



(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 913/89

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> : C02F 1/70  
C02F 1/58

(22) Anmeldetag: 18. 4.1989

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 5.1993

(45) Ausgabetag: 27.12.1993

(30) Priorität:

2. 5.1988 DE 3814819 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

DD-PS 228802 DE-OS2512718 DE-OS2825007 SU-PS 827414

(73) Patentinhaber:

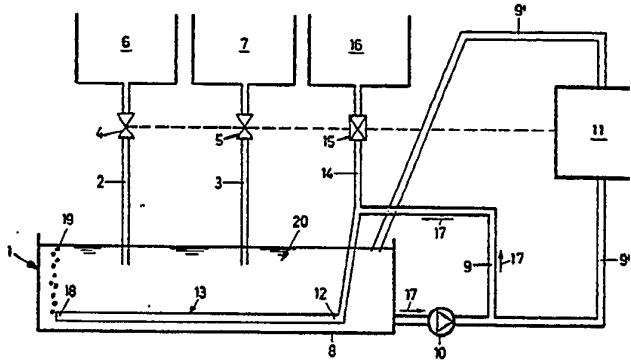
WIELAND EDELMETALLE KG  
D-7530 PFORZHEIM (DE).

(72) Erfinder:

GUTEKUNST GERHARD DR.  
KARLSRUHE (DE).  
MZYK WALDEMAR  
CALW-WIMBERG (DE).

## (54) VORRICHTUNG ZUR BEHANDLUNG NITRITHALTIGER ABWÄSSER

(57) Eine Vorrichtung zur Behandlung nitrithaltiger Abwässer durch Reduktion mit Harnstoff und einer starken Säure zeichnet sich zur Erzielung einer wirkungsvollen und schnellen, umweltschonenden und vor allem kostengünstigen Nitritentgiftung aus durch einen Behandlungsbehälter (1), einen Vorratsbehälter (6) für den Harnstoff mit einer in den Behandlungsbehälter (1) führenden Dosierleitung (2), einen Vorratsbehälter (7) für Säure mit einer in den Behandlungsbehälter (1) führenden Dosierleitung (3), eine aus dem Behandlungsbehälter (1) heraus und in diesem hinein führende Umwälzleitung (9) mit einer Umwälzpumpe (10), einen in dem Behandlungsbehälter (1) verlaufenden Rohrreaktor (13), in welchen die Umwälzleitung (9) mündet, einen Vorratsbehälter (16) für das nitrithaltige Abwasser und eine von diesem in das stromaufwärts gelegene Ende des Rohrreaktors (13) mündende Dosierleitung (14).



B

396 920

AT

Die Erfindung richtet sich auf eine Vorrichtung zur Behandlung nitrithaltiger Abwässer durch Reduktion des Nitrits mit Harnstoff mit einer starken Säure.

Wie bei Hartinger, Taschenbuch der Abwasserbehandlung, Karl Hanser Verlag, ausgeführt wird, (vgl. dort Seite 105) gehört die Nitritentgiftung bisher zu den wenig systematisch untersuchten Arten der Abwasserbehandlung. Dies hing wohl damit zusammen, daß der für die Einleitung in ein Gewässer angesetzte Grenzwert in der Praxis bisher kaum überschritten wurde. Mit Inkrafttreten einer neuen Abwasserverordnung und den damit verbundenen strengeren Grenzwerten wird aber auch die Nitritentgiftung zu einem vorrangigen Problem.

5 Nitrit entsteht in größeren Mengen beim Härteln, bei der spanenden Fertigung und beim Schwarzfärbeln von Stahlteilen bzw. ganz allgemein dann, wenn mit Salpetersäure gearbeitet wird beim Auswaschen der dort entstehenden Gase.

10 Bei der Behandlung nitrithaltiger Abwässer kommen die Oxidation zum Nitrat und die Reduktion zum Stickstoff zur Anwendung.

