

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

# PATENTCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 291 540 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 02 F 1/42  
C 02 F 1/58

**DEUTSCHES PATENTAMT**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 02 F / 337 076 5	(22)	12. 01. 90	(44)	04. 07. 91
(31)	P3901006.6-41	(32)	14. 01. 89	(33)	DE

(71) siehe (73)  
(72) Dolkemeyer, Wilfried, Dr.; Gierlich, Hans, Dr.; Poppe, Klaus, Dr.; Schmidt, Karin, Dr., DE  
(73) Rheinbraun Aktiengesellschaft, Stüttgenweg 2, W - 5000 Köln 51, DE

(54) **Verfahren zur Entfernung von anorganischen Verunreinigungen aus Flüssigkeiten**

(55) anorganische Verunreinigungen; Abwasser-/Wasserbehandlung; Metall-/Phosphationen; Koks; Braunkohle; Aktivkohle

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Entfernung von anorganischen Verunreinigungen aus Flüssigkeiten, insbesondere Abwasser. Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß zum Abtrennen von in Flüssigkeiten enthaltenen Metall- und Phosphationen aus Braunkohlen hergestellter Koks und/oder Aktivkohle eingesetzt wird.

ISSN 0433-6461

8 Seiten

### Patentansprüche:

1. Verfahren zum Abtrennen von in Flüssigkeiten gelösten Ionen mit Koks und/oder Aktivkohle, **dadurch gekennzeichnet**, daß aus Braunkohle hergestellte(r) Koks(e) und/oder Aktivkohle(n) zur Entfernung der in der Flüssigkeit enthaltenden Ionen verwendet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Flüssigkeit Wasser ist.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Koks und/oder die Aktivkohle vor dem Einsatz entgast werden.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1–3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Entgasung durch Einsaugen von fein verteiltem Koks oder von Aktivkohle in den Wasserstrahl einer Wasserstrahlpumpe erfolgt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1–3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Entgasung durch Behandeln mit heißem Wasser und/oder mit Dampf erfolgt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1–5, **dadurch gekennzeichnet**, daß mit einer Verweilzeit von 1–300 min, bevorzugt von 5–180 min, besonders bevorzugt von 10–120 min gearbeitet wird.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1–6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die eingesetzten Koks(e) und/oder Aktivkohlen eine Korngröße von  $> 0$ –100 mm, bevorzugt von  $> 0,01$ –20 mm und besonders bevorzugt von  $> 0,01$ –10 mm besitzen.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1–7, **dadurch gekennzeichnet**, daß aus Braunkohle hergestellter Koks eingesetzt wird.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1–8, **dadurch gekennzeichnet**, daß aus Braunkohle hergestellter Herdofenkoks eingesetzt wird.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1–9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reinigung von Wasser erfolgt, das wenigstens ein Metall aus der Gruppe Hg, Cd, Zn, Cu, Pb, Cr, Co, Ni, V und Mn als Kationen enthält, wobei diese Kationen entfernt werden.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1–10, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein  $\text{pH} > 4$ , bevorzugt  $> 5$  in der zu reinigenden Flüssigkeit vorliegt.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 1–9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reinigung von Wasser erfolgt, das Phosphat-Ionen, insbesondere Waschmittel-Phosphat-Ionen enthält, wobei diese Ionen entfernt werden.

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft die Entfernung von gelösten Verunreinigungen aus Flüssigkeiten, insbesondere Abwasser, durch Behandeln derselben mit Braunkohlenkoks und/oder Aktivkohlen aus Braunkohle.

### Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Verwendung von Koksen und Aktivkohlen zur Abwasserreinigung ist seit langem bekannt. So werden beispielsweise Koks und Aktivkohle als Filtermasse zum Abscheiden feinverteilter Feststoffe in Abwasser eingesetzt. Koks(e) und Aktivkohlen eignen sich auch als Adsorbens für gelöste organische Verunreinigungen. So wird in „Herdofenkoks aus Braunkohle – konventionelle Einsatzgebiete und zukünftige Einsatzmöglichkeiten“ in Erdöl, Erdgas, Kohle, 102 S. 143/144 (1986) die Verwendung von Braunkohlenkoks für diesen Zweck beschrieben. Braunkohlenkoks eignet sich gemäß dieser Veröffentlichung auch sehr gut als Zusatz zu biologischen Kläranlagen, da sich Kompaktflocken mit der Biomasse bilden mit verbesserten Sedimentationseigenschaften. Ein besonderes Problem der Abwasserreinigung stellt die Entfernung anorganischer Verunreinigungen, insbesondere von gelösten Metallverbindungen dar. Von den zahlreichen bekannten Verfahren können nur einige beispielhaft zitiert werden. So wird in der EP 0 110 240 ein Verfahren beschrieben, gemäß dem Kupfer und Zink enthaltendes Abwasser mit anaerobem Schlamm behandelt wird. Nach dieser Methode können 92% an Kupfer und 90% an Zink entfernt werden. Geht man also beispielsweise von einem Abwasser mit einem Gehalt von 7 mg/l Kupfer aus, so verbleiben im Abwasser 0,56 mg. Bei 70 mg/l würde demgemäß 5,6 mg Kupfer im Abwasser verbleiben. Analoges gilt für Zink. Mit dieser Methode wird demgemäß der erwünschte Reinigungsgrad nicht erreicht. Eine interessante Methode wird in DE-PS 30 26 430 offenbart. Hier wird Konverterschlacke aus der Eisenindustrie in einer Teilchengröße von ca. 0,15 mm eingesetzt. Wie aus Tabelle 4 der Patentschrift hervorgeht, lassen sich mit 1 g Schlacke 4 mg Quecksilber binden. Setzt man ausreichende Mengen an Schlacke ein, so kann man Hg bis zur Nachweisgrenze von  $< 0,001$  ppm entfernen. Es ist allerdings erforderlich, bei einem  $\text{pH} < 2$  zu arbeiten. Es müssen demgemäß erhebliche Mengen an Säure wie beispielsweise HCl oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingesetzt werden. Die Untersuchungen zur Entfernung von Cd, Pb, Cr und Arsen zeigen, daß hier trotz des Einsatzes der genannten Schlackenmengen erhebliche höhere Konzentrationen an Metallen im gereinigten Abwasser verbleiben als im Falle des Quecksilbers.

Geht man von einem nur gering mit Hg belasteten Abwasser aus, das 10 mg Hg/l Wasser enthält, so muß nach diesem Verfahren bei einer relativ kleinen Menge von 1000 m<sup>3</sup> Abwasser bereits 1 t Schlacke eingesetzt werden und eine entsprechend große Menge an Säure. Auch die Korngröße der Schlacke von 0,15 mm belastet die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Zudem ist bei Einsatz der Schlacke mit dieser Korngröße ein Rühr- oder sonstiger Mischreaktor erforderlich. Ein weiteres Verfahren, in dem mit sekundären Aminen und Schwefelkohlenstoff vorbehandelte Aktivkohle eingesetzt wird, ist in DE-OS 3020608 offenbart.

In der DE-OS 3438140 wird ein Verfahren beschrieben, gemäß dem Metalle durch Zusatz einer Natriumaluminatlösung ausgefällt werden. Zusätzlich muß ein Polyelektrolyt zugesetzt werden und anschließend müssen die schwer filtrierbaren ausgefallenen Metallhydroxide abgetrennt werden.

Die EP-A 0 156 059 beschreibt die Fällung von Metallen als Metallphosphate.

In Anbetracht der Entwicklung im Abwasserbereich wird es immer dringender, verbesserte Verfahren zu entwickeln, die auf wirtschaftliche Weise und mit hoher Selektivität die gelösten Verunreinigungen, die sowohl für Pflanzen als auch Tier und Mensch teilweise außerordentlich schädlich sind, aus Wasser, in dem sie enthalten sind, zu entfernen. Es kann sich hierbei sowohl um Industrieabwässer als auch um Oberflächengewässer schlechthin, wie Fluß-, Teich-, See- und auch Meerwasser sowie insbesondere um Grundwasser handeln. So sind Deponiesickerwässer, wie allgemein bekannt ist, zu einem zunehmenden Risiko für das Grundwasser geworden.

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, den Entsorgungsgrad bei der Behandlung von Abwässern und/oder bei der Aufbereitung von Wasser weiter zu erhöhen.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem auf sehr wirtschaftliche Weise gelöste Metall- und Phosphat-Ionen bis zur Nachweisgrenze aus Industrieabwässer, Oberflächengewässer und Grundwasser abgetrennt werden können.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß aus Braunkohlen hergestellte(r) Koks(e) und/oder Aktivkohle(n) zur Entfernung der in der Flüssigkeit enthaltenen Ionen verwendet werden.

Braunkohlen entstammen bekanntlich überwiegend dem Tertiär und sind demgemäß vergleichsweise geologisch junge Kohlen mit niedrigem Inkohlungsgrad. Sie sind reich an bituminösen Stoffen wie Huminsäuren, die sich in Alkalilauge mit tiefbrauner Farbe lösen.

Sie können bis zu 65 Gew.-% Wasser enthalten und werden gewöhnlich im Tagebau auf sehr wirtschaftliche Weise mit Schaufelbaggern abgebaut. Aus Braunkohle kann man auf verschiedene Weise Koks herstellen.

