



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 30 689 A1** 2005.02.17

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 30 689.7**

(22) Anmeldetag: **08.07.2003**

(43) Offenlegungstag: **17.02.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C02F 1/28**
C02F 1/62, B01J 2/20

(71) Anmelder:
Dr. Ecker GmbH, 85123 Karlskron, DE

(72) Erfinder:
Ecker, Michael, Dr., 85123 Karlskron, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 101 52 671 A1
WO 01/14 257 A1
JP 2003117386 A, Pat. Abstr. of Jp.;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Entfernung von Verunreinigungen aus Wasser**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Entfernung von Verunreinigungen aus Wasser, dadurch gekennzeichnet, dass die Verunreinigungen mit natürlichen oder synthetischen Apatiten entfernt werden.

Beschreibung

[0001] In vielen Bereichen müssen Verunreinigungen aus Wasser entfernt werden. Beispiele hierfür sind die Grundwasseraufbereitung im Rahmen von Altlastensanierungen, die industrielle Abwasserreinigung oder die Aufbereitung von Trinkwasser.

[0002] Hierfür stehen zahlreiche Methoden zur Verfügung. Zur Entfernung von organischen, unpolaren Stoffen wird mit Erfolg Aktivkohle verwendet. Aktivkohle eignet sich jedoch nur sehr begrenzt zur Entfernung von anorganischen Verunreinigungen oder zur Entfernung von polaren Verbindungen.

[0003] An Partikel gebundene Schadstoffe können durch Copräzipitation mit Eisen- oder Aluminiumhydroxid entfernt werden. Dieses Verfahren ist jedoch sehr aufwendig. Viele Schwermetalle bilden schwerlösliche Hydroxide. Sie können durch Einstellen eines neutralen bis schwach alkalischen pH-Wertes gefällt werden. Das Verfahren ist ebenfalls aufwendig und nicht in allen Fällen lässt sich damit der geforderte Grenzwert einhalten. Gründe hierfür können sein, dass die Löslichkeit der Hydroxide zu hoch ist oder, dass die Schwermetalle durch andere Stoffe, wie zum Beispiel Komplexbildnern, in Lösung gehalten werden.

[0004] Viele als Ionen gelöste Schadstoffe können mit Ionenaustauscherharzen entfernt werden. Diese Harze sind jedoch meistens teuer. Eine eventuell mögliche Regenerierung ist sehr aufwendig. Der Einsatz von Ionenaustauscherharzen zur Aufbereitung von Trinkwasser ist aufgrund der Gefahr der Verunreinigung mit Mikroorganismen im allgemeinen nicht praktikabel.

Stand der Technik

[0005] Nach EP 0 518 379 ist ein Verfahren bekannt um anorganische Schadstoffe mit Hilfe wasserlöslicher Aluminate zu entfernen. Die Schadstoffe werden durch Chemiesorption aus dem Wasser entfernt wobei als Absorbens entweder eine wässrige Lösung eines oder mehrerer wasserlöslicher Aluminate oder ein Absorptionsmittel dient, das aus einem oder mehreren wasserlöslichen Aluminaten und einer oder mehreren Calciumverbindungen hergestellt wird. Das Verfahren hat den Nachteil, dass hierzu der Einsatz von teuren Aluminaten notwendig ist. Zudem wird durch den Einsatz dieses Verfahrens der pH-Wert des Wassers erhöht.

[0006] Die EP 1 091 909 beschreibt ein Verfahren zur Absorption von Schwermetallen oder Schwermetallionen aus einem Schwermetalle und/oder Schwermetallionen enthaltenden Medium wobei das Medium mit Eisenhydroxid oder einem Eisenhydroxid enthaltenden Gemisch und einer Komposition enthal-

tend mindestens eine Substanz aus der Gruppe Magnesiumoxid, Magnesiumhydroxid, teildecarbonatisierter Dolomit, behandelt wird. Dabei soll das molare Verhältnis zwischen Eisen und Magnesium zwischen 1 : 1 und 1 : 10 betragen. Nachteilig an dem Verfahren ist, dass Eisenhydroxid eingesetzt werden muss. Die Herstellung von Eisenhydroxid durch Fällung aus Eisensalzen ist teuer. Bei Verwendung von Eisenhydroxid aus der Trinkwasseraufbereitung besteht die Gefahr, dass dieses verunreinigt ist. Daneben wird durch in Lösung gehende Magnesiumionen der pH-Wert des zu reinigenden Wassers erhöht.