15 Die oxidative Nitritentgiftung kann mittels Natriumhypochlorid oder Wasserstoffperoxid erfolgen. Ein Vorteil dieser Reaktionen besteht darin, daß sie bei pH-Werten um 4 hinreichend schnell verlaufen. Diese Reaktionen weisen jedoch den Nachteil auf, daß sie umweltbelastend sind, weil das Nitrit zum Nitrat oxidiert wird und die Nitratbelastung des Grundwassers, z. B. durch die Landwirtschaft, ohnehin problematisch ist. Außerdem werden bei beiden Reaktionen beim Ansäuern nitroser Gase freigesetzt, die abgesaugt und einer Abluftbehandlung unterzogen werden müssen. Weiterhin muß bei diesen Methoden zunächst angesäuert und anschließend wieder neutralisiert werden. Der Vorteil der Reaktion mit Natriumhypochlorid besteht darin, daß diese mittels Redoxpotentialmessung verfolgt und gesteuert werden kann, und das Natriumhypochlorid relativ preiswert ist. Es wirkt jedoch nicht selektiv, d. h. alle oxidierbaren Bestandteile werden mitoxidiert. Dabei werden vor allem chlorierbare organische Verbindungen chloriert, da freies Chlor verfügbar ist. Außerdem kommt es zur Emission von Chlorgas, so daß Gaswäscher erforderlich sind. Zudem kommt es zu einer unerwünscht starken Aufsalzung des Abwassers.

20 Wasserstoffperoxid seinerseits ist wieder relativ teuer und ein Überschuß von Wasserstoffperoxid verursacht bei den nachfolgenden Behandlungsschritten Probleme. So wird bei dieser Reaktion das Chrom falls vorhanden, zum Chromat oxidiert und muß dementsprechend wieder reduziert werden. Schon Spuren verschiedener Verunreinigungen können zur katalytischen Zersetzung von Wasserstoffperoxid führen und verursachen starke Gasentwicklungen.

25 Demgegenüber weist die reduktive Entgiftung von Nitriten den Vorteil auf, daß kein umweltbelastendes Nitrat, sondern Stickstoff entsteht.

30 Bei der Verwendung von Amidosulfonsäure wird ab pH-Werten < 4 eine sehr schnelle und selektive Reaktion erreicht. Um eine zu starke Entwicklung nitroser Gase und damit eine Gaswäsche zu vermeiden, muß der pH-Wert jedoch kontrolliert werden, da Säure frei wird. Der Nachteil bei der Verwendung von Amidosulfonsäure besteht darin, daß diese teuer ist, daß eine Aufsalzung herbeigeführt wird und damit ein Sulfatproblem entsteht, so daß die Sulfatgrenzwerte in der Praxis nicht einhaltbar sind. Darüber hinaus entstehen zusätzliche Kosten für die Neutralisation der freiwerdenden Säure. Die Reaktion kann außerdem über Redoxpotentialmessungen nicht verfolgt werden.

35 40 Die Nitritentgiftung durch Reduktion mit Hilfe von Harnstoff ist an sich seit langem bekannt und wird auch bei Hartinger, "Taschenbuch der Abwasserbehandlung für die metallverarbeitende Industrie", Bd. 1, Carl Hanser Verlag München, S. 107 beschrieben. Bei der herkömmlichen Vorgehensweise ist diese Reduktion jedoch bei pH-Werten > 3, bei welchen noch ohne starke Entwicklung nitroser Gase gearbeitet werden kann, viel zu langsam. Bei Hartinger wird darauf hingewiesen, daß die Reaktion erst bei pH-Werten unter 3 bei normaler Temperatur verläuft.

