



PATENT-SCHRIFT 144 254

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 144 254 (44) 08.10.80 Int. Cl.³ 3(51) C 02 F 1/28
C 02 F 1/52
(21) WP C 02 C / 213 531 (22) 11.06.79

(71) siehe (72)

(72) Bauer, Siegrun; Kiesel, Brigitte; Schuster, Herbert, Dr.
Dipl.-Ing.; Wenige, Lutz; Dipl.-Ing.; Wunsch, Lutz, DD

(73) siehe (72)

(74) Angelika Wiegand, Institut für Energetik, Zentralstelle für
rationelle Energieanwendung, 7024 Leipzig, Torgauer Straße 114

(54) Verfahren zur Reinigung von Wässern, die Farbstoffe enthalten

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren, das die vorzugsweise in den chemischen Industriezentren und in der Veredlungsindustrie des Industriezweiges Kohle und Energie anfallenden gefärbten Abwässer, zum Teil schon vorgereinigt mittels der äußerst billigen und in großem Umfang zur Verfügung stehenden Abprodukte, wie Rohxylit, thermisch oder chemisch aktivierter Xylit, teilverkokter Aschexylit, Elektrofilterasche und Flugstaub, reinigt. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, mit geringen ökonomischen Aufwendungen ein vorflutergerechtes gereinigtes Abwasser zu erhalten, das besonders hinsichtlich seiner Lichtdurchlässigkeit geschönt ist. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß durch Eintragen von Elektrofilterasche oder Flugstaub in das Abwasser bzw. durch Überleitung des Abwassers über einen Adsorber mit xylithaltigen Abprodukten, teilverkoktem Aschexylit bzw. Rohxylit oder aktiviertem Xylit die Entfärbung erfolgt, wobei es möglich ist, in Abhängigkeit von den Abwasserinhaltsstoffen die verschiedenen Verfahrensstufen miteinander bzw. mit einer biologischen Reinigungsstufe zu koppeln.

13 Seiten



2 1 3 5 3 1 -1-

Titel der Erfindung

Verfahren zur Entfärbung von Abwässern

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfärbung der insbesondere in den chemischen Industriezentren und in der Veredlungsindustrie des Industriezweiges Kohle und Energie anfallenden gefärbten Abwässer. Das Verfahren eignet sich besonders zur Entfärbung von physikalisch-chemisch oder biologisch vorgereinigten Abwässern sowie zur Entfernung von organischen und anorganischen Farbstoffen aus Wässern.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die in der Technik bekannten Verfahren zur Entfärbung von Industrieabwässern beruhen zum größten Teil auf Adsorptions- und Fällungsreaktionen mit A-Kohle und Chemikalien. So wird in der DE-OS 2055 850 ein Verfahren zur Reinigung von organisch belasteten Wässern durch katalytischen Abbau von organischen Substanzen beschrieben. Die zur Umsetzung und Reaktion der abzubauenen Stoffe notwendige Luft wird mittels Oberflächenbelüfter oder Flotationsrührer in das Wasser ein-

gebracht und verteilt. Als Katalysator wird vorwiegend vorbehandelte A-Kohle in gekörnter Form eingesetzt. Neben dem Einsatz des teuren Katalysators ist bei diesen Verfahren nachteilig, daß die Aufenthaltszeit im Reaktionsbecken mit zunehmender Wassermenge steigt und der Reinigungseffekt abnimmt.

In einem ähnlichen Verfahren wird zur Behandlung von Abwässern aus der Papier-, Leder-, Textil-, Reinigungsindustrie als Katalysator A-Kohle verwendet (DE-OS 2050 874 und DE-OS 2437 745). Die Abwässer werden in eine mit einer porösen Katalysatormasse auf Kohle- oder Ionenaustauscherbasis gefüllte Reaktionskammer eingeführt und dieses Katalysator-Wassergemisch wird mit Luft flotiert. Bei der katalytischen Oxydation werden vorzugsweise organische Stoffe aufgenommen. Trotz des hohen apparativen Aufwandes wird nur eine Teilentfärbung erreicht.

In der DE-OS 2509 432 wird ebenfalls ein Verfahren zur Entfernung von organischen Stoffen mit Hilfe der A-Kohle bzw. die Verwendung von anorganischen Adsorptionsmitteln (Kieselgur, Silicagel oder Al_2O_3) beschrieben. Die Adsorptionsmittel müssen vorzugsweise in granulierter Form vorliegen.

In einem weiteren bekannten Verfahren wird zur Entfärbung des Abwassers eine physikalisch-chemische-biologisch-bakteriologische Reinigung beschrieben (DE-OS 2150 480). Neben dem Einsatz von teuren Adsorptionsmitteln und Chemikalien muß bei diesem Verfahren eine pH-Wert-Korrektur sowie die Beseitigung der Störstoffe vorgenommen werden.

