



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 02 F 1/04
C 23 C 9/10
C 25 D 21/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

631 685

②① Gesuchsnummer:	9365/77	⑦③ Inhaber: Deutsche Gold- und Silber- Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt a.M. (DE)
②② Anmeldungsdatum:	28.07.1977	
③③ Priorität(en):	28.07.1976 DE 2633772	⑦② Erfinder: Dr. Helmut Kunst, Hanau 1 (DE) Georg Wahl, Bergen-Enkheim (DE)
②④ Patent erteilt:	31.08.1982	
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	31.08.1982	⑦④ Vertreter: Bovard & Cie., Bern

⑤④ **Verfahren zur Beseitigung von Härtere- und Galvanikabwässern.**

⑤⑦ Beseitigung von Abwasser aus Salzbadhärtereien und Galvanisierbetrieben durch Eindampfen auf eine Konzentration von 300 - 500 g/l Salzgehalt und Einleiten der erhaltenen konzentrierten Lösung in ein flüssiges Salzbad. Das Verfahren ermöglicht Ringschluss des Abwasserkreislaufs, da beim Eindampfen Brauchwasser gewonnen wird, das rezirkuliert werden kann.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Beseitigung von Abwasser aus Salzbadhärtereien und Galvanisierbetrieben durch Eindampfen des schadstoffhaltigen Abwassers und vollständige Entgiftung des Eindampfkonzentrats, dadurch gekennzeichnet, dass man das Abwasser zunächst auf eine Konzentration von 300-500 g/l Salzgehalt bringt und diese konzentrierte Lösung in ein flüssiges Salzbad leitet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Salzbad auf Basis von Hydroxid, Nitrat und Sulfat verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Salzbad 60-90 Gew.-% Alkalihydroxide, 5-20 Gew.-% Alkalinitrat und 5-20 Gew.-% Alkalisulfat enthält.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass das Salzbad im Temperaturbereich von 300 bis 600°C betrieben wird.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beseitigung von Abwässern aus Salzbadhärtereien und Galvanisierbetrieben durch Eindampfen der Abwässer und vollständiger Entgiftung der Eindampfkonzentrate.

In Härtereie- und Galvanisierbetrieben anfallende Abwässer weisen in vielen Fällen einen erheblichen Gehalt an Schadstoffen auf. Besonders sind die Cyanide, Bariumverbindungen, Nitrite und Schwermetallionen zu nennen. Durch kostspielige und zeitraubende Entgiftungsmassnahmen müssen diese Stoffe vor der Einleitung der Abwässer in die Kanalisation unschädlich gemacht werden. Hierfür ist eine Reihe von Verfahren bekannt, z.B. die Entgiftung der Cyanide mit Chlorbleichlauge oder Wasserstoffperoxid, und die Ausfällung von Bariumverbindungen als Sulfat. Diese Verfahren erlauben eine einwandfreie Entgiftung der Abwässer, führen aber im allgemeinen zu einer starken Aufsalzung. So wird bei der Entgiftung von 1 kg Cyanid mit Chlorbleichlauge je nach Konzentration bis zu 10 kg an Fremdsalzen erzeugt. Auch bei dem in dieser Hinsicht günstigeren Verfahren mit Wasserstoffperoxid entstehen noch bis zu 4 kg Fremdsalze.

Man hat daher versucht diesen hohen Fremdsalzgehalt durch entsprechende Massnahmen zu verringern. So würde angestrebt den Wasserverbrauch möglichst einzuschränken, was z.B. durch Kaskadenschaltung beim Abschrecken von Bauteilen in Härtereibetrieben möglich ist und zu einem gewissen Erfolg geführt hat. Diese Verfahren haben aber den Nachteil, dass die ins Abwasser gelangende Salzmenge gleich hoch bleibt, trotz geringerer Abwassermenge. Weiterhin wurden Verfahren entwickelt, um Salzlösungen, die nur ein bestimmtes Salz oder ein definiertes Salzgemisch (z.B. Nitrit/Nitrat) enthalten, einzudampfen. Dadurch ist es einerseits möglich, die Abwassermenge zu reduzieren, andererseits kann das zurückgewonnene Salz wiederverwendet und dadurch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens verbessert werden. Diese Verfahren lassen sich aber nur auf solche Abwässer anwenden, die nur eine Salzsorte oder ein definiertes Salzgemisch enthalten, nicht jedoch auf komplexe Salzgemischungen.

