gewissem Maß abgerieben.

[0268] Durch die Verwendung der Abwasserbehandlungsvorrichtung der ersten Konfiguration der vorliegenden Erfindung können die folgenden Effekte erhalten werden.

(1) Auf dem Festbett aus festem Katalysator ist die wasserdurchlässige Druckschicht (das obere Deformationsfestbett) mit einem Vermögen zum Folgen der Deformation des Festbetts aus festem Katalysator bereitgestellt. Die wasserdurchlässige Druckschicht verhindert effektiv die Bewegung des festen Katalysators in dem Festbett aus festem Katalysator, wodurch das Problem wie z.B. des Abriebs des festen Katalysators, das vorwiegend durch dessen Bewegung verursacht wird, der Verschlechterung von dessen Leistung und der Zunahme des Druckverlusts verhindert wird. Durch diese Struktur kann die Vorrichtung die Abwasserbehandlung in einer stabilen Weise für einen langen Zeitraum ausführen. Darüber hinaus wird das Vermögen des festen Katalysators zum Behandeln von Abwasser für einen langen Zeitraum auf einem hohen Niveau gehalten und daher kann Abwasser bei niedrigen Kosten sehr gut gereinigt werden.

(2) Verglichen mit einer herkömmlichen Vorrichtung kann bzw. können Abwasser und/oder Gas mit einer großen Strömung strömen gelassen werden und die Behandlungsbedingungen können so festgelegt werden. Bei dieser Struktur können größere Mengen an Abwasser behandelt werden. Darüber hinaus kann die Behandlungseffizienz durch die Erhöhung des Gasstroms verbessert werden.

(3) Durch die Verwendung eines Reaktionsturms mit einem kleinen Durchmesser und einer großen Länge ist es möglich, das Abwasser mit einer hohen Lineargeschwindigkeit durch das Festbett aus festem Katalysator strömen zu lassen. Die Verwendung des Reaktionsturms mit einem kleinen Durchmesser und einer großen Länge senkt die Anlagenkosten und ermöglicht auch, das Abwasser sehr gut zu reinigen. Die Vorrichtung der ersten Konfiguration ermöglicht auch die Verwendung eines Reaktionsturms mit einem großen Durchmesser, der in einer herkömmlichen Vorrichtung viele Probleme verursacht hat. Darüber hinaus kann in der Vorrichtung der ersten Konfiguration der vorliegenden Erfindung ein Reaktionsturm mit einem großen Durchmesser verwendet werden, wohingegen in einer herkömmlichen Vorrichtung eine Mehrzahl von Reaktionstürmen parallel zueinander angeordnet sind. Durch diese Struktur können die Anlagenkosten des Reaktionsturms gesenkt werden.

(4) Erfindungsgemäß kann die Vorrichtung der ersten Konfiguration verglichen mit einer her-

kömmlichen Vorrichtung unter verschiedenen Bedingungen der Wasserbehandlung verwendet werden. Aus den verschiedenen Bedingungen und Anlagen können die optimalen Bedingungen und Anlagen ausgewählt werden. Als Ergebnis kann Abwasser in einer stabilen Weise für einen langen Zeitraum effizient behandelt werden.

(5) Die Vorrichtung der ersten Konfiguration der vorliegenden Erfindung ist bei Abwasserbehandlungsverfahren wie z.B. dem Nassoxidationsverfahren, dem Nasszersetzungsverfahren, dem Ozonoxidationsverfahren, bei denen die vorstehend beschriebenen Probleme (1) bis (3) beträchtlich waren, besonders effektiv. Bezüglich dieser Verfahren ist die Vorrichtung besonders für das Nassoxidationsverfahren geeignet, bei dem Abwasser behandelt wird, während dem Abwasser ein Sauerstoff-enhaltendes Gas in der Gegenwart eines festen Katalysators zugeführt wird.

[0269] Die Vorrichtung der zweiten Konfiguration der vorliegenden Erfindung ist in einem Fall sehr effektiv, bei dem der Reaktionsturm eine große Querschnittsfläche in einer waagrechten Richtung aufweist. Obwohl die Vorrichtung der ersten Konfiguration nur das obere Festbett aufweist, weist die Vorrichtung der zweiten Konfiguration eine senkrechte Unterteilung auf, die den oberen Teil des Festbetts aus festem Katalysator und das obere Festbett in eine Mehrzahl von Abschnitten abteilt. In jedem Abschnitt deformiert sich das obere Festbett zufrieden stellend gemäß dem Absinken des festen Katalysators. Durch die Verwendung der senkrechten Abtrennung kann die Menge des oberen Festbetts vermindert werden. Die Vorrichtung der zweiten Konfiguration erhöht die Dauerbeständigkeit des festen Katalysators und/oder des festen Adsorbens verglichen mit der Vorrichtung der ersten Konfiguration. Darüber hinaus kann Abwasser bei niedrigen Kosten sehr gut gereinigt werden.

[0270] Gemäß der Vorrichtung der dritten Konfiguration ist eine Schicht zum Dispergieren und Beruhigen des Aufwärtsstroms von Abwasser unter dem Festbett aus festem Katalysator bereitgestellt. Die dispergierende und beruhigende Schicht erreicht den folgenden Effekt.

