



Wirtschaftspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes  
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1580 25

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51)

C 02 F 1/28

C 02 F 1/28

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) WP C 02 F/ 2289 684

(22) 07.04.81

(44) 22.12.82

(71) siehe (72)

(72) HOPPE, HANS, PROF. DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;  
TAEGLICH, HANS-JOERG, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;  
WINKLER, FRIEDRICH, DR. SC. NAT. DIPL.-CHEM.; DD;

(73) siehe (72)

(74) TECHNISCHE HOCHSCHULE "CARL SCHORLEMMER" LEUNA-MERSEBURG, BFN/S, 4200 MERSEBURG,  
GEUSAER STR.

(54) VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON ANIONISCHE WASSERLOESLICHE FARBSTOFFE ENTHALTENDEN  
ABWAESSERN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von gefaerbttem Abwasser. Das Ziel der Erfindung ist der Ersatz von hydrolysierbaren Salzen des Eisens und Aluminiums, die zur Entfernung von Farbstoffen in der Abwasserbehandlung verwendet werden, durch billige Abprodukte und einheimische Rohstoffe. Die Aufgabe bestand darin, dieses Ziel ohne wesentlichen zusaetzlichen Aufwand zu realisieren. Es wurde gefunden, daß  $Mg(OH)_2$  in Kombination mit quellfaehigen Dreischichtmineralen (wie z. B. Montmorillonit) anionische Farbstoffe durch Faeilungs- und Adsorptionsvorgaenge wirksam entfernen kann. Es werden zwei Varianten der  $Mg(OH)_2$ - Herstellung angegeben. Die beiden Moeglichkeiten unterscheiden sich dadurch, daß bei Variante a eine hohe Beladung des Adsorbens angestrebt wird, waehrend bei Variante b die Entfernung des beladenen Adsorbens aus dem Abwasser vorrangig ist. Der Zusatz der Tonmineralkomponenten ist erforderlich, um einerseits die Sedimentations- und Schlammeigenschaften von  $Mg(OH)_2$  zu verbessern und zum anderen die Beladung des Adsorbens zu steigern.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Reinigung von anionische wasserlösliche Farbstoffe enthaltenden Abwässern

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von gefärbten Abwässern

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß organische Farbstoffe in Abwässern hauptsächlich durch Zusatz hydrolysierender Flockungsmittel, insbesondere durch Salze des Eisens und Aluminiums (Eisen(II)-sulfat, Eisen(III)-chlorid, Aluminiumsulfat), entfernt werden können (Rüb, F.: Technik der industriellen Abwasserbehandlung, Mainz 1974, S. 328; BRD-OS 1 517 709).

Beschrieben werden auch Verfahren der Adsorption mit verschiedenen Aktivkohlesorten, Oxydationsverfahren mit Bleichlauge (technische Hypochloritlösung) (Randolf, R.: Kanalisation und Abwasserbehandlung, VEB Verlag für Bauwesen Berlin 1970, S. 431), Ionenaustauschverfahren, Extraktionsverfahren mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln (Mangold, K.-H.; Kaeding, J.; Lorenz, K.; Schuster, H.: Abwasserreinigung, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig 1973, S. 189) sowie thermische und biologische Wasserbehandlungsmethoden (Autorenkollektiv, Abwasserreinigungsverfahren der stoffwandelnden Industrie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1976, S. 61).

Nachteile der oben genannten Verfahren sind die hohen Chemikalienkosten und der oftmals erhebliche technische und energetische Aufwand. Bei den herkömmlichen anorganischen Flockungsmitteln ist der Entfärbungsgrad teilweise nur gering. Diese Substanzen sind im wesentlichen nur für die Entfernung in Wasser dispergierter oder suspendierter färbender Substanzen oder wasserunlöslicher Farbstoffe brauchbar. Das Verfahren mit hydrolysierenden Metallsalzflockungsmitteln ist außerdem sehr pH-abhängig. Der optimale pH-Wert läßt sich auf Grund der ständigen Schwankungen der Abwasserqualität und -menge nur schwer einstellen.