[0007] Es ist ein allgemein bekanntes Verfahren, dass Fluorid mit Aktivtonerde wirksam aus Wasser entfernt werden kann. Dieses Verfahren birgt jedoch die Gefahr, dass Aluminium aus der Aktivtonerde in das zu reinigende Wasser gelangen.

Aufgabenstellung

[0008] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem Verunreinigungen bis auf sehr geringe Restgehalte mit einfachen technischen Mitteln umweltgerecht und zuverlässig aus Wasser entfernt werden können. Dabei soll die chemische Zusammensetzung des zu reinigenden Wassers nicht beeinflusst werden.

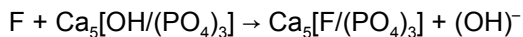
[0009] Erfindungsgemäß hat sich gezeigt, dass Verunreinigungen durch die Minerale der Apatitgruppe aus Wasser entfernt werden. Apatite werden chemisch durch die Formel $\text{Ca}_5[(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})/(\text{PO}_4)_3]$ beschrieben. Die Anionen 2. Stellung, Fluorid, Chlorid und Hydroxid, können gegeneinander ausgetauscht werden, wodurch Fluorapatit, Chlorapatit oder Hydroxylapatit entstehen.

[0010] Apatite treten als natürliche Minerale sowohl primär in der magmatischen Abfolge als auch sekundär in phosphatreichen Sedimenten auf. Hydroxylapatit ist wesentlicher Bestandteil des Zahnschmelzes und der festen Knochensubstanz. Apatite lassen sich relativ einfach durch Mischen von Calciumhydroxid und Phosphorsäure im molaren Verhältnis 5/3 in überschüssigem Wasser und neutralem bis leicht alkalischem Milieu synthetisieren. Die gewünschten Anionen 2. Stellung werden zum Beispiel als entsprechende Natriumverbindungen (NaF, NaCl, NaOH) zugegeben.

[0011] Dabei entstehen kleine Apatitkristalle mit nur wenigen um Größe und mit sehr hoher Oberfläche und Reaktivität. Apatite sind in Wasser sehr wenig löslich und verändern dadurch bei Kontakt mit Wasser die Wasserchemie nicht.

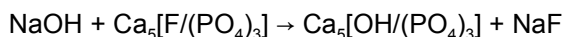
[0012] Die Fixierung von Verunreinigungen geschieht vorrangig durch Austausch von Ionen zwischen Apatit und umgebenden Wasser. So ist zum

Beispiel durch Austausch des Anions 2. Stellung die Einbindung von Fluorid in Apatit nach folgender chemischer Gleichung möglich:



[0013] Durch Austausch des Calciumions können Schwermetalle wie Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} fixiert werden.

[0014] Mit Fluorid- oder Schwermetallionen beladene Apatite können mit Natronlauge und/oder Calciumhydroxid regeneriert werden. Die folgende Gleichung veranschaulicht die Regenerierung eines Fluoridapatits mit Natronlauge:



[0015] Vorteilhaft ist die Verwendung von granulierten Apatiten in Filtern. Die bevorzugten Korngrößen sind 0,5 bis 8 mm. Das Granulat kann als Filterschüttung in einen handelsüblichen Kiesfilter, einen Aktivkohlefilter oder eine Ionenaustauschersäule eingebracht werden.

Ausführungsbeispiel

[0016] Möglich ist die Herstellung eines hierfür geeigneten Granulates zum Beispiel mit folgender Methode:

- Mischen von Calciumhydroxid und Phosphorsäure im molaren Verhältnis 5/3 in überschüssigem Wasser bei pH 7 – 12 (Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt zum Beispiel mit Natronlauge)
- Entwässern des Reaktionsproduktes mit einer Filterpresse oder einem Bandfilter
- Trocknen des Filterkuchens
- Zerkleinern des getrockneten Filterkuchens zu einem Granulat (Das Zerkleinern des Filterkuchens erfolgt zum Beispiel mit einem Walzenbrecher, einem Backenbrecher oder einer Siebreibe)

[0017] Eine weitere Methode zur Herstellung eines abriebsfesten Granulates mit hoher Oberfläche wird im Folgenden beschrieben:

- Mischen von Calciumhydroxid und Phosphorsäure im molaren Verhältnis 5/3 in überschüssigem Wasser bei pH 7 – 12
- Entwässern des Reaktionsproduktes mit einer Filterpresse oder einem Bandfilter
- Trocknen des Filterkuchens bis zu einem Feststoffanteil von 50 – 80 %
- Herstellung eines Granulates mit Korngrößen zwischen 0,5 – 8 mm im Extruder
- Trocknen des Granulates bei 80 bis 100° C

[0018] Eine extrudierbare Masse mit einem Feststoffanteil zwischen 50 und 80 % kann natürlich auch durch Mischen von getrockneten Apatiten und entwässerten Reaktionsprodukten hergestellt werden.