(1) Die dispergierende und beruhigende Schicht verhindert den Abrieb des festen Katalysators, der durch die Kollision mit Abwasser verursacht wird, das von der Düse oder dem Loch der Platte mit einem einzelnen Loch oder der perforierten Platte ausgestoßen wird, effektiv. Durch diese Struktur gibt es kein Problem wie z.B. einer Verschlechterung der Leistung des festen Katalysators und einer Zunahme des Druckverlusts, und das Abwasser kann in einer stabilen Weise für einen langen Zeitraum behandelt werden. Darüber hinaus wird das Vermögen des festen Katalysators zum Behandeln von Abwasser für einen langen Zeitraum

auf einem hohen Niveau gehalten und daher kann das Abwasser bei niedrigen Kosten sehr gut gereinigt werden.

(2) Selbst wenn das Abwasser mit einer großen Strömung strömen gelassen wird, kann der Abrieb des festen Katalysators effektiv verhindert werden. Es ist möglich, einen Strom des Abwassers einzusetzen, der größer eingestellt ist als bei einer herkömmlichen Behandlung, und daher kann eine große Menge an Abwasser behandelt werden. Darüber hinaus kann die Behandlungseffizienz durch Erhöhen der Strömungsgeschwindigkeit des Gases erhöht werden.

(3) Die dispergierende und beruhigende Schicht dispergiert das Abwasser, das dem festen Katalysator zugeführt wird und hindert es an einem Abdriften. Durch diese Struktur kann das Abwasser dem Festbett aus festem Katalysator einheitlich zugeführt werden. Als Ergebnis können die Abwasserbehandlungseffizienz und die Behandlungskapazität erhöht werden.

(4) Die Vorrichtung der dritten Konfiguration der vorliegenden Erfindung ist bei Wasserbehandlungsverfahren wie z.B. dem Nassoxidiationsverfahren, dem Nasszersetzungsverfahren, dem Ozonoxidiationsverfahren, bei denen die vorstehend beschriebenen Probleme (1) bis (3) beträchtlich waren, besonders effektiv. Bezüglich dieser Verfahren ist die Vorrichtung der dritten Konfiguration besonders für das Nassoxidiationsverfahren geeignet, bei dem Abwasser behandelt wird, während dem Abwasser ein Sauerstoffenthaltendes Gas in der Gegenwart eines festen Katalysators zugeführt wird.

[0271] In der Vorrichtung der vierten Konfiguration der vorliegenden Erfindung ist das obere Festbett auf dem Festbett aus festem Katalysator bereitgestellt und das untere Festbett ist unter dem Festbett aus festem Katalysator bereitgestellt. Diese Festbete erreichen nicht nur die Effekte der ersten Konfiguration, sondern auch die Effekte der dritten Konfiguration und daher ist die vierte Konfiguration sehr nützlich.

[0272] Die fünfte Vorrichtung der vorliegenden Erfindung weist die gleiche Struktur auf wie die vierte Vorrichtung, jedoch teilt eine senkrechte Unterteilung den oberen Teil des Festbetts aus festem Katalysator und das obere Festbett in eine Mehrzahl von Abschnitten ab. Durch diese Struktur werden alle Effekte der ersten bis vierten Vorrichtung erreicht und daher ist die fünfte Vorrichtung sehr nützlich.

[0273] In der sechsten Vorrichtung ist die Druckschicht mit einem Vermögen zum Folgen der Bewegung des Festbetts aus festem Katalysator (das obere Bewegungsfestbett) auf dem Festbett aus festem Katalysator bereitgestellt. Selbst wenn sich die oberste Fläche des Festbetts aus festem Katalysator deformiert, wie z.B. absinkt, folgt das obere Bewe-

gungsfestbett der Deformation und sinkt entsprechend ab. Die Druckschicht ist dahingehend effektiv, dass der Abrieb durch die Bewegung des festen Katalysators, der durch dessen Bewegung verursacht wird, verhindert wird. Die sechste Vorrichtung ist in dem Fall besonders effektiv, bei dem der Reaktions-turm einen kleinen Innendurchmesser, insbesondere von etwa 300 mm oder kleiner (vorzugsweise 100 mm oder kleiner), aufweist.

[0274] Die siebte Vorrichtung weist die gleiche Struktur auf wie die sechste Vorrichtung, jedoch ist das untere Festbett unter dem Festbett aus festem Katalysator bereitgestellt. Die siebte Vorrichtung ermöglicht es, alle Effekte zu erreichen, die von dem unteren Festbett und dem oberen Festbett erhalten werden, und ist daher sehr nützlich.