Beispiele sind der durch Schwelen bei etwa 600°C gewinnbare sog. Grudekoks; durch Verkoken bei 1000–1200°C erhält man den sog. Braunkohlen-Hochtemperaturkoks mit einer spezifischen Oberfläche von etwa 75–250 m<sup>2</sup>/g.

Ein weiterer durch seine Härte und Druckfestigkeit sehr wertvoller Braunkohlenkoks ist der sog. Herdofenkoks mit einer spezifischen Oberfläche von 250–350 m<sup>2</sup>/g.

Bei der Verkokung im Herdofen wird feingemahlene und vorgetrocknete Braunkohle über Fallrohre am Außenrand der Herdofenplatte aufgegeben und wandert unter deren ständiger Drehung und der Einwirkung der feststehenden Rührschaufeln langsam zur Mitte, von wo aus der fertige Koks ausgetragen wird. Beim Durchgang treten die flüchtigen Bestandteile aus der Braunkohlen-/Koksschüttung aus und werden unter Luftzufuhr von außen oberhalb der Koksschüttung teilweise verbrannt. Der Verkokungsprozeß wird über diese Verbrennung eines Teiles der flüchtigen Bestandteile geführt, das heißt, es wird unter Luftmangel gearbeitet, so daß jeweils nur eine solche Menge an flüchtigen Bestandteilen verbrannt, wie zur Aufrechterhaltung der Verkokungstemperatur benötigt wird. Das Verkoken von Braunkohle im Herdofen erfolgt im allgemeinen ohne Zufuhr von Wasserdampf oder Wasser von außen, da der Wassergehalt der vorgetrockneten Braunkohle so eingestellt werden kann, daß Koks mit den gewünschten Eigenschaften erhalten wird. Erfindungsgemäß besonders bewährt hat sich aus rheinischer Braunkohle hergestellter Herdofenkoks. Die genannten Braunkohlenkoksqualitäten sind beispielhaft, jedoch nicht als limitierend anzusehen.

Aktivkohlen oder aufgrund ihrer großen Oberfläche auch Adsorptionskohlen genannt, werden häufig aus Holz gewonnen, jedoch auch Braunkohle ist ein geeignetes Ausgangsmaterial.

Es gibt zahlreiche Verfahren zur Herstellung von Aktivkohlen. Beispielhaft seien Schwefelverfahren mit anschließender Behandlung mit Wasserdampf, Erhitzen von fein verteilten Einsatzmaterialien in Gegenwart von oxidierenden Gasen in der Wirbelschicht, Behandeln von verkohlter Substanz mit auf ca. 1000°C überhitztem Wasserdampf u. a. genannt, Aktivkohlen, die nach diesem oder anderen Verfahren aus Braunkohle hergestellt sind und auch ggfs. auf dem Markt erhältlich sind, eignen sich für das erfindungsgemäße Verfahren.

Vor der Behandlung der die Verunreinigungen enthaltenden Flüssigkeit mit dem aus Braunkohle hergestellten Koks und/oder der Aktivkohle werden Koks bzw. Aktivkohle vorteilhafterweise entgast, d. h. daß an der Oberfläche bzw. in den Poren haftende Gas, im allgemeinen Luft, wird zumindest teilweise jedoch bevorzugt möglichst vollständig entfernt. Dies geschieht in einer bevorzugten Ausführungsform durch Evakuieren. Das Evakuieren kann auf die Weise erfolgen, daß an den den Koks und/oder die Aktivkohle enthaltenden Behälter Vakuum angelegt wird und daß man anschließend die Flüssigkeit, vorzugsweise Wasser in den Koks bzw. die Aktivkohle strömen läßt. Man kann jedoch auch zunächst den Koks und/oder die Aktivkohle mit der Flüssigkeit benetzen bzw. bedecken und anschließend Vakuum anlegen.

Das Entfernen des an dem Koks bzw. der Aktivkohle haftenden Gases ist eine wichtige bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, wie aus den durchgeführten Versuchen hervorgeht, obgleich auch nicht entgaster Koks gute Ergebnisse ergibt (Versuch Nr. 37). Sehr vorteilhaft kann die Entgasung durch Behandeln mit Dampf oder heißem Wasser oder beidem sein,