Auch wurden in der letzten Zeit zunehmend Versuche unternommen, das gesamte Abwasser einzudampfen und das verbleibende Salzgemisch, das alle Schadstoffe in unveränderter Form enthält, in geeigneten Deponien (z.B. Untertagedeponie) abzulagern. Bei diesen Verfahren wird bisher ausschliesslich mit Vorrichtungen gearbeitet, bei denen die Abwässer — eventuell nach vorangegangener Vorkonzentration — aussen auf eine innen mit Dampf beheizte Trommel gesprüht werden. Der Salzfilm wird kontinuierlich abgekratzt. Da bei Vorliegen giftiger Komponenten im Abwasser auch der Rückstand giftig ist, muss er entweder durch Verbrennung

vernichtet oder in einer Giftmülldeponie eingelagert werden. Auch bei diesem Verfahren ist deshalb die Wirtschaftlichkeit gering.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein wirtschaftliches Verfahren zu entwickeln, um das gesamte, schadstoffhaltige Abwasser eines Härtereie- oder Galvanisierbetriebes zu beseitigen. Dabei sollen keine giftigen Komponenten in gasförmiger, flüssiger und/oder fester Form übrigbleiben oder entstehen, und möglichst keinerlei abzuführende Abwässer anfallen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass die gesamte, in einem Härtereie- oder Galvanisierbetrieb anfallende Abwassermenge zunächst durch Eindampfen auf eine Konzentration von 300 bis 500 g Salzgehalt pro Liter gebracht wird und dass diese konzentrierte Lösung in ein flüssiges Salzbad gegeben wird.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird im folgenden anhand einer in der Abbildung schematisch gezeigten, beispielhaften Ausführungsform einer Verdampfungs- und Verflüssigungsanlage näher erläutert. Der Verdampfungsapparat ist aus an sich bekannten Einzelteilen zusammengesetzt und auf möglichst energiesparenden Betrieb ausgelegt. Das Abwasser tritt nach Passieren eines Ölabscheiders mit der üblichen Konzentration von 0,5 bis 10 g Salzen pro Liter bei einer Temperatur von ca. 20°C über ein Ventil 1 in den Verdampfungsapparat ein, wird in einem Wärmetauscher 2 durch das ca. 60-70°C warme Kondensat vorgewärmt und tritt über das Ventil 3 in den Verdampfer 11 ein. In diesem Behälter herrscht ein Unterdruck (Gesamtdruck ca. 0,5 bar), der durch die Pumpe 4 erzeugt wird. Durch einen Dampfmanntel 5, der durch einen Hilfsdampferzeuger auf ca. 80°C beheizt wird, wird die Temperatur auf diesem Wert gehalten. Durch einen Umwälzer 6 und einen Leitzylinder 7 wird für eine Umwälzung gesorgt. Bei dem genannten Temperatur/Druck-Verhältnis wird das Wasser im Verdampfer 11 kontinuierlich verdampft. Der Dampf tritt über einen Brüdenabscheider 10 und den Verdampfer 11 als Kondensat in den Sammelbehälter 8, wo er durch den Wärmeaustauscher 2 das Abwasser vorwärmt. Aus dem Sammelbehälter 8 kann das kondensierte Wasser kontinuierlich abgezogen und als Brauchwasser wieder verwendet werden. Das konzentrierte Abwasser mit einem Salzgehalt von 300 bis 500 g pro Liter wird über den Hahn 9 dem Verdampfer 11 absatzweise entnommen, einem Zwischenbehälter 12 zugeführt und aus diesem einem Salzbad 13 kontinuierlich zugegeben. Dieses Salzbad hat die Aufgabe, die giftigen Bestandteile des Abwasserkonzentrates zu vernichten bzw. in ungiftige Komponenten zu überführen.

Für diesen Zweck ist besonders ein Salzbad geeignet, das auf der Basis Natrium- und/oder Kalium-Hydroxid, Natriumnitrat und Natrium- und/oder Kaliumsulfat aufgebaut ist und bei 300 bis 500°C betrieben wird. Beim Eintrag in das Salzbad werden Cyanid und Cyanat quantitativ zu Carbonat oxidiert. Die Schwermetalle werden als Oxide oder Hydroxide ausgefällt und setzen sich als Schlamm ab, das Barium wird ebenfalls als Sulfat im Schlamm abgeschieden. Der Schlamm eines solchen Bades, der mit geeigneten Vorrichtungen mühelos entnommen werden kann, besteht demnach neben den ursprünglichen Badbestandteilen aus Bariumsulfat, Metallhydroxiden bzw. -oxiden, Carbonat und einem geringen Anteil an Nitrit. Derartige Salzgemische können in grundwassergesicherten Sondermülldeponien ohne weitere Vorsichtsmassnahme abgelagert werden.

In Anbetracht der erforderlichen Betriebstemperatur von 300 bis 500°C ist eine Abdeckung des Salzbadess zweckmässig, da es beim Einbringen der wässrigen Salzlösung zum Spritzen neigt.

Das erfindungsgemässe Verfahren soll anhand folgender Beispiele näher erläutert werden:

Beispiel 1

10 m³ Härtereiabwasser folgender Zusammensetzung
(in mg/l):

CN ⁻	199	Cl ⁻	1554
CNO ⁻	131	CO ₃ ²⁻	756
NO ₂ ⁻	638	Na ⁺	2273
NO ₃ ⁻	833	Ba ²⁺	536
			6947
			= 6,947 g/l

wurde in dem in der Abbildung dargestellten Verdampfer auf ein Volumen von 150 l eingedampft. (Salzkonzentration = 463 g/l.) Dieses Konzentrat wurde kontinuierlich in ein Salzbad folgender Zusammensetzung gegeben:

KOH	47 Gew.-%
NaOH	34 Gew.-%
NaNO ₃	8 Gew.-%
Na ₂ SO ₄	11 Gew.-%

das bei 350°C in einem Salzbadwannenofen der Grösse 800 mm Länge, 600 mm Breite und 600 mm Tiefe mit einem Salzinhalt von 560 l betrieben wurde. Der Wannenofen war mit einer Umwälzung und einer seitlichen Entschlammungskammer sowie einer Abdeckung ausgerüstet. Die Zugabe des Abwasserkonzentrats erfolgte innerhalb von 10 Stunden (15 Liter/h). 30 Minuten nach Schluss der Zugabe von Abwasserkonzentrat waren im Bad weder Cyanid noch Cyanat noch Bariumverbindungen nachweisbar. Der dem Bad entnommene Schlamm bestand aus Bariumsulfat, Carbonaten, Hydroxiden, Nitraten, Nitriten und Sulfaten von Natrium und Kalium. Die auf diese Weise unter Rückgewinnung von Brauchwasser vernichtete Abwassermenge entspricht dem Tagesbedarf einer mittleren bis grösseren Härtere.

Beispiel 2

In 8 m³ Abwasser eines galvanischen Betriebes, bei dem durch Wasserkreislauf auf möglichste Wasserersparnis hingearbeitet wurde, mit folgender Zusammensetzung (in mg/l):

5 Fe(CN) ₆ ³⁻	148	Cr(VI)	138
Cu(CN) ₄ ³⁻	45	CN ⁻ (frei)	845
Cd(CN) ₄ ²⁻	32	Cl ⁻	2360
Ni(CN) ₄ ²⁻	156	OH ⁻	2420
10 Zn(CN) ₄ ²⁻	232	SO ₄ ²⁻	632
		Na ⁺	563

12638 mg/l
= 12,538 g/l

15 sowie organische Chemikalien (Komplexbildner) wurde zunächst auf dem üblichen Wege das sechswertige Chrom reduziert. Dann wurde das Abwasser in der beschriebenen Weise eingedampft auf ein Volumen von 240 l (Salzkonzentration = 421 g/l). Das Konzentrat wurde in das in Beispiel 1 beschriebene Salzbad gegeben, das in diesem Falle bei einer Temperatur von 380°C lief. Die Dauer der Zugabe betrug 14 Stunden (ca. 17 l/h).

25 Eine Stunde nach Ende der Zugabe waren im Salzbad weder freie, noch komplexe Cyanide, noch Schwermetallionen, noch organische Verbindungen nachweisbar. Der dem Bad entnommene Schlamm enthielt die Schwermetalle als Hydroxide oder Oxide.

30 Das erfindungsgemässe Verfahren hat den wesentlichen Vorteil, dass keinerlei Abwasser in die Kanalisation abgeführt werden braucht, wobei dieses Verfahren weit wirtschaftlicher arbeitet als die bisher bekannten Verfahren. Ausserdem wird beim Eindampfen Brauchwasser gewonnen, dass wieder
35 verwendet werden kann.