Patentansprüche

1. Vorrichtung zum Verhindern von Abrieb eines festen Katalysators und/oder eines festen Adsorbens während der Behandlung von Abwasser, umfassend: ein Festbett aus festem Katalysator und/oder festem Adsorbens und eine wasserdurchlässige Druckschicht mit einer Beladung, welche eine Deformierung des Festbetts aus festem Katalysator und/oder festem Adsorbens unterdrücken kann, wobei die wasserdurchlässige Druckschicht auf dem Festbett aus festem Katalysator und/oder festem Adsorbens bereitgestellt ist, wobei die wasserdurchlässige Druckschicht aus einer Substanz und in der Form einer Mehrzahl von Metallteilchen oder Keramikteilchen hergestellt ist, und wobei die Substanz aus der Gruppe von Eisen, Kupfer, rostfreiem Stahl, Hastelloy™, Inconel™, Titan, Zirkonium und Kohlenstoffnitrid ausgewählt ist.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, wobei die Substanz aus der Gruppe, bestehend aus rostfreiem Stahl (SUS), Hastelloy™ und Inconel™, ausgewählt ist.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, welche weiter eine Unterteilung zum Abteilen des Grenzberichts zwischen einem oberen Teil des Festbetts und der wasserdurchlässigen Druckschicht in eine Mehrzahl von Abschnitten in einer senkrechten Richtung umfasst.

4. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die wasserdurchlässige Druckschicht einen prozentualen Hohlraumanteil von 20 bis 70 Volumenprozent aufweist.

5. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die wasserdurchlässige Druckschicht eine Höhe von 30 bis 1000 mm aufweist.

6. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Teilchen einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 3 bis 30 mm aufweist.

7. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 3 bis 6, wobei die durch die senkrechte Unterteilung gebildeten entsprechenden Abschnitte in einer waagrechten Richtung eine Querschnittsfläche von 50 bis 5000 cm² aufweisen.

8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 3 bis 7, wobei die Unterteilung eine Höhe von 20 bis 300 cm in einer senkrechten Richtung aufweist.

9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei eine Schicht zum Dispergieren und Beruhigen eines Aufwärtsstroms von Abwasser und/oder Gas unter dem Festbett bereitgestellt ist.

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, wobei die Dispergierungs- und Beruhigungsschicht eine Höhe von 10 bis 300 mm aufweist.

11. Vorrichtung nach Anspruch 9 oder 10, wobei die Dispergierungs- und Beruhigungsschicht einen prozentualen Hohlraumanteil von 20 bis 99 Volumenprozent aufweist.

12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 11, wobei die Dispergierungs- und Beruhigungsschicht eine Substanz mit einer Mehrzahl von Metall- oder Keramikteilchen beinhaltet.

13. Vorrichtung nach Anspruch 12, wobei das Metall- oder Keramikteilchen einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 3 bis 30 mm aufweist.

14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, welche in einer Nassoxidationsbehandlung verwendet wird.