auch in Kombination mit einer Entgasung durch Evakuieren. Ebenso kann die Entgasung und Mischung mit Wasser in der Weise erfolgen, daß fein verteilter Koks oder Aktivkohle in den Wasserstrahl einer Wasserstrahlpumpe eingesaugt werden. Die zu reinigende Flüssigkeit ist selbstverständlich bevorzugt Wasser. Es ist allgemein bekannt, daß die Entfernung bestimmter Schwermetallionen aus Wasser ein vordringliches Umweltproblem geworden ist. Jedoch kann das erfindungsgemäße Verfahren auch für Gemische von Wasser mit anderen in Wasser löslichen Flüssigkeiten mit Vorteil angewandt werden, wie z. B. mit Alkoholen, Ketonen, organischen Säuren und anderen aciden Verbindungen und dergl. Schließlich ist das Verfahren auch dann anwendbar, wenn solche oder auch nicht in Wasser lösliche Flüssigkeiten von gelösten Metallionen befreit werden sollen. Ein besonderer Vorteil von Braunkohlkoks ist die Verfügbarkeit desselben und die hohe Wirtschaftlichkeit. Dies gilt insbesondere für Herdofenkoks, der um wenigstens einen Faktor 10 preisgünstiger ist als Aktivkohle. Das Verfahren ist für nahezu alle Metallionen anwendbar. Besonders geeignet ist es jedoch zur Entfernung der als toxisch eingestuften Schwermetallionen wie z. B. des Quecksilbers, Cadmiums, Zinks, Kupfers, Bleis, Chroms, Kobalts, Nickels, Vanadiums, Zinns, Galliums, Indiums und Thalliums, jedoch auch für Metallionen wie die des Eisens, Molybdäns, Wolframs, Mangans und von Kationen des Arsens, Antimons und Wismuts sowie der seltenen Erden, radioaktiven Metalle und der Edelmetalle. Die Metallionen können als Einzelelemente oder im Gemisch vorliegen. Das Verfahren ist auch für die Entfernung von Phosphat-Ionen sehr gut geeignet, insbesondere solchen, wie sie durch Waschmittel in Abwasser oder andere Wässer gelangen. Das Verfahren ist auf sehr einfache Weise durchführbar, indem man das zu reinigende Wasser mit dem Koks und/oder der Aktivkohle in der Weise in Kontakt bringt, daß man Koks bzw. Aktivkohle als festes Bett anordnet und das Wasser über dieses mit einer bestimmten Verweilzeit fließen läßt. Hierbei kann das Wasser von unten nach oben durch das Bett gedrückt werden oder von oben nach unten durch dasselbe fließen. Auch ein wanderndes Festbett, ein Wirbelbett und andere Formen des Kontaktes zwischen Flüssigkeit und Adsorptionsmitteln sind möglich, wie beispielsweise im Suspensionsbett. Bei der Reinigung von Metallionen enthaltendem Wasser wird bevorzugt bei einem pH von  $>4$  und besonders bevorzugt bei einem pH von  $>5$  in der zu reinigenden Flüssigkeit, insbesondere in Wasser gearbeitet. Der pH kann jedoch auch niedriger oder höher sein. Der pH in der gereinigten Flüssigkeit wird jedoch nicht während der ganzen Reinigungsperiode auf diesen Werten gehalten, sondern man läßt den pH während des Reinigungsbetriebs auf höhere Werte wie beispielsweise auf 8, ansteigen. Jedoch auch höhere pH-Werte sind möglich. Grundsätzlich kann Koks oder Aktivkohle erfindungsgemäß mit sehr unterschiedlichen Korngrößen eingesetzt werden, wie z. B. von  $>0$  bis 100 mm. Aus technischen und wirtschaftlichen Gründen sind jedoch bestimmte Korngrößen bevorzugt, nämlich  $>0,01$  bis 20 mm und besonders bevorzugt von  $>0,01$ –10 mm. Übliche Feinkokssorten liegen z. B. etwa zwischen 1,2–5 mm, Feinstkokssorten zwischen 0,1–1,5 mm. Alle diese Korngrößen, auch Koksstäube sind einsetzbar und liefern sehr gute Ergebnisse. Es ist zu berücksichtigen, daß die Korngrößen in zerkleinerten und gesiebten Produkten einer Gausschen Verteilung unterliegen, d. h. eine mittlere Korngröße in den angegebenen Grenzen überwiegt, jedoch in kleinen Mengen liegen auch kleinere und größere Körnungen vor. Im praktischen Einsatz kann es von Vorteil sein, im unteren Bett große Korngrößen zu verwenden bis zu 100 mm, jedoch im oberen Teil kleine Korngrößen. Auch die umgekehrte Anordnung kann ggfs. von Wichtigkeit sein, daß ein Teil der Verunreinigungen im oberen groben Teil abgefangen wird und die restlichen Verunreinigungen im feinkörnigen unteren Teil. Die Verweilzeit des zu reinigenden Wassers bzw. der Flüssigkeit sollte 1–300 min betragen, bevorzugt 5–180 min und besonders bevorzugt 10–120 min. Grundsätzlich können auf Kosten der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens auch wesentlich längere Verweilzeiten angewandt werden. Von den Braunkohlekoks ist der Herdofenkoks erfindungsgemäß bevorzugt. Dieser ist sehr preiswert verglichen mit anderen Koksarten und mit Aktivkohle und zeigt hervorragende Adsorptionseigenschaften für die genannten Metalle. Nach Beladung mit den metallischen oder sonstigen Verunreinigungen kann der Koks deponiert werden oder verbrannt werden, wobei die Metalle aus der Asche gegebenenfalls zurückgewonnen werden können. Herdofenkoks wird im allgemeinen als sog. Feinkoks mit einer Korngröße von 1,25–5 mm, als Feinstkoks mit einer Korngröße von 0,1–1,5 mm und als Koksstaub mit einer Korngröße von  $<0,4$  mm gehandelt. Sämtliche Korngrößen können erfindungsgemäß wie bereits dargelegt, einzeln oder als Gemische eingesetzt werden, wobei jedoch bei Einsatz von Koksstaub allein ebenfalls vorzugsweise mit dem Wasser eine innige Vermischung durch beispielsweise Rühren erfolgen sollte. Beladener Koks bzw. beladene Aktivkohle kann ggfs. auch regeneriert werden, wie z. B. im Falle der Beladung mit Hg, Cd u. a. durch thermische Desorption, aber auch durch chemische Umsetzung.

