



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: C 02 F

1/58

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

**634 802**

②① Gesuchsnummer: 4615/78

②② Anmeldungsdatum: 28.04.1978

③⑩ Priorität(en): 12.05.1977 DE 2721298

②④ Patent erteilt: 28.02.1983

④⑤ Patentschrift  
veröffentlicht: 28.02.1983

⑦③ Inhaber:  
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH,  
Karlsruhe 1 (DE)

⑦② Erfinder:  
Dietfried Donnert, Karlsruhe (DE)  
Siegfried Eberle, Eggenstein-Leopoldshafen (DE)

⑦④ Vertreter:  
Max Kieser, Zürich

⑤④ **Verfahren zum Reinigen phosphathaltiger Abwässer.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reinigen phosphathaltiger Abwässer, bei welchem Aluminiumoxid als Sorptionsmaterial verwendet wird. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, mit welchem phosphathaltige Abwässer von Phosphat befreit werden können unter Vermeidung der Nachteile der bekannten Verfahren, wie z.B. das Verstopfen der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Festbett-Säulen durch Schlammabildung, das häufige Rückspülen dieser Säulen oder die verhältnismässig grossen Verluste an grobkörnigem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch Abrieb oder bei einer Arbeitsweise in Fließbettreaktoren die Durchbrüche von ungereinigtem oder unvollständig gereinigtem Wasser durch sog. Blasenbildung, sowie schlechte Wirkungsgrade. Das erfindungsgemässe Verfahren soll sicher und sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich mit einem leicht wieder desorbierbaren Sorptionsmittel durchführbar sein. Die Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass das Abwasser mit feinkörnigem Aluminiumoxid im Korngrößenbereich 0,05-0,2 mm in Kontakt gebracht und gleichzeitig ein sowohl  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als auch Phosphationen gegenüber inertes Gas eingeblasen wird.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Reinigen phosphathaltiger Abwässer, bei welchem Aluminiumoxid als Sorptionsmaterial verwendet wird, dadurch gekennzeichnet, dass das Abwasser mit feinkörnigem Aluminiumoxid im Korngrössenbereich 0,05 bis 0,2 mm in Kontakt gebracht und gleichzeitig ein sowohl  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als auch Phosphationen gegenüber inertes Gas eingeblasen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als inertes Gas Luft in einer Durchflussmenge im Bereich zwischen 1 und 10 l Luft pro Liter behandeltes Abwasser verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als inertes Gas Stickstoff verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als inertes Gas Kohlendioxid verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als inertes Gas Sauerstoff verwendet wird.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reinigen phosphathaltiger Abwässer, bei welchem Aluminiumoxid als Sorptionsmaterial verwendet wird.

Zur Phosphatentfernung aus Abwässern, beispielsweise aus Abläufen biologischer Kläranlagen, wurde bisher die Flockung mit Eisen- oder Aluminiumsalzen verwendet. In der Literatur finden sich auch Angaben darüber, dass Phosphat-Ionen von Aluminiumoxid sorbiert werden.

Hierbei sind zwei verfahrenstechnische Prinzipien bekanntgeworden:

1. die Perkolation des Abwassers durch eine mit grobkörnigem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gefüllte Säule, beispielsweise mit Korngrössen von 1 bis 5 mm,

2. die Anwendung der Fliessbetttechnik mit feinkörnigem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,05 bis 0,2 mm).

Der Nachteil beim Flockungsverfahren ist der hohe Verbrauch an Salzen und gegebenenfalls an Flockungshilfsmitteln. Ausserdem entsteht eine grosse Menge an zu beseitigendem Schlamm. Eine eventuelle Rückgewinnung des Phosphats aus solchen Schlämmen wurde bisher nicht durchgeführt und ist wegen der verhältnismässig niedrigen Konzentration im Schlamm sehr aufwendig.

Die bisher in technischem Massstabe noch nicht eingesetzten Methoden, bei denen Aluminiumoxid verwendet wird, weisen folgende Nachteile auf:

Zu Verfahrensprinzip 1 (Festbett):

Die Säulen verstopfen sehr schnell durch Schlammabildung. Daher müssen diese öfters rückgespült werden. Ausserdem entstehen durch den Abrieb des grobkörnigen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verhältnismässig grosse Verluste.

Zu Verfahrensprinzip 2 (Fließbett):

Die Arbeitsweise der Fließbettreaktoren ist sehr ungleichmässig. Es kommt zu Durchbrüchen von unge reinigtem oder unvollständig gereinigtem Wasser durch sogenannte Blasenbildung. Die Adsorptionskinetik ist wegen grosser Filmdicken der zu entfernenden Stoffe am Einzelkorn des Sorptionsmittels sehr schlecht. Die Inbetriebnahme nach einem Abschalten bereitet erhebliche Schwierigkeiten, da das feinkörnige  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beim Absitzen zusammenbackt und nur schwer wieder fein verteilt werden kann.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, mit welchem phosphathaltige Abwässer von Phosphat befreit werden können unter Ver-

meiden der Nachteile der bekannten Verfahren. Das erfindungsgemässe Verfahren soll sicher und sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich mit einem leicht wieder desorbierbaren Sorptionsmittel durchführbar sein.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass das Abwasser mit feinkörnigem Aluminiumoxid im Korngrössenbereich 0,05 bis 0,2 mm in Kontakt gebracht und gleichzeitig ein sowohl  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als auch Phosphationen gegenüber inertes Gas eingeblasen wird.

