



(19) österreichisches
patentamt

(10) **AT 413 697 B 2006-05-15**

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 1755/2001 (51) Int. Cl.⁷: C02F 1/66
(22) Anmeldetag: 2001-11-07
(42) Beginn der Patentdauer: 2003-05-15
(45) Ausgabetag: 2006-05-15

(56) Entgegenhaltungen:
DE 3822953A1 WO 96/27554A1
AT 245901B AT 395312B
AT 262723B DE 4200849C2

(73) Patentinhaber:
ANDRITZ AG
A-8045 GRAZ, STEIERMARK (AT).

(72) Erfinder:
STARCEVIC JOVAN DIPL.ING.
WIEN (AT).

(54) VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG SÄUREHÄLTIGER ABWÄSSER

(57) Ein Verfahren zur Behandlung säure- und metallhaltiger Abwässer, insbesondere Spülwässer und/oder Altsäuren aus Beizanlagen, umfasst die Zugabe von basischer Lösung und das Binden der freien Säuren im Abwasser und das nachfolgende Auftrennen des Abwassers in einen ersten Teilstrom mit geringem Metallgehalt und einen zweiten Teilstrom mit hohem Metallgehalt.
Zur wirtschaftlicheren, insbesondere energetisch günstigeren Durchführung und weiter zur weitestmöglichen Absenkung der Nitratfracht, auch mit der Möglichkeit flüchtige Säuren rückzugewinnen zu können, werden die freien Säuren durch Zugabe von Ammoniaklösung gebunden und wird der Teilstrom mit dem hohen Metallgehalt einer Regenerationsanlage aufgegeben und dort einer pyrohydrolytischen Behandlung, vorzugsweise einem Sprührösth-Vorgang, unterworfen.

AT 413 697 B 2006-05-15

DVR 0078018

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung säure- und metallhaltiger Abwässer, insbesondere Spülwässer und/oder Altsäuren aus Beisanlagen, umfassend die Zugabe von basischer Lösung und das Binden der freien Säuren im Abwasser und das nachfolgende Auftrennen des Abwassers in einen ersten Teilstrom mit geringem Metallgehalt und einen zweiten
5 Teilstrom mit hohem Metallgehalt.

Die Abwässer (Spülwässer + Altsäure) nach beispielsweise einer Mischsäurebeize werden üblicherweise in die Neutralisation geleitet. Dort werden sie mit Kalkmilch neutralisiert und anschließend abfiltriert. Dabei verbleiben die Fluoride und die Metalle im Filterkuchen. Die
10 gesamte Nitratfracht hingegen gelangt in den Vorfluter. Da nun die Nitratfracht der Abwässer immer mehr und strenger reglementiert wird, wurde das "nitratfreie Beizen" vorgeschlagen, d.h. als Beizmedium wird z.B. Schwefelsäure, Flußsäure und Wasserstoffperoxid eingesetzt. Das bringt allerdings den Nachteil mit sich, daß die Oberflächenqualität nicht mehr so gut ist und daß die Menge des nach der Neutralisation anfallenden Schlammes um ca. 100 % größer ist,
15 was einen erhöhten Aufwand bei der Entsorgung nach sich zieht. Eine weitere vorgeschlagene Lösung zur Nitratreduktion ist die pyrohydrolytische Behandlung der neutralisierten Altsäure, was für die Altsäure eine Nitratfrachtabenkung von 70-90 % ergibt. Es verbleibt aber die Nitratfracht aus dem Spülwasser.

Die WO96/27554 A offenbart ein Verfahren, bei welchem die weiter unbehandelte, metall- und salpeter- bzw. flußsäurehaltige Lösung aus einer Beisanlage ohne Zersetzung der Salpetersäure eingedampft und der metallhaltige Rückstand dann pyrohydrolytisch behandelt wird. Die
20 Regeneration von metall- und säurehaltigen Abwässern ist auch Thema der DE 38 22 953 A1, wobei hier diese Abwässer in einer Retardationsanlage und durch Neutralisierung auf pH-Wert von größer 7 vorbehandelt werden, bevor die Ausfällung und Abtrennung der Metalle stattfindet.

Die Aufgabe der Erfindung war daher die Verbesserung der herkömmlichen Verfahren zur wirtschaftlicheren, insbesondere energetisch günstigeren Durchführung und weiter zur weitest
25 möglichen Absenkung der Nitratfracht und zur Rückgewinnung auch flüchtiger Säuren (Salzsäure, Salpeter/Flußsäure, etc.).