Es folgen 12 Blatt Zeichnungen

FIG. 1

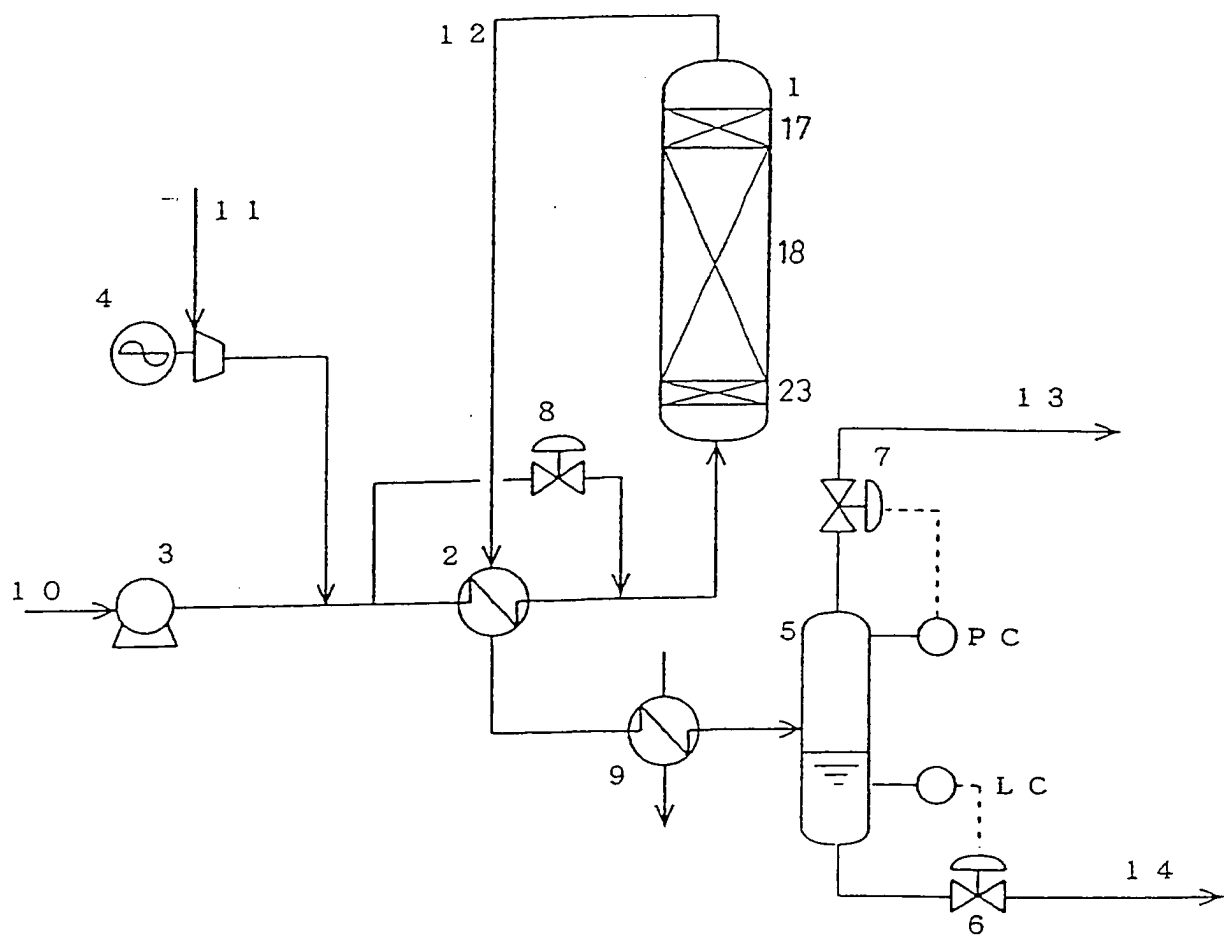


FIG.2

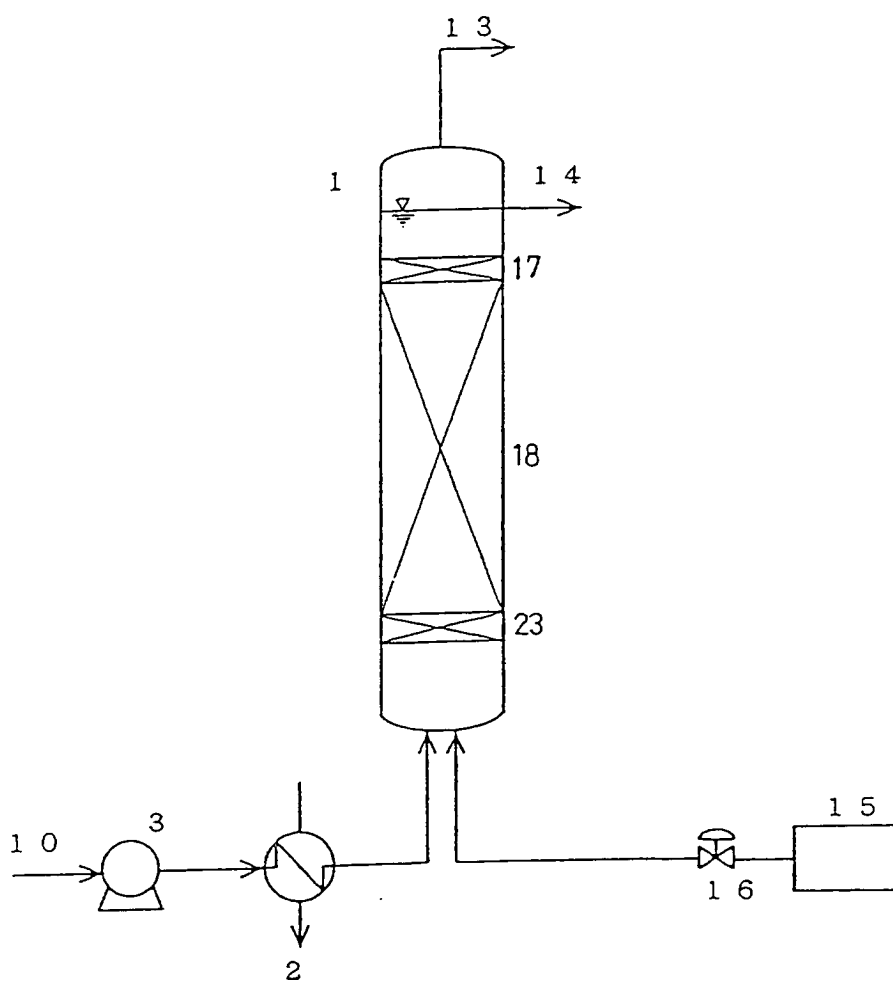


FIG.3

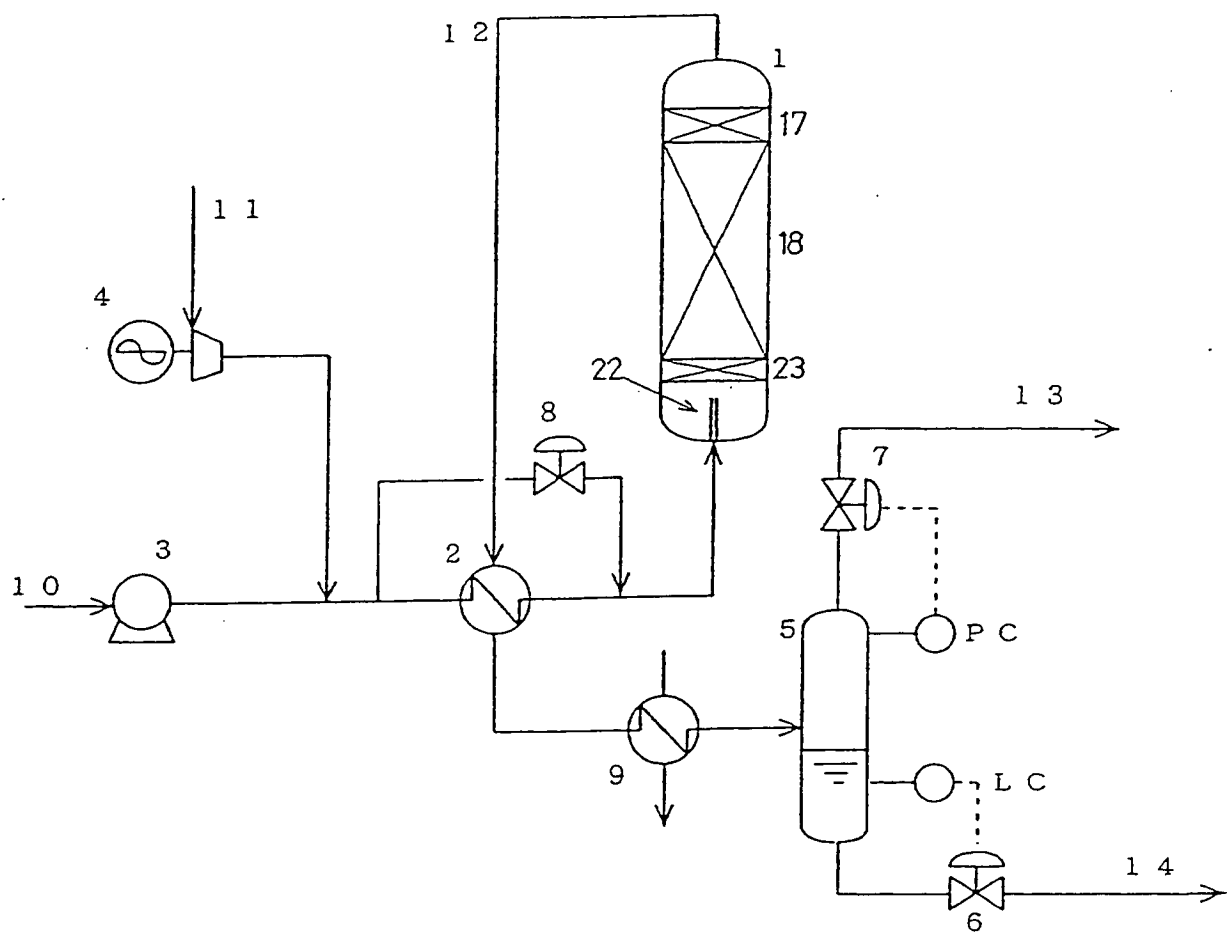


FIG. 4