Es werden auch Verfahren beschrieben, bei denen organische Polymere (z. B. Polyacrylamid) Verwendung finden (BRD-AS 2 503 169; BRD-AS 2 321 509). Die Polymeren werden entweder allein oder in Kombination mit anorganischen Flockungsmitteln eingesetzt (BRD-AS 2 428 928). Derartige organische Flockulanten sind jedoch auch wie die anorganischen Flockungsmittel vorwiegend für die Entfernung wasserunlöslicher Farbstoffe, jedoch nicht für wasserlösliche färbende Substanzen einsetzbar.

#### Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, die bekannten anorganischen Flockungsmittel (Eisen- und Aluminiumsalze) für organische Farbstoffe durch preisgünstige leicht zugängliche Abprodukte bzw. einheimische Rohstoffe zu ersetzen. Das Verfahren soll außerdem leicht zu handhaben sein und nur geringe Aufwendungen erfordern.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem anionische wasserlösliche Farbstoffe, wie saure Farbstoffe, Reaktivfarbstoffe und Direktfarben durch geeignete Substanzen eliminiert werden können, die leicht zugänglich sind und in ausreichendem Maße zur Verfügung stehen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß Magnesiumhydroxid als Adsorbens verwendet wird. Bei der Verarbeitung carnallitischer Rohsalze fällt eine stark magnesiumchloridhaltige Endlösung an, aus der Magnesiumhydroxid ( $Mg(OH)_2$ ) durch Fällung mit einer alkalischen Komponente (z. B. Calciumhydroxid) leicht herstellbar ist.  $Mg(OH)_2$  verfügt über gute Adsorptions- und Flockungseigenschaften und wird deshalb für diese Aufgabenstellung interessant. Zur Verbesserung der Sedimentations- und Schlammeigenschaften von  $Mg(OH)_2$  wurde ein Tonmineral (Bentonit) eingesetzt. Bentonit enthält als Hauptbestandteil Montmorillonit, ein quellfähiges Dreischichtmineral. Der Einsatz dieser Adsorbenskombination aus  $Mg(OH)_2$  und einem quellfähigen Dreischichtmineral ist vorteilhaft, da das quellfähige Dreischichtmineral auch über Adsorptions- und Ionenaustauscheigenschaften verfügt und somit einen wesentlichen Beitrag zur Eliminierung von Farbstoffen leisten kann.

#### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird an den folgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Die zu behandelnde Abwasserprobe enthielt 50 mg/l eines wasserlöslichen anionischen Azofarbstoffs. Folgende hydrodynamische Bedingungen wurden für die Versuchsdurchführung gewählt:

- Mischphase:

Nach Zugabe der Chemikalien, auf deren Dosierbedingungen im folgenden eingegangen werden soll, wurde die Abwasserprobe 10 Sekunden bei einer Rührerdrehzahl  $\sim 100 \text{ min}^{-1}$  gerührt.

- Adsorptionsphase:

Die Abwasserprobe wurde anschließend mit einer verringerten Rührgeschwindigkeit ( $40 \text{ min}^{-1}$ ) bewegt. Die Adsorptionsphase ist nach ca. 10 ... 15 min beendet.

Nach Abschluß der Adsorptionsphase kann die Abtrennung der Farbstoffausfällungen nach bekannten Verfahren wie beispielsweise Sedimentation oder Filtration erfolgen.

#### Dosierbedingungen

Zu 1 l der Abwasserprobe wurde zuerst das Tonmineral (50 mg) (Bentonit "K") zugesetzt. Die Wirksamkeit der Tonmineralkomponente hängt wesentlich vom Quellungszustand des Tons ab. Deshalb muß zur Herstellung der zu dosierenden Tonmineralsuspension (5 g/l) eine Quellungszeit von 24 Stunden eingehalten werden. Nach Zugabe des Tonminerals erfolgt die Dosierung bzw. Fällung des Magnesiumhydroxids nach den nachstehend aufgeführten Varianten.

