RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **198693**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **348377**

(51) Int.Cl.
***C02F 1/72 (2006.01)***

(22) Data zgłoszenia: **27.06.2001**

(54) **Sposób oczyszczania stężonych ścieków przemysłowych, zwłaszcza ścieków opornych na biodegradację**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
**30.12.2002 BUP 27/02**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
**31.07.2008 WUP 07/08**

(73) Uprawniony z patentu:
**Politechnika Śląska,Gliwice,PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:
**Krzysztof Barbusiński,Katowice,PL**

(74) Pełnomocnik:
**Urszula Ziółkowska, Politechnika Śląska**

(57) 1. Sposób oczyszczania stężonych ścieków przemysłowych, zwłaszcza ścieków opornych na biodegradację, **znamienny tym**, że do ścieków lub innych płynnych odpadów organicznych w warunkach mieszania dodaje się nadtlenek wapnia ($CaO_2$), następnie zakwasza środowisko, najkorzystniej do 2,5 - 5,0 pH, po czym wprowadza się związek żelaza dwu- lub trójwartościowego, korzystnie $FeSO_4 * 7H_2O$, przy czym reakcja zachodzi w temperaturze otoczenia.

PL 198693 B1

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania stężonych ścieków przemysłowych, zwłaszcza ścieków opornych na biodegradację (a także płynnych odpadów organicznych), dzięki któremu można uzyskać bardzo dużą efektywność rozkładu zanieczyszczeń organicznych (także związków toksycznych oraz barwników) zawartych w tych ściekach.

Ścieki przemysłowe, powstające w różnych gałęziach przemysłu stanowią poważne zagrożenie ekologiczne ze względu, iż charakteryzują się z zasady niejednorodnym składem, wysokim stężeniem zanieczyszczeń organicznych oraz zawartością specyficznych substancji, często o charakterze toksycznym. Ze względu na charakter ogólnotoksyczny, muta- i kancerogenny sporej ilości związków organicznych wprowadzanych do środowiska ze ściekami przemysłowymi oraz z uwagi na niską biodegradowalność wielu z tych związków, zagrożenia z powyższego wynikające są bardzo poważne.

Znane są metody chemicznego utleniania zanieczyszczeń w ściekach przemysłowych wykorzystujące różne utleniacze, w tym nadtlenek wodoru. Najbardziej efektywne są tzw. metody pogłębionego utleniania, w których wykorzystuje się ogromny potencjał utleniający rodników hydroksylowych (OH*), jednych z najbardziej reaktywnych czynników utleniających znanych w przyrodzie. Rodniki te wchodzą w reakcję niemal ze wszystkimi zanieczyszczeniami. Jedną z wielu metod pogłębionego utleniania jest tzw. reakcja Fentona, w której rodniki hydroksylowe są generowane poprzez katalityczny rozkład nadtlenku wodoru jonami $Fe^{2+}$.

Reakcja Fentona (nadtlenek wodoru + sole żelaza dwu-, a nieraz trójwartościowego) daje dobre efekty utleniania zanieczyszczeń w wielu rodzajach ścieków przemysłowych. Ścieki te przy ustaleniu optymalnych warunków można oczyszczać odczynnikiem Fentona z ponad 90% wydajnością w odniesieniu do ChZT, $BZT_5$ oraz węgla organicznego. Odczynnik Fentona posiada zdolność utleniania większości nawet bardzo złożonych i opornych na rozkład związków organicznych. Utlenieniu ulegają m.in. fenole, ketony, alkohole, benzen, nitrobenzen, perchloroetylen, toluen, p-toluen, anilina, p-nitrofenol, związki humusowe [Gierżatowicz R., Pawłowski L.: Nadtlenek wodoru w sozotechnice - perspektywy wykorzystania. Wyd. Uczelniane Pol. Lubelskiej, Lublin 1996; Kowal A. L.: Zastosowanie wody utlenionej w procesach oczyszczania wody i ścieków. *Gaz Woda/Technika Sanitarna*, nr 1,s.3, 1996].

Badania dotyczące utleniania o-toluidyny, żywicy mocznikowej i żywicy melaminowej (zawartych w ściekach) odczynnikiem Fentona wykazały możliwość ich degradacji odpowiednio w 60%, 84% i 84%. Z amin aromatycznych najszybciej poddają się utlenieniu p-metoksyanilina i anilina (70-80% usunięcia BZT). W 75% rozkładają się etery i ketony. Natomiast barwniki zanieczyszczające ścieki przemysłu tekstylnego można rozłożyć z wydajnością 95% i większą [Gierżatowicz R., Pawłowski L.: Nadtlenek wodoru w sozotechnice - perspektywy wykorzystania. Wyd. Uczelniane Pol. Lubelskiej, Lublin 1996]. Odczynnik Fentona jest również bardzo obiecującym reagentem w degradowaniu pestycydów [Barbusiński K., Filipek K.: Use of Fenton′s reagent for removal of pesticides from industrial wastewater. *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 10 (4) 2001].