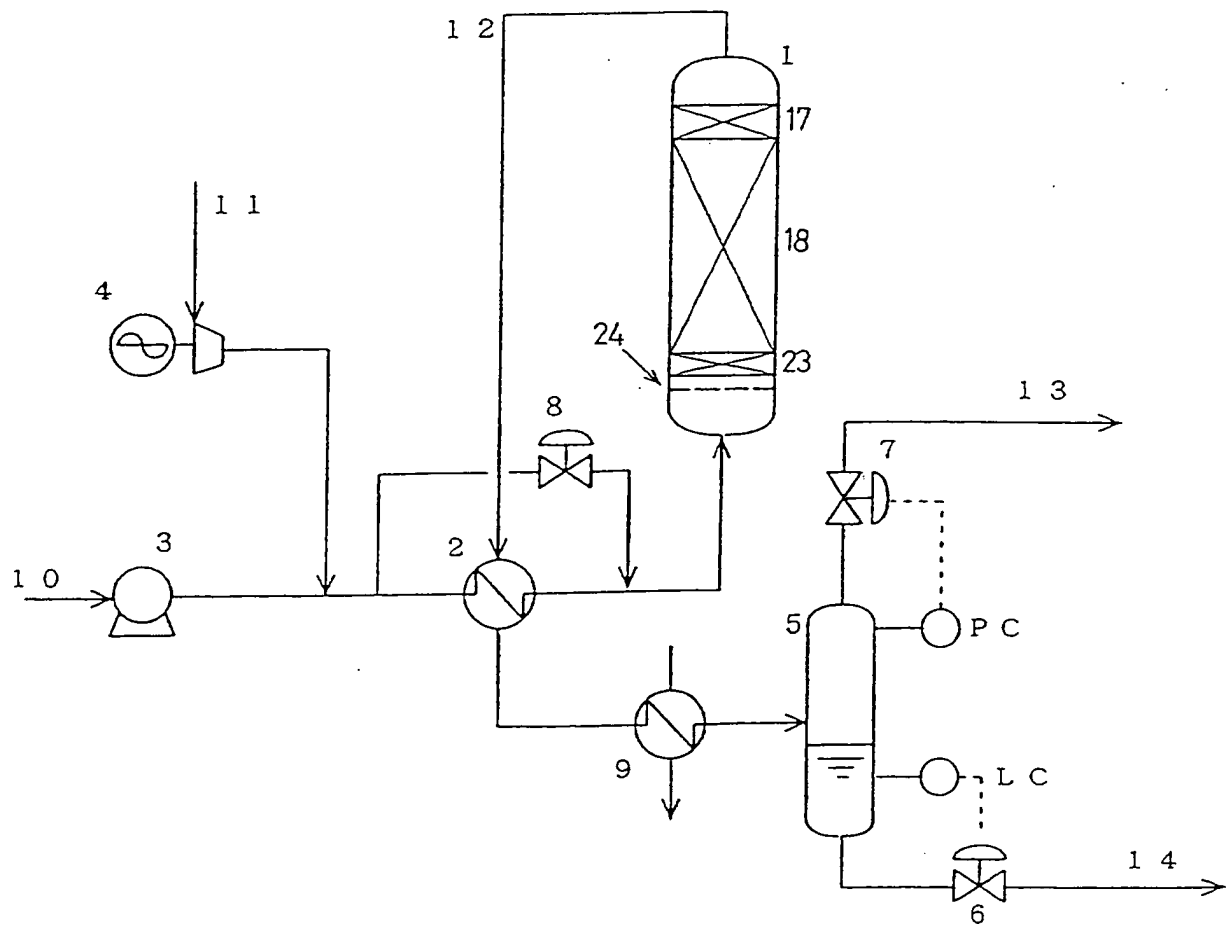


FIG.5

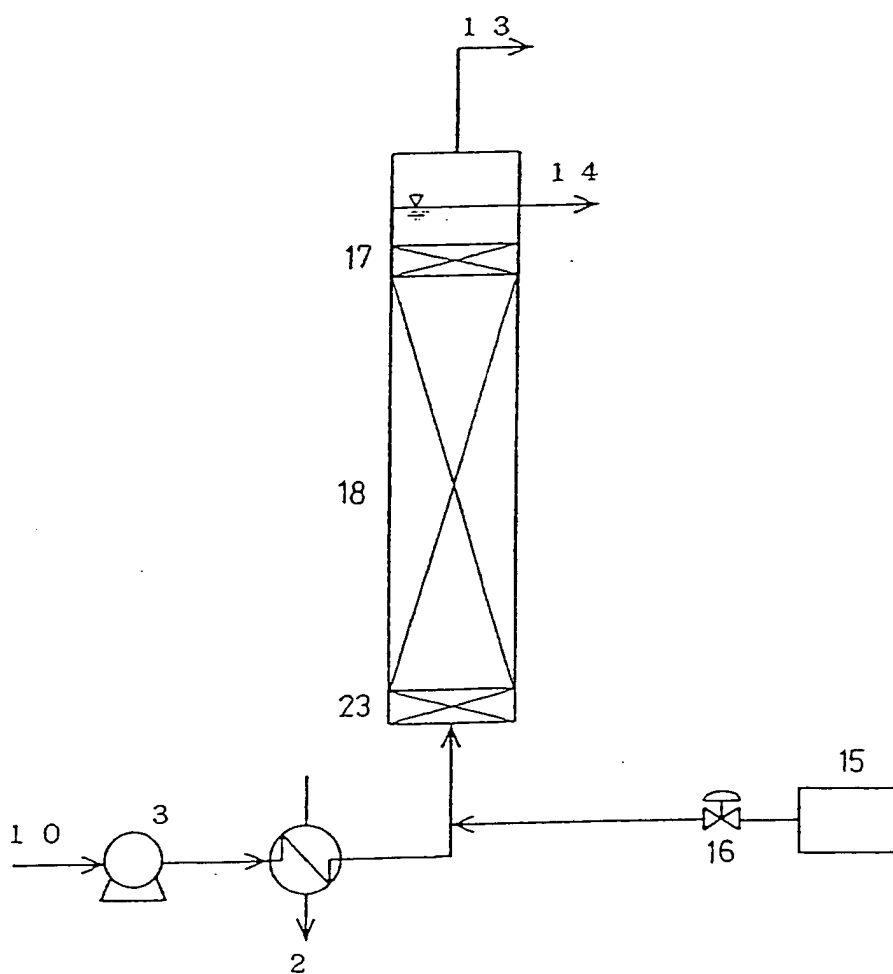


FIG.6

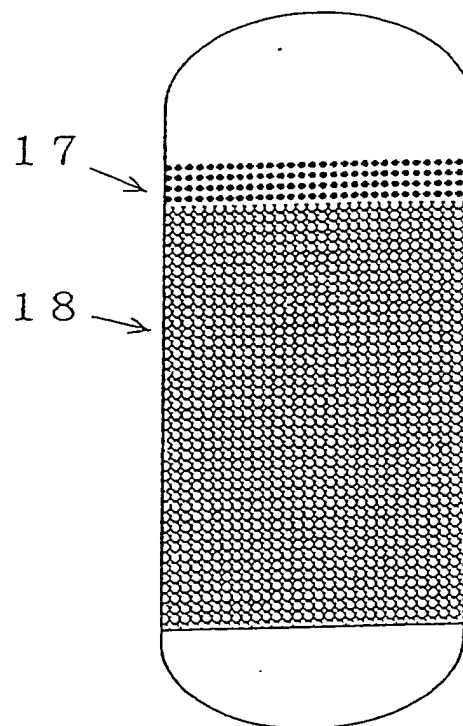


FIG.7

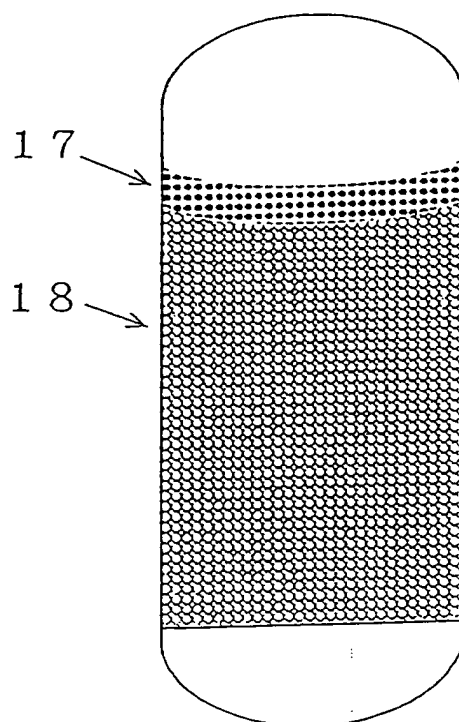


