

(19)



Deutsches  
Patent- und Markenamt



(10) **DE 10 2014 217 797 A1** 2016.03.10

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2014 217 797.9**

(22) Anmeldetag: **05.09.2014**

(43) Offenlegungstag: **10.03.2016**

(51) Int Cl.: **C02F 1/28 (2006.01)**

**C02F 1/56 (2006.01)**

**C02F 1/58 (2006.01)**

**C02F 1/62 (2006.01)**

**B01D 21/01 (2006.01)**

**C08L 5/08 (2006.01)**

(71) Anmelder:

**BioLog Biotechnologie und Logistik GmbH,  
06188 Landsberg, DE; Leibniz-Institut für  
Polymerforschung Dresden e.V., 01069 Dresden,  
DE**

(72) Erfinder:

**Schwarz, Simona, 01468 Moritzburg, DE;  
Steinbach, Christine, 01187 Dresden, DE; Heppe,  
Andreas, 06188 Landsberg, DE**

(74) Vertreter:

**Patentanwälte Rauschenbach, 01187 Dresden, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

<b>DE</b>	<b>31 31 411</b>	<b>A1</b>
<b>DE 10 2012 201 438</b>		<b>A1</b>
<b>US 2014 / 0 008 305</b>		<b>A1</b>
<b>WO</b>	<b>95/33690</b>	<b>A1</b>

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Schwermetallabtrennung in Flüssigkeiten**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft ein Verfahren zur Schwermetallabtrennung in Flüssigkeiten, wie es beispielsweise zur Entfernung von Schwermetallionen aus Trink- oder Brauchwässern eingesetzt werden kann.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Angabe eines Verfahrens zur Schwermetallabtrennung in Flüssigkeiten und in der Angabe eines Verfahrens zur Abtrennung von Schadstoffen, welche hocheffektiv arbeiten und eine gute Ausbeute an wiederverwertbaren Schwermetallen und/oder abgetrennten Schadstoffen aufweisen.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Schwermetallabtrennung in Flüssigkeiten, bei dem Flüssigkeiten, in denen sich Schwermetalle und/oder Schwermetallionen in Lösung und/oder Suspension befinden, mit 0,01–20,00 Ma-% Chitosan-Polyacrylsäure-Partikeln, bezogen auf den bei der technischen Herstellung aus dem Chitin als flockig oder schuppig anfallender gemahlener oder ungemahlener Feststoff, gemischt und nach Separierung der Schwermetall-Chitosan-Polyacrylsäure-Verbunde und/oder Schwermetallionen-Chitosan-Polyacrylsäure-Verbunde diese von der Flüssigkeit abgetrennt und einer Lagerung und/oder Weiterverarbeitung unterzogen werden.

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft ein Verfahren zur Schwermetallabtrennung in Flüssigkeiten, wie es beispielsweise zur Entfernung von Schwermetallionen aus Trink- oder Brauchwässern eingesetzt werden kann.

**[0002]** Die Abtrennung von Schwermetallen, die nicht biologisch abbaubar, toxisch und kanzerogen sind, aber andererseits wertvolle Rohstoffe darstellen, ist sowohl aus ökologischen als auch aus ökonomischen Gründen notwendig. Bisher konzentrierte sich die Forschung auf die Entfernung von Schwermetallionen aus Trink- oder Brauchwässern, meist ohne eine weitere Verwertung der abgetrennten Metalle, da die vorliegenden Konzentrationen sehr gering waren. In neuerer Zeit, bei wachsendem Verbrauch und steigenden Weltmarktpreisen der Schwermetalle und der Verknappung der wertvollen Rohstoffe, ist es notwendig, effiziente Strategien zur Aufbereitung und anschließenden Wiederverwertung von Schwermetallen zu entwickeln. Diese fallen in vielen Bereichen der Wirtschaft an, wie z. B.:

- in Bädern der Galvanikindustrie,
- in Spülwässern von Rauchgasentschwefelungsanlagen,
- in Produktions- oder Spülwässern bei der Solar- oder Leiterplattenherstellung,
- in Schlacken der metallurgischen Industrie (in der auch seltene Metalle enthalten sind),
- in metallhaltigen Konzentraten aus verbrauchten Ofenausmauerungen des pyrometallurgischen Edelmetallrecyclings,
- in Abprodukten von Edelstahlwerken
- beim Recycling von Elektronikschrott,
- bei der Lederherstellung
- in Bergbauwässern (Pb, Cd, Zn).

**[0003]** Gerade in Sachsen hinterließ der jahrhundertelange intensive Bergbau weithin sichtbare äußere Spuren. Meist bleiben darüber hinaus auch unsichtbare Hinterlassenschaften zurück, die die Gewässer im Umfeld der Abbaugelände betreffen. Dort, wo Bergleute Uran, Blei, Kupfer, Zink oder Silber aus dem Gestein schürften, finden sich auch heute noch Grund- und Stollenwässer, die mit Schwermetallen verunreinigt sind. Die ökologischen Auswirkungen der Bergbauaktivität auch nach Stilllegung der Bergwerke geraten mehr und mehr ins Bewusstsein der Öffentlichkeit. Gewässerversauerung und Gewässerkontamination durch Schwermetalle sind in vielen Bergbauregionen Sachsens ein Kernproblem. Durch Ablagerung von schwermetallhaltigem Abraummaterial oder infolge von Grundwasserniveauänderungen kommen vormals unter Sauerstoffabschluss gelagerte Mineralien in Kontakt mit Luftsauerstoff. Biotische und abiotische Verwitterungsprozesse werden eingeleitet oder verstärkt, die in der Folge zu Gewässerversauerung und Schwermetallmobilisierung führen und

umliegende Ökosysteme, Grund- und Oberflächenwasser gefährden.