#### Ausführungsbeispiele

Zur weiteren Erläuterung der vorliegenden Erfindung dienen folgende Versuche:

(In allen gereinigten Wasserproben wurde der Restgehalt durch Atomabsorptionsspektroskopie bzw. Ionenchromatographie bestimmt. Als Herdofenkoks wurde ein Produkt aus Rheinischer Braunkohle eingesetzt.)

Die in den Tabellen zusammengestellten Versuche wurden im allgemeinen in der Weise durchgeführt, daß in eine Säule aus Glas (Durchmesser 1,8 cm), die mit einem Siebboden ausgestattet war, 15 g Herdofenkoks der Korngröße 0,1–1,5 mm eingefüllt wurden (Füllhöhe 11 cm). Die Säule wurde mit Leitungswasser aufgefüllt und bei 18–20 mm auf Wasserstrahlvakuum evakuiert (Evakuierungsdauer 15 min). Das Koksolumen betrug 30 cm.

Oder es wurde der feinverteilte Koks mittels einer Wasserstrahlpumpe eingesaugt und mit Wasser vermischt. Anschließend ließ man den Koks absetzen. Auch die Methode der Behandlung mit heißem Dampf wurde in einigen Fällen, insbesondere bei den größeren Geräten eingesetzt. So wurde beispielsweise Versuch 7 in der Weise durchgeführt, daß das zu reinigende Grundwasser über einen mit Herdofenkoks gefüllten Behälter geleitet wurde, der mehrere  $m^3$  Koks enthielt und als Vorbehandlung mit Dampf erhitzt und anschließend mit heißem Wasser aufgefüllt wurde. Für die technische Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eignet sich das in der deutschen Patentanmeldung Nr. P 3823 127.1 von der gleichen Anmelderin angemeldete Verfahren. Kennzeichnendes Merkmal der vorliegenden Erfindung ist jedoch nicht die apparative Durchführung, sondern der Einsatz von Koksen und Aktivkohle auf Braunkohlebasis.

Ein filtriertes Abwasser mit 25 mg Cd<sup>++</sup> als Cadmiumacetat pro Liter und einem pH von 5,3 wurde zur Reinigung eingesetzt. Die Versuche erfolgten bei Raumtemperatur und Normaldruck. Der Durchsatz pro Stunde betrug 30 ml (Verweilzeit: 1 Stunde). Nach 110–260 Stunden wurde der Versuch abgebrochen und das gereinigte Wasser analysiert. Nach diesen Versuchszeiten waren die Koksfüllungen noch nicht erschöpft. Die Analysen wurden jeweils zum Ende der angegebenen Laufzeiten gezogen, so daß die Restkonzentration an Metallen im gesamten gereinigten Abwasser noch niedriger lag als in der rechten Spalte angegeben.

**Tabelle 1**  
Versuche mit entgastem Herdofenkoks aus Braunkohle  
Einfluß von Korngröße und Koksvolumen

Vers. Nr.		Konzentration mg/l	Koksvolumen ml	Koksmenge g	Korngröße mm	Verweilzeit/min	pH	Versuchsdauer h	Konz. nach Reinigung ppm
1	Cd <sup>++</sup> (Cd(Oac) <sub>2</sub> )	25	30	15	0,1–1,5	60	5,3	110	< 0,002 ppm
2	Cd <sup>++</sup> (Cd(Oac) <sub>2</sub> )	25	30	15	1,25–5	60	5,3	110	< 0,002 ppm
3	Cd <sup>++</sup> (Cd(Oac) <sub>2</sub> )	25	30	15	60 Gew.-% 1,25–5 40 Gew.-% < 0,4	60	5,3	110	< 0,001 ppm
4	Cd <sup>++</sup> (Cd(Oac) <sub>2</sub> )	25	10 000	5 000	1,25–5	40	5,3	240	< 0,002 ppm