FIG. 8

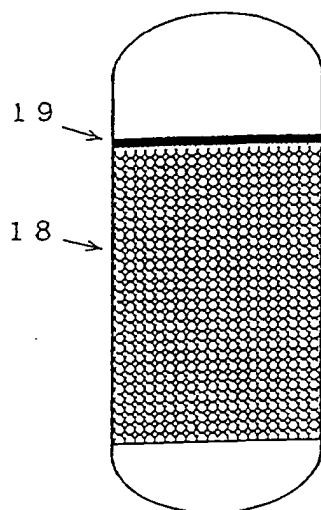


FIG. 9

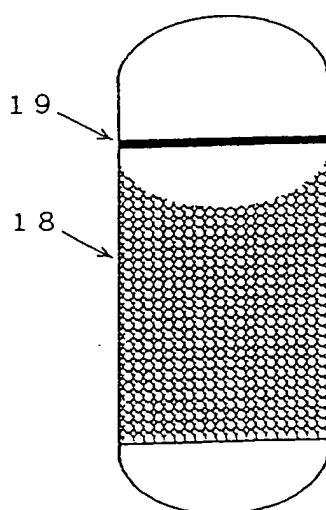


FIG.10

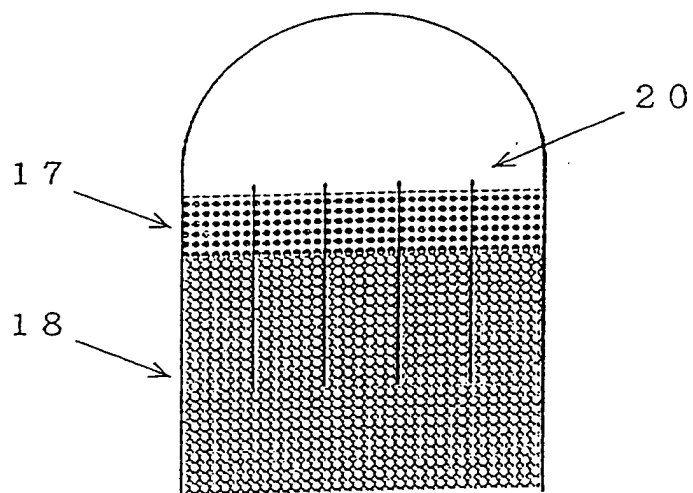


FIG.11

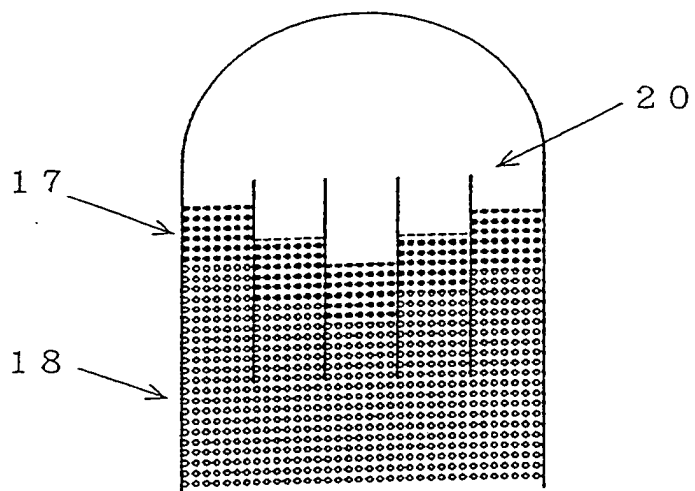