**[0004]** Schwermetalle können heute in technischen Verfahren durch unterschiedliche physikalische, chemische und biologische Mechanismen aus Abwässern entfernt werden. Zu den technisch nutzbaren Möglichkeiten zur Schwermetalleliminierung zählen u. a. Adsorptionsprozesse, Ionenaustauschprozesse, Membrantrennverfahren, Reaktivextraktion oder elektrochemische Prozesse.

**[0005]** Als Standardverfahren für größere Volumenströme und für komplex zusammengesetzte Abwässer ist die Fällung anzusehen. Dabei werden Schwermetalle durch Neutralisation mit Natronlauge oder Kalk als schwerlösliche Hydroxide ausgefällt oder es wird eine Kombination aus Fällung und Flockung verwendet, um Schwermetalle aus Abwässern abzutrennen, wobei die Flockung mit anorganischen Flockungsmitteln, wie Eisen- oder Aluminiumsalzen erfolgt. Die Folge ist das Auftreten von voluminösen Schlammern, die sich durch einen relativ geringen Metallgehalt auszeichnen und zur Zeit kostenintensiv deponiert werden müssen,

**[0006]** Den Stand der Technik bestimmende Verfahren sind meist Verfahrenskombinationen, die über die einfache Neutralisationsfällung und Flockenseparation hinausgehen. In der Abwasserbehandlung der metallverarbeitenden Industrie mit den umfassendsten Auflagen hinsichtlich der Schwermetalleliminierung werden die Kombinationen mit nachgeschalteten Tiefbettfiltern und Ionenaustauschern bevorzugt

**[0007]** Weiter sind Verfahren mittels Membrantrennung oder Elektrolyse zur Abtrennung der Schwermetalle bekannt, die als kostenintensiv und auch ineffektiv (teure Betriebs-Wartungskostensysteme) gelten, insbesondere wenn geringe Konzentrationen der Schwermetalle aus Wässern entfernt werden sollen. Aus diesem Grund wird intensiv nach neueren Wegen sowohl zur Abtrennung als auch Wiedergewinnung von Schwermetallen aus Abwässern gesucht. Als erfolgversprechendere Technologien werden u. a. die Adsorption der Schwermetalle an Biomasse, wie Pflanzen als auch Mikroben (Nu'ria Fiol, et al: Bioresource Technology 99 (2008) 5030–5036; Potsangbam Albino Kumar, et al: Chemical Engineering Journal 141 (2008) 130–140), oder die Adsorption der Schwermetalle an speziellen Polymeren, wie dem natürlichen Polymer Chitosan (T. N. de Castro Dantas et al: Langmuir 2001, 17, 4256–4260; Dinu, M. V.; Chemical Eng. Journal 160 (2010) 157–163; Chihpin Huang et al: Wat. Res. Vol. 34, No. 3, pp. 1057–1062, 2000; Bratskaya, S. Y. et al: Physicochemical and Engineering Aspects 339(1–3): 140–144; Dinu, M. V. et al: Chemical Engineering Journal 160 (1): 157–163; Dragan, E. S. et al: Bioresource Technology 101(2): 812–817) beschrieben.

**[0008]** Allen Lösungen des Standes der Technik ist gemeinsam, dass die Abtrennung von Schwermetallen in Flüssigkeiten noch nicht effektiv genug und auch noch nicht mit ausreichender Ausbeute im industriellen Maßstab realisierbar ist.

**[0009]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Angabe eines Verfahrens zur Schwermetallabtrennung in Flüssigkeiten, welches hocheffektiv arbeitet und eine gute Ausbeute an wiederverwertbaren Schwermetallen realisiert. Die Aufgabe der Erfindung besteht weiterhin in einem Verfahren zur Abtrennung von Schadstoffen, welches hocheffektiv arbeitet und eine gute Ausbeute an abgetrennten Schadstoffen aufweist.

**[0010]** Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

**[0011]** Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Schwermetallabtrennung in Flüssigkeiten werden Flüssigkeiten, in denen sich Schwermetalle und/oder Schwermetallionen in Lösung und/oder Suspension befinden, mit 0,01–20,00 Ma.-% Chitosan-Polyacrylsäure-Partikeln, bezogen auf den bei der technischen Herstellung aus dem Chitin als flockig oder schuppig anfallender gemahlener oder ungemahlener Feststoff, gemischt und nach Separierung der Schwermetall-Chitosan-Polyacrylsäure-Verbunde und/oder Schwermetallionen-Chitosan-Polyacrylsäure-Verbunde diese von der Flüssigkeit abgetrennt und einer Lagerung und/oder Weiterverarbeitung unterzogen.