**Tabelle 2**  
Einfluß der Metallionenart (Herdofenkoks entgast)

Vers. Nr.		Konzentration mg/l	Koksvolumen ml	Koksmenge g	Korngröße mm	Verweilzeit/min	pH	Versuchsdauer h	Konz. nach Reinigung ppm
5	Cd <sup>++</sup> (Cd(Oac) <sub>2</sub> )	25	30	15	0,1–1,5	60	5,3	120	< 0,002
6	Zn <sup>++</sup> (ZnCl <sub>2</sub> )	62	60	30	0,1–1,5	60	5,6	120	< 0,1
7	Zn <sup>++</sup> (ZnCl <sub>2</sub> )	16 in verunreinigtem Grundwasser	30	15	0,1–1,5	60	6,0	120	< 1
8	Cu <sup>++</sup> (CuCl <sub>2</sub> )	25	30	15	0,1–1,5	60	5,6	120	< 0,1
9	Pb <sup>++</sup> (Pb(Oac) <sub>2</sub> )	25	30	15	0,1–1,5	60	5,6	120	< 0,01
10	Hg <sup>++</sup> (Hg(Oac) <sub>2</sub> )	110	30	15	0,1–1,5	60	5,7	120 140	< 0,0005
11	Hg <sup>++</sup> (Hg(Oac) <sub>2</sub> )	32	30	15	0,1–1,5	60	6,0	140	< 0,0005
12	Cd <sup>++</sup> (CdCl <sub>2</sub> )	16	30	15	0,1–1,5	60	5,7	140	< 0,0005
13	Pb <sup>++</sup> (Pb(Oac) <sub>2</sub> )	25	30	15	0,1–1,5	60	5,7	140	< 0,002
14	Ni <sup>++</sup> (Ni(Oac) <sub>2</sub> )	25	30	15	0,1–1,5	60	5,6	120	< 0,1
15	Cr <sup>+++</sup> (CrCl <sub>3</sub> )	30	30	15	0,1–1,5	60	5,6	120	< 0,1
16	V <sup>+++</sup> (VCl <sub>3</sub> )	34	30	15	0,1–1,5	60	5,6	120	< 0,01
17	Co <sup>++</sup> (CoCl <sub>2</sub> )	25	30	15	0,1–1,5	60	6,1	120	< 0,1
18	Sn <sup>++</sup> (SnCl <sub>2</sub> )	27	30	15	0,1–1,5	60	5,9	120	< 0,01
19	In <sup>+++</sup> (InCl <sub>3</sub> )	44	30	15	0,1–1,5	60	5,9	120	< 0,1

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Vers. Nr.	Konzentration mg/l	Koksvolumen ml	Koksmenge g	Korngröße mm	Verweilzeit/min	pH	Versuchsdauer h	Konz. nach Reinigung ppm	
20	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	15	30	15	0,1–1,5	60	6,0	120	< 0,001
21	As <sup>+++</sup> (AsCl <sub>3</sub> /HCl)	23	30	15	0,1–1,5	60	6,0	120	< 0,001
22	Mo <sup>+++</sup> (MoCl <sub>3</sub> /HCl)	26	30	15	0,1–1,5	60	6,0	120	< 0,1
23	Ce <sup>+++</sup> (CeCl <sub>3</sub> )	44	30	15	0,1–1,5	60	5,7	120	< 0,001
24	Ag <sup>+</sup>	21	30	15	0,1–1,5	60	5,8	120	< 0,001
24a	Mn <sup>++</sup> (MnCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O)	40	30	15	0,1–1,5	60	5,3	120	< 0,001

Die in Tabelle 1 angegebenen Ergebnisse zeigen, daß die Korngröße des eingesetzten Herdofenkokes nur einen geringen Einfluß auf das Versuchsergebnis hat.

In Tabelle 2 sind Versuche mit zahlreichen Metallionen in wäßriger Lösung zusammengefaßt.

Es wurde in nahezu allen Versuchen zum besseren Vergleich mit einer Verweilzeit von 1 Stunde gearbeitet.

Die Ergebnisse zeigen, daß das erfindungsgemäße Verfahren in sehr weitem Umfang anwendbar ist, wobei die angegebenen Versuche nicht als limitierend anzusehen sind.

