



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 294 003 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1

Patentgesetz der DDR

vom 27. 10. 1983

in Übereinstimmung mit den entsprechenden

Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 02 F 1/58

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 02 F / 340 252 4

(22) 02.05.90

(44) 19.09.91

(71) Technische Universität Dresden, Direktorat für Forschung, Mommsenstraße 13, O - 8027 Dresden, DE

(72) Blank, Regina, Dipl.-Ing.; Fischwasser, Klaus, Prof., DE

(73) Technische Universität Dresden, Direktorat für Forschung, O - 8027 Dresden; VEB Wasseraufbereitungsanlagen, O - 8000 Dresden, DE

(54) Verfahren zur Entfernung von Ammonium aus Industrieabwässern

(55) Ammonium; Industrieabwasser; Spülwässer, galvanisch; Magnesiumammoniumphosphat; Fällmittel

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Ammonium aus Industrieabwässern, vorzugsweise aus galvanischen Spülwässern. Die erfindungsgemäße Aufgabe wird dadurch gelöst, daß wenigstens ein Teil des in einem vorhergegangenen Reinigungsprozeß gefällten Magnesiumammoniumphosphats getrocknet und in Höhe von 20 bis 50 g Magnesiumammoniumphosphat je g Ammonium dem zu reinigenden Abwasser vor der Zugabe der Fällmittel zugesetzt wird. Es wurde festgestellt, daß dadurch das Ammonium bis zu 98% abgebaut werden kann. Vorzugsweise sollte Magnesiumammoniumphosphat-Schlamm bei einer Temperatur von ca. 100°C getrocknet werden, um eine hohe Abbaurate zu erreichen. Das Fällprodukt läßt sich in der Landwirtschaft, besser aber noch in der Forstwirtschaft verwenden. Es besitzt eine geringe Löslichkeit von etwa 60 mg/l. Die Nährstoffe sind über einen längeren Zeitraum verfügbar (Depotwirkung). Eine Gefahr des Auswaschens überschüssiger Nährstoffe besteht nicht.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Entfernung von Ammonium aus Industrieabwässern durch Fällung mit Magnesiumchlorid und/oder Magnesiumoxid sowie Phosphorsäure bei einem pH-Wert von etwa 9, **gekennzeichnet dadurch**, daß wenigstens ein Teil des in einem vorhergegangenen Reinigungsprozeß gefällten Magnesiumammoniumphosphats getrocknet und in Höhe von 20 bis 50 g Magnesiumammoniumphosphat je g Ammonium dem zu reinigenden Abwasser vor der Zugabe der Fällmittel zugesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das gefällte Magnesiumammoniumphosphat bei etwa 100°C getrocknet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Ammonium aus Industrieabwässern, vorzugsweise aus galvanischen Spülwässern.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es sind verschiedene Verfahren zur Verringerung des Stickstoffgehalts von Abwasser bekannt.

Die Stickstoffverbindungen können aus dem Abwasser in biologischen Anlagen durch Nitrifikation/Denitrifikation weitgehend entfernt werden. Ammonium wird in Nitrat und dieses zu elementarem Stickstoff sowie Distickstoffmonoxid überführt. Die Anlagen sind energieaufwendig. Das Distickstoffmonoxid ist ein Umweltgift. Der biologische Prozeß ist sehr kompliziert und nicht immer voll beherrschbar (s. z. B.: Pöpel, Schlegel „Grundlagen und Bemessung der biologischen Stickstoffelimination“. GWF 128/1987/6).

Bei einem anderen Verfahren wird das Ammonium durch Knickpunktchlorung aus Abwässern entfernt. Durch größere Chlormengen wird das gesamte Ammonium zu Stickstoff oxidiert. Das Wasser wird aufgesalzt. Es bilden sich verschiedene als kanzerogen geltende Chlororganika.

Ionentauscher