



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

155 035

Int.Cl.³

3(51) B 01 D 15/04

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP B 01 D/ 225 760

(22) 05.12.80

(44) 12.05.82

(71) VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD;DD;

(72) SCHELLE, ROLAND, DR. DIPL.-CHEM.; FROELICH, PETER, DOZ. DR. SC. DIPL.-CHEM.;

SCHAAF, REINHARD, DR. DIPL.-CHEM.; SCHWACHULA, GERHARD, DOZ. DR. SC. DIPL.-CHEM.; DD;

(73) siehe (72)

(74) VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD, PATENTABTEILUNG, 4400 BITTERFELD, ZOERBIGER STR.

(54) VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG UND RUECKGEWINNUNG ORGANISCHER SUBSTANZEN AUS ABWAESSERTN
CHEMISCHER PRODUKTIONSPROZESSE

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung und Rueckgewinnung organischer Substanzen aus Abwaessern chemischer Produktionsprozesse, welches erfindungsgemäß erfolgt durch Adsorption an einer Adsorberkombination, bestehend aus einem Polymeradsorber und einem makroporösen schwachbasischen Anionenaustauscher bzw. einem makroporösen schwachsauren Kationenaustauscher, und einer anschließenden mehrstufigen Elution mit polaren organischen Loesungsmitteln (niedere aliphatische Alkohole und Ketone) und verdünnnten Saeuren oder Laugen oder auch einer einstufigen Elution unter Verwendung von 0,5 bis 2 %igen waeßrigen Loesungen von Saeuren oder Laugen, bei Temperaturen vorzugsweise von 40 bis 60 °C.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung und Rückgewinnung organischer Substanzen aus Abwässern chemischer Produktionsprozesse mittels einer Kombination von polymeren Adsorbentien.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Verfahren der Abwasseraufbereitung durch Adsorption organischer Verbindungen an Stoffen mit großer aktiver Oberfläche werden mit hohem Kostenaufwand bereits betrieben, wobei die Zielstellung überwiegend nur die Entfernung und gefahrlose Beseitigung dieser Stoffe aus dem Abwasser einschließt. So die bekannten Methoden der Fällung, der Adsorption an Aktivkohlen oder an Filteraschen, die eine Rückge-

winnung und Rückführung der adsorbierten Stoffe bzw. Produkte in den industriellen Verwertungsprozeß, wenn überhaupt, nur nach Zwischenschaltung aufwendiger Trenn- und Reinigungsprozesse ermöglichen.

Neben den bereits genannten Adsorptionsmitteln werden makroporöse schwachbasische Anionenaustauscher hauptsächlich in der Wasseraufbereitung zur Adsorption freier starker und mittelstarker Säuren eingesetzt. Außerdem sind diese Anionenaustauscher in der Lage, durch Allgemeinadsorption organische Inhaltsstoffe aus dem Wasser zu entfernen (so z.B. die in aufzubereitenden Rohwässern auftretenden Huminsäuren, Ligninsulfonsäuren und anionischen Detergentien). Aber auch zur Restentfernung von Phenol aus Abwässern der chemischen Industrie sind makroporöse schwachbasische Anionenaustauscher befähigt (C. R. FOX, Hydrocarb. Processing 57 (1978), 11, S. 269 - 73). Daneben besitzen makroporöse Copolymere auf Basis von vernetztem Styrol oder von vernetzten Acrylsäurederivaten mit mehr oder weniger ausgeprägter hydrophober Oberfläche (im folgenden Polymeradsorber genannt) die Eigenschaft, die im Wasser gelösten Stoffe zu adsorbieren.

Im Falle organischer Substanzen mit acidem Charakter kann deren Allgemeinadsorptionsvermögen erhöht werden, wenn durch pH - Wert - Absenkung die Adsorption in der Säureform erfolgt (M. Malinowski u. R. Heropolitanski, Przem. chem. (Warszawa) 56 (1976), 9, S. 479 - 82). Diese Verfahrensweise der Adsorption an polymeren Stoffen hat den Nachteil, daß nahezu alle im Abwasser vorliegenden organischen Inhaltsstoffe komplex adsorbiert werden.

Demzufolge bleibt eine nachfolgende Reinigung des eluierten Stoffgemisches Voraussetzung für eine industrielle Wiederverwertung.