45 50 Aus der GB-10 28 161-B ist es bekannt, nitrithaltiges Abwasser in einen Reaktionsbehälter zu pumpen. In diesem Reaktionsbehälter wird ein Gemisch von Harnstoff und Salzsäure unter Einstellung eines gegebenenfalls auch stark sauren pH-Wertes zudosiert und mit dem Abwasser verführt. Über eine Überlaufleitung gelangt überschüssiges Gemisch in einen zweiten Behandlungsbehälter, wo nochmals geführt wird. An den zweiten Behandlungsbehälter schließt sich ein zum Ablauf führender zweiter Überlauf an. Die Behandlung erfolgt also in zwei Stufen entsprechend den beiden Behältern.

55 Aus der Zeitschrift "Chemie für Labor und Betrieb", 30 (1979), S. 104, ist das sogenannte Sulzer-Verfahren bekannt, wonach bei der Abwasserbehandlung die Neutralisations- und Entgiftungsreaktionen zur Chromsäure-Entgiftung in den Abwasserleitungen selbst stattfinden. Aus einem Sammelbecken für das zu behandelnde Abwasser wird dieses über eine Rohrleitung zu der Kanalisation über eine Filterpresse gepumpt. In diese Leitung werden die Behandlungsmedien zudosiert.

60 Aus der DE-35 29 188-A1 ist es an sich bekannt, ein Schnellmischrohr gleichzeitig als Rohrreaktor zu verwenden und Altsäure als Reaktionsmittel heranzuziehen.

65 Die SU 8 27 414 B1 beschreibt ein Verfahren zur Behandlung nitrithaltiger Abwässer mittels Harnstoff. Auch die DE 28 25 007 A1 und die DD 228 802 B1 betreffen Verfahren, bei den Harnstoff Abwässern zugesetzt wird, um den Nitritgehalt zu reduzieren. Letztlich ist noch die DE 25 12 718 A1 zu erwähnen, wo eine Reaktion zwischen Harnstoff und Nitriten in Abwässern beschrieben ist.

Hiervom ausgehend liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung zu schaffen, mit deren Hilfe unter Wahrung der grundsätzlichen Vorteile einer Nitritentgiftung durch Reduktion eine wirkungsvolle und schnelle, umweltschonende und vor allem kostengünstige Nitritentgiftung ermöglicht wird.

5 Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Vorrichtung, welche sich auszeichnet durch einen Behandlungsbehälter, einen Vorratsbehälter für Harnstoff mit einer in den Behandlungsbehälter führenden Dosierleitung, einen Vorratsbehälter für Säure mit einer in den Behandlungsbehälter führenden Dosierleitung, eine aus dem Behandlungsbehälter heraus und in diesen hineinführende Umwälzleitung mit einer 10 Umwälzpumpe, einen in dem Behandlungsbehälter verlaufenden Rohrreaktor, in welchen die Umwälzleitung mündet, einen Vorratsbehälter für das nitrithaltige Abwasser und eine von diesem in das stromaufwärts gelegene Ende des Rohrreaktors mündende Dosierleitung.

15 In dem danach vorgesehenen Rohrreaktor erfolgt die Reduktion des Nitrits mit Hilfe des Harnstoffes, wobei die dabei zunächst entstehenden nitrosen Gase in dem Rohrreaktor weiterreagieren, so daß am Ende des Rohrreaktors lediglich die unproblematischen Gase Stickstoff und Kohlenstoffdioxid austreten. Bei der erfindungsgemäßen Anordnung wird darüber hinaus die in dem Rohrreaktor entstehende Reaktionswärme auf die in dem Behandlungsbehälter befindliche Flüssigkeit übertragen, so daß diese vorerwärm wird und auf diese Weise erreicht werden kann, daß in dem Rohrreaktor Reaktionstemperaturen von über 40 °C ohne gesonderte äußere Energiezufuhr eingestellt werden können.

20 In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß in einer Zweigleitung der Dosierleitung eine Untersuchungseinrichtung angeordnet ist. Auf diese Weise wird zur automatischen Steuerung der Dosierung der Harnstoffzugabe eine laufende Bestimmung des Nitritgehaltes möglich.