Beispiele 1:

[0019] Durch Mischen von 3,7 g Calciumhydroxid und 3,5 g 85 %iger Phosphorsäure in 100 ml Wasser wird Hydroxilapatit synthetisiert. Während des Mischens wird durch Zugabe von Natronlauge der pH-Wert auf 9 eingestellt. Das Reaktionsprodukt wird filtriert und der Rückstand bei 80 °C getrocknet. Das getrocknete Produkt wird mit dem Mörser fein aufgemahlen.

[0020] Zu 250 ml einer wässrigen Lösung, die 15 mg/l Fluorid enthält, wird 1 g des wie oben beschriebenen hergestellten Hydroxilapatits gegeben. Nach 2 h Reaktionszeit stellt sich in der Lösung eine Fluoridkonzentration von < 0,1 mg/l ein.

Beispiel 2:

[0021] Zu 300 ml einer wässrigen Lösung, die 10 mg/l Nickel enthält, werden 200 mg des wie in Beispiel 1 beschriebenen hergestellten Hydroxilapatits gegeben. Nach 5 h Reaktionszeit beträgt die Nickelkonzentration in der Lösung 0,5 mg/l.

Beispiel 3:

[0022] 111 g Calciumhydroxid und 104 g 85 %ige Phosphorsäure werden in 3000 ml Wasser gemischt. Während des Mischens wird durch Zugabe von Natronlauge der pH-Wert auf 9 eingestellt. Das Reaktionsprodukt wird filtriert und der Rückstand bei 80 °C getrocknet. Das getrocknete Produkt wird zu einem Granulat mit 1 – 5 mm Korngröße gebrochen.

[0023] 60 g des getrockneten Granulates werden in eine Filtersäule mit einem Durchmesser von 30 mm gefüllt. Über diese Filterschüttung wird mit einem Durchsatz von 1 l/h Wasser mit einer Fluoridkonzentration von 3 mg/l gegeben. Am Ablauf der Filtersäule stellt sich eine Fluoridkonzentration von < 0,1 mg/l ein.

Beispiel 4:

[0024] Über eine Filtersäule mit 60 g Hydroxilapatitgranulat, wie in Beispiel 3 erläutert, wird Wasser gegeben, das 10 mg/l Nickel enthält. Am Ablauf der Säule stellt sich eine Nickelkonzentration von < 0,005 mg/l ein.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Verunreinigungen aus Wasser, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Verunreinigungen mit natürlichen oder synthetischen Apatiten entfernt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verunreinigungen im Wasser ge-

löste Fluoridionen sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verunreinigungen im Wasser gelöste Schwermetallionen sind.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Apatite durch Mischen von Calciumhydroxid und Phosphorsäure im molaren Verhältnis von 5/3 synthetisch hergestellt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Apatite in Form eines Granulates mit Korngrößen zwischen 0,5 und 8 mm vorliegen.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat nach folgender Methode hergestellt wird:

- Mischen von Calciumhydroxid und Phosphorsäure im molaren Verhältnis 5/3 in überschüssigem Wasser bei einem pH-Wert zwischen 7 und 12
- Entwässern des Reaktionsproduktes mit einer Filterpresse oder einem Bandfilter
- Trocknen des Rückstandes
- Zerkleinern des getrockneten Rückstandes zu einem Granulat

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat durch Extrudieren eines Gemisches aus Apatiten und Wasser mit einem Feststoffgehalt von 50 bis 80 % und anschließendes Trocknen bei 80 bis 100 °C hergestellt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat durch Zerkleinern eines natürlichen Apatite enthaltenden Gesteins auf Korngrößen von 0,5 – 8 mm hergestellt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 5 bis 8 dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat in einen Filter gefüllt und mit dem zu reinigenden Wasser durchströmt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen