



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑪ CH 670 626 A5

⑤① Int. Cl.⁴: C 02 F 1/64
C 02 F 1/72

// C 02 F 1/52

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳ Gesuchsnummer: 3454/87

㉔ Anmeldungsdatum: 08.09.1987

㉔ Patent erteilt: 30.06.1989

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 30.06.1989

㉗ Inhaber:
Gebrüder Sulzer Aktiengesellschaft, Winterthur

㉗ Erfinder:
Bischofberger, Heinz, Winterthur
Fuhrer, Alfred, Greifensee
Pamperl, Peter, Neftenbach

⑤④ Verfahren zur Behandlung von eisen-II-haltigen Wässern.

⑤⑦ Zur Enteisung und/oder Phosphor-Elimination wird einem Wasser, Abwasser oder Brauch- und Trinkwasser, - bezogen auf seinen Gehalt an Eisen-II-Ionen - in unterstöchiometrischen Mengen Wasserstoff-Peroxid (H₂O₂) zugegeben, ehe das zu Eisen-III aufoxidierte Eisen als ausgefällter Feststoff mit Hilfe eines Flüssigkeits-Feststoff-Trennung, beispielsweise in einer Anlage zur Flockenfiltration, und das gereinigte Wasser voneinander getrennt werden.

Auf diese Weise wird der Grad der Eisen- und damit indirekt der Phosphor-Elimination bei der Anwendung von Eisen-II als Flockungsmittel verbessert, ohne dass ein zusätzlicher Einsatz von Flockungshilfsmitteln notwendig ist.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Behandlung von eisen-II-haltigen Wässern, die anschliessend einer Schwebestoff-Elimination unterworfen werden, dadurch gekennzeichnet, dass die Wässer vor der Schwebestoff-Abtrennung einer Behandlung mit Wasserstoff-Peroxid unterzogen werden, wobei die zugegebene Menge an Peroxid, bezogen auf die Eisen-II-Konzentration, einen Bruchteil der stöchiometrischen Menge beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die zugegebene Peroxid-Menge 0,1 bis 0,5 der stöchiometrischen Menge beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Abtrennung der Schwebestoffe mittels einer Flockungsfiltration über körnigen Filtermedien durchgeführt wird.

BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von eisen-II-haltigen Wässern, die anschliessend einer Schwebestoff-Elimination unterworfen werden.

In der Wasser- und Abwasserbehandlung treten Eisen-Ionen verschiedentlich in Erscheinung:

- Meist natürlich gelöst in eisenhaltigen Wässern, die vor ihrer Verwendung als Brauch- oder Trinkwasser einer sogenannten Enteisung unterzogen werden müssen (H. Frischherz u.a. «Vergleichende Versuche zur Enteisung und Entmanganung mit chemisch-physikalischen und biologischen Methoden», Österreichische Wasserwirtschaft, Heft 9/10, 1982, Springer Verlag, Wien);

- Künstlich zugegeben als Flockungsmittel zur Reinigung von Grund-, Oberflächen- oder Abwasser, z.B. zum Entfernen von Phosphaten bzw. Phosphor (H. Gros «Senkung des Phosphat-Gehalts durch Abwasserfiltration», Technische Rundschau Sulzer (TRS), Heft 3/1983, Seite 17–20).

Um das Eisen aus eisenhaltigen Wässern zu entfernen, wird es im allgemeinen als Schwebestoff oder Flocken ausgefällt und gleichzeitig oder anschliessend in einer Feststoff-Flüssigkeits-Trennvorrichtung, z.B. einem Filter oder einem Absetzbecken, aus dem Wasser ausgeschieden.

Um – innerhalb eines für Trinkwasser- oder Abwasserbehandlung üblichen pH-Bereichs – jedoch ausgefällt und ausgeschieden zu werden, muss das Eisen in Form von Eisen-III (FE-III) vorliegen.

