



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 02 F

1/56

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

643 520

⑫① Gesuchsnummer: 8016/79

⑫② Anmeldungsdatum: 05.09.1979

⑫③ Priorität(en): 07.09.1978 SE 7809415

⑫④ Patent erteilt: 15.06.1984

⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.06.1984

⑦③ Inhaber:
Poul Albert Jodehl, Tagarp (SE)

⑦② Erfinder:
Poul Albert Jodehl, Tagarp (SE)

⑦④ Vertreter:
Pierre Ardin & Cie, Genève

⑤④ **Verfahren zur Reinigung von wasserhaltigen Medien durch Ausflockung.**

⑤⑦ Das Verfahren zur Reinigung von wasserhaltigen Medien besteht darin, dass dem wasserhaltigen Medium ein ligninsulfonathaltiges Produkt zugesetzt wird, dass dieses jenes Produkt enthaltende, wasserhaltige Medium einem Rühren zwecks Ausflockung der Verunreinigungen unterzogen wird, und dass die ausgeflockte Phase abgeschieden wird. Das ligninsulfonathaltige Produkt wird dadurch erhalten, dass Calciumligninsulfonat in Wasser gelöst und mit Cersalz und einer Aluminiumsulfatlösung versetzt wird.

Das Verfahren erlaubt es, von Abwasser durch Ausflockung direkt Trinkwasser zu gewinnen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Reinigung von wasserhaltigen Medien durch Ausflockung, dadurch gekennzeichnet, dass

(a) dem wasserhaltigen Medium ein ligninsulfonathaltiges Produkt zugesetzt wird, welches durch Lösen eines Ligninsulfonats in Wasser und Zugabe einer im voraus bestimmten Menge eines Cersalzes und Versetzen des dadurch erhaltenen Gemisches mit Aluminiumsulfat hergestellt wurde, und dass

(b) das unter (a) genannte Produkt enthaltende, wasserhaltige Medium einem Rühren zwecks Ausflockung von sämtlichen im wasserhaltigen Medium vorkommenden Verunreinigungen unterzogen wird, und dass

(c) die wasserunlösliche, ausgeflockte Phase abgeschieden wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das genannte ligninsulfonathaltige Produkt in Form einer Aufschlämmung in Wasser zugesetzt wird.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1–2, dadurch gekennzeichnet, dass das Rühren ein Lufrühren ist.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1–3, dadurch gekennzeichnet, dass das ligninsulfonathaltige Produkt folgendermassen hergestellt wurde:

100 g Calciumligninsulfonat mit einem standardisierten Eisengehalt von 0,05–0,15 Gew.-% werden in 1 Liter Wasser gelöst und mit einer im voraus bestimmten Menge Cersalz versetzt, beispielsweise 0,5–10 g, vorzugsweise 1–8 g, Cer(IV)sulfat, wobei eine Lösung gebildet wird, von der 0,1–1,0, vorzugsweise 0,3–0,7 cm³, entnommen und mit einer geeigneten Menge, beispielsweise 5–15, vorzugsweise 8–12 cm³, einer 10–30 gewichtsprozentigen, vorzugsweise 20 gewichtsprozentigen, Aluminiumsulfatlösung bei einer Temperatur von Zimmertemperatur bis 50 °C, vorzugsweise 25–45 °C, versetzt wird.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von verunreinigten, wasserhaltigen Medien, insbesondere häuslichem, städtischem und industriellem Abwasser, durch Ausflockung. Beim erfindungsgemässen Verfahren wird ein ligninsulfonathaltiges Produkt ausgenutzt.

Es ist bekannt, dass bei der Reinigung von häuslichem, städtischem und industriellem Abwasser viele verschiedene Faktoren berücksichtigt werden müssen, so dass der Bau und Betrieb der Kläranlagen äusserst kompliziert ist. Beispielsweise muss man sowohl die chemische als auch die physikalische Zusammensetzung des zu reinigenden Wassers berücksichtigen. Ferner muss man beim Betrieb der Kläranlage Schwankungen der angegebenen Zusammensetzung und auch der zu behandelnden Wassermenge kontrollieren. In diesem Zusammenhang sind die mit der Anwendung von emulsionsbildenden Reinigungs- und Lösungsmitteln verknüpften Probleme besonders hervorzuheben. Das Abscheiden bzw. Brechen und Beseitigen dieser Emulsionen führt zu weiteren Schwierigkeiten in den Reinigungsanlagen. Eine gesteigerte Anwendung von Phosphaten und Metallionen trägt zu weiteren Reinigungsproblemen bei. Ein anderer, ausserordentlich wichtiger und eindeutig nachgewiesener Nachteil der heutigen Kläranlagen liegt darin, dass das die Anlage verlassende Wasser als Trinkwasser unbrauchbar ist.