Es ist bekannt, daß die Eigenschaften von  $Mg(OH)_2$  wesentlich durch dessen Fällungsbedingungen bestimmt werden. Folgende zwei Varianten der  $Mg(OH)_2$ -Fällung wurden erprobt:

#### Variante a: Verwendung von vorgefälltem $Mg(OH)_2$ (externe Fällung)

50 mg  $Mg^{2+}/l$  wurden zu  $Mg(OH)_2$  umgesetzt, indem die stöchiometrisch notwendigen Mengen Hydroxidionen zugegeben wurden. Die  $MgCl_2$ -Stammlösung (Verwendung von  $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ ) enthielt 10 mg  $Mg^{2+}/ml$ . Zur vollständigen Fällung des Hydroxids ist es notwendig, einen Überschuß von 2,5 mmol  $OH^-/l$  zuzugeben. Als alkalische Komponente wurde zur genauen pH-Werteinstellung Natriumhydroxid verwendet. Mit Calciumhydroxid, das bei der technischen Realisierung verwendet werden sollte, wurden die gleichen Ergebnisse wie mit Natriumhydroxid erzielt.

Das so hergestellte  $Mg(OH)_2$  wurde vor Zugabe zur Abwasserprobe 30 s lang gerührt.

#### Variante b: Verwendung von $Mg(OH)_2$ , das in Gegenwart des Farbstoffs gebildet wird (interne Fällung)

In der Abwasserprobe, die schon die Tonmineralkomponente enthält, wird zuerst die alkalische Komponente (stöchiome-

trische Menge Hydroxidionen + Überschuß an Hydroxidionen wie bei Variante a zugegeben. Danach wird die unter Variante a genannte Menge  $Mg^{2+}$ -Ionen dosiert.

Die Reinigungsleistung der Adsorbentienkombination  $Mg(OH)_2$ -Tonmineral soll an folgenden zwei Farbstoffen demonstriert werden (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1: Reinigungsleistung der Adsorbenskombination  $Mg(OH)_2$  - Tonmineral

	Entfärbung (%)		Beladung <sup>1)</sup> (%)	
	Farbstoff 1	Farbstoff 2	Farbstoff 1	Farbstoff 2
Variante a	84,0	97,8	24,7	28,8
Variante b	44,5	78,4	13,0	23,1

1) Die Beladung bezieht sich auf festes  $Mg(OH)_2$  + Tonmineral

Farbstoff 1: Solaminlichtorange 2 GL

Farbstoff 2: Solaminlichtblau B 2 R

Aus Tabelle 1 ist zu ersehen, daß mit vorgefälltem  $Mg(OH)_2$  (externe Fällung) eine weitaus höhere Entfärbung bzw. Beladung des Adsorbens erzielt wurde als mit "intern" gefälltem Hydroxid.

Für den Einsatz der Adsorbenskombination  $Mg(OH)_2$  - Tonmineral in der Abwasserbehandlung ist eine hohe Sedimentationsgeschwindigkeit der gebildeten Flocken sowie ein geringer Schlammanfall von wesentlicher Bedeutung. Die Tabelle 2 gibt die Werte für die beiden aufgeführten Varianten wieder.

Tabelle 2: Mittlere Sedimentationsgeschwindigkeit und Endsedimentvolumen der Adsorbenskombination  $Mg(OH)_2$  - Tonmineral

	mittlere Sedimentationsgeschwindigkeit (cm/min)	Endsedimentvolumen (ml/l)
Variante a	1,0	9,5
Variante b	2,15	14,5

Aus Tabelle 2 ist zu entnehmen, daß bei Variante a ein sehr geringes Sedimentvolumen erreicht wird, jedoch ist die mittlere Sedimentationsgeschwindigkeit verhältnismäßig gering. Variante b weist dagegen eine höhere Sedimentationsgeschwindigkeit auf, jedoch mit einem größeren Schlammanfall.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Entfernung wasserlöslicher anionischer Farbstoffe gekennzeichnet dadurch, daß Magnesiumhydroxid in Kombination mit Tonmineralen eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Pkt. 1, gekennzeichnet dadurch, daß einerseits vorgefälltes  $Mg(OH)_2$  bzw. andererseits ein im zu reinigenden Abwasser gebildetes  $Mg(OH)_2$  verwendet wird.
3. Verfahren nach Pkt. 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Fällmittel bzw. Adsorptionsmittel für die  $Mg(OH)_2$ -Herstellung die magnesiumchloridhaltige Endlösung aus der Verarbeitung carnallitischer Rohsalze verwendet wird.
4. Verfahren nach Pkt. 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Tonmineralkomponenten quellfähige Dreischichtminerale verwendet werden.