**[0012]** Vorteilhafterweise werden die separierten Schwermetall-Chitosan-Polyacrylsäure-Verbunde und/oder Schwermetallionen-Chitosan-Polyacrylsäure-Verbunde einer Temperaturerhöhung oberhalb der Verbrennungstemperatur von Chitosan unterzogen.

**[0013]** Ebenfalls vorteilhafterweise werden als Flüssigkeiten Galvanikbäder, Spülwässer von Rauchgasentschwefelungsanlagen, Produktions- oder Spülwässer bei der Solarmodul- oder Leiterplattenherstellung, suspendierte zerkleinerte Schlacken der metallurgischen Industrie, suspendierte zerkleinerte metallhaltige Konzentrate aus verbrauchten Ofenausmauerungen des pyrometallurgischen Edelmetallrecyclings, Suspensionen aus zerkleinerten Abprodukten von Edelstahlwerken, Suspensionen aus zerkleinerten Elektronikschrott, Abwässer der Lederindustrie, Bergbauwässer eingesetzt.

**[0014]** Weiterhin vorteilhafterweise werden als Schwermetalle und/oder Schwermetallionen Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Hg, Fe oder andere mehrwertige Metalle, wie Uran, abgetrennt.

**[0015]** Und auch vorteilhaft ist es, wenn die Separierung der Schwermetall-Chitosan-Polyacrylsäure-Verbunde und/oder Schwermetallionen-Chitosan-Polyacrylsäure-Verbunde mittels Absetzens, Fällens, Filterns und/oder Dekantierens realisiert wird.

**[0016]** Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Abtrennung von Schadstoffen werden Schadstoffe in Lösung und/oder in einer Suspensionen und/oder in einem Gas auf einen Feststoff, in ein Gas und/oder in eine Flüssigkeit gegeben oder ein Feststoff, ein Gas und/oder eine Flüssigkeit wird zu einer Lösung und/oder einer Suspension und/oder einem Gas mit Schadstoffen zugegeben, wobei der Feststoff, das Gas und/oder die Flüssigkeit mindestens 0,01 Ma.-% Chitosan-Polyacrylsäure-Partikel, bezogen auf den bei der technischen Herstellung aus dem Chitin als flockig oder schuppig anfallender gemahlener oder ungemahlener Feststoff, aufweisen, nachfolgend wird eine Separierung der Schadstoff-Chitosan-Polyacrylsäure-Verbunde von dem Feststoff, dem Gas und/oder der Flüssigkeit realisiert und die abgetrennten Schadstoff-Chitosan-Polyacrylsäure-Verbunde werden einer Lagerung und/oder Weiterverarbeitung unterzogen.

**[0017]** Vorteilhafterweise werden sowohl bei dem Verfahren zur Schwermetallabtrennung in Flüssigkeiten als auch bei dem Verfahren zur Abtrennung von Schadstoffen aus Gasen oder Flüssigkeiten Chitosan-Polyacrylsäure-Partikel als Feststoff in Form von Flocken oder Schuppen oder Pulver oder Granulat zugegeben.

**[0018]** Ebenfalls vorteilhafterweise werden bei dem Verfahren zur Schwermetallabtrennung in Flüssigkeiten als auch bei dem Verfahren zur Abtrennung von Schadstoffen aus Gasen oder Flüssigkeiten 0,05–5,00 Ma.-% Chitosan-Polyacrylsäure-Partikel zugegeben.

**[0019]** Vorteilhaft bei dem Verfahren zur Abtrennung von Schadstoffen ist auch, dass ein Feststoff eingesetzt wird, der zu 5 bis 100 % aus Chitosan-Polyacrylsäure-Partikeln in Partikelform oder als Formkörper besteht.

**[0020]** Weiterhin vorteilhafterweise werden bei dem Verfahren zur Schwermetallabtrennung in Flüssigkeiten als auch bei dem Verfahren zur Abtrennung von Schadstoffen aus Gasen oder Flüssigkeiten Chitosan-Polyacrylsäure-Partikel mit Partikelgrößen von 5 µm–10 mm eingesetzt.

**[0021]** Und auch vorteilhafterweise werden bei dem Verfahren zur Schwermetallabtrennung in Flüssigkeiten als auch bei dem Verfahren zur Abtrennung von Schadstoffen aus Gasen oder Flüssigkeiten weitere natürliche und/oder synthetische Polyelektrolyte und/oder Polyelektrolytkomplexe zugegeben, wobei

noch vorteilhafterweise 0,001–10,000 Ma.-% natürliche und/oder synthetische Polyelektrolyte und/oder Polyelektrolytkomplexe zugegeben werden.

**[0022]** Weiterhin erfindungsgemäß werden bei dem Verfahren zur Herstellung von Chitosan-Polyacrylsäure-Partikeln mindestens 60–99 Ma.-% Chitosanpartikel mit 0,1–15 Ma.-% Polyacrylsäure mit einem Molekulargewicht von 500.000 bis 5.000.000 mol gemischt und die trockene Mischung auf Temperaturen ab 75 °C aufgeheizt, unter Druck von mindestens 0,2 MPa zu einem partikelförmigen Körper gepresst und nachfolgend abgekühlt.