Diese Probleme und Nachteile zeigen eindeutig den Bedarf an einer Methode, die eine einfache und wirksame In-

tensivreinigung verschiedener Typen von verunreinigten, wasserhaltigen Medien ermöglicht.

Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, dass man durch Versetzen eines verunreinigten, wasserhaltigen Mediums mit einem Produkt der im folgenden angegebenen Art und anschliessendes Rühren eine reine Wasserphase und eine ausgeflockte, wasserunlösliche Schlammphase erhält, in der sich im wesentlichen sämtliche im Wasser enthaltenen, verunreinigenden Stoffe ansammeln.

Das Produkt, mit dem das wasserhaltige Medium erfindungsgemäss behandelt wird, wird dadurch hergestellt, dass ein Ligninsulfonat in Wasser gelöst und mit einer im voraus bestimmten Menge eines Cersalzes versetzt wird. Das erhaltene, wasserhaltige Produkt von Ligninsulfonat und dem genannten Salz wird mit Aluminiumsulfat versetzt. Ein in ähnlicher Weise hergestelltes Produkt ist in der SE-PS 7 416 261-1 beschrieben. Diese Patentschrift beschreibt die beschleunigende Wirkung des Ligninsulfonatprodukts beim biologischen Abbau von Kohlenwasserstoffen. Als die in der genannten Patentschrift beschriebene Erfindung gemacht wurde, war kein Anzeichen vorhanden, dass das Ligninsulfonatpräparat zur Reinigung verschiedener Typen von verunreinigten Wassermedien beitragen konnte, und erst recht nicht liess es sich ahnen, dass das Präparat eine überlegene Reinigungswirkung aufwies, wie dies in den Patentansprüchen gekennzeichnet ist.

Die Gehalte der verschiedenen, in dem genannten Produkt enthaltenen Komponenten schwanken natürlich in Abhängigkeit vom Typ des zu behandelnden Mediums, und die optimale Zusammensetzung kann in jedem einzelnen Falle ermittelt werden.

Gemäss der Erfindung kann man mit Vorteil ein Produkt gebrauchen, das folgendermassen hergestellt worden ist:

100 g Calciumligninsulfonat mit einem standardisierten Eisengehalt von 0,05–0,15 Gew.-% werden in 1 Liter Wasser gelöst und bei erhöhter Temperatur, beispielsweise 50–100 °C, vorzugsweise 60–90 °C, mit einer im voraus bestimmten Menge Cersalz versetzt, beispielsweise 0,5–10 g, vorzugsweise 1–8 g, Cer(IV)-sulfat. 0,1–1,0, vorzugsweise 0,3–0,7 cm³, dieser Lösung wird entnommen und mit einer geeigneten Menge, beispielsweise 5–15, vorzugsweise 8–12 cm³, einer 10–30 gewichtsprozentigen, vorzugsweise 20 gewichtsprozentigen, Aluminiumsulfatlösung bei einer Temperatur von Zimmertemperatur bis 50 °C, vorzugsweise 25–45 °C, versetzt.

Erfindungsgemäss wird das Ligninsulfonat vorzugsweise in Form einer Aufschlämmung in Wasser in einer beliebigen Stufe des Reinigungsverfahrens hinzugesetzt. Die Art und Weise, in der das erfindungsgemässige Verfahren ausgeführt wird, ist also äusserst einfach. Die Dosis des genannten Präparats schwenkt in Abhängigkeit vom Typ des zu behandelnden Wassers und der Konzentration der darin enthaltenen Verunreinigungen. Es sei hier erwähnt, dass das Ligninsulfonatpräparat zweckdienlicherweise in Pulverform zur Anwendungsstelle gebracht wird, um dann mit Wasser versetzt zu werden, so dass man eine Aufschlämmung geeigneter Konzentration erhält. Die dem Abwasser zuzuführende Gebrauchslösung kann zweckdienlicherweise ein Konzentrationsverhältnis Produkt:Wasser von (0,8–1,2):5, vorzugsweise 1:5, aufweisen.

Damit die erfindungsgemässige Behandlung das erwünschte Ergebnis darbietet, wird das mit dem Ligninsulfonatprodukt versetzte, wasserhaltige Medium gerührt. Dabei ist sowohl ein mechanisches Rühren als auch ein Lufrühren denkbar. Gegenwärtig wird das Lufrühren infolge der weit besseren Reinigungswirkung bevorzugt.

Das erfindungsgemässige Verfahren ist den herkömmlichen Methoden zur Reinigung verschiedener Typen von Ab-

wasser weit überlegen, da man ein gereinigtes Wasser erhält, das sich in vielen Fällen direkt als Trinkwasser gebrauchen lässt.

