



## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 02 F / 306 993 7

(22) 16.09.87

(44) 25.01.89

(71) Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, Universitätsplatz 10, Halle, 4010, DD

(72) Jurkschat, Jutta, Dipl.-Chem.; Bergk, Karl-Heinz, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Schwieger, Wilhelm, Dr. Dipl.-Chem.; Renger, Peter, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verwendung von  $\text{SiO}_2$ -reichen Adsorbentien zur Abwasserbehandlung

(55) Adsorbentien, Abwasserbehandlung, Industrieabwässer, chemische Industrie, dreidimensionale poröse Struktur,  $\text{SiO}_2$  enthaltende Zeolithe, Metallsilikathydrate, Polysilikathydrate, Schichtstruktur

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung von  $\text{SiO}_2$ -reichen Adsorbentien zur Abwasserbehandlung. Sie kann bei der Aufarbeitung von Abwässern der chemischen Industrie, die besonders mit organischen Inhaltsstoffen belastet sind, angewendet werden. Erfindungsgemäß werden Adsorbentien, bestehend aus  $\text{SiO}_2$  enthaltenden Zeolithen mit dreidimensionalen porösen Strukturen und Metallsilikathydraten mit schichtartigen Strukturen der Formel  $\text{Me}_2\text{O} \cdot 6$  bis  $50 \text{ SiO}_2 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ , wobei Me Wasserstoff, Alkali- oder Erdalkalimetall bedeutet, im Verhältnis 1 zu 4–6 bzw. 6 zu 1 bei Temperaturen von 10 bis  $100^\circ\text{C}$  eingesetzt. Vorzugsweise werden Adsorbentien, die aus Zeolithen der Pentasilgruppe und Polysilikathydraten des Magadiit-Typs bestehen, verwendet.

### Patentansprüche:

1. Verwendung  $\text{SiO}_2$ -reichen Adsorbentien zur Abwasserbehandlung, **gekennzeichnet dadurch**, daß Adsorbentien, bestehend aus  $\text{SiO}_2$  enthaltenden Zeolithen mit dreidimensionalen porösen Strukturen und Metallsilikathydraten mit schichtartigen Strukturen der Formel  $\text{Me}_2\text{O} \cdot 6$  bis  $50\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , wobei Me Wasserstoff, Alkali- oder Erdalkali bedeutet, im Verhältnis 1 zu 4 bis 6 bzw. 6 zu 1 bei Temperaturen von 10 bis  $100^\circ\text{C}$  eingesetzt werden.
2. Verwendung nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die  $\text{SiO}_2$  enthaltenden Zeolithe mit dreidimensionalen porösen Strukturen Zeolithe der Typen A, X, Y, Mordenit, Erionit und Offretit sowie hochsilikatische Zeolithe der Pentasilgruppe, der Faujasitgruppe und der Offretit-/Erionitgruppe, vorzugsweise Zeolithe der Pentasilgruppe, sind.
3. Verwendung nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Metallsilikathydrate mit schichtartigen Strukturen die Natriumpolysilikathydrate Magadiit, Kanemit, Makatit, Keniait und Ilerit sowie die Kaliumsilikathydrate der allgemeinen Formel  $\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  mit  $x = 3$  bis 48 und  $y = 1$  bis 20, vorzugsweise Polysilikathydrate vom Magadiit-Typ und Kaliumsilikathydrat-Typ, sind.

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von  $\text{SiO}_2$ -reichen Adsorbentien zur Abwasserbehandlung. Sie kann bei der Aufarbeitung von Abwässern der chemischen Industrie angewendet werden und ist besonders für mit organischen Inhaltsstoffen belastete Abwässer geeignet.

### Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Fachliteratur beschreibt zahlreiche Verfahren und Möglichkeiten der Abwasserbehandlung (Mangold, K.-H., u. a.: Abwasserreinigung in der chemischen und artverwandten Industrie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1977). Danach beruht die Abtrennung fester und kolloidal gelöster Verunreinigungen vorwiegend auf den Prozessen Flockung, Sedimentation und Filtration. Die Entfernung gelöster Inhaltsstoffe ist durch Ionenaustausch an natürlichen oder synthetischen austauschfähigen Substanzen oder durch Adsorption an geeigneten Adsorbentien möglich. Die Entfernung von gelösten organischen Inhaltsstoffen ist ein besonderes Problem. Viele der hierfür vorgeschlagenen Verfahren und Adsorbentien sind nur für bestimmte Substanzklassen geeignet. Biologische Abwasserbehandlungen setzen die biologische Abbaubarkeit der organischen Verbindungen voraus, welche bei verzweigt-kettigen Kohlenwasserstoffen oder aromatischen Verbindungen mit verzweigt-kettigen Substituenten nicht gegeben ist. Die auf Ionenaustausch basierenden Abwasserreinigungsverfahren können nur angewendet werden, wenn die zu entfernenden Stoffe in ionogener Form als einfache oder komplexe Ionen vorliegen. Neutralkomplexe, nichtionogene Tenside und zahlreiche organische Farbstoffe können durch Ionenaustausch nicht oder nur in ungenügender Menge durch Neutraladsorption entfernt werden.

Andere Verfahren basieren darauf, die in Abwasser enthaltenen Ionen durch Zusatz eines wasserlöslichen Fällungsmittels in eine schwer- bzw. unlösliche Verbindung zu überführen, die anschließend durch Sedimentation aus dem Abwasser entfernt wird. Diese Abwassertechnologie ist vor allem deshalb nachteilig, weil z. B. in Gegenwart komplexer Ionen die Ausbildung einer Fällung durch Entstehung von löslichen komplexen Verbindungen gestört wird. Des Weiteren sind bestimmte organische Inhaltsstoffe eines Abwassers in der Lage, als Schutzkolloide zu wirken und entweder die Bildung eines schwerlöslichen Niederschlages zu verzögern oder aber dessen Sedimentation zu verhindern. Nachteilig ist auch, daß die Anwendung von Fällungsmitteln immer einen Überschuß desselben erfordert, so daß eine Verunreinigung des Abwassers mit dem Fällungsmittel erfolgt.

Es sind weiterhin zahlreiche adsorptive Verfahren zur Entfernung von gelösten Abwasserinhaltsstoffen bekannt. Dabei werden nach Kienle, H. v., Bäder, E.: Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung, F. Enke Verlag, Stuttgart 1960, als Adsorbentien, Aktivkohlen und nach Wenzel, W., u. a.: Braunkohle-Wärme-Energie 1971, 4, 125, als Adsorbentien auch verschiedene Kokssorten eingesetzt. Auch die Verwendung verschiedener silikatischer Substanzen, wie der Zeolithtypen A, X und Y sowie Mordenit als reine Substanzen mit definiertem Porendurchmesser ist durch Breck, D. W.: Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Sons, New York 1974 beschrieben worden.

Nachteile dieser Verfahren sind, daß die Adsorption von Molekülen mit großem Moleküldurchmesser durch die Porengröße der genannten Adsorbentien und durch die Anlagerung adsorbierter Moleküle an der Oberfläche des Adsorbens sterisch behindert wird.

Bei Verwendung von Schichtalumosilikaten (Tone) als Adsorbentien erschwert deren Quellung eine Abtrennung des beladenen Adsorbens vom gereinigten Abwasser.

Die Entfernung gelöster organischer Verbindungen mit Hilfe alumosilikatischer Zeolithe ist unbefriedigend, weil diese aufgrund ihres hydrophilen Charakters die Verbindungen nur ungenügend adsorbieren. Die genannten Nachteile verdeutlichen, daß die Entfernung gelöster organischer Stoffe aus Abwässern nur in speziellen Fällen möglich und ein von den Verunreinigungen unabhängiges Adsorbens noch nicht bekannt ist.

## Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist eine weitgehend von den Verunreinigungen unabhängige Abwasserbehandlung, die ökonomisch vorteilhaft angewendet werden kann.

## Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, zur Adsorption geeignete wasserunlösliche Substanzen zu finden, die in bekannten Abwassertechnologien eine weitgehend von den Verunreinigungen unabhängige Wirkung besitzen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Adsorbentien, bestehend aus  $\text{SiO}_2$  enthaltenden Zeolithen mit dreidimensionalen porösen Strukturen und Metallsilikathydraten mit schichtartigen Strukturen der Formel  $\text{Me}_2\text{O} \cdot 6 \text{ bis } 50 \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , wobei Me Wasserstoff, Alkali- oder Erdalkalimetall bedeutet, im Verhältnis 1 zu 4 bis 6 bzw. 6 zu 1 bei Temperaturen von 10 bis 100°C eingesetzt werden.

Es ist überraschend, daß bei Verwendung eines Adsorbens aus  $\text{SiO}_2$  enthaltenden Zeolithen mit dreidimensionalen porösen Strukturen und Metallsilikathydraten mit schichtartigen Strukturen ein hoher Reinigungseffekt an Abwässern mit verschiedenen organischen Inhaltsstoffen erreicht wird. Das Verhältnis von  $\text{SiO}_2$  enthaltenden Zeolithen mit dreidimensionaler poröser Struktur zu Metallsilikathydraten mit schichtartiger Struktur kann den Wasserinhaltsstoffen entsprechend verändert werden. Abwässer, die stark mit stickstoffhaltigen Verbindungen belastet sind, werden erfindungsgemäß mit einem Adsorbens mit hohem Schichtsilikatanteil (1 zu 4 bis 6) gereinigt, während bei alkoholhaltigen Abwässern Adsorbentien mit größerem Anteil an dreidimensionalen porösen Strukturen (6 zu 1) vorteilhaft verwendet werden.  $\text{SiO}_2$  enthaltende Zeolithe mit dreidimensionalen porösen Strukturen im Sinne der Erfindung sind solche mit einem Si/Al-Verhältnis von 1 bis  $\infty$ , wie die Zeolithe der Typen A, X, Y, Mordenit, Erionit und Offretit sowie hochsilikatische Zeolithe der Pentasilgruppe (ZSM-5, ZSM-11, Silicalit), der Faujasitgruppe (ZSM-20) und der Offretit-/Erionitgruppe (ZSM-18, ZSM-21).

Erfindungsgemäß werden bevorzugt die Zeolithe des Pentasil-Typs verwendet.

Für die erfindungsgemäße Verwendung ist die Ionenform der genannten  $\text{SiO}_2$  enthaltenden Zeolithe ohne Einfluß, besonders bei denen mit einem Porenradius  $> 5 \text{ \AA}$ , so daß sie in der direkt aus der Synthese anfallenden Na-Form hydratisiert eingesetzt werden. Als Metallsilikathydrate mit schichtartigen Strukturen werden vorteilhaft Polysilikathydrate nach DD 221 723, DD 220 585, DD 220 586 und DD 220 584 verwendet. Hierzu zählen die Natriumpolysilikathydrate Magadiit, Kanemit, Makatit, Keniait und Ilerit sowie die Kaliumpolysilikathydrate der allgemeinen Formel  $\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 3 \text{ bis } 48$ ,  $y = 1 \text{ bis } 20$ ).

Als besonders vorteilhaft im Sinne der Erfindung sind Polysilikathydrate des Magadiit-Typs verwendbar.

Die erfindungsgemäß verwendeten Adsorbentien können durch eine Mischung von Pulverformen der genannten dreidimensionalen porösen Zeolithe und der Metallsilikathydrate mit Schichtstruktur, Homogenisierung und anschließende Verformung nach DD 227 887 hergestellt werden. Diese Herstellung ist besonders vorteilhaft, um Adsorbentien für Abwässer mit speziellen Inhaltsstoffen zu gewinnen.

Die erfindungsgemäß verwendeten Adsorbentien lassen sich aber auch in bekannter Weise durch gezielte Synthese in Gegenwart organischer Verbindungen direkt herstellen (Itabashi, K., u. a.: Synthesis and characteristic properties of siliceous mordenite, Zeolites 6 [1986] January; Gatti, F., u. a.: Effect of the aluminium content on the ZSM-5 zeolite crystallization in the presence of alkanol amine, Zeolites 6 [1986] July).