**[0023]** Vorteilhafterweise wird 1–10 Ma.-% Polyacrylsäure eingesetzt.

**[0024]** Und auch vorteilhafterweise wird die Mischung in einen mineralischen oder organischen Füllkörper gegeben, aufgeheizt und abgekühlt.

**[0025]** Ebenfalls vorteilhafterweise wird die Mischung auf Temperaturen zwischen 80°C und 130°C erhitzt und mit einem Druck von mindestens 1 MPa gepresst und abgekühlt.

**[0026]** Weiterhin vorteilhafterweise werden die partikelförmigen Körper in eine andere Form gebracht und/oder auf ein Substrat aufgebracht.

**[0027]** Mit der erfindungsgemäßen Lösung wird es erstmals möglich, auf einfache und gut reproduzierbare Art und Weise Schwermetalle in Flüssigkeiten und/oder Schadstoffen aus Gasen oder Flüssigkeiten hocheffektiv abzutrennen und eine gute Ausbeute an wiederverwertbaren Schwermetallen und/oder an abgetrennten Schadstoffen zu erreichen.

**[0028]** Realisiert wird dies einerseits durch ein Verfahren, bei dem Flüssigkeiten, in denen sich Schwermetalle und/oder Schwermetallionen in Lösung und/oder Suspension befinden, eingesetzt werden. Dies können beispielsweise Galvanikbäder, Spülwässer von Rauchgasentschwefelungsanlagen, Produktions- oder Spülwässer bei der Solarmodul- oder Leiterplattenherstellung, suspendierte zerkleinerte Schlacken der metallurgischen Industrie, suspendierte zerkleinerte metallhaltige Konzentrate aus verbrauchten Ofenausmauerungen des pyrometallurgischen Edelmetallrecyclings, Suspensionen aus zerkleinerten Abprodukten von Edelstahlwerken, Suspensionen aus zerkleinerten Elektronikschrott, Abwässer der Lederindustrie oder Bergbauwässer sein.

**[0029]** In diese Flüssigkeiten mit Schwermetallen und/oder Schwermetallionen werden erfindungsgemäß 0,01–20,00 Ma.-% Chitosan-Polyacrylsäure-Partikel, bezogen auf den bei der technischen Herstellung aus dem Chitin als flockig oder schuppig an-

fallender gemahlener oder ungemahlener Feststoff, zugegeben.

**[0030]** Im Unterschied zu den Lösungen des Standes der Technik, in denen auch Chitosan zu Flüssigkeiten mit Schwermetallen und/oder Schwermetallionen zugegeben wird, jedoch ausschließlich in Form einer Lösung, als Hydrogel, als Mikroemulsion oder als modifiziertes Chitosan in Lösung oder an anorganischen Materialien adsorbiertes Chitosan, wird in der erfindungsgemäßen Lösung das Chitosan gemeinsam mit Polyacrylsäure als Partikel in fester Form zugegeben. Dies ist nach dem Stand der Technik nicht bekannt.

**[0031]** Erfindungsgemäß konnte gefunden werden, dass Chitosanpartikel in Bezug auf ihre Affinität zu Metallen, insbesondere zwei- und höherwertige Metalle, eine sehr hohe Adsorptionskraft besitzen, die weit höher ist als die rein stöchiometrische Bindung der Metallionen über Komplexbindungen oder Anbindung an Aminogruppen. Nach Untersuchungen mit dem Elektronenrastermikroskop wurde festgestellt, dass Chitosanpartikel und mit Chitosan beschichtete Flächen und Körper die Grundlage für eine Kristallbildung von Metallsalzen bilden. Am Beispiel der Eisensulfatabscheidung konnte im Praxisbeispiel gezeigt werden, dass die Metallbindung etwa das 10- bis 100 fache des Chitosangewichtes je nach Partikelgröße und -form beträgt. Diese enorme Bindung von Metallen bietet sich an für schlecht abzureinigende Metalle, wie Arsen, Cadmium und Uran, die große Umweltprobleme verursachen können. Die Adsorptionsraten erreichen dabei in Abhängigkeit von pH-Wert, Temperatur und Zeit um die 80–100%.

**[0032]** Der Nachteil solcher reiner Chitosanpartikel und mit Chitosan beschichteter Flächen ist jedoch, dass die Partikel bei Kontakt mit Flüssigkeiten mit pH-Werten kleiner 5 in Lösung gehen und nach anfänglicher Bindung bei Sättigung die Beschichtung angelöst und mit einem Flüssigkeitsstrom ausgespült werden.

**[0033]** Überraschenderweise wurde erfindungsgemäß festgestellt, dass Chitosan-Polyacrylsäure-Polymere in Partikelform wesentlich stabilere Beschichtungen bilden und die Adsorptionsraten noch gesteigert werden konnten.