Außerdem ist es nicht möglich, das nach dem Adsorptionsprozeß von organischen Substanzen befreite, aber mineralsaure Abwasser direkt in den Vorfluter einzuleiten.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zu entwickeln, das eine selektive Adsorption im Abwasser befindlicher organischer Substanzen mit einer für die direkte industrielle Wiederverwendung hinreichenden Reinheit gestattet, wobei gleichzeitig andere unerwünschte Inhaltsstoffe aus dem Abwasser entfernt werden und eine pH - Regulierung vorgenommen wird, die eine direkte Ableitung des Abwassers zuläßt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man das Abwasser im Abstrom durch Filterapparate (Tiefbettfilter) leitet, in welchem sich zwei verschiedenartige Adsorbentien befinden.

Die gemeinsame Anwendung der Adsorbentien geschieht in der Weise, daß die beiden Komponenten im Filterapparat in getrennten Schichten übereinander angeordnet sind. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, als untere Schicht einen makroporösen schwachbasischen Anionenaustauscher in der freien Basenform oder einen makroporösen schwachsauren Kationenaustauscher in der freien Säureform einzusetzen.

Darüber befindet sich ein Polymeradsorber, welcher keine austauschaktiven Gruppen besitzt.

Durch diese Anordnung wird erreicht, daß zuerst der Polymeradsorber und dann der Ionenaustauscher von der zu reinigenden Lösung durchflossen wird.

Das Volumenverhältnis von Polymeradsorber zu Ionenaustauscher sollte in der erfindungsgemäßen Kombination zwischen 9 : 1 und 1 : 1 liegen, vorzugsweise beträgt es 3 : 1 bis 7 : 1.

Die hohe Selektivität der Abtrennung der gewünschten organischen Verbindung wird durch die genaue Abstimmung der chemischen und physikalischen Struktur der beiden in Kombination angewendeten Adsorbentien erzielt.

Das wird dadurch erreicht, daß der Polymeradsorber eine durch BET meßbare innere Oberfläche von mindestens $10 \text{ m}^2/\text{g}$ Trockensubstanz aufweist und darüber hinaus in seiner Porenstruktur und in seiner Hydrophobizität in Abhängigkeit von der Molekülstruktur und dem pK-Wert des aufzunehmenden organischen Stoffes variiert wird. Zur Abtrennung der restlichen Wasserinhaltsstoffe, die ebenfalls eine Belastung des Abwassers darstellen, werden schwachbasische Anionenaustauscher bzw. schwachsaure Kationenaustauscher als zweite Adsorberkomponente eingesetzt.

Diese Verfahrensweise hat darüber hinaus den Vorteil, daß das von organischen Stoffen befreite Wasser im Ablauf des Tiefbettfilters einen neutralen pH-Wert aufweist und ohne weitere Aufbereitungsstufe direkt dem Vorfluter zugeführt werden kann.

Zum anderen besteht ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens darin, daß durch Anwendung verschiedener Elutionsmittel das in den industriellen Wiederverwertungsprozeß zurückzuführende Produkt in hoher Reinheit erhalten werden kann.

Bei Verwendung organischer Eluiermittel unterschiedlicher Polarität (z. B. niedere aliphatische Alkohole und Ketone) gelingt es, die am Polymeradsorber aufgenommene organische Verbindung zu eluieren.

Anschließend erfolgt die Elution der an der ionischen Komponente adsorbierten organischen Verbindungen durch den Einsatz verdünnter Säuren oder Laugen, welche vorzugsweise als 0,5 bis 2 %ige Lösungen bei Temperaturen im Bereich 40 bis 60 °C angewendet werden.

In bestimmten Fällen ist es möglich, die Elution einstufig unter Verwendung von Säuren und Laugen bei Einhaltung spezieller Bedingungen einschließlich Konzentration und Art des Elutionsmittels sowie der Elutionstemperatur durchzuführen.

Nach Beendigung der Elution liegen beide Adsorberkomponenten in regenerierter und damit für den nächsten Beladungszyklus bereiten Form vor. Die genannten Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens werden durch Anwendung der Gegenstromelution (Elution im Aufstrom) weiter verbessert.

Dabei wird das Elutionsmittel mit einer Fließgeschwindigkeit von 1 bis 3 m/h durch die übereinandergelagerten Adsorberschichten von unten nach oben geleitet.

Der Ionenaustauscher wird zuerst mit dem Regeneriermittel in Kontakt gebracht, wodurch dieser vollständig eluiert wird. Während der Ionenaustauscher im unteren Teil des Filterapparates verbleibt, die Bettstreckung beträgt höchstens 30 %, schwimmt der Polymeradsorber aufgrund seiner geringeren Dichte auf und sammelt sich an der oberen Rückhaltevorrichtung des Filters.