Die erfindungsgemäße Verwendung der Adsorbentien kann im batch-Verfahren diskontinuierlich oder im Säulenverfahren kontinuierlich durchgeführt werden. Damit lassen sich die Adsorbentien in bekannten Abwassertechnologien, z. B. Adsorberkolonne, Filtration mit Sekundär- und Primäranschwemmung verwenden.

Vorteile der erfindungsgemäßen Lösung ergeben sich daraus, daß die genannten Adsorbentien eine hohe Adsorptionskapazität für ionogene und neutrale Moleküle besitzen, wobei das Konzentrationsverhältnis von ionogenen und neutralen Inhaltsstoffen die Verwendung der Adsorbentien nicht einschränkt.

Weiterhin ist die Verwendung der Adsorbentien dadurch vorteilhaft, daß die genannten Substanzen hydrolyse- und säurestabil sind, so daß auch saure Abwässer gereinigt werden können.

## Ausführungsbeispiele

### Beispiel 1

50 ml Abwasser der Farbstoffherstellung mit einem CSV-Wert von 16612 mg  $\text{O}_2$ /l Abwasser wurden im batch-Verfahren bei 20°C 4 h mit 0,5 g Adsorbens behandelt.

Als Adsorbens wurde ein pulverförmiger hochsilikatischer Zeolith verwendet, welcher nach DD 207 186, Beispiel 1 hergestellt wurde. Nach 4 h wurde das Abwasser durch Filtration entfernt, der CSV-Wert betrug 12015 g  $\text{O}_2$ /l Abwasser. Bezogen auf den CSV-Wert betrug der Reinigungseffekt 27,7%.

### Beispiel 2

50 ml Abwasser der Farbstoffherstellung mit einem CSV-Wert von 16612 mg  $\text{O}_2$ /l Abwasser wurden im batch-Verfahren bei 20°C 4 h mit 0,5 g Adsorbens behandelt.

Als Adsorbens wurde ein pulverförmiges Metallsilikathydrat mit Schichtstruktur verwendet, welches nach DD 220 585, Beispiel 1 hergestellt wurde. Nach 4 h wurde das Abwasser durch Filtration entfernt, der CSV-Wert betrug 11 773 mg  $\text{O}_2$ /l Abwasser. Bezogen auf den CSV-Wert betrug der Reinigungseffekt 29,1%.

### Beispiel 3

50 ml Abwasser der Farbstoffherstellung mit einem CSV-Wert von 16612 mg  $\text{O}_2$ /l Abwasser wurden im batch-Verfahren bei 20°C 4 h mit 0,5 g Adsorbens behandelt.

Das Adsorbens bestand aus einer Mischung aus einem pulverförmigen hochsilikatischen Zeolith und dem pulverförmigen Schichtsilikat Ilerit im Ma.-Verhältnis 1:1.

Der hochsilikatische Zeolith wurde nach DD 207 186, Beispiel 1, das Schichtsilikat Ilerit nach DD 220585, Beispiel 1, hergestellt. Nach 4 h wurde das Abwasser durch Filtration entfernt, der CSV-Wert betrug 7096 mg O<sub>2</sub>/l Abwasser. Bezogen auf den CSV-Wert betrug der Reinigungseffekt 57,3%.

#### Beispiel 4

50 ml Abwasser der Farbstoffherstellung mit einem CSV-Wert von 16612 mg O<sub>2</sub>/l Abwasser wurden im batch-Verfahren bei 20°C 4 h mit 0,5 g Adsorbens behandelt.

Das Adsorbens bestand aus einer Mischung aus einem pulverförmigen hochsilikatischen Zeolith und dem pulverförmigen Schichtsilikat Magadiit im Ma.-Verhältnis 4:1.

Der hochsilikatische Zeolith wurde nach DD 207 136, Beispiel 1, das Schichtsilikat Magadiit nach DD 221 723, Beispiel 1, hergestellt. Nach 4 h wurde das Abwasser durch Filtration entfernt, der CSV-Wert betrug 8117 mg O<sub>2</sub>/l Abwasser. Bezogen auf den CSV-Wert betrug der Reinigungseffekt 51,1%.

#### Beispiel 5

50 ml Abwasser der Farbstoffherstellung mit einem CSV-Wert von 16612 mg O<sub>2</sub>/l Abwasser wurden im batch-Verfahren bei 20°C 4 h mit 0,5 g Adsorbens behandelt.

Das Adsorbens bestand aus einer Mischung aus einem pulverförmigen hochsilikatischen Zeolith und dem Schichtsilikat Kaliumsilikathydrat im Ma.-Verhältnis 1:4.

Der hochsilikatische Zeolith wurde nach DD 207 186, Beispiel 1, das Schichtsilikat Kaliumsilikathydrat nach DD 220584, Beispiel 2, hergestellt. Nach 4 h wurde das Abwasser durch Filtration entfernt, der CSV-Wert betrug 1113 mg O<sub>2</sub>/l Abwasser. Bezogen auf den CSV-Wert betrug der Reinigungseffekt 93,3%.

#### Beispiel 6

50 ml Abwasser der Farbstoffherstellung mit einem CSV-Wert von 16612 mg O<sub>2</sub>/l Abwasser wurden im batch-Verfahren bei 20°C 4 h mit 0,5 g Adsorbens behandelt.

Das Adsorbens, bestehend aus einem hochsilikatischen Zeolith und dem Schichtsilikat Magadiit im Ma.-Verhältnis 1:4, wurde durch Verpressen der pulverförmigen Produkte, anschließendem Zerkleinern und Aussieben der Teilchenfraktion hergestellt. Die verformte SiO<sub>2</sub>-reiche silikatische Verbindung wurde nach DD 227887, Beispiel 3, hergestellt. Nach 4 h wurde das Abwasser durch Filtration entfernt, der CSV-Wert betrug 4838 mg O<sub>2</sub>/l Abwasser. Bezogen auf den CSV-Wert betrug der Reinigungseffekt 70,8%.

#### Beispiel 7

Ein Abwasser der Farbstoffherstellung mit einem CSV-Wert von 16612 mg O<sub>2</sub>/l Abwasser wurde im Säulenverfahren mit einem Adsorbens behandelt.

Das Adsorbens, bestehend aus einem hochsilikatischen Zeolith und dem Schichtsilikat Magadiit im Ma.-Verhältnis 4:1, war durch Verpressen der pulverförmigen Produkte, anschließendem Zerkleinern und Aussieben der Kugelteilchen nach DD 227887, Beispiel 3, hergestellt worden.

2 g des verformten Produktes mit einer Teilchengröße von 315 µm–630 µm wurde in einer Säule angeordnet und das Abwasser mit einer Geschwindigkeit von 2,5 ml/min darübergeleitet.

Nach einem Durchsatz von 300 ml betrug der CSV-Wert 10664 mg O<sub>2</sub>/l Ablauge, welches einen Reinigungseffekt von 35,8% entspricht.

#### Beispiel 8

50 ml Abwasser der Farbstoffherstellung mit einem CSV-Wert von 16612 mg O<sub>2</sub>/l Abwasser wurden im batch-Verfahren bei 20°C 4 h mit 0,5 g Adsorbens behandelt.

Das Adsorbens bestand aus einer Mischung aus einem Zeolith vom Typ NaY und dem Schichtsilikat Kaliumsilikathydrat im Ma.-Verhältnis 1:1.

Der Zeolith vom Typ NaY wurde nach kommerziellen Methoden, das Schichtsilikat Kaliumsilikathydrat nach DD 220584, Beispiel 2, hergestellt. Nach 4 h wurde das Abwasser durch Filtration entfernt, der CSV-Wert betrug 3427 mg O<sub>2</sub>/l Abwasser. Bezogen auf den CSV-Wert betrug der Reinigungseffekt 79,4%.