**[0034]** Hergestellt werden die erfindungsgemäß eingesetzten Chitosan-Polyacrylsäure-Partikel indem 60–99 Ma.-% Chitosanpartikel mit 0,1–15 Ma.-% Polyacrylsäure mit einem Molekulargewicht von 500.000 bis 5.000.000 mol gemischt und die trockene Mischung auf Temperaturen ab 75 °C aufgeheizt, unter Druck von mindestens 0,2 MPa zu einem partikelförmigen Körper gepresst und nachfolgend abgekühlt werden. Vorteilhafterweise werden 1–10 Ma.-% Polyacrylsäure eingesetzt, die Mischung vorteilhafter-

weise in einen mineralischen oder organischen Füllkörper gegeben, vorteilhafterweise auf Temperaturen zwischen 80°C und 130°C erhitzt und mit Druck von mindestens 1 MPa gepresst. Die hergestellten partikelförmigen Körper können auf ein Substrat aufgebracht werden.

**[0035]** Das Chitosan-Polyacrylsäure-Polymer, welches erfindungsgemäß eingesetzt wird, wird als Partikel vorteilhafterweise in Form von Flocken oder Schuppen oder Pulver oder Granulat zugegeben.

**[0036]** Die Chitosan-Polyacrylsäure-Partikel werden in der Flüssigkeit, in denen sich Schwermetalle und/oder Schwermetallionen in Lösung und/oder Suspension befinden, eingebracht und dort gut gemischt, damit eine möglichst gut homogenisierte Verteilung der Chitosan-Polyacrylsäure-Partikel in der Flüssigkeit erreicht wird. Dabei kann ein Homogenisierungswerkzeug, wie beispielsweise ein Rührer, eingesetzt werden. Die Chitosan-Polyacrylsäure-Partikel können zwischen 1 min bis 24 h in der Flüssigkeit verbleiben und danach separiert werden. Je kürzer umso günstiger, jedoch ist bei einer sehr geringen Konzentration an Schwermetallen und/oder Schwermetallionen von beispielsweise 0,001 g/l eine längere Verweilzeit der Chitosan-Polyacrylsäure-Partikel in der Flüssigkeit vorteilhafter. Der besondere Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht auch darin, dass auch Schwermetalle und/oder Schwermetallionen mit solch geringen Konzentrationen effektiv abgetrennt werden können.

**[0037]** Die Chitosan-Polyacrylsäure-Partikel werden vorteilhafterweise mit Partikelgrößen von 5 µm–10 µm eingesetzt. Dabei ist es umso vorteilhafter, je geringer die Partikelgröße und damit umso größer die Oberfläche der eingesetzten Chitosan-Polyacrylsäure-Partikel ist.

**[0038]** Vorteilhafterweise beträgt der Deacetylierungsgrad der verwendeten Chitosane 80–95 %.

**[0039]** Nach der Zugabe der Chitosan-Polyacrylsäure-Partikel erfolgt unverzüglich die Anlagerung der Schwermetalle und/oder Schwermetallionen an die Chitosan-Polyacrylsäure-Partikel, so dass Schwermetall-Chitosan-Polyacrylsäure-Verbunde und/oder Schwermetallionen-Chitosan-Polyacrylsäure-Verbunde entstehen.

**[0040]** Sofern die Flüssigkeit mit den Schwermetallen und/oder Schwermetallionen gefärbt ist, wie z.B. bei Kupferionen, so tritt während der Entstehung der Schwermetall-Chitosan-Polyacrylsäure-Verbunde und/oder Schwermetallionen-Chitosan-Polyacrylsäure-Verbunde in vielen Fällen ein Farbwechsel der Flüssigkeit auf, da die beispielsweise am Chitosan-Polyacrylsäure-Feststoff adsorbierten Kupferionen eine blaue Färbung des Feststoffes und eine Ent-

färbung der überstehenden Flüssigkeit zeigen. Selbst wenn Schwermetallionenlösungen, wie z. B. Kupferlösungen, in so geringen Ionenkonzentrationen vorliegen, dass die Lösungen farblos sind, findet eine sehr gute Abtrennung und eine Blaufärbung des Feststoffes mit adsorbierten Kupferionen statt. Die Farbänderung ist im Falle von Kupferlösungen sehr gut an der Blaufärbung der Schwermetallionen-Chitosan-Polyacrylsäure-Verbunde zu erkennen und im Falle von Eisen(II)-Lösungen an einer Orangefärbung. Die Abtrennung der Schwermetalle aus der Flüssigkeit kann somit gut über die Farbänderung mit einem Photometer kontrolliert werden.

**[0041]** Diese Schwermetall-Chitosan-Polyacrylsäure-Verbunde und/oder Schwermetallionen-Chitosan-Polyacrylsäure-Verbunde werden von der Flüssigkeit separiert, was durch Absetzen, Fällern, Filtern und/oder Dekantieren realisiert wird.

**[0042]** Der so erhaltene Feststoff aus Schwermetall-Chitosan-Polyacrylsäure-Verbunden und/oder Schwermetallionen-Chitosan-Polyacrylsäure-Verbunden wird entweder gelagert und/oder einer Weiterverarbeitung unterzogen. Die Weiterverarbeitung kann durch eine Temperaturerhöhung bis oberhalb der Verbrennungstemperatur von Chitosan realisiert werden. Es entstehen reine Metallschmelzen, da das Chitosan oberhalb von 200°C zu Kohlendioxid und N-Gase oxidiert wird. Dieser Feststoff kann leicht für die Wiederverwendung der Schwermetalle eingesetzt werden.