Bei Anwendung von Schallenergie und Ozon (DE-OS 2219 651) wird eine Farbqualitätsverbesserung von trüb-dunkelbraun nach durchscheinend bernsteinfarbig erreicht. In den beschriebenen Verfahren ist das Fassungsvermögen der Beschallungskammer auf 26,5 l begrenzt, und ein hoher apparatetechnischer Aufwand ist notwendig.

Zur Entfärbung von sauren gelösten Farbstoffen ist weiterhin ein Verfahren bekannt (DE-OS 2515 175), bei dem der Farbstoff in Anwesenheit einer bestimmten Menge Aluminiumsulfat mit Dicyandiamid-Formaldehyd-Harz gefällt wird. Mit diesem Verfahren läßt sich jedoch nur saurer Farbstoff mit einer bekannten Konzentration optimal ausfällen.

Die Anwendung von feinstverteilttem Ozon zur Klärung von gefärbten und/oder trüben Abwässern gegebenenfalls bei Zugabe von Chlor wird in DE-OS 2434 061 beschrieben. Dieses Verfahren zeigt nur einen guten Effekt bei niedriger Konzentration, deshalb ist es in der Regel notwendig, diese Abwässer zu verdünnen, da sonst starke Verkrustungen auftreten.

Ein weiteres bekanntes Verfahren (DE-OS 2711 072) verwendet zur Entfernung von Farbkörpern die Ultrafiltration mit semipermeablen Membranen die aus einem Polysulfonfilm bestehen, der mit Polyäthylenimin überzogen ist.

Dieses Verfahren ist vorzugsweise anwendbar für Abwässer aus der Papier- und Zellstoffindustrie. Ein wesentlicher Nachteil dieses Verfahrens besteht neben hohen Kosten darin, daß das Verfahren in einem pH-Wertbereich von 9 bis 14 und in einem bestimmten Temperaturintervall (37,8 bis 81,1 °C) durchzuführen ist. Die Feststoffe müssen weitestgehend aus dem Abwasser entfernt werden, um eine Verschmutzung der Ultrafiltrationsmembran zu vermeiden.

Gut wasserlösliche anionische und kationische Farbstoffe können durch das in der DE-OS 2440 379 beschriebene Verfahren mittels Braunkohle und unter Zugabe von Koagulationsmitteln, Flockungsmitteln oder Entfärbungsmitteln (A-Kohle) entfernt werden. Ähnliche Verfahren mit dem gleichen Adsorptionsmittel Braunkohle bzw. Rohbraunkohle oder Braunkohlenstaub werden in den Patentschriften DD-PS 62 785, DD-PS 78 967 und DD-PS 70 529 beschrieben. Der hauptsächliche Nachteil dieser o. g. Verfahren besteht darin, daß die als Energieträger wertvolle Rohbraunkohle als Adsorptionsmittel verwendet wird.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die dargestellten Mängel der bekannten technischen Lösungen zu beseitigen und eine vorflutgerechte Reinigung zu optisch sauberem Abwasser mit geringen ökonomischen Aufwendungen zu erzielen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu schaffen, das die Adsorptionsfähigkeit von Xylit, NaBaschexylit, teilverkoktem Aschexylit und thermisch oder chemisch aktivierte Asche und Xylit und/oder die Flockungseigenschaften von Elektrofilteraschen, Flugstaub aus Feuerungsanlagen, NaBaschen ausnutzt und/oder die Kopplung mit nach biochemischen oder physikalisch-chemischen Verfahren vorgereinigten Abwässern, die trotz mehrstufiger Behandlung noch Farbstoffe und damit Wasserlaststoffe enthalten und durch unansehnliches Aussehen die vorflutgerechte Qualität in Zweifel stellen, ermöglicht. Dabei wird die Reinigung mit einem geringen ökonomischen Aufwand erzielt.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die gefärbten Abwässer mittels teilverkoktem Aschexylit bzw. Rohxylit und/oder Filteraschen aus Energieerzeugungsanlagen, die mit festen Brennstoffen arbeiten bzw. xylithaltige Abprodukte, teilverkoktem Aschexylit oder mit Xylit, der nach an sich bekannten Methoden, wie z. B. der Säurebehandlung, aktiviert ist, gereinigt werden.

Das Prinzip des Verfahrens beruht darauf, daß das zu entfärbende vorgereinigte Abwasser mit einer Farbstoffkonzentration bis circa 20 kg/m^3 an anionischen, kationischen oder nichtionogenen Farbstoffen durch die adsorbierend wirkenden Abprodukte, wie teilverkokter Aschexylit und/oder Rohxylit oder aktivierter Rohxylit, geleitet wird, wobei

der Adsorber mit einer Flächenbelastung bis 10 m^3 Abwasser/ m^2 Adsorberfläche und Stunde, vorzugsweise 3 bis $0,6 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ arbeitet.