Zur Lösung dieser Aufgabe ist gemäß der vorliegenden Erfindung vorgesehen, dass die freien Säuren durch Zugabe von Ammoniaklösung gebunden werden, der Teilstrom mit dem hohen Metallgehalt einer Regenerationsanlage aufgegeben und dort einer pyrohydrolytischen Behandlung,
35 vorzugsweise einem Sprühröst-Vorgang, unterworfen wird. Damit bilden einerseits Alkali- bzw. Erdalkalimetalle in einer allfälligen nachfolgenden Regenerationsanlage nicht zersetzbare Salze. Durch die pyrohydrolytische Regeneration kann die Nitratfreiheit der Abwässer gewährleistet werden. Da der überwiegende Metall- und Säuregehalt in einem der beiden Teilströme verbleibt, muß lediglich dieser Teilstrom weiter behandelt werden, während der andere Teilstrom mit seinem erheblich reduzierten Metall- und Säuregehalt in einfacher Weise entsorgt
40 oder in die Verfahren rückgeführt werden kann, aus welchen das Abwasser abgezogen worden ist.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist die Erfindung weiters gekennzeichnet durch ein Auftrennen des Abwassers in einen ersten Teilstrom mit geringem Metallgehalt und hohem
45 Volumsanteil und einen zweiten Teilstrom mit hohem Metallgehalt und geringem Volumsanteil. Damit ist die Weiterbehandlung und/oder Entsorgung des Teilstroms mit hohem Metall- und Säuregehalt noch weiter begünstigt, da dessen Menge gegenüber der im wesentlichen unbehandelt rückführbaren Menge beträchtlich geringer ist.

In energetisch günstiger Weise kann die Auftrennung des Abwassers in die beiden Teilströme gemäß einem weiteren Erfindungsmerkmal durch ein Membrantrennverfahren erfolgen, vorzugsweise durch Umkehrosmose. Mit derartigen Verfahren sind Teilstrom-Verhältnisse von bis
50 zu 3:7 wirtschaftlich machbar, wobei im kleineren Teilstrom der überwiegende Anteil an Metallen und Säuren verbleibt.

Um noch höhere Volumsdifferenzen zwischen den beiden Abwasser-Teilströmen zu erhalten, kann gemäß einer anderen Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens vorgesehen sein, daß die Auftrennung des Abwassers in die beiden Teilströme durch Eindampfung um zumindest 50 % erfolgt. Dabei wird eine Konzentration der Salze im Teilstrom mit geringerem Volumen erreicht, die in etwa jener in der Altsäure entspricht, so daß eine Säurerückgewinnung daraus besonders wirtschaftlich machbar ist. Bei relativ geringem Aufwand sind mit der Eindampfung Volumsverhältnisse von etwa 1:9 oder noch höher möglich.

Eine besonders vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung sieht zur Verbindung der Vorteile beider zuvor genannten Varianten vor, daß die Auftrennung des Abwassers in die beiden Teilströme durch ein Membrantrennverfahren, vorzugsweise durch Umkehrosmose, und eine anschließende Eindampfung um zumindest 50 % erfolgt.

Vorteilhafterweise wird bei erfindungsgemäßen Verfahren um zumindest 70 %, vorzugsweise um zumindest 90 %, eingedampft.

Um eine leichtere und wartungsfreiere Durchführung der Verdampfung zu ermöglichen, kann der Eindampfung zumindest ein Filtrierschritt vorausgehen. Dabei werden hauptsächlich die Hydroxide entfernt, welche zu einem Verkrusten der Verdampferflächen führen könnten.

Eine weitere Absenkung der Nitratfracht ist möglich, wenn der pH-Wert auf einen Wert zwischen 2 und 8, vorzugsweise zwischen 3 und 5, eingestellt wird. Damit kann ein übermäßiger Chemikalienverbrauch vermieden werden, wobei aber dennoch zumindest die freien Säuren gebunden werden.

Bei einer Ausführungsform der Erfindung, bei welcher die Brüden der Eindampfung aufgefangen und rückgeführt werden, können diese wieder verwendet werden, beispielsweise als Spülwasser bei Beizanlagen.

Um eine noch höhere Sauberkeit der Brüden zu erreichen, können diese einem Ionentausch- oder Membrantrennverfahren unterworfen werden.

Mit den oben dargelegten Verfahrensschritten ist ein allfälliger Nitratgehalt soweit im zur Entsorgung oder vereinfachten Weiterbehandlung gedachten Teilstrom möglich, daß die immer strengeren Umweltauflagen zu erfüllen sind. Beispielsweise sind Nitratreduktionen um und über 90 % möglich.

In der nachfolgenden Beschreibung soll die Erfindung anhand der Resultate von mehreren Eindampfversuchen erläutert werden.

Das von einer Edelstahlbeize stammende Spülwasser hatte folgende Zusammensetzung:

Fe³⁺ : 2,57 g/l
Cr³⁺ : 0,52 g/l
Ni²⁺ : 0,30 g/l
Σ HF: 4,4 g/l

Dieses Spülwasser wurde dann mit Ammoniak versetzt, so daß ein bestimmter, in den einzelnen Versuchen unterschiedlicher, pH-Wert eingestellt wurde, anschließend wurde das derart neutralisierte Spülwasser eingedampft. Die Eindampfung fand bei 100 °C (Wasserbad) und einem Unterdruck von 0,5 bar statt. Vorzugsweise wird dazu ein Vakuumverdampfer eingesetzt, insbesondere in zweistufiger Ausführung. Ebenfalls mögliche Verdunster sind weniger vorteilhaft.

Die Brüden wurden anschließend chemisch analysiert.

VERSUCH 1:

Zugabe von 3,4 g/l NH₃;
pH vor Destillation: 2,50, kein Niederschlag

- 5 Destillat: ca. 90 %, pH = 2,64
NO₃' : 11 mg/l
F' : 192 mg/l
NH₄+ : 6 mg/l

10 VERSUCH 2:

Zugabe von 4,6 g/l NH₃;
pH vor Destillation: 3,32, kein Niederschlag

Destillat: ca. 90 %, pH = 3,0

- 15 NO₃' : ~ 1 mg/l
F' : 121 mg/l
NH₄+ : 8 mg/l

20 VERSUCH 3:

Zugabe von 8,16 g/l NH₃;
pH vor Destillation: 6,93, sofortige Niederschlagsbildung

Destillat: ca. 90 %, pH = 10,77

- 25 NO₃' : < 1 mg/l
F' : 163 mg/l
NH₄+ : 830 mg/l

VERSUCH 4:

- 30 Zugabe von 5,7 g/l NH₃;
pH vor Destillation: 4,90, leichte Niederschlagsbildung

Destillat: ca. 90 %, pH = 8,50

- 35 NO₃' : < 1 mg/l
F' : 26 mg/l
NH₄+ : 15 mg/l

VERSUCH 5:

- 40 Zugabe von 5,7 g/l NH₃;
pH vor Destillation: 4,90, leichte Niederschlagsbildung

Destillat: ca. 50 %

- 45 NO₃' : < 1 mg/l
F' : 23 mg/l
NH₄+ : 14 mg/l

VERSUCH 6:

Zugabe von 5,7 g/l NH₃;
pH vor der Abtrennung: 4,90, leichte Niederschlagsbildung

- 50 nach der Umkehrosmose 50 % Permeat mit
NO₃' = 1 mg/l
F' = 5 mg/l

55 VERSUCH 7:

das Konzentrat (= Retendat) aus dem Versuch 6 wurde weiter eingedampft

Destillat ca. 80 %; pH = 8,5

5 NO₃' = 1 m/l
F' = 20 mg/l
NH₄⁺ = 15 mg/l

10 Patentansprüche:

1. Verfahren zur Behandlung säure- und metallhaltiger Abwässer, insbesondere Spülwässer und/oder Altsäuren aus Beizanlagen, umfassend die Zugabe von basischer Lösung und das Binden der freien Säuren im Abwasser und das nachfolgende Auftrennen des Abwassers in einen ersten Teilstrom mit geringem Metallgehalt und einen zweiten Teilstrom mit hohem Metallgehalt, *dadurch gekennzeichnet*, daß die freien Säuren durch Zugabe von Ammoniaklösung gebunden werden, der Teilstrom mit dem hohen Metallgehalt einer Regenerationsanlage aufgegeben und dort einer pyrohydrolytischen Behandlung, vorzugsweise einem Sprühröst-Vorgang, unterworfen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, *gekennzeichnet durch* ein Auftrennen des Abwassers in einen ersten Teilstrom mit geringem Metallgehalt und hohem Volumsanteil und einen zweiten Teilstrom mit hohem Metallgehalt und geringem Volumsanteil.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, *dadurch gekennzeichnet*, daß die Auftrennung des Abwassers in die beiden Teilströme durch ein Membrantrennverfahren erfolgt, vorzugsweise durch Umkehrosmose.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, *dadurch gekennzeichnet*, daß die Auftrennung des Abwassers in die beiden Teilströme durch Eindampfung um zumindest 50 % erfolgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, *dadurch gekennzeichnet*, daß die Auftrennung des Abwassers in die beiden Teilströme durch ein Membrantrennverfahren, vorzugsweise durch Umkehrosmose, und eine anschließende Eindampfung um zumindest 50 % erfolgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, *dadurch gekennzeichnet*, daß um zumindest 70 %, vorzugsweise um zumindest 90 %, eingedampft wird.
7. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 6, *dadurch gekennzeichnet*, daß der Eindampfung zumindest ein Filtrierschritt vorangeht.
8. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 7, *dadurch gekennzeichnet*, dass der pH-Wert auf einen Wert zwischen 2 und 8, vorzugsweise zwischen 3 und 5, eingestellt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, *dadurch gekennzeichnet*, daß die Brüden der Eindampfung aufgefangen und rückgeführt werden.
10. Verfahren nach Anspruch 9, *dadurch gekennzeichnet*, daß die Brüden einem Ionentausch- oder Membrantrennverfahren unterworfen werden.

Keine Zeichnung