**[0043]** Vorteilhafterweise können dem Verfahren in der Flüssigkeit weitere natürliche und/oder synthetische Polyelektrolyte und/oder Polyelektrolytkomplexe zugegeben werden. Durch die Zugabe derartiger Polyelektrolyte und/oder Polyelektrolytkomplexe kann die Separation der Schwermetall-Chitosan-Polyacrylsäure-Verbunde und/oder Schwermetallionen-Chitosan-Polyacrylsäure-Verbunde weiter verbessert werden. Vorteilhafterweise können 0,001–10,000 Ma.-% an natürlichen und/oder synthetischen Polyelektrolyten und/oder Polyelektrolytkomplexen zugegeben werden.

**[0044]** Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein optimiertes effizientes Verfahren zur Abtrennung von Schwermetallen und/oder Schwermetallionen aus Flüssigkeiten angegeben, welches auch bei geringen Metallgehalten gute Ausbeuten realisiert und damit auch gut industriell einsetzbar ist. Weiterhin wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahren eine nahezu vollständige Abtrennung der Schwermetalle und/oder Schwermetallionen aus der Flüssigkeit erreicht. Aus der überstehenden Flüssigkeit können die Schwermetalle und/oder Schwermetallionen bis zu 100 % entfernt werden.

**[0045]** Erfindungsgemäß realisiert wird die Abtrennung von Schadstoffen andererseits durch ein Verfahren, bei dem Schadstoffe in Lösung und/oder in einer Suspension und/oder in einem Gas auf einen Feststoff, in ein Gas und/oder in eine Flüssigkeit gegeben werden oder ein Feststoff, ein Gas und/oder eine Flüssigkeit zu einer Lösung und/oder einer Suspension und/oder einem Gas mit Schadstoffen zugegeben werden. Die Schadstoffe können dabei in einer Flüssigkeit gelöst oder suspendiert sein oder sich in einem gasförmigen Zustand befinden oder von einem Gas getragen werden. Die Flüssigkeiten für die Lösung oder Suspension können erfindungsgemäß einzelne Flüssigkeiten oder Flüssigkeitsgemische sein. Sie können Lösungsmittel und/oder Suspendiermittel enthalten. Die Gase können erfindungsgemäß ebenfalls einzelne Gase oder Gasgemische oder Luft sein.

**[0046]** Die schadstoffenthaltenden Flüssigkeiten oder Gase können erfindungsgemäß auf einen Feststoff gegeben werden oder ein Feststoff kann zu den oder in die schadstoffenthaltenden Flüssigkeiten oder Gase gegeben werden. Derartige Feststoffe können Pulver oder Fasern oder Formkörper aus Pulvern und/oder Fasern sein, wie beispielsweise aus Pulvern gepresste poröse Formkörper oder Netzwerke oder textile Flächengebilde aus Fasern, wie beispielsweise Filtermaterialien, oder Beschichtungen, wie beispielsweise in Kaffee- und Teepads auf der wasserzugewandten Seite, oder auf Tapeten in Räumen mit hoher Formaldehyd- oder Nikotinbelastung.

**[0047]** Die schadstoffenthaltenden Flüssigkeiten oder Gase können erfindungsgemäß in oder zu einem Gas gegeben werden.

**[0048]** Die schadstoffenthaltenden Flüssigkeiten oder Gase können erfindungsgemäß in oder zu einer Flüssigkeit gegeben werden, wobei die Flüssigkeit eine Lösung oder eine Suspension ist.

**[0049]** Schadstoffe können neben Schwermetallen und Schwermetallionen beispielsweise Huminsäuren, Pharmaka, Gerüche, wie Nikotin-, Formalin-, Fisch- oder Maischegerüche in Brauereien oder Gaststätten sein.

**[0050]** Die Feststoffe, Gase und/oder Flüssigkeiten, die erfindungsgemäß mit den schadstoffenthaltenden Flüssigkeiten oder Gase kontaktiert werden, enthalten 0,01–20,00 Ma.-% Chitosan-Polyacrylsäure-Partikeln, bezogen auf den bei der technischen Herstellung aus dem Chitin als flockig oder schuppig anfallender gemahlener oder ungemahlener Feststoff.

**[0051]** Die Chitosan-Polyacrylsäure-Partikel können in den Flüssigkeiten gelöst, suspendiert oder in den Gasen als Partikel oder im gasförmigen Zustand enthalten sein. In diesen Formen können sie beispielsweise zur Herstellung von stabilen Filtermaterialien

z.B. durch Autoklavieren, Extrudieren oder Partikel- und Formkörperpressen eingesetzt werden. Vorteilhaft ist es, gleichzeitig bei der Herstellung Partikel mit großen Oberflächen zu schaffen, z.B. dreidimensionale Hohlkörper (wie Denitrifikationskörper, Füllkörper bei Gaswäschen usw.), poröse Flächen durch Flachextrusion als Filtermaterial oder runde Partikel, wenn diese rückgespült werden sollen (analog Ionenaustauscher).