Tabelle 3

Einfluß der Koks- bzw. Aktivkohleart 25 mg Cu<sup>++</sup>/l (CuCl<sub>2</sub>) (entgast)

Vers. Nr.	Koksvolumen ml	Korngröße mm	Verweilzeit/min	Versuchsdauer/h	Konz. nach Reinigung	
25	Herdofenkoks (Braunkohlebasis) spez. Oberfläche 250–350 m <sup>2</sup> /g	30	0,1–1,5	60	260	< 0,1 ppm
26	Steinkohlenkoks spez. Oberfläche 5–25 m <sup>2</sup> /g	30	0,1–1,5	60	20	Anstieg auf 7,6 mg/l 14 h 0,2 mg Cu <sup>++</sup> /l 5 mg/l
27	Aktivkohle (aus Holz) spez. Oberfläche 1 200–1 800 m <sup>2</sup> /g	30	0,1–1,5	60	26	5 mg/l
28	Aktivkohle/Hydriffin (aus Braunkohle/Fa. Lurgi) spez. Oberfl. 600–1 200 m <sup>2</sup> /g	30	0,1–1,5	60	90	< 0,1 ppm
29	Hochtemperatur-Braunkohlenkoks spez. Oberfl. 200–250 m <sup>2</sup> /g	30	0,1–1,5	60	120	< 1 ppm
30	Tieftemperatur (DDR-Koks) spez. Oberfl. 20–120 m <sup>2</sup> /g	30	0,1–1,5	30	120	< 1 ppm

Die Versuche in Tabelle 3 wurden wie die in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Versuche durchgeführt, jedoch wurden verschiedene Koksarten bzw. Aktivkohlen eingesetzt.

Es wurde ein CuCl<sub>2</sub> enthaltendes Abwasser mit 25 mg Cu<sup>++</sup>/l eingesetzt.

Versuch 25 mit Herdofenkoks aus Rheinischer Braunkohle ergab auch nach 260 Stunden Laufzeit eine Cu<sup>++</sup> Menge im gereinigten Abwasser von < 0,1 ppm.

Steinkohlenkoks (Versuch 26) ergab nach 14 h 0,2 mg/l und bei 20 h einen schnellen Anstieg auf 7,6 mg/l. Der Versuch wurde nach 20 h abgebrochen.

Bei Hochtemperatur-Braunkohlenkoks (DDR) wurde bis zu 120 h ein Wert von < 1 ppm erhalten. Das gleiche Ergebnis wurde mit Tieftemperaturkoks (DDR) erhalten (Versuche 29 und 30).

Sehr gute Ergebnisse wurden mit einer Lurgi-Aktivkohle auf Braunkohlebasis erhalten. Erst nach 90 h Versuchsdauer wurde ein Anstieg auf > 0,1 ppm festgestellt. Wesentlich schlechtere Ergebnisse wurden dagegen mit einer Aktivkohle auf Holzbasis erhalten (Versuch 27). Nach 26 h erfolgte ein Durchbruch auf 5 mg/l.

Die Ergebnisse zeigen die sehr guten Eigenschaften von Braunkohlekoks und -Aktivkohle und unter denselben die herausragenden Eigenschaften von Herdofenkoks aus rheinischer Braunkohle.

**Tabelle 4**  
Einfluß der Vorbehandlung auf Herdofenkoks, entgast  
25 mg Cu<sup>2+</sup> (CuCl<sub>2</sub>), Korngröße 0,1–1,5 mm, Verweilzeit 60 min

Versuch Nr.		Konzentration nach Reinigung, ppm	Versuchsdauer h
31	Evakuieren anschließend Wasserzugabe	< 0,1	260
32	Evakuieren unter Wasser	< 0,1	260
33	Dämpfen mit Dampf bei °C	< 0,1	260
34	Behandlung mit kochendem Wasser	< 0,1	
35	Einsaugen und Mischen mit Wasser mittels einer Wasserstrahlpumpe	< 0,1	260
36	ohne Vorbehandlung	< 0,1 6,8 (3,0) Cu 3,0 ppm 6,8 ppm	110 152 170

Aus Tabelle 4 geht der Einfluß der Vorbehandlung auf den Restgehalt an Metallen im gereinigten Wasser hervor. Es zeigt sich, daß sowohl Evakuieren als auch Behandeln mit Dampf und heißem Wasser zu sehr guten Ergebnissen führen, ebenso das Einsaugen von Feinkoks und Mischen mittels einer Wasserstrahlpumpe. Dies ist von erheblicher praktischer Bedeutung, da in großen Reinigungsapparaturen das Dämpfen und Einsaugen die am einfachsten durchzuführenden Vorbehandlungen sein dürften. Ohne Vorbehandlung steigt nach 152 h die Restkonzentration auf 3,0 ppm an und nach 170 h auf 6,8 ppm.

**Tabelle 5**  
Einfluß der Verweilzeit bei Einsatz von entgastem Herdofenkoks  
25 mg Cd<sup>++</sup> (CdCl<sub>2</sub>) Korngröße 0,1–1,5 mm

Versuch Nr.	Verweilzeit min	Konzentration nach Reinigung in ppm	Versuchsdauer h
37	60	< 0,002 2 mg/l	120
38	120	< 0,001	120
39	30	< 0,002	120
40	10	< 0,02	120

Tabelle 5 zeigt, daß nur bei kurzen Verweilzeiten von ca. 10 min ein nennenswerter Anstieg des Restgehalts an Metallionen im gereinigten Wasser feststellbar ist.