25 Die Untersuchungseinrichtung dient der elektrischen Erfassung des Vorliegens einer chemischen Komponente in einer Flüssigkeit und ist insbesondere auch zur Bestimmung des Vorliegens von Nitrit in Abwässern im Zusammenhang mit der entsprechenden Vorrichtung geeignet.

30 Die Untersuchungseinrichtung zeichnet sich aus durch einen Probenbehälter mit Einrichtungen zur Erfassung von Änderungen des Flüssigkeitsniveaus und eine in den Probenbehälter mündende Dosierleitung für ein mit der zu erfassenden Komponente ein gasförmiges Reaktionsprodukt erzeugende Reagenz. Liegt die nachzuweisende Komponente in der Flüssigkeit vor, wird durch das erzeugte Gas Flüssigkeit verdrängt und dadurch das Flüssigkeitsniveau verändert, wobei diese Niveauänderung in eine elektrische Schaltzustandsänderung und damit in ein elektrisches Steuersignal umgesetzt wird.

35 Ein besonders günstiger Anwendungsfall besteht darin, daß die Untersuchungseinrichtung in eine von der zu untersuchenden Flüssigkeit durchströmte Leitung eingeschaltet ist, und eine Einrichtung zur Unterbrechung des Zulaufs in den Probenbehälter während des Meßvorgangs vorgesehen ist. Auf diese Weise wird besonders elegant das Problem gelöst, in dem Probenbehälter laufend ein den aktuellen Zustand der Flüssigkeit wiedergebendes Probenvolumen vorrätig zu haben und so durch kurzfristige Unterbrechung des Zulaufs quasikontinuierlich Messungen durchführen zu können. Die Einrichtung zur Unterbrechung des Zulaufs wird günstigerweise durch ein Zeitschaltglied periodisch angesteuertes Magnetventil gebildet.

40 Die Einrichtung zur Erfassung des Flüssigkeitsniveaus kann alle gängigen Niveaumeßgeber umfassen, die die Einstellung eines vorwählbaren Schwellwert zulassen.

45 Weitere Merkmale, Vorteile und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung einer bevorzugten Ausführungsform anhand der Zeichnung. Dabei zeigt:

Fig. 1 eine schematische, blockschaltartige Darstellung einer erfindungsgemäßen Vorrichtung und

Fig. 2 einen schematischen Schnitt durch eine erfindungsgemäße Untersuchungseinrichtung.

50 Eine in Fig. 1 schematisch dargestellte Vorrichtung umfaßt einen Behandlungsbehälter (1), in welchen Dosierleitungen (2), (3) mit je einem Dosierventil (4), (5) münden, welche mit einem Vorratsbehälter (6) für Harnstoff und einem Vorratsbehälter (7) für Säure, vorzugsweise ohnehin anfallende Altsäure, verbunden sind.

55 Von dem Boden (8) des Behälters (1) zweigt eine Umwälzleitung (9) mit einer Umwälzpumpe (10) ab. Diese Leitung (9) führt zurück zu dem Behälter (1) und mündet dort in das stromaufwärts gelegene Ende (12) eines Rohrreaktors (13). In dieses stromaufwärts Ende (12) des Rohrreaktors (13) bzw. der Umwälzleitung (9) mündet auch eine Dosierleitung (14) mit einer Dosierzelle (15) aus einem Behälter (16) für das zu behandelnde nitrithaltige Abwasser.