Reakcja Fentona stosowana była również do oczyszczania ścieków powstających podczas impregnacji drewna za pomocą kreozotu (mieszanina gwajakolu, krezolu i innych fenoli, otrzymywana ze smoły węglowej i smoły drzewnej). Parametry procesu Fentona były następujące: stosunek wagowy $H_2O_2$ do fenolu = 3:1, $H_2O_2$ : $Fe^{2+}$ = 10:1, pH=5. W tych warunkach całkowita zawartość fenoli w ściekach surowych wynosząca od 400 do 1200 $mg/dm^3$ obniżała się do poziomu poniżej 10 $mg/dm^3$ w czasie 60 minut reakcji. Przeprowadzone biologiczne testy toksykologiczne wykazały czterokrotne zmniejszenie toksyczności oczyszczonych ścieków [Plant L., Jeff M.: Hydrogen peroxide: a potent force to destroy organics in wastewater. *Chemical Engineering*, September, s. EE-16, 1994].

Znany jest z opisu japońskiego zgłoszenia patentowego JP2078488 sposób oczyszczania ścieków z wysokim ChZT polegający na utlenianiu zanieczyszczeń w obecności jonów Fe nadtlenkiem wapnia w warunkach podwyższonej temperatury (> 40°C), przy czym ścieki najpierw poddawane są flokulacji w środowisku kwaśnym a następnie przenoszone do warunków utleniających.

Sposób według wynalazku polega na tym, że do ścieków lub innych płynnych odpadów organicznych w warunkach mieszania dodaje się nadtlenek wapnia ($CaO_2$), następnie zakwasza środowisko, najkorzystniej do 2,5 - 5,0 pH, po czym wprowadza się związek żelaza dwu- lub trójwartościowego, korzystnie $FeSO_4 * 7H_2O$, przy czym reakcja zachodzi w temperaturze otoczenia.

W środowisku kwaśnym z nadtlenku wapnia uwalniany jest $H_2O_2$, który w reakcji z jonami $Fe^{2+}$ lub $Fe^{3+}$ generuje rodniki hydroksylowe (OH*) o bardzo wysokim potencjale utleniającym. Rodniki te

reagują nieselektywnie z zawartymi w ściekach zanieczyszczeniami organicznymi powodując ich rozkład (degradację). Jako związek żelaza można stosować np. $FeSO_4 * 7H_2O$ lub $Fe_2(SO_4)_3 * 9H_2O$ lub $FeCl_3$. Nie jest to więc proces bezpośredniego utleniania zanieczyszczeń za pomocą utleniacza jakim jest nadtlenek wapnia czy magnezu. Utleniacze te jedynie umożliwiają w odpowiednich warunkach powstawanie bardzo reaktywnych rodników hydroksylowych dzięki którym uzyskuje się tak dobre efekty oczyszczania. Ważna też jest kolejność wprowadzania reagentów ze względu na fakt, iż nadtlenki wapnia i magnezu alkalizują środowisko reakcji, a rodniki hydroksylowe w reakcji nadtlenku wapnia lub magnezu z jonami żelaza powstają jedynie w środowisku kwaśnym. Dlatego kolejność dozowania reagentów powinna być następująca: wprowadzenie nadtlenku wapnia ($CaO_2$), zakwaszenie środowiska reakcji, po czym wprowadzenie związku żelaza.

W innym rozwiązaniu sposób polega na tym, że do ścieków lub innych płynnych odpadów organicznych w warunkach mieszania dodaje się nadtlenek magnezu ($MgO_2$), następnie zakwasza środowisko, najkorzystniej do 2,5 - 5,0 pH, po czym wprowadza się związek żelaza dwu- lub trójwartościowego, korzystnie $FeSO_4 * 7H_2O$, przy czym reakcja zachodzi w temperaturze otoczenia.

Zaletą sposobu według wynalazku jest efektywne oczyszczanie stężonych ścieków zawierających związki organiczne nie podatne na biologiczny rozkład, a także związki toksyczne. Uzyskuje się również rozkład barwników, przez co odbarwieniu ulegają ścieki np. z przemysłu włókienniczego czy też ścieki z produkcji barwników oraz produkcji zapałek. Proces według zgłoszonego wynalazku przebiega efektywnie w temperaturze otoczenia i nie wymaga podgrzewania. Wykorzystanie stałego produktu ($CaO_2$ bądź $MgO_2$) będącego źródłem nadtlenku wodoru w reakcji generowania rodników hydroksylowych, eliminuje potrzebę stosowania specjalnych, odpornych na agresywne środowisko zbiorników na nadtlenek wodoru, a także specjalnych pomp i armatury. Przechowywanie i dozowanie $CaO_2$ lub $MgO_2$ (zwłaszcza w postaci stałej) jest również bezpieczniejsze i prostsze niż dozowanie roztworu nadtlenku wodoru. Ponadto nadtlenek wodoru uwalnia się z nadtlenku wapnia lub nadtlenku magnezu stopniowo, co powoduje iż jest bardziej efektywnie wykorzystywany w reakcji z jonami żelaza przez co może powstawać większa ilość rodników OH*.