**[0052]** Wenn die schadstoffenthaltenden Flüssigkeiten oder Gase auf einen Feststoff gegeben worden sind oder ein Feststoff ist zu den oder in die schadstoffenthaltenden Flüssigkeiten oder Gase gegeben worden sind, bilden sich Schadstoff-Chitosan-Polyacrylsäure-Verbunde, bei denen die Schadstoffe auf dem Chitosan adsorbiert sind. Diese Schadstoff-Chitosan-Polyacrylsäure-Verbunde müssen nachfolgend von dem Feststoff, der Flüssigkeit und/oder dem Gas separiert werden, was beispielsweise durch Waschen oder Flüssigkeitsabtrennung erfolgen kann.

**[0053]** Die abgetrennten Schadstoff-Chitosan-Polyacrylsäure-Verbunde werden dann einer Lagerung und/oder Weiterverarbeitung unterzogen, beispielsweise durch Verbrennen.

**[0054]** Nachfolgend wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1

**[0055]** Zu 100 ml einer Kupfersulfatlösung mit einer Kupferkonzentration von 0,1 g/l werden 1 g Chitosan-Polyacrylsäure-Partikel als Feststoff mit einer mittleren Partikelgröße von 0,5 mm–10 mm gegeben. Die Suspension wird eine 2 Stunden gerührt und dann der Feststoff durch Filtration abgetrennt. Danach wurden folgende Werte der Flüssigkeit ermittelt:

Trübung: NTU,

Kupfergehalt der abgetrennten Ionen, Restkupfergehalt der Lösungen: < 5% der Ausgangskonzentration an Kupfer. Es konnten teils > 95 % Kupferionen abgetrennt werden.

#### Beispiel 2:

**[0056]** Zu 100 ml einer Nickelnitratlösung mit einer Nickelkonzentration von 0,1 g/l werden 1 g Chitosan-Polyacrylsäure-Partikel als Feststoff mit einer mittleren Partikelgröße von 10 µm–0,5 mm – gegeben. Die Suspension wird 2 h gerührt und dann der Feststoff durch Filtration abgetrennt. Danach wurde der Restnickelgehalt mit 20 % der Ausgangskonzentration an Nickel ermittelt. Es konnten 80 % Nickelionen abgetrennt werden.

## Beispiel 3:

**[0057]** 90 g pulverförmiges Chitosan wird mit 10 g Polyacrylsäure mit einem Molekulargewicht von 1.000.000 mol gemischt und in eine Pressform gegeben.

**[0058]** Nachfolgend wird das Gemisch bei 120 °C für 2 h bei einem Druck von MPa zu einem plattenförmigen Material gepresst, welches in 100 ml einer Kupfersulfatlösung mit einer Kupferkonzentration von 0,1 g/l gegeben wird. Nach 1 h kann das plattenförmige Material aus der Flüssigkeit entfernt werden und die verbleibende Flüssigkeit weist folgende Werte auf:

Trübung: NTU,

Kupfergehalt der abgetrennten Ionen, Restkupfergehalt der Lösungen: < 5% der Ausgangskonzentration an Kupfer. Es konnten > 95 % Kupferionen abgetrennt werden.

## Beispiel 4:

**[0059]** 85 g pulverförmiges Chitosan, 5 g Polyacrylsäure mit einem Molekulargewicht von 1.000.000 mol und 10 g Zeolith werden gemischt und in einem Extruder mit einer Innentemperatur von 85 °C zu sternförmigen Strängen extrudiert, abgekühlt und in sternförmige Matrizen geschnitten.

**[0060]** 10 dieser sternförmigen Matrizen werden in 100 ml einer Nickelnitratlösung mit einer Nickelkonzentration von 0,1 g/l gegeben. Nach 1 h können die Matrizen aus der Flüssigkeit entfernt werden. Danach wurde der Restnickelgehalt mit 10 % der Ausgangskonzentration an Nickel ermittelt. Es konnten 90 % Nickelionen abgetrennt werden.

## Beispiel 5:

**[0061]** 90 g Chitosan-Flocken werden mit 2 g Polyacrylsäure mit einem Molekulargewicht von 1.000.000 mol und mit 15 g Cellulosefasern flachextrudiert und streckgezogen. Das erhaltene flächige Material wird als Filtermaterial in einen Gasfilter an einem Schweißarbeitsplatz angebracht. Die gasförmigen Schadstoffe der Abgase beim Schweißprozess konnten zu 100 % von dem Filtermaterial aufgenommen werden.

## ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

### Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Nu'ria Fiol, et al: Bioresource Technology 99 (2008) 5030–5036; Potsangbam Albino Kumar, et al: Chemical Engineering Journal 141 (2008) 130–140 [0007]
- T. N. de Castro Dantas et al: Langmuir 2001, 17, 4256–4260; Dinu, M. V.; Chemical Eng. Journal 160 (2010) 157–163 [0007]
- Chihpin Huang et al: Wat. Res. Vol. 34, No. 3, pp. 1057–1062, 2000 [0007]
- Bratskaya, S. Y. et al: Physicochemical and Engineering Aspects 339(1–3): 140–144 [0007]
- Dinu, M. V. et al: Chemical Engineering Journal 160(1): 157–163 [0007]
- Dragan, E. S. et al: Bioresource Technology 101(2): 812–817 [0007]