Vorteilhafterweise wird als inertes Gas Luft in einer Durchflussmenge im Bereich zwischen 1 und 10 l Luft pro Liter behandeltes Abwasser verwendet. Das erfindungsgemässe Verfahren ist jedoch auch mit Stickstoff oder Kohlendioxid oder Sauerstoff als inertes Gas mit Erfolg durchführbar. Hierbei wird eine Durchflussmenge im gleichen Bereich wie bei Luft benötigt.

Durch das Einblasen von Luft oder den genannten Gasen tritt ein bei der Verwendung von Aluminiumoxid unerwarteter zusätzlicher Reinigungseffekt auf. Ausserdem kann eine höhere Beladung des Sorptionsmittels erreicht werden. Zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens wird das billige Feinkornmaterial verwendet, bei welchem Abriebsverluste keine Rolle mehr spielen.

Die Vorteile des erfindungsgemässen Verfahrens gegenüber einer ohne Belüftung durchgeführten Reinigung sind darin zu sehen, dass zur Erreichung der gleichen Ablaufqualität des Wassers bei dem erfindungsgemässen Verfahren eine geringere  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Menge erforderlich ist, da im Rührreaktor die Reinigung gleichmässiger ist und das Sorptionsmittel durch die Belüftung die etwa doppelte bis dreifache Phosphatmenge aufnehmen kann.

Zur weiteren Erläuterung der Erfindung dienen die folgenden Beispiele, die jedoch keine Einschränkung der Erfindung darstellen.

## Beispiel 1

In eine 3stufige Rührreaktoranlage wurde als Abwasser der Ablauf einer biologischen Kläranlage eingeleitet und belüftet. In einer gleichartigen Parallelanlage wurde die Reinigung des gleichen Abwassers ohne Belüftung durchgeführt. In jeden Rührreaktor wurden 100 g sogenanntes saures Aluminiumoxid in 10gewichtsprozentiger Suspension vorgelegt.

## Vergleich der erhaltenen Werte:

| Durchsatz an Abwasser<br>[Liter] | Elimination des Phosphats<br>[% vom Ausgangswert*] |                |
|----------------------------------|----------------------------------------------------|----------------|
|                                  | mit Belüftung                                      | ohne Belüftung |
| 100                              | 79                                                 | 70             |
| 200                              | 55                                                 | 18             |
| 300                              | 54                                                 | 16             |
| 400                              | 55                                                 | 16             |
| 700                              | 38                                                 | 0              |

\* ursprünglich im Abwasser vorhandener Phosphatgehalt

|           | erreichte Beladung des $\text{Al}_2\text{O}_3$<br>[% P] |                |
|-----------|---------------------------------------------------------|----------------|
|           | mit Belüftung                                           | ohne Belüftung |
| Reaktor 1 | 2,5                                                     | 1,2            |
| Reaktor 2 | 2,1                                                     | 1,0            |
| Reaktor 3 | 1,8                                                     | 1,2            |

## Beispiel 2

Es wurde in gleicher Weise verfahren wie in Beispiel 1 mit der einzigen Ausnahme, dass anstelle eines sauren Aluminiumoxids ein sogenanntes alkalisches  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verwendet wurde, welches zudem eine höhere spezifische Oberfläche aufwies als das saure  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aus Beispiel 1.

Vergleich der Werte:

| Durchsatz an Abwasser<br>[Liter] | Elimination des Phosphats<br>[% vom Ausgangswert] |                |
|----------------------------------|---------------------------------------------------|----------------|
|                                  | mit Belüftung                                     | ohne Belüftung |
| 100                              | 82                                                | 82             |
| 200                              | 53                                                | 45             |
| 300                              | 54                                                | 33             |
| 400                              | 41                                                | 15             |
| 1000                             | 42                                                | 0              |
| 1200                             | 25                                                | 0              |

Erreichte Beladung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
[%P]  
mit Belüftung      ohne Belüftung

|           |     |     |
|-----------|-----|-----|
| Reaktor 1 | 1,9 | 1,3 |
| Reaktor 2 | 3,2 | 1,2 |
| Reaktor 3 | 2,1 | 1,2 |

## Beispiele 3 bis 5

In einstufigen Becherglas-Versuchen wurden jeweils 3-Liter-Chargen eines Ablaufes einer Kläranlage, das Abwasser enthielt 16 mg P/l, mit je 5 g Aluminiumoxid gerührt und mit einem Gasstrom von 20 l/Stunde begast. Die Analysen erbrachten Eliminationswerte in Prozenten des ursprünglich vorhandenen Phosphors von

| Probenahme nach<br>Begasung<br>[min] | Vergleichswert ohne<br>Gaszufuhr<br>% P eliminiert | Beispiel 3<br>Begasung mit<br>20 l/h $\text{N}_2$<br>% P eliminiert | Beispiel 4<br>Begasung mit<br>20 l/h $\text{CO}_2$<br>% P eliminiert | Beispiel 5<br>Begasung mit<br>20 l/h $\text{O}_2$<br>% P eliminiert |
|--------------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 2,5                                  | 38,75                                              | 50,0                                                                | 43,1                                                                 | 51,25                                                               |
| 5                                    | 45,6                                               | 56,25                                                               | 46,9                                                                 | 59,4                                                                |
| 10                                   | 45,6                                               | 58,1                                                                | 50,0                                                                 | 61,9                                                                |
| 30                                   | 52,5                                               | 59,5                                                                | 57,5                                                                 | 65,0                                                                |
| 40                                   | 56,25                                              | 60,6                                                                | 61,25                                                                | 65,0                                                                |
| 50                                   | 57,5                                               | 61,9                                                                | 63,75                                                                | 65,0                                                                |