Sposób według wynalazku może być również stosowany do unieszkodliwiania innych płynnych odpadów organicznych.

P r z y k ł a d 1

Do ścieków zawierających barwnik kwasowy Acid Red 18 (pąs kwasowy 4R) o stężeniu 100 $mg/dm^3$ wprowadzono $CaO_2$ (Permeox™) w ilości 200 $mg/dm^3$. Następnie środowisko reakcji zakwaszono kwasem siarkowym do pH = 3,0, po czym wprowadzono siarczan żelazawy ($FeSO_4 * 7H_2O$) w postaci stałej w stosunku wagowym (w przeliczeniu na jony $Fe^{2+}$) $Fe^{2+}$: Permeoxu = 1:5. Zawartość reaktora mieszano przez 15 minut. Po tym czasie uzyskano całkowite odbarwienie ścieków. Po zneutralizowaniu środowiska reakcji 5% roztworem wapna, oznaczono toksyczność ścieków w stosunku do bakterii bioluminescencyjnych *Vibrio fischeri NRRL B-11177* (test z wykorzystaniem urządzenia ToxAlert 10 firmy Merck). Toksyczność w ściekach odbarwionych zmniejszyła się trzyipółkrotnie w stosunku do toksyczności ścieków surowych.

P r z y k ł a d 2

Do ścieków zawierających barwnik kwasowy Acid Green 16 (zieleń kwasowa czysta V) o stężeniu 100 $mg/dm^3$ wprowadzono $CaO_2$ (Permeox™) w ilości 600 $mg/dm^3$. Następnie środowisko reakcji zakwaszono kwasem siarkowym do pH = 3,0, po czym wprowadzono siarczan żelazawy ($FeSO_4 * 7H_2O$) w postaci stałej w stosunku wagowym (w przeliczeniu na jony $Fe^{2+}$) $Fe^{2+}$: Permeoxu = 1:2. Zawartość reaktora mieszano przez 15 minut. Po tym czasie uzyskano całkowite odbarwienie ścieków. Po zneutralizowaniu środowiska reakcji 5% roztworem wapna, oznaczono toksyczność ścieków w stosunku do bakterii bioluminescencyjnych *Vibrio fischeri NRRL B-11177* (test z wykorzystaniem urządzenia ToxAlert 10 firmy Merck). Toksyczność w ściekach odbarwionych zmniejszyła się trzykrotnie w stosunku do toksyczności ścieków surowych.

P r z y k ł a d 3

Do ścieków zawierających barwnik kwasowy Acid Red 18 (pąs kwasowy 4R) o stężeniu 100 $mg/dm^3$ wprowadzono $MgO_2$ w ilości 150 $mg/dm^3$. Następnie środowisko reakcji zakwaszono kwasem siarkowym do pH = 3,0, po czym wprowadzono siarczan żelazawy ($FeSO_4 * 7H_2O$) w postaci stałej w stosunku wagowym (w przeliczeniu na jony $Fe^{2+}$) $Fe^{2+}$: $MgO_2$ = 1:4. Zawartość reaktora mieszano przez 15 minut. Po tym czasie uzyskano całkowite odbarwienie ścieków. Po zneutralizowaniu

środowiska reakcji 5% roztworem wapna, oznaczono toksyczność ścieków w stosunku do bakterii bioluminescencyjnych *Vibrio fischeri NRRL B-11177* (test z wykorzystaniem urządzenia ToxAlert 10 firmy Merck). Toksyczność w ściekach odbarwionych zmniejszyła się pięciokrotnie w stosunku do toksyczności ścieków surowych.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania stężonych ścieków przemysłowych, zwłaszcza ścieków opornych na biodegradację, **znamienny tym**, że do ścieków lub innych płynnych odpadów organicznych w warunkach mieszania dodaje się nadtlenek wapnia ($CaO_2$), następnie zakwasza środowisko, najkorzystniej do 2,5 - 5,0 pH, po czym wprowadza się związek żelaza dwu- lub trójwartościowego, korzystnie $FeSO_4 * 7H_2O$, przy czym reakcja zachodzi w temperaturze otoczenia.

2. Sposób oczyszczania stężonych ścieków przemysłowych, zwłaszcza ścieków opornych na biodegradację, **znamienny tym**, że do ścieków lub innych płynnych odpadów organicznych w warunkach mieszania dodaje się nadtlenek magnezu ($MgO_2$), następnie zakwasza środowisko, najkorzystniej do 2,5 - 5,0 pH, po czym wprowadza się związek żelaza dwu- lub trójwartościowego, korzystnie $FeSO_4 * 7H_2O$, przy czym reakcja zachodzi w temperaturze otoczenia.

Departament Wydawnictw UP RP
Nakład 50 egz. Cena 2,00 zł.