Bezüglich des Vorhandenseins von Schwermetallen sei in diesem Zusammenhang betont, dass bei der erfindungsmässigen Flockung unlösliche Komplexe der Schwermetalle entstehen, welche leicht entfernt werden können.

Ein weiterer Vorteil der Erfindung liegt darin, dass bei den auf einer Reinigung mit Belebtschlamm fussenden Verfahren die gebildeten Schlammengen dadurch begrenzt werden können, dass der Schlamm abgebaut wird, und zwar infolge der beschleunigenden Einwirkung auf den Oxydationsprozess, die durch Anwendung des beschriebenen ligninsulfonathaltigen Produkts erzielt wird.

Die Erfindung wird anhand des folgenden Ausführungsbeispiels noch weiter erläutert.

100 g eines Calciumligninsulfonats mit einem standardisierten Eisengehalt von 0,1% wurden in 1 Liter Wasser gelöst. Die auf 75 °C erhitzte Lösung wurde mit 4,4 g Cer(IV)-sulfat unter ständigem Rühren versetzt. Die erhaltene Lösung wurde als Ausgangsmaterial für den fortgesetzten Versuch benutzt.

Eine Menge von 0,5 cm³ der genannten Lösung wurde mit 10 cm³ einer absorptiv wirkenden 20%igen Aluminiumsulfatlösung bei einer Höchsttemperatur von 35 °C versetzt. Das erhaltene Produkt wurde für Laborversuche und orientierende Feldversuche gebraucht.

Das in dieser Weise erhaltene Produkt wurde vorzugsweise zur Reinigung von Abwässern in Kläranlagen benutzt, und bei im Labor angestellten Vorversuchen wurden die besten Ergebnisse bei Anwendung von 0,005 Vol.-% erzielt, was einem Ceroxydgehalt von 0,000005 g Ceroxyd/100 cm³ Abwasser und somit einer Konzentration von 10⁻⁶–10⁻⁷ entspricht.

Die folgende Tafel zeigt die Ergebnisse, die bei der Analyse von Wasser erhalten wurden, das gemäss der vorliegenden Erfindung gereinigt worden war. Das unbehandelte Wasser bestand in diesem Falle aus städtischem Abwasser.

Tafel

	1	2	3	4
pH	8,15/	8,1/	8,1/	8,1/
A	0,0025	0,005	0,01	0,03
PO ₄ :	0,22	0,18	0,6	0,5
BSB ₅ :	65	14	85	120
Metallionen:				
Spurenmenge unter 3 mg	–	Spurenmenge unter 4 mg	Spuren von Blei, Kupfer und Quecksilber	
Tropfenversuch: unter 4 mg		– unter 4 mg	allzu hohe Aluminiumwerte; keine typische Wassertropfenkristallisation	

A = Gehalt im Abwasser einer Gebrauchslösung des erfindungsmässigen Ligninsulfonatpräparats (Gebrauchslösung = 1 Gewichtsteil aktiver Substanz, aufgeschlämmt in 5 Gewichtsteilen Wasser)

Untersuchungsmethoden:

Gesamtbestimmung nach Otto Klee, deutsches Einheitsverfahren

PO₄ nach Medinger

BSB₅ nach Winkler

Tropfenversuch nach Schwenk, zur Ergänzung des Tropfenversuchs nach Klee

Literaturhinweis:

Das Nachweisen von O₂-Spuren mit Methylenblau/Leukomethylenblau-Redoxindikatoren; siehe Sansoni in «Naturwissen», 1954, Seite 213, oder kolorimetrische O₂-Bestimmungen in wässriger Lösung (mit O-Tolidin); siehe Freier in «Chemie-Zeitung», 1952, Seiten 340–343 und 844–847.

Bei O₂-Bestimmung in Wasser:

O₂ bei pH 7,5 mit Fe(OH)₂ reagieren lassen und die gebildeten Fe(III)-Ionen komplexometrisch mit Äthylendiamintetraessigsäure titrieren. (Beilstein, Band 20; E I, 6; II, 6; E III, 18.

Die folgenden Analysen I–IV zeigen die Ergebnisse, die bei der Behandlung und Reinigung verschiedener Typen von Sickerwasser mit Verbindungen des in den Ansprüchen genannten Typs erzielt worden sind. Man beachte vor allem die gute Reinigungswirkung in bezug auf Schwermetalle, beispielsweise Eisen.