Der pH-Wert der Abwässer liegt zwischen 1 und 14 und wird vorzugsweise auf 6 bis 8 eingestellt.

Der Erfindung liegt weiterhin die Aufgabe zugrunde, die Flockungseigenschaft der Elektrofilteraschen und der Flugstäube zur Entfernung von organischen und anorganischen Farbstoffen aus Wässern auszunutzen. Dazu werden die Abwässer in einen an sich bekannten Rührbehälter gegeben und mit trockener Elektrofilterasche oder Flugstaub in einer Menge von $10 \text{ kg}/\text{m}^3$ bis $150 \text{ kg}/\text{m}^3$ Abwasser versetzt.

In einer an sich bekannten nachgeschalteten Absetzvorrichtung, z. B. einem Eindicker, werden bei einer Verweilzeit von 1 bis 3 Stunden, vorzugsweise von 1 Stunde, die farbstoffbeladenen Feststoffphasen durch Sedimentation abgetrennt und die entfärbte Klarwasserphase in den Vorfluter abgeleitet.

Zur Entfärbung von Wässern, die Gemische aus organischen und anorganischen Farbstoffen enthalten, werden die Wässer je nach Konzentration an organischen und anorganischen Farbstoffen zur Adsorption über xylithaltige Abprodukte geleitet und zur anschließenden Flockung mit Elektrofilterasche oder Flugstaub versetzt bzw. zur Flockung mit Elektrofilterasche oder Flugstaub versetzt und anschließend zur Adsorption über xylithaltige Abprodukte geleitet.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich die im allgemeinen kompliziert aufzubereitenden gefärbten Abwässer mit billigen und in großem Umfang zur Verfügung stehenden Abprodukten des Industriezweiges Kohle und Energie, wie Naßaschexylit, teilverkokter Aschexylit und Elektrofilterasche, vorteilhafter und in einfacher Weise aufbereiten, indem die Farbkomponenten reduziert oder ganz beseitigt werden, wobei ein vorflutgerechter Reinigungseffekt erreicht wird.

Dadurch wird eine Verringerung der O_2 -Zehrung im Vorfluter ermöglicht und die Kosten für die nachgeordneten Wassernutzer sinken.

Ein weiterer Vorteil des erfassungsgemäßen Verfahrens ist sein geringer Bedienungsaufwand infolge einer einfachen Technologie.

An Hand von reinen organischen wasserlöslichen Farbstoffen wurde der Nachweis erbracht, daß die Abprodukte teilverkokter Aschexylit bzw. Xylit und Elektrofilteraschen eingesetzt werden können.

Ausführungsbeispiel 1

Für die Laborversuche wurden folgende organische Farbstofflösungen mit einer Konzentration von 100 mg/l verwendet:

Methylenblau, Malachitgrün, Eriochromblauschwarz R, Eriochromschwarz T, Eriochromrot, Murexid, Toluidinblau O und Thionin. Die Lichtdurchlässigkeit der Lösung liegt zwischen 0 und 20 %. Je 100 mg der o. g. Farbstoffe werden in 1 l Wasser gelöst und über eine Adsorptionssäule mit einem Durchmesser von 7,3 cm und einer Xylitmenge von 800 g bei optimalen Durchflußmengen von 50 ml/min gegeben. Das entspricht einer Strömungsgeschwindigkeit von 7 m/h.

Die Entfärbungseffekte liegen je nach Strömungsgeschwindigkeit und Konzentration der Farbstoffe zwischen 25 % und 100 %.

Zur Flockung mit Elektrofilterasche wurden ebenfalls die o. g. Testlösungen verwendet.

In die jeweiligen Farbstofflösungen mit pH-Wert 7,0, 3,0 und 1,5 wurden 60 g bzw. 100 g, das entspricht 60 kg/m^3 bzw. 100 kg/m^3 , Elektrofilterasche gegeben und 5 min gerührt. Nach Sedimentation bzw. Filtration der Suspension über einen Faltenfilter ergaben sich Entfärbungseffekte gegenüber der Ausgangslösung von 90 bis 100 %.

Ausführungsbeispiel 2

10 l biologisch gereinigtes Abwasser mit einer Nichtdurchlässigkeit von $< 20 \%$ und einem pH-Wert von 8 werden über einen mit Xylit gefüllten Adsorber, Fläche $41,8 \text{ cm}^2$, mit einer Durchflußgeschwindigkeit von $0,6 \text{ l/h}$ geleitet. Der Entfärbungseffekt beträgt 50% .

