



(10) **AT 516660 B1 2020-12-15**

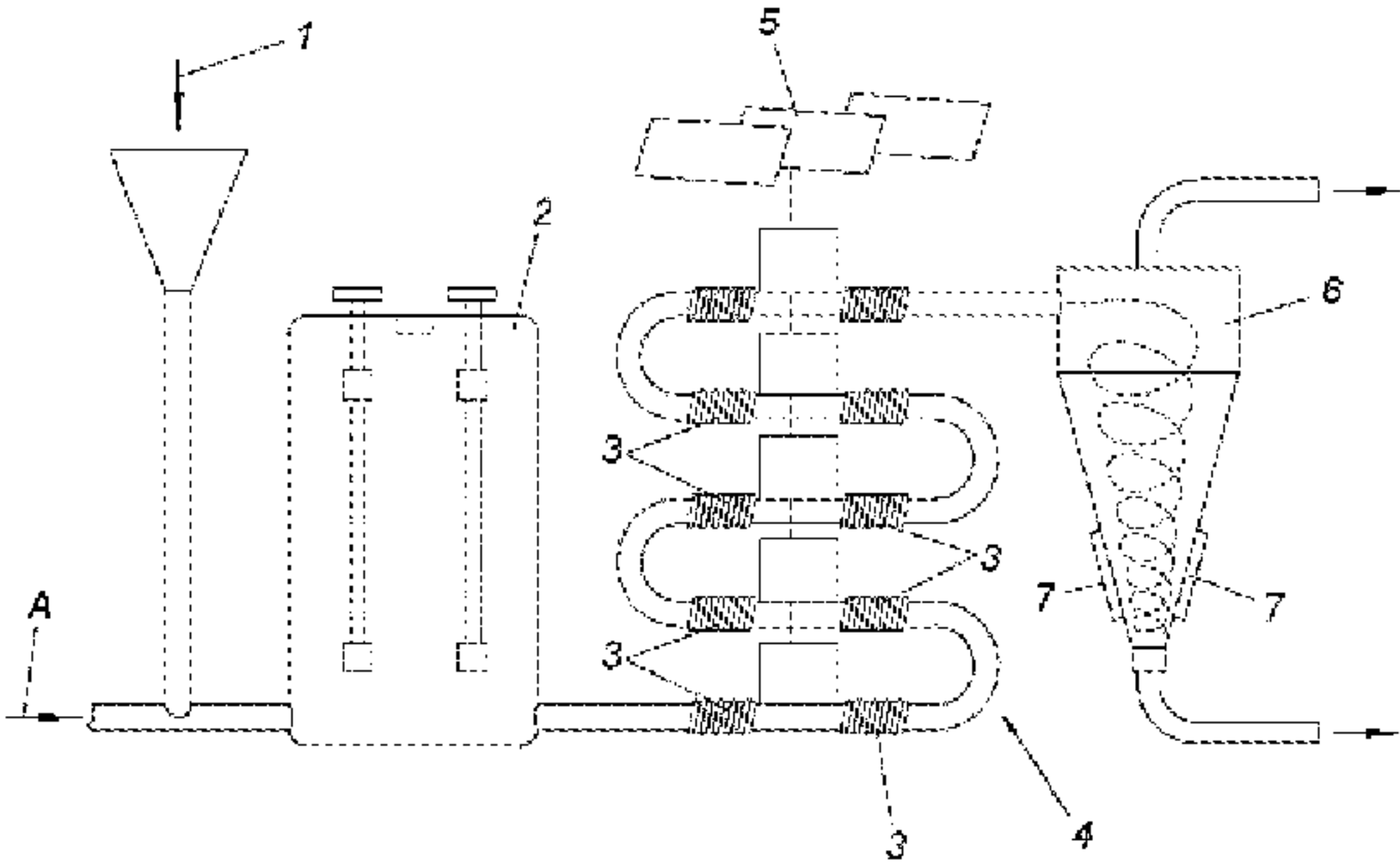
(12) **Patentschrift**

(21)	Anmeldenummer:	A 50017/2015	(51)	Int. Cl.:	C02F 1/28	(2006.01)
(22)	Anmeldetag:	12.01.2015			B82Y 30/00	(2011.01)
(45)	Veröffentlicht am:	15.12.2020			C02F 1/36	(2006.01)

(56)	Entgegenhaltungen: US 2014183138 A1 US 2011174738 A1 WO 2009155414 A1 KR 100917840 B1	(73)	Patentinhaber: Kubinger Ulrich Dr. 4675 Weibern (AT)
		(72)	Erfinder: Kubinger Ulrich Dr. 4675 Weibern (AT)
		(74)	Vertreter: Hübscher & Partner Patentanwälte GmbH 4020 Linz (AT)