FIG.12

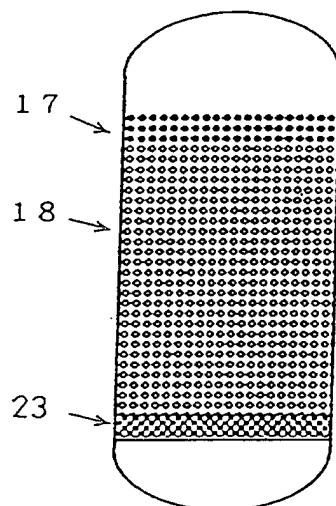


FIG.13

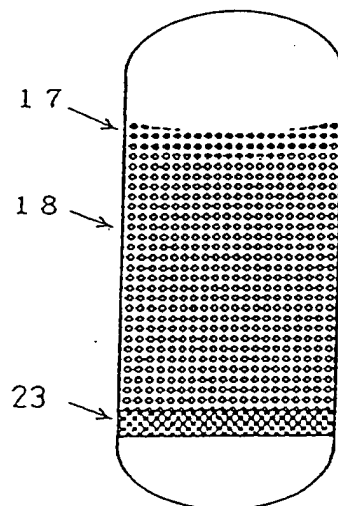


FIG.14

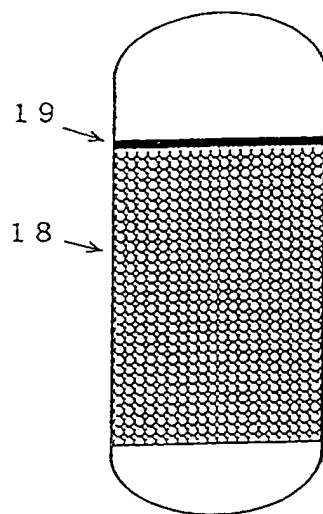


FIG.15