Ausführungsbeispiel 3

(siehe Figur 1)

Das Abwasser gelangt in den Rührbehälter 2 durch Leitung 1. In diesen Behälter wird unter Rühren trockene Filterasche über Zugabeweg 12 eingetragen, wobei die Farbstoffkomponenten elektrochemisch an die Aschepartikel gebunden werden. Durch Leitung 11 kann zur pH-Wert-Einstellung Säure zudosiert werden. Dann wird das Asche-Wasser-Gemisch über die Leitungen 5 bzw. 6 zum Absetzbehälter 3 oder zum Filter 4 geführt. Das abgetrennte Klarwasser wird entweder durch die Leitungen 7 bzw. 10 dem Vorfluter 16 zugeführt bzw. bei sauren oder alkalischen Wässern durch den Neutralisationsbehälter 15 geschickt, in dem durch Leitung 17 ein Neutralisationsmittel dosiert wird, um ein Abwasser mit einem pH-Wert von 6 bis 8 zu erhalten.

Der farbstoffbeladene Ascherückstand aus dem Absetzbehälter 3 bzw. der Filtterrückstand aus dem Filter 4 wird über die Leitungen 8 bzw. 9 zur Deponie gegeben.

Ausführungsbeispiel 4

(siehe Figur 2)

Das Abwasser gelangt durch Leitung 1 in den Adsorber 13, der über den Zugabeweg 14 mit Xylit, NaBaschexylit, teilverkoktem Xylit, oder thermisch oder chemisch aktivierter Asche mit Xylit gefüllt wird.

Durch Leitung 18 wird das entfärbte Abwasser und durch Leitung 12 die Elektrofilterasche in den Rührbehälter 2 eingetragen. In diesem Behälter 2 werden die Farbstoffe elektrochemisch an die Aschepartikel gebunden. Durch Leitung 5 gelangt das Asche-Wasser-Gemisch in den Absetzbehälter 3, in dem durch Sedimentation die Feststoffe abgetrennt werden bzw. durch Leitung 6 in den Filter 4, wo durch Filtration die Trennung erfolgt. Die bei den jeweils angewendeten Trennungsvorfahren anfallenden Rückstände werden durch die Leitungen 8 und 9 einer Deponie zugeführt. Das gereinigte Abwasser (Leitung 7, 9 und 19) wird dem Vorfluter zugeführt.

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Wässern, die echt gelöste und/oder kolloidal verteilte anorganische und/oder organische Farbstoffe bis ca. 20 kg/m^3 enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß in die bei einem pH-Wert von 1 bis 14 anfallenden, vorzugsweise auf einen pH-Wert von 6 bis 8 eingestellten Wasser, über adsorbierend wirkende Abprodukte, wie Naßasche, Xylit, Naßaschexylit, teilverkokter Aschexylit und thermisch oder chemisch aktivierter Xylit, geleitet werden und/oder in die Wasser trockene Elektrofilterasche oder Flugstaub eingetragen und die Farbstoffe durch die Aschepartikel geflockt und elektrochemisch gebunden werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Abwasser über Rohxylit, aktivierten Rohxylit oder xylithaltige Abprodukte oder teilverkokten Aschexylit mit einer Flächenbelastung bis zu 10 m^3 je m^2 Adsorberfläche und Stunde, insbesondere 3 bis $0,5 \text{ m}^3$ je m^2 Adsorberfläche und Stunde geleitet wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrofilterasche oder Flugstäube in Mengen von 10 kg/m^3 Abwasser bis 150 kg/m^3 Abwasser eingetragen werden.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine pH-Wert-Absenkung im Bereich 1,5 bis 6,0 eingestellt wird.

5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t , daß in Abhängigkeit der Farbstoffe im Abwasser
folgende Verfahrensstufen gekoppelt werden:

- Adsorption an Rohxylit, thermisch oder chemisch aktiviertem
Xylit, xylithaltigen Abprodukten bzw. teilverkoktem Aschexylit
und nachgeschaltete Flockung mit Elektrofilterasche oder Flug-
staub
- vorgeschaltete biologische Reinigungsstufe und nachgeschaltete
Flockung mit Elektrofilterasche oder Flugstaub
- vorgeschaltete biologische Reinigungsstufe und nachgeschaltete
Adsorption an aktiviertem Xylit, Rohxylit, xylithaltigen Ab-
produkten bzw. teilverkoktem Aschexylit
- vorgeschaltete biologische Reinigungsstufe und nachgeschaltete
Adsorption an Rohxylit, aktiviertem Xylit, xylithaltigen Ab-
produkten bzw. teilverkoktem Aschexylit und Flockung mit Elek-
trofilterasche oder Flugstaub
- vorgeschaltete biologische Reinigungsstufe und nachgeschaltete
Flockung mit Elektrofilterasche oder Flugstaub und nachgeschal-
tete Adsorption an Rohxylit, aktiviertem Xylit, xylithaltigen
Abprodukten bzw. teilverkoktem Aschexylit.

- Hierzu 2 Blatt Zeichnungen -

Figure 1