(54) **Verfahren zur Reinigung von Abwasser**

(57) Es wird ein Verfahren zur Reinigung von Abwasser mit Hilfe von Nanopartikel enthaltenden Hilfsstoffen zur Agglomeration von Verunreinigungen, die in weiterer Folge aus dem Abwasser ausgebracht werden, vorgeschlagen. Für verbesserte Reinigungsverhältnisse werden dem Abwasser synthetische, mit elementarem Kohlenstoff und/oder Nanosilber modifizierte ferromagnetische, nanostrukturierten Kompositpartikel auf Metalloxidbasis beigegeben, werden die Kompositpartikel in weiterer Folge mit Hilfe von Ultraschall im Abwasser fein verteilt und aktiviert, wonach die die Kompositpartikel nach einer Einwirkzeit mit Hilfe von Magnetfeldern destabilisiert werden und so eine Agglomeration der Kompositpartikel induziert wird, wonach das Abwasser zur Ausscheidung der Verunreinigungsbehafteten Kompositpartikel aus dem Wasser durch einen Hydrozyklonabscheider geleitet wird.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Reinigung von Abwasser mit Hilfe von Nanopartikel enthaltenden Hilfsstoffen zur Agglomeration von Verunreinigungen, die in weiterer Folge aus dem Abwasser ausgebracht werden.

[0002] Das europaweit am meisten eingesetzte Belebungsverfahren zur Reinigung von Abwasser ist 2014 100 Jahre alt geworden. Das Prinzip mit Hilfe von Bakterien verschmutztes Wasser zu reinigen wurde über die Jahre verfeinert und durch die immer stärker werdenden Anforderungen an das Reinigungsziel musste das Verfahren stetig weiterentwickelt werden. So werden z.B. chemische Fällmittel eingesetzt um den Phosphatgehalt zu reduzieren, oder Flockungsmittel um die Trennung der Bakterienmasse, bzw. Schmutzstoffe vom gereinigten Abwasser zu gewährleisten. Durch die fortschreitende Industrialisierung sind nunmehr weitere Schmutzstoffe im Abwasser enthalten, die mit den herkömmlichen Methoden nicht entfernt werden können.

[0003] Das macht eine weiterführende Abwasserreinigung (oft auch 4. Reinigungsstufe genannt) nötig. Durch Einsatz von Ozon oder auch Pulveraktivkohle versucht man beispielsweise Pharmakarückstände aus dem Abwasser zu entfernen. Die Nachteile dieser Methoden wie insbesondere ein hoher Material- und Energieeinsatz sind bekannt. Weitere Schwierigkeiten wie eine Überdosierung von Ozon oder die Trennung der Pulveraktivkohle vom gereinigten Abwasser sind weitere Punkte die neuere Verfahren sehr aufwändig gestalten. Beim Einsatz von Ozon kommt erschwerend noch hinzu, dass die dabei anfallenden Abbauprodukte möglicherweise schädlicher sind, als jene Schmutzstoffe, die eigentlich entfernt werden sollen.

[0004] Der „Siroflock“-Prozess (EP 485474 B1) beschreibt die Möglichkeit des Einsatzes von Magnetit um Schwermetallionen aus dem Abwasser zu entfernen und deren ferromagnetische Eigenschaft, um die Trennung der Schwermetallionen vom gereinigten Abwasser zu vollziehen.

[0005] Aus der AT 504 788 A und der EP 2 039 658 A ist es bekannt Nanopartikel im Fällmittel zu verwenden, um die Reinigungsleistung von herkömmlichen Abwasserreinigungsanlagen zu optimieren.

[0006] Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren anzugeben, mit dessen Hilfe dessen nicht nur Pharmakarückstände, sondern auch Mikroplastikrückstände, welche immer mehr an Bedeutung gewinnen, im Abwasser reduziert werden können. Weiterhin soll die Konzentration von Schwermetallen im Abwasser erheblich reduziert werden können.

[0007] Die Erfindung löst diese Aufgabe dadurch, dass synthetische, mit elementarem Kohlenstoff und/oder Nanosilber modifizierte ferromagnetische, nanostrukturierten Kompositpartikel auf Metalloxidbasis dem Abwasser beigegeben werden, dass die Kompositpartikel mit Hilfe von Ultraschall im Abwasser fein verteilt und aktiviert werden, wonach die Kompositpartikel nach einer Einwirkzeit mit Hilfe von Magnetfeldern destabilisiert werden und so eine Agglomeration der Kompositpartikel induziert wird, wonach das Abwasser zur Ausscheidung der Verunreinigungsbehafteten Kompositpartikel aus dem Wasser durch einen Hydrozyklonabscheider geleitet wird.

[0008] Wesentlicher Bestandteil der Erfindung ist der Einsatz von ferromagnetischen Nanopartikeln auf Eisenoxidbasis, die an der Oberfläche mit elementarem Kohlenstoff modifiziert wurden. Diese synthetischen nanostrukturierten Kompositpartikel haben ein Vielfaches des Sorptionsvermögens im Vergleich zu herkömmlichen Metalloxidpartikeln, bzw. Aktivkohle. Es hat sich gezeigt, dass mit Erfindung ein sehr geringer Materialeinsatz erforderlich ist, der eine einfache und effektive Trennung von Verunreinigungen und vom gereinigten Abwasser erlaubt und nicht nur die Entfernung nur von Schwermetallen und von Pharmakarückständen, sondern auch von Mikroplastikverunreinigungen aus dem Abwasser sicherstellt. Durch eine alternative, bzw. zusätzliche Modifizierung mit Nanosilber, kann zudem eine Desinfektion des Wassers erreicht werden. Ebenso kann eine Mischung aus synthetischen, mit elementarem Kohlenstoff und aus synthetischen mit Nanosilber modifizierten ferromagnetischen, nanostrukturierten Kompositpartikeln auf Metalloxidbasis dem Abwasser beigegeben werden.

[0009] Die dem Abwasser beigegeben ferromagnetischen Metalloxidnanopartikel weisen vorzugsweise eine Partikelgröße von zwischen 20-100 nm, insbesondere von zwischen 50-70 nm auf und die dem Abwasser beigegeben ferromagnetischen Metalloxidnanopartikel weisen eine Oberfläche von insbesondere größer 30 m² je Gramm auf. Die zur Modifizierung eingesetzten Kohlenstoffnanopartikel besitzen eine Partikelgröße von kleiner 40 nm, vorzugsweise von kleiner 20 nm.

[0010] Bei dem zur Modifizierung eingesetztem Silber handelt es sich vorzugsweise um Silbernanopartikel mit einer Partikelgröße von kleiner 10 nm, vorzugsweise von kleiner gleich 1 nm. Der organische Anteil je Kompositpartikel ist insbesondere kleiner als 50-Gew%, vorzugsweise kleiner als 10%.

[0011] Das Abwasser wird zur Feinverteilung der Kompositpartikel vorzugsweise durch einen eine vertikale Achse aufweisenden Behälter geleitet, in welchen zur Behälterachse parallele, stabförmige Ultraschallschwinger eingesetzt sind, die mit gegenseitigem Abstand und mit Abstand vom Behältermantel angeordnet sind.

[0012] Anschließend werden die Kompositpartikel mit Hilfe von Magnetfeldern destabilisiert, deren Feldstärke variiert wird.

[0013] Abschließend wird das Abwasser zur Ausscheidung der Verunreinigungsbehafteten Kompositpartikel aus dem Wasser im Hydrozyklonabscheider, insbesondere im unteren Trichterbereich, einem, vorzugsweise pulsierenden, Magnetfeld ausgesetzt.

[0014] In der Zeichnung ist der Erfindungsgegenstand an Hand eines Anlagenschemas schematisch dargestellt.

[0015] Dem Abwasserstrom A werden zunächst die erfindungsgemäßen Nanopartikel als wässrige Suspension 1 zugegeben. Die benötigte Menge hängt von dem Verschmutzungsgrad und dem Reinigungsziel ab und beträgt im Normalfall bis zu 100 ppm. In den meisten Fällen sind ca. 1-5 ppm ausreichend. Für einen optimalen Reinigungsprozess und eine Maximierung der Sorptionseigenschaften ist eine schnelle Einmischung der Nanopartikel und deren Aktivierung notwendig.

[0016] Dieses Problem löst die Erfindung durch den Einsatz einer Ultraschall-desintegrationsanlage 2, wie sie insbesondere in der EP 1 494 975 A beschrieben ist. Der modulare Aufbau einer derartigen Ultraschall-desintegrationsanlage gestattet den Einsatz auf Kläranlagen unterschiedlichster Größenordnungen. Jeder Ultraschallbehälter kann mit 1-12 Schwingern bestückt werden um einen Energieeintrag von bis zu 50 W/m³ Abwasser zu gewährleisten. Durch Parallelschaltung mehrerer Behälter kann so eine beliebige Menge Abwasser behandelt werden.

[0017] Um die Nanopartikel vom gereinigten Abwasser vorteilhaft trennen zu können müssen die Nanopartikel zunächst destabilisiert und eine Flockenbildung induziert werden. Dies löst die Erfindung durch den Einsatz von Magneten 3, welche das Abwasser Magnetfeldern aussetzen. Je nach Einsatz sind hier Permanentmagnete denkbar, vor allem aber Elektromagnete (Gleich-, bzw. Wechselstrom) sind für diesen Zweck geeignet, da hier ein Gradient gefahren werden kann. Je nach Platzverhältnissen vor Ort und der benötigten Feldstärken, welche stark abhängig ist vom Rohrdurchmesser, Fließgeschwindigkeit und Verweildauer des Abwassers im Magnetfeld kann insbesondere der Aufbau eines Schlaufenreaktors 4 hilfreich sein. Durch die Windungen wird zudem nochmals eine starke Durchmischung erreicht, welche bei dem Flockungsprozess unterstützend wirken kann. Beim Einsatz von Elektromagneten kann die dafür erforderliche Energie von einer Photovoltaikanlage 5 gewonnen und bereitgestellt werden. Die so destabilisierten Nanopartikel bilden größere Flocken, wodurch die Flocken ihren Nanocharakter verlieren.

[0018] Mit Hilfe eines Hydrozyklons 6 werden die ferromagnetischen Metalloxidflocken nun noch vom gereinigten Wasser abgetrennt. Um eine optimale Trennung zu gewährleisten setzt die Erfindung vorzugsweise pulsierende Magnete 7 ein, also Magnete 7 die ein pulsierendes Magnetfeld induzieren und ein Wiederaufschwimmen der Flocken vermeiden und damit einen Austrag der Verunreinigungen aus dem Abwasser im Bereich des Hydrozyklonbodens sicherstellt. Das

gereinigtes Abwasser verlässt den Hydrozyklon gegenüber an der Hydrozyklonoberseite. Das Reinigungsverfahren läuft vorzugsweise kontinuierlich ab. Die pulsierenden Magnete 7 erzeugen ein Magnetfeld das ein Wiederaufschwimmen der Flocken vermeidet. In zyklischen Abständen wird das Magnetfeld abgeschaltet und werden die im Bereich des Hydrozyklonbodens angesammelten Flocken aus dem Hydrozyklon ausgebracht, insbesondere nach unten abgesaugt, wonach das Magnetfeld wieder angelegt wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Abwasser mit Hilfe von Nanopartikel enthaltenden Hilfsstoffen zur Agglomeration von Verunreinigungen, die in weiterer Folge aus dem Abwasser ausgebracht werden, **dadurch gekennzeichnet**, dass synthetische, mit elementarem Kohlenstoff und/oder Nanosilber modifizierte ferromagnetische, nanostrukturierten Kompositpartikel auf Metalloxidbasis dem Abwasser beigegeben werden, dass die Kompositpartikel mit Hilfe von Ultraschall im Abwasser fein verteilt und aktiviert werden, wonach die Kompositpartikel nach einer Einwirkzeit mit Hilfe von Magnetfeldern destabilisiert werden und so eine Agglomeration der Kompositpartikel induziert wird, wonach das Abwasser zur Ausscheidung der verunreinigungsbehafteten Kompositpartikel aus dem Wasser durch einen Hydrozyklonabscheider geleitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die dem Abwasser beigegeben ferromagnetischen Metalloxidnanopartikel eine Partikelgröße von zwischen 20-100 nm, vorzugsweise von zwischen 50-70 nm aufweisen.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die dem Abwasser beigegeben ferromagnetischen Metalloxidnanopartikel eine Oberfläche von größer 30 m² je Gramm aufweisen.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die zur Modifizierung eingesetzten Kohlenstoffnanopartikel mit einer Partikelgröße von kleiner 40 nm, vorzugsweise von kleiner 20 nm aufweisen.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich bei dem zur Modifizierung eingesetztem Silber um Silbernanopartikel mit einer Partikelgröße von kleiner 10 nm, vorzugsweise von kleiner gleich 1 nm handelt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass der organische Anteil je Kompositpartikel kleiner als 50-Gew%, vorzugsweise kleiner als 10% ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Abwasser zur Ausscheidung der Verunreinigungsbehafteten Kompositpartikel aus dem Wasser im Hydrozyklonabscheider, insbesondere im unteren Trichterbereich, einem, vorzugsweise pulsierenden, Magnetfeld ausgesetzt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Abwasser zur Feinverteilung der Kompositpartikel durch einen eine vertikale Achse aufweisenden Behälter geleitet wird, in welchen zur Behälterachse parallele, stabförmige Ultraschallschwinger eingesetzt sind, die mit gegenseitigem Abstand und mit Abstand vom Behältermantel angeordnet sind.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kompositpartikel mit Hilfe von Magnetfeldern destabilisiert werden, deren Feldstärke variiert wird.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