Analyse einer unbehandelten Probe von Rindensickerwasser (Analyse I)

Temperatur:	18 °C
pH:	7,8
Farbe:	Grünlich (trübe)
Geruch:	Harzartig (Terpenderivate)
Eisen:	20 mg/l (II- und III-Oxyd)
Permanganatverbrauch:	143,54 mg/l
Phenolsäure:	200 mg/l
Wasserlösliche Substanzen in Form von Hemicellulose, Pektin, Gerbstoffen und Lignin:	240 mg/l
Spez. Leitfähigkeit:	9,900 µS/cm

Analyse von einer Probe, die mit einer Gebrauchslösung (Granulat: H₂O = 1:5) einer Verbindung gemäss der Erfindung gefällt worden ist

(Test einer filtrierten Wasserphase)	
pH:	7,1
Farbe:	Schwach gelb
Geruch:	Harzartig (Terpenderivate)
Eisen:	1,5 mg/l
Permanganatverbrauch:	47,51 mg/l
Phenolsäure:	Unbefindlich
Hemicellulose, Pektin, Gerbstoffe und Lignin umgewandelt durch Fällung in Phlobaphene und Lignin:	> 1 mg/l
Spez. Leitfähigkeit:	1,666 µS/cm

Der ausgefällte Schlamm ist wasserunlöslich (komplexgebunden). Bemerkung:

Der Geruch der filtrierten Wasserphase verschwindet durch Oxydation nach etwa 24 h, die Dosierung war 1 Vol.-%, die Flockulation trat sofort ein, und die Sedimentationsgeschwindigkeit war ausreichend.

Analyse von Sickerwasser der Müllkippe in Härnösand, Schweden (Analyse II)

Unbehandelte Probe	
Testtemperatur:	20 °C
Farbe:	Gelblich, durchsichtig mit Bodensatz
Geruch:	Süsslich, parfümartig
pH:	7,2
Eisen:	Insgesamt 3 mg/l
Phosphor:	Insgesamt 15 mg/l
Ammonium, NH ₄ :	5 mg/l
Nitrate:	25 mg/l
Sulfat:	0 mg/l
Chloride:	12 mg/l
Organische Substanzen:	52 mg/l
Tierische und pflanzliche Fett- stoffe	80 mg/l
Metallionen:	9 mg/l (Blei etwa 6 mg/l, Spuren von Cadmium) Test von Kupfer, Zink und Quecksilber war negativ

Proben, die mit einer Gebrauchslösung (Granulat: H₂O = 1:5)
einer Verbindung gemäss der Erfindung gefällt waren

Testtemperatur:	20 °C
Dosierung:	0,2 Vol.-% (100 ml Probe) dosiert mit 0,2 ml der Verbindung
Flockulation:	Sofort
Sedimentationsgeschwindigkeit:	85% innerhalb von 5 min
Wasserphase:	pH 6,2
Farbe:	Kristallklar mit einfachen, schwebenden Flocken
Test von filtrierter Wasserphase:	
Eisen:	0 mg/l
Phosphor:	Insgesamt 0 mg/l
Ammonium NH ₄ :	Unverändert 5 mg/l
Nitrate:	0 mg/l
Sulfat:	20 mg/l (Aluminiumsulfat entstand durch Überdosierung)
Chloride:	12 mg/l
Organische Substanzen:	0 mg/l
Tierische und pflanzliche Fett- stoffe:	0 mg/l
Metallionen:	0
Geruch	parfümartig

Analyse von Müllkippen-Sickerwasser (Analyse III) Untersuchungsergebnisse

Probe		1	2
5 Blei, Pb	mg/l	<0,10	<0,10
Cadmium, Cd	mg/l	<0,02	<0,02
Kobalt, Co	mg/l	<0,05	<0,05
Kupfer, Cu	mg/l	0,06	0,05
Chrom, Cr	mg/l	<0,05	<0,05
10 Nickel, Ni	mg/l	0,25	0,12
Zink, Zn	mg/l	0,84	0,20
Quecksilber, Hg	µg/l	<0,10	<0,10
Arsen, As ^x			
15 Beryllium, Be ^x			
Das Fällmittel war eine 0,4%ige Lösung einer Verbindung gemäss der Erfindung.			
1 Müllkippen-Sickerwasser vor der Fällung			
20 2 Müllkippen-Sickerwasser nach der Fällung mit einer Verbindung gemäss der Erfindung			

Analyse von Sickerwasser (Analyse IV)

		unbehandelte Probe	Probe behandelt mit einer Verbindung gemäss der Erfindung
30 pH-Wert		6,9	6,4
35 Fe	mg/l	28	0,42
Mn	mg/l	1,2	1,2
Zn	mg/l	0,06	0,03
Pb	mg/l	<0,1	<0,1
Cd	mg/l	<0,02	<0,02
40 Cu	mg/l	<0,04	<0,04
COD	mg/l	180	140
BOD ₇	mg/l	61	45
SO ₄	mg/l	14	11
Cl	mg/l	114	115
45 F ⁻	mg/l	~0,1	~0,1
NH ₄ -N	mg/l	50	52
Kj-N	mg/l	74	70

Die Proben waren zu klein, um eine Bestimmung der restlichen Nähr-
salze zu ermöglichen.