Bei der erwähnten Phosphor-Elimination wird dem Abwasser daher Eisen, meistens in der Form von Eisen-III-Ionen zugegeben. Eine Zugabe von Eisen-II-(FE II)-Salzen ist jedoch oft wirtschaftlicher. Es besteht daher das Bestreben, die Eisen-III-Zugabe durch eine solche von Eisen-II-Ionen zu ersetzen. Die Erfahrung hat aber gezeigt, dass selbst bei Verwendung von erheblichen Mengen an Flockungshilfsmitteln – das sind Polyelektrolyte, wie z.B. Polyacrylamide – ein genügendes Zurückhalten der Eisenflocken und demzufolge eine genügende Elimination der Phosphate bei Zugabe von Eisen-II-Ionen anstelle von Eisen-III als Flockungsmittel nicht mit Sicherheit erreicht werden kann.

Die notwendige Aufoxidation des Eisens-II zu Eisen-III unmittelbar vor oder spätestens in der Feststoff-Flüssigkeits-Trennvorrichtung kann chemisch und/oder biologisch in Anwesenheit von sogenannten Eisen-Bakterien erfolgen. Es hat sich nun gezeigt, dass das Eisen-III dabei in Form sehr kleiner und/oder kolloidaler Teilchen ausfällt, deren Ausscheiden aus der Flüssigkeit erschwert ist. Man vermutet, dass diese Fe-Kolloid-Teilchen bevorzugt bei Vorhandensein von Eisen-II entstehen, weil Fe-II-Salze ohnehin die Tendenz haben, in kolloidaler Form auszufallen, falls ihre Löslichkeitsgrenze erreicht wird, so dass sie als Startprodukt für ei-

ne Kristallkeimbildung eine ungünstige Basis bilden. Denn auch wenn sich im Zuge der Oxidation durch im Wasser gelösten Sauerstoff die Fe-III-Salze vor oder innerhalb der Feststoffabtrennungsstufe bilden, behalten diese unter Umständen die für eine Feststoffabtrennung ungünstige kolloidale Feststoffstruktur bei.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zu entwickeln, durch das eisenhaltige Schwebestoffe und/oder Flocken aus der flüssigen Phase erleichtert und wirkungsvoll ausgeschieden werden.

Erfindungsgemäss wird diese Aufgabe dadurch gelöst, dass die Wässer vor der Schwebestoff-Abtrennung einer Behandlung mit Wasserstoff-Peroxid (H_2O_2) unterzogen werden, wobei die zugegebene Menge an Peroxid, bezogen auf die Eisen-II-Konzentration, einen Bruchteil der zur vollständigen Oxidation notwendigen stöchiometrischen Menge beträgt.

Durch die Beimischung von Peroxid entstehen auch bei Zugabe von unterstöchiometrischen Mengen vermutlich sehr rasch ausgefallte und keimbildende FE-III-Salze, die eine günstige Feststoff- bzw. Kristallstruktur aufweisen. Wenn dann später das restliche Fe-II, z.B. durch die Reaktion mit dem im Wasser gelösten Luftsauerstoff, oxidiert wird, fallen und/oder kristallisieren die dann entstehenden FE-III-Salze bevorzugt in einer günstigen Form aus. Die dabei entstehenden Teilchen sind weniger amorph oder kolloidal und haben grössere Teilchengrösse und sind somit besser abtrennbar.

Vorzugsweise beträgt die zugegebene H_2O_2 -Menge dabei 0,1 bis 0,5 der stöchiometrischen Menge zur Oxidation der vorhandenen Eisen-II-Ionen. Grundsätzlich wären auch andere Peroxide, wie z.B. Peroxidsulfat oder Peressigsäure, zur Aufoxidation von Eisen-II zu Eisen-III nach dem neuen Verfahren geeignet; solche Peroxide sind jedoch problematisch in der Handhabung und würden das gereinigte Wasser zusätzlich mit Endprodukten belasten, die wieder aus ihm entfernt werden müssten.