Dadurch wird erreicht

- eine Abführung des Eluates auf kürzestem Wege, wodurch sich hohe Konzentrationen des organischen Stoffes in der eluierten Lösung ergeben,

- eine Minimierung der aufzuwendenden Regeneriermittelmenge, etwa 3 Bettvolumen (bezogen auf die gesamte Schüttung) sind ausreichend
- eine vollständige Auftrennung der beiden Komponenten, damit wird eine ideale Schichtung für den nachfolgenden Beladungszyklus gewährleistet.

Der industrielle Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens kann mit besonderen Vorteilen bei der Aufarbeitung der Abwässer von Syntheseprozessen organischer Produkte erfolgen, bei denen aufgrund des nichtvollständigen Umsatzes wertvolle Ausgangsprodukte im Abwasser vorliegen. So kann dieses Verfahren beispielsweise für die Aufbereitung und Produktrückgewinnung des anfallenden Abwassers folgender Syntheseprozesse eingesetzt werden:

- Herstellung von Methylparathion
- Herstellung von Dichlorphenoxiessigsäure und Analogprodukten
- Herstellung von Phenolen und aromatischen Aminen
- Herstellung von Fettsäuren

Unter Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens wird es für alle obengenannten Prozesse möglich, die anfallenden Abwässer von der starken Belastung durch organische Substanzen zu befreien, durch gleichzeitige pH-Regulierung eine Einleitung in den Vorfluter zu ermöglichen und mit hoher ökonomischer Effektivität die Gewinnung wertvoller organischer Zwischenprodukte (verschieden substituierte Phenole und Aniline sowie Fettsäuren) in hoher Reinheit zu gewährleisten.

Im Falle der Aufarbeitung der Abwässer der Methylparathionproduktion wurde neben den genannten Vorteilen überraschenderweise gefunden, daß der im Abwasser gelöste hochtoxische Methylparathion - Wirkstoff (ca. 60 mg/l) durch den Kontakt mit den basischen Gruppen des Anionenaustauschers hydrolytisch abgebaut wird, wodurch eine vollständige Detoxifikation des Abwassers eintritt.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In eine Austauschersäule mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Länge von 1000 mm wurden 50 ml eines makroporösen schwachbasischen Anionenaustauschers, dessen polymere Matrix aus einem Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisat besteht und als austauschaktive Gruppen ausschließlich tertiäre Dimethylaminogruppen trägt, und 350 ml eines makroporösen Polymeradsorbers, welcher durch Copolymerisation von Styrol und Divinylbenzol hergestellt worden war und eine meßbare innere Oberfläche von 400 m² pro Gramm Trockensubstanz aufweist, nacheinander eingefüllt. Eine vollständige Trennung der beiden übereinander angeordneten Schichten wurde durch die anschließende Rückspülung mit Wasser bei Normaltemperatur und bei einer Fließgeschwindigkeit von 1 bis 3 m/h erreicht. Die beiden Komponenten in der Säule wurden durch Überfiltrieren von 1,5 l einer 1 %igen Natronlauge Lösung konditioniert und anschließend mit Leitungswasser neutralgewaschen.

Über die Austauschersäule wurde Abwasser aus der Methylparathion-Produktion mit einer Fließgeschwindigkeit von 10 m/h geleitet, welches vorher auf

einen pH-Wert < 7 eingestellt und durch mechanische Filtration geklärt worden war.

Es konnten 7 l Abwasser durchgesetzt werden, bevor im Ablauf am unteren Ende der Säule ein Restgehalt von 5 mg p-Nitrophenol pro Liter überschritten wurde. Die Durchschnittsanalysenwerte des unaufbereiteten und des gereinigten Abwassers sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

	Zulauf	Ablauf
pH-Wert	3,5	7,2
Gesamtsalzgehalt mval/l	3250	3250
p-Nitrophenolgehalt g/l	3,5	0,003
Methylparathiongehalt mg/l	60	n.n.

Bei der auf die Beladung folgenden Elution wurden 1,5 l einer auf 60 °C angewärmten 1 %igen Natronlauge-lösung im Aufstrom durch die Säule geleitet, wobei die Fließgeschwindigkeit 2,5 m/h betrug. Im Eluat konnten über 99 % der Menge des vorher am Adsorbentmaterial festgehaltenen p-Nitrophenols festgestellt werden.

Nach dem Auswaschen mit Leitungswasser, wofür 3 bis 4 Bettvolumen benötigt wurden, war die Säule für den nächsten Beladungszyklus wieder betriebsbereit.

Beispiel 2

Die im Beispiel 1 beschriebene Austauschersäule wurde mit 100 ml eines schwach sauren Kationenaustauschers gefüllt. Darüber schichtete man 350 ml eines Polymeradsorbers. Beim Kationenaustauscher handelt es sich um ein mit Divinylbenzol vernetztes, makroporöses Acrylsäurepolymerisat. Der Polymeradsorber war ein makroporöses Acrylsäuremethylester-Divinylbenzol-Copolymerisat mit einer inneren Oberfläche von 320 m² pro Gramm Trockensubstanz.

Durch Rückspülen mit Wasser bei Normaltemperatur und bei einer Fließgeschwindigkeit von 3 m/h trat eine vollständige Trennung der beiden Komponenten ein, wobei der spezifisch schwerere Kationenaustauscher die untere Schicht bildete.

Ein durch Filtration mechanisch gereinigtes Abwasser der chemischen Produktion, welches neben p-Nitranilin noch erhebliche Mengen an gelöstem Ammoniak enthielt, wurde über die getrennt gelagerten Schichten bei einer Fließgeschwindigkeit von 3 m/h im Abstrom durch die Säule geleitet.

Die durchgesetzte Abwassermenge betrug 2,4 l, bevor im Ablauf der Säule ein Restgehalt von >10 mg/l an p-Nitranilin festgestellt werden konnte. Die erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

pH-Wert	9,0	6,5 - 7,2
Gehalt an freien Ammoniak mval/l	92	n.n.
p-Nitranilingehalt mg/l	1500	< 10

Die vollständige Elution des adsorbierten p-Nitranilin erfolgte mit 800 ml Methanol im Aufstrom bei einer Fließgeschwindigkeit von 2,5 m/h. Anschließend wurden 200 ml einer 2 %igen Salzsäurelösung in der gleichen Fließrichtung durch die Säule gegeben, wodurch eine Regenerierung des Kationenaustauschers erreicht wurde. Der nachfolgende Auswaschprozeß erforderte 3 Bettvolumina Waschwasser.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Entfernung und Rückgewinnung organischer Stoffe aus Abwässern chemischer Produktionsprozesse mittels polymerer Adsorbentien, gekennzeichnet dadurch, daß eine Kombination eines Polymeradsorbers makroporöser Struktur mit einem makroporösen schwachsauren Kationen- bzw. makroporösen schwachbasischen Anionenaustauscher als übereinanderliegende Schichten in einem Filterapparat angewendet wird, woraus eine hohe Adsorptionsselektivität und Reinheit des wiederzugewinnenden Produktes resultiert.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man als obere Schicht einen Polymeradsorber einsetzt, welcher eine nach BET meßbare innere Oberfläche von mindestens $10 \text{ m}^2/\text{g}$ Trockensubstanz aufweist und in Abhängigkeit von der Molekülstruktur und dem pK-Wert der wiederzugewinnenden Komponente hinsichtlich Porenstruktur und Hydrophobizität variiert ist.

3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als untere Schicht entweder ein makroporöser schwachsaurer Kationenaustauscher oder ein makroporöser schwachbasischer Anionenaustauscher eingesetzt wird und das Abwasser für die erste Kombination mit einem pH-Wert ≥ 7 , für die zweite Kombination mit einem pH-Wert ≤ 7 die Filterschichten passiert.
4. Verfahren nach den Punkten 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß das Volumenverhältnis Polymeradsorber zu Ionenaustauscher zwischen 9 : 1 und 1 : 1 liegt, vorzugsweise zwischen 7 : 1 und 3 : 1.
5. Verfahren nach den Punkten 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß die Elution im Gegenstrom (Aufstrom) in einem Mehrstufenprozeß unter aufeinanderfolgender Anwendung verschiedener Eluiermittel (aliphatische Alkohole und Ketone, anorganische Säuren und Laugen) oder in einem Einstufenprozeß unter Verwendung von 0,5 bis 2,0 %igen wäßrigen Lösungen von Säuren oder Laugen erfolgt, bei Temperaturen vorzugsweise zwischen 40 bis 60 °C und Fließgeschwindigkeiten von 1 bis 3 m/h.