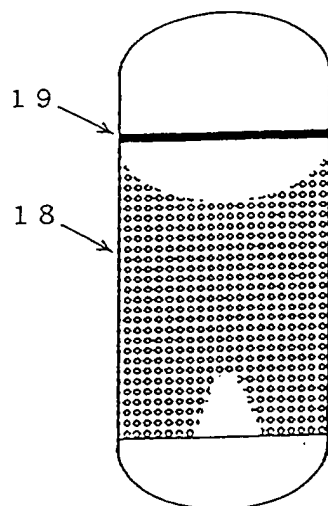


FIG.16

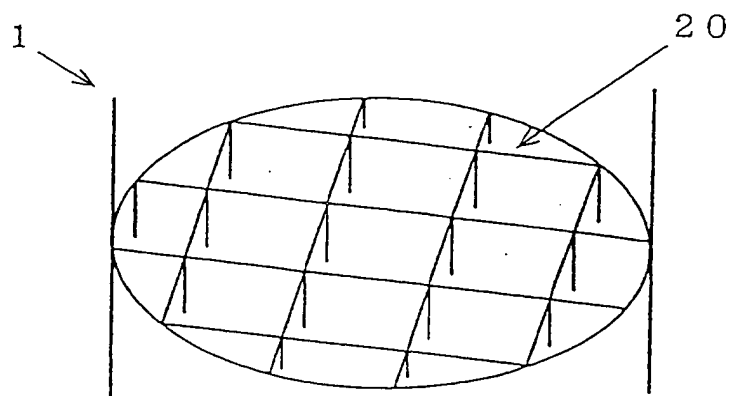


FIG.17

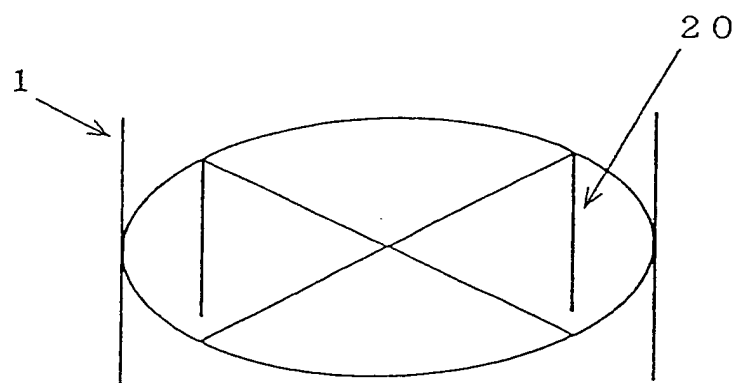


FIG.18

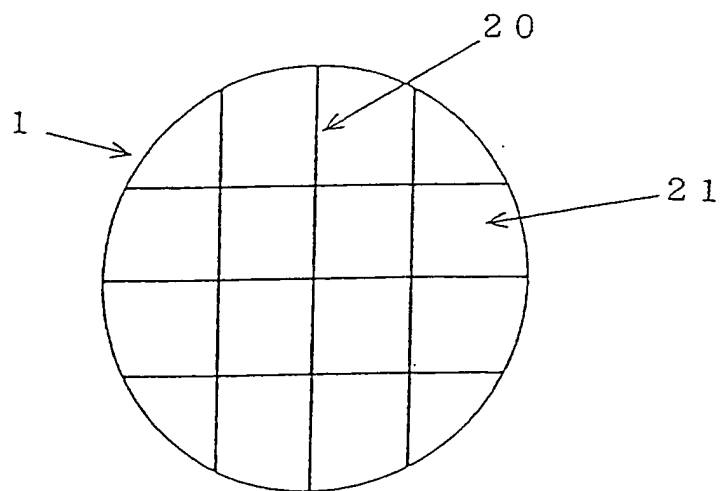


FIG.19