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Schwermetallabtrennung in Flüssigkeiten, bei dem Flüssigkeiten, in denen sich Schwermetalle und/oder Schwermetallionen in Lösung und/oder Suspension befinden, mit 0,01–20,00 Ma.-% Chitosan-Polyacrylsäure-Partikeln, bezogen auf den bei der technischen Herstellung aus dem Chitin als flockig oder schuppig anfallender gemahlener oder ungemahlener Feststoff, gemischt und nach Separierung der Schwermetall-Chitosan-Polyacrylsäure-Verbunde und/oder Schwermetallionen-Chitosan-Polyacrylsäure-Verbunde diese von der Flüssigkeit abgetrennt und einer Lagerung und/oder Weiterverarbeitung unterzogen werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die separierten Schwermetall-Chitosan-Polyacrylsäure-Verbunde und/oder Schwermetallionen-Chitosan-Polyacrylsäure-Verbunde einer Temperaturerhöhung oberhalb der Verbrennungstemperatur von Chitosan unterzogen werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als Flüssigkeiten Galvanikbäder, Spülwässer von Rauchgasentschwefelungsanlagen, Produktions- oder Spülwässer bei der Solarmodul- oder Leiterplattenherstellung, suspendierte zerkleinerte Schlacken der metallurgischen Industrie, suspendierte zerkleinerte metallhaltige Konzentrate aus verbrauchten Ofenausmauerungen des pyrometallurgischen Edelmetallrecyclings, Suspensionen aus zerkleinerten Abprodukten von Edelstahlwerken, Suspensionen aus zerkleinerten Elektronikschrott, Abwässer der Lederindustrie, Bergbauwässer eingesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als Schwermetalle und/oder Schwermetallionen Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Hg, Fe oder andere mehrwertige Metalle, wie Uran, abgetrennt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Separierung der Schwermetall-Chitosan-Polyacrylsäure-Verbunde und/oder Schwermetallionen-Chitosan-Polyacrylsäure-Verbunde mittels Absetzens, Fällens, Filterns und/oder Dekantierens realisiert wird.

6. Verfahren zur Abtrennung von Schadstoffen, bei dem Schadstoffe in Lösung und/oder in einer Suspension und/oder in einem Gas auf einen Feststoff, in ein Gas und/oder in eine Flüssigkeit gegeben werden oder ein Feststoff, ein Gas und/oder eine Flüssigkeit zu einer Lösung und/oder einer Suspension und/oder einem Gas mit Schadstoffen zugegeben wird, wobei der Feststoff, das Gas und/oder die Flüssigkeit mindestens 0,01 Ma.-% Chitosan-Polyacrylsäure-Partikel, bezogen auf den bei der technischen Herstellung aus dem Chitin als flockig oder schuppig anfallender gemahlener oder un-

gemahlener Feststoff, aufweisen, nachfolgend eine Separierung der Schadstoff-Chitosan-Polyacrylsäure-Verbunde von dem Feststoff, dem Gas und/oder der Flüssigkeit realisiert wird und die abgetrennten Schadstoff-Chitosan-Polyacrylsäure-Verbunde einer Lagerung und/oder Weiterverarbeitung unterzogen werden.

7. Verfahren nach Anspruch 1 und 6, bei dem Chitosan-Polyacrylsäure-Partikel als Feststoff in Form von Flocken oder Schuppen oder Pulver oder Granulat zugegeben werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1 und 6, bei dem 0,05–5,00 Ma.-% Chitosan-Polyacrylsäure-Partikel zugegeben werden.

9. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem ein Feststoff eingesetzt wird, der zu 5 bis 100 % aus Chitosan-Polyacrylsäure-Partikeln in Partikelform oder als Formkörper besteht.

10. Verfahren nach Anspruch 1 und 6, bei dem Chitosan-Polyacrylsäure-Partikel mit Partikelgrößen von 5 µm–10 mm eingesetzt werden.

11. Verfahren nach Anspruch 1 und 6, bei dem weitere natürliche und/oder synthetische Polyelektrolyte und/oder Polyelektrolytkomplexe zugegeben werden.

12. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem 0,001–10,000 Ma.-% natürliche und/oder synthetische Polyelektrolyte und/oder Polyelektrolytkomplexe zugegeben werden.

13. Verfahren zur Herstellung von Chitosan-Polyacrylsäure-Partikeln, bei dem mindestens 60–99 Ma.-% Chitosanpartikel mit 0,1–15 Ma.-% Polyacrylsäure mit einem Molekulargewicht von 500.000 bis 5.000.000 mol gemischt und die trockene Mischung auf Temperaturen ab 75 °C aufgeheizt, unter Druck von mindestens 0,2 MPa zu einem partikelförmigen Körper gepresst und nachfolgend abgekühlt werden.

14. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem 1–10 Ma.-% Polyacrylsäure eingesetzt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem die Mischung in einen mineralischen oder organischen Füllkörper gegeben, aufgeheizt und abgekühlt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem die Mischung auf Temperaturen zwischen 80°C und 130°C erhitzt und mit einem Druck von mindestens 1 MPa gepresst und abgekühlt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem die partikelförmigen Körper in eine andere Form gebracht und/oder auf ein Substrat aufgebracht werden.

Es folgen keine Zeichnungen