60 Die im Ausführungsbeispiel beschriebene Vorrichtung nach Fig. 1 arbeitet so, daß in dem Behälter (1) Harnstoff aus dem Behälter (6) angesäuert mit Altsäure aus dem Behälter (7) unter Einstellung eines pH-Wertes von < 2 vorgelegt wird. Mittels der Umwälzpumpe und über die Umwälzleitung (9) wird die angesäuerte Harnstofflösung in Richtung der Pfeile (17) umgepumpt, wobei am stromaufwärts gelegenen Ende (12) des Rohrreaktors (13) zu behandelndes, nitrithaltiges Abwasser aus dem Behälter (16) zudosiert wird. Die Reduktionsreaktion findet in dem Reaktor (13) statt wobei intermedial nitrose Gase entstehen, welche jedoch längs des Rohrreaktors (13) weiterreagieren, so daß am Ende (18) des Rohrreaktors (13) - wie bei (19) angedeutet - Stickstoff und Kohlendioxid austreten. Während der gesamten Behandlungszeit der in dem Behälter (1) befindlichen Charge (20) wird überwacht, ob diese noch Nitrit enthält und ob der pH-Wert noch richtig eingestellt ist und ob dementsprechend noch der Zusatz von Harnstoff aus dem Behälter (6) oder Säure aus dem Behälter (7) erforderlich ist. Die Überwachung erfolgt mittels einer Überwachungseinrichtung (11),

welche im Detail in Fig. 2 dargestellt ist.

Die Überwachungseinrichtung (11) umfaßt einen Probenbehälter (21), in welchen ein Zulauf (22) der Zweigleitung (9') der Umwälzleitung (9) mündet, welchem ein Magnetventil (23) vorgeordnet ist.

Der Abfluß (24) führt über ein Magnetventil (25) und die Zweigleitung (9') zurück in den Behälter (1).  
5 Demnach befindet sich in dem Probenbehälter (21) immer ein definiertes Volumen von zu untersuchender Flüssigkeit.

Zur Durchführung einer Messung zur Überprüfung, ob die Charge (20) nicht Nitrit enthält, wird in periodischen Zeitabständen über eine zentrale Steuereinheit (28) das Magnetventil (23) geschlossen, so daß in dem Probenbehälter (21) das Flüssigkeitsvolumen des Probenbehälters verbleibt.

10 Gleichzeitig wird ein Magnetventil (25) der Ablaufleitung (24) durch die zentrale Steuereinrichtung (28) geschlossen und das Magnetventil (30) der Überlaufleitung (29) geöffnet. Anschließend wird ein Dosierventil (32) in einer Dosierleitung (33) geöffnet und ein mit Nitrit unter Gasentwicklung reagierendes Reagenz dosiert.

15 Wenn die Probenlösung noch Nitrit enthält, entwickelt sich in der nun einsetzenden sehr schnellen Reaktion in Abhängigkeit von der Konzentration des noch vorhandenen Nitrits Gas, wobei das sich entwickelnde Gasvolumen die Flüssigkeit (27) über die Überlaufleitung (29) verdrängt, so daß das Flüssigkeitsniveau (26) absinkt und über den Niveaumeßgeber (31) registriert wird. Unterschreitet das Flüssigkeitsniveau (26) den am Niveaumeßgeber (31) eingestellten Schwellwert, gibt der Niveaumeßgeber (31) ein Signal an die zentrale Steuereinrichtung (28), welche über die Betätigung des Dosierventils (4) die weitere 20 Zudosierung von Harnstoff aus dem Behälter (6) auslöst.

Nach Beendigung eines vorstehend beschriebenen Meßvorganges werden durch die zentrale Steuereinrichtung (28) das Ventil (30) der Überlaufleitung (29) geschlossen und die Magnetventile (23) und (25) des Zu- und Abflusses geöffnet, so daß der Probenbehälter (21) wieder von dem die Zweigleitung (9') der Umwälzleitung (9) durchströmenden Reaktionsmedium durchflossen wird.

25 Durch die zentrale Steuereinrichtung (28) kann nach dem vollständigen Abarbeiten einer Charge auch das Ablassen der gesamten Charge (20) durch eine im einzelnen nicht dargestellte und beschriebene Ablaßleitung und die Neuvorlage von Harnstoff und Säure gesteuert werden.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform weist der Rohrreaktor (13) z. B. eine Länge von 20 m bei einem Durchmesser von 6,3 cm auf.