Ist eine Elimination des Phosphors auf relativ niedrige Werte – beispielsweise unter $0,2 \text{ g/m}^3$ – erforderlich, so hat es sich als zweckmässig erwiesen, wenn die Abtrennung der Schwebestoffe mittels einer Flockungsfiltration über körnigen Filtermedien durchgeführt wird.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Phosphor-Elimination aus Abwasser

In einem bereits mechanisch-biologisch geklärten Abwasser, aus dem ein Teil des Phosphors in einer Vor- oder Simultan-Fällungsstufe, ebenfalls mit Hilfe von Eisensalzen entfernt worden ist, soll der Rest-Phosphor-Gehalt von $1\text{--}2 \text{ g/m}^3$ auf etwa $1/10$, also auf $0,1\text{--}0,2 \text{ g/m}^3$ gesenkt werden.

Die Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens erfolgt in einer bekannten Anlage für eine Flockungsfiltration, wie sie beispielsweise in dem eingangs zitierten Aufsatz aus «Sulzer Technische Rundschau» 1983 beschrieben ist. Das aus dem Nachklärbecken einer biologischen Reinigungsstufe ausfliessende Abwasser bildet den Zulauf zu einer Flockungsfiltrationsanlage. Es enthält, wie erwähnt, $1\text{--}2 \text{ g/m}^3$ Phosphor. Als Flockungsmittel zur Entfernung des Phosphors werden diesem Zulauf 3 g/m^3 Eisen-II in der Form von $8,25 \text{ g/m}^3$ Eisen-II-Sulfat zugegeben. Unmittelbar nach der Eisen-Zugabe werden dann 1 g/m^3 einer 30%-igen wässrigen H_2O_2 -Lösung beigemischt, was $0,3 \text{ g}$ an 100%igem H_2O_2 entspricht.

Aufgrund des stöchiometrischen Verhältnisses für eine Aufoxidation von Eisen-II zu Eisen-III von 0,5 – man benötigt für zwei Mol Eisen-II ein Mol H_2O_2 – wären für die Oxidation von 3 g Fe-II/m^3 $0,9 \text{ g/m}^3$ 100%iges H_2O_2 erforder-

lich. Somit beträgt der zugegebene Anteil etwa $\frac{1}{3}$ der stöchiometrisch notwendigen H_2O_2 -Menge.

Nach der Filtration werden im Ablauf der Anlage für das gereinigte Wasser $0,1 \text{ g/m}^3$ Phosphor und etwa $0,1 \text{ g/m}^3$ Eisen-III-Ionen gemessen.

Obwohl an sich die Verwendung von Flockungshilfsmitteln bei dem neuen Verfahren nicht notwendig ist, ist es jedoch grundsätzlich möglich – z.B. bei hohen Filtergeschwindigkeiten – zusätzlich solche Flockungshilfsmittel einzusetzen.

Beispiel 2

Enteisenung eines Trinkwassers

Der Eisen-II-Gehalt eines z.B. als Grundwasser gegebenen Rohwassers, der beispielsweise 7 g/m^3 beträgt, soll auf

$0,1 \text{ g/m}^3$ erniedrigt werden, bevor das behandelte Wasser als Trinkwasser genutzt wird.

Zu diesem Zweck wird das zuvor belüftete Rohwasser wiederum einer Anlage zugeführt, die ähnlich einer an sich bekannten Anlage zur Flockungsfiltration ist. Im Zulauf zu dieser Anlage und/oder in ihr selbst wird dem belüfteten Rohwasser erfindungsgemäss $2,8\text{--}3 \text{ g/m}^3$ 30%iger, wässriger H_2O_2 -Lösung beigemischt, was etwa einem 0,4–0,45-fachen Anteil der zur Aufoxidation des Eisens notwendigen stöchiometrischen Menge entspricht. Die entstehenden Eisen-III-Flocken und -Feststoffpartikel werden beim Durchlaufen des Wassers durch Enteisenungsfilter so weitgehend in dem körnigen Filtermaterial zurückgehalten, dass das ablaufende Trinkwasser noch einen Eisen-III-Gehalt von etwa $0,1 \text{ g/m}^3$ aufweist.