**Tabelle 6**  
Einfluß des Lösungsmittels bei Einsatz von entgastem Herdofenkoks  
25 mg Cd<sup>++</sup> (CdCl<sub>2</sub>) Korngröße 1,25–5 mm, Verweilzeit 60 min

Versuch Nr.	Gew.-%	Konzentration nach Reinigung in ppm
41	100 Wasser	< 0,002
42	50 Wasser	< 0,002
	50 Methanol	
43	50 Wasser	< 0,002
	50 Aceton	
44	30 Wasser	< 0,002
	70 Ethanol	
45	100 Methanol	< 0,002
46	50 Benzol	< 0,02
	50 Ethanol	

**Tabelle 7**

Einfluß des pH im eingesetzten Abwasser bei Einsatz von entgastem Herdofenkoks und 25 mg Cu<sup>++</sup>, Korngröße 0,1–1,5 mm, Verweilzeit 60 min

Versuch Nr.	pH	Konzentration nach Reinigung ppm	Versuchsdauer h
47	3	< 0,1	180
48	4	< 0,1	> 260
49	7	< 0,1	mind. 260
50	9	< 0,1	mind. 260

Aus Tabelle 6 geht hervor, daß auch bei Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischer, die kein Wasser enthalten, gute bis sehr gute Ergebnisse erhalten werden.

Tabelle 7 zeigt, daß der pH im eingesetzten, zu reinigenden Wasser in weiten Grenzen ohne nennenswerten Einfluß auf die erfindungsgemäßen Ergebnisse ist.

Obgleich bekannt ist, daß Braunkohle, -Kokse und -Aktivkohlen basische Komponenten enthalten, liegen die erfindungsgemäß verbleibenden Verunreinigungen überraschend weit unterhalb der Löslichkeitsprodukte der entsprechenden Metallhydroxide, bei relativ hohem pH. (Bei niedrigerem pH sind die Löslichkeitsprodukte der Metallhydroxide noch höher.)

Tabelle 8 enthält einige Angaben zu den im Wasser verbleibenden Metallionen-Konzentrationen aufgrund der Löslichkeitsprodukte.

**Tabelle 8**

Versuch Nr.	Metallion	pH	im Abwasser verbleibende Metallionen-Konzentration mg/l
51	Cd <sup>++</sup>	8	55
52	Ni <sup>++</sup>	8,5	30
53	Zn <sup>++</sup>	8	6
54	Pb <sup>++</sup>	8	37

In Tabelle 9 sind Ergebnisse zur Entfernung von Phosphat-Ionen, insbesondere Waschmittel-Phosphaten zusammengefaßt.

**Tabelle 9**

Entfernung von Phosphat aus wäßriger Lösung bei Einsatz von entgastem Koks aus Braunkohle, Korngröße 0,1–1,5 mm, Verweilzeit 60 min.

Versuch Nr.	P-Konzentr. im Einsatzwasser	P-Konzentr. nach Reinigung	Koksart
55	8 mg/l als PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> in Deponiesickerwasser	< 1 mg	Herdofenkoks
56	wie 55	< 1,5 mg	Hochtemperaturkoks
57	16 mg als Waschmittelphosphate	< 1 mg	Herdofenkoks
58	16 mg als Waschmittelphosphate	< 1 mg	Herdofenkoks ohne vorherige Entgasung
59	16 mg als Waschmittelphosphate	12 mg	Steinkohlenkoks

Die Versuche 51 bis 53 zeigen, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Phosphate weitgehend entfernt werden können.

Die Einsatzlösung bei Versuch 53 wurde durch Auflösen von Waschmittel in Wasser hergestellt.

Versuch 54 zeigt, daß auch ohne vorherige Entgasung Phosphate mit Braunkohlenkoksen mit sehr guten Ergebnissen entfernt werden können, während Steinkohlenkoks zu keiner nennenswerten Entfernung der Phosphate führt.

Die Untersuchungen der Anmelderin haben ferner ergeben, daß wie allgemein bekannt, Temperaturerhöhungen die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Kokse und/oder Aktivkohlen nicht günstig beeinflussen, während der Druck ohne wesentlichen Einfluß ist.

Die Darlegungen machen deutlich, daß durch die Erfindung ein neues, wirtschaftliches und sehr wirksames Verfahren zur Verfügung gestellt wird, das immer dringlichere Problem der Befreiung von Abwasser von Verunreinigungen insbesondere Metall- und Phosphatverunreinigungen auf hervorragende Weise zu lösen.