30 Durch die Umwälzpumpe (10) werden pro Stunde ca. 7000 l der in dem Behälter (1) befindlichen Charge (20) umgewälzt. Bei einem Behältervolumen von 2 m<sup>3</sup> des Behälters (1) nimmt die Entgiftung einer Charge (20) ca. 6 Stunden in Anspruch. Dabei werden gleichzeitig ca. 1000 l Altsäure neutralisiert, so daß die hierfür ansonsten erforderliche Menge an Natronlauge eingespart wird.

35 Wenn - wie z. B. in Scheideanstalten - die Altsäure auch noch Ammonium enthält, tritt zudem noch eine Nebenreaktion zwischen Ammonium und Nitrit ein, bei welcher Stickstoff und Wasser entsteht und welche zur Entgiftung des Nitrits beiträgt.

40

## PATENTANSPRÜCHE

45 1. Vorrichtung zur Behandlung nitrithaltiger Abwässer durch Reduktion mit Harnstoff und einer starken Säure, gekennzeichnet durch einen Behandlungsbehälter (1), einen Vorratsbehälter (6) für den Harnstoff mit einer in den Behandlungsbehälter (1) führenden Dosierleitung (2), einen Vorratsbehälter (7) für Säure mit einer in den Behandlungsbehälter (1) führenden Dosierleitung (3), eine aus dem Behandlungsbehälter (1) heraus und in diesen hinein führende Umwälzleitung (9) mit einer Umwälzpumpe (10), einen in dem Behandlungsbehälter (1) verlaufenden Rohrreaktor (13), in welchen die Umwälzleitung (9) mündet, einen Vorratsbehälter (16) für das nitrithaltige Abwasser und eine von diesem in das stromaufwärts gelegene Ende des Rohrreaktors (13) mündenden Dosierleitung (14).

55 2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in einer Zweigleitung (9') der Umwälzleitung (9) eine Untersuchungseinrichtung (11) angeordnet ist.

60 3. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Untersuchungseinrichtung aus einem Probenbehälter (21) mit einer Einrichtung zur Erfassung von Änderungen des Flüssigkeitsniveaus (26), und einer in den Probenbehälter (21) mündenden Dosierleitung (33) für ein mit der zu erfassenden Komponente ein gasförmiges Reaktionsprodukt erzeugendes Reagenz besteht, wobei aufgrund der durch die Reaktion mit dem Reagenz bedingten Gasentwicklung über die Einrichtung zur Erfassung von Änderungen des Flüssigkeitsniveaus (26) das Gasvolumen festgestellt und so die Harnstoffzugabe geregelt wird.

4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Untersuchungseinrichtung in eine von der zu untersuchenden Flüssigkeit durchströmte Leitung (9') eingeschaltet ist, und eine Einrichtung (Ventil (23)) für Unterbrechung des Zulaufs (22) und eine Einrichtung (Ventil (25)) zur Unterbrechung des Ablaufes (24) sowie eine Einrichtung (Ventil (30)) zum Öffnen der Leitung (29) zum Abführen der durch das gasförmige Reaktionsprodukt verdrängten Flüssigkeit (27) aufweist.
5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Zeitglied der zentralen Steuereinheit (28) zur Einleitung der periodischen Durchführung einer Messung vorgesehen ist.
- 10 6. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Einrichtung zur Erfassung des Flüssigkeitsniveaus einen mit der zentralen Steuereinrichtung (28) verbundenen Niveaumeßgeber (31) aufweist.
- 15 7. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Einrichtung zur Erfassung des Flüssigkeitsniveaus einen verstellbaren Schwellwert aufweist.
8. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Einrichtung (34) zur Erfassung des pH-Wertes aus einer pH-Elektrode besteht.

20

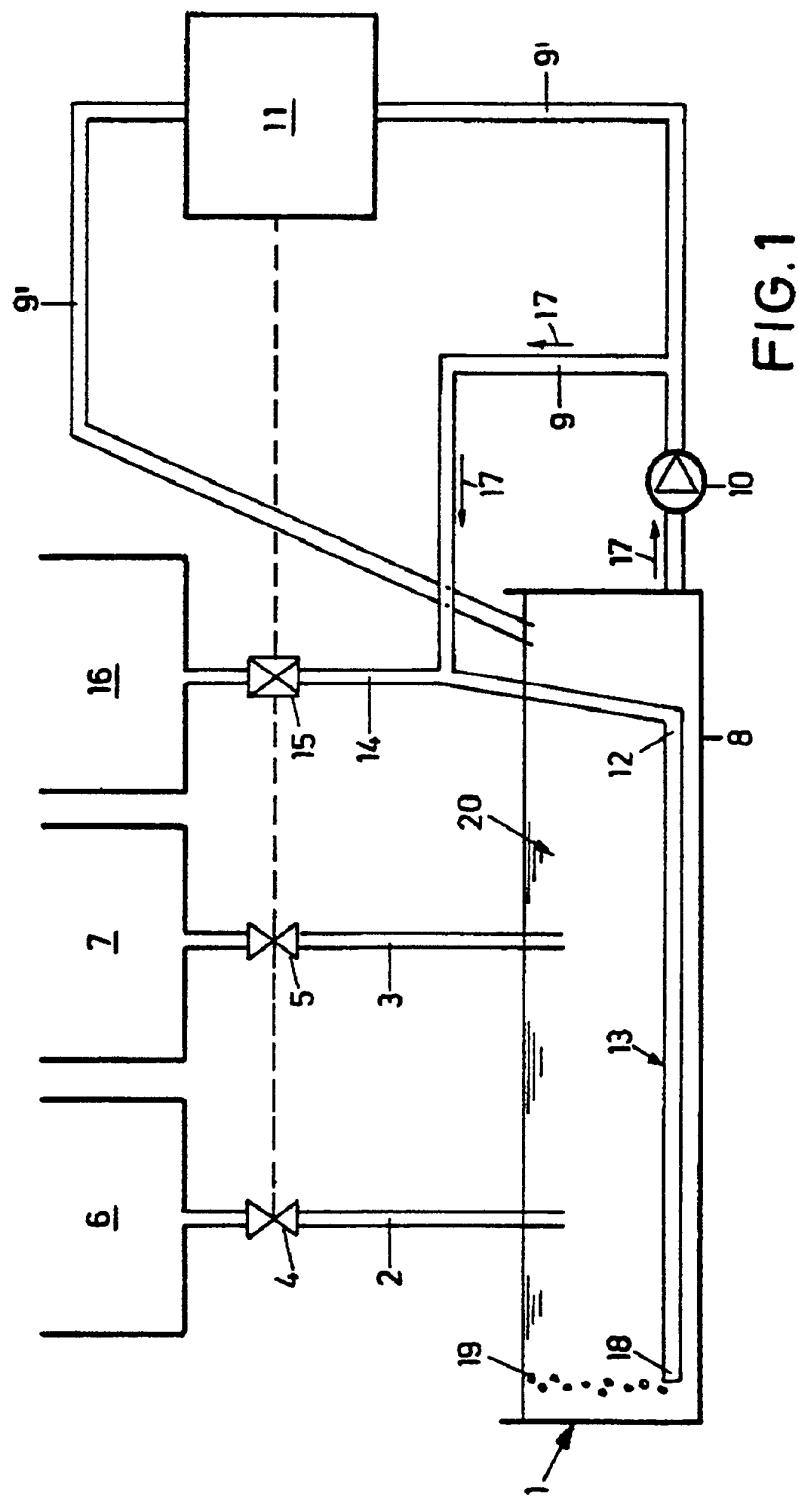
Hiezu 2 Blatt Zeichnungen

Ausgegeben

27. 12.1993

Int. Cl.<sup>5</sup>: C02F 1/70  
C02F 1/58

Blatt 1



Ausgegeben

27. 12.1993

Blatt 2

Int. Cl. 5: C02F 1/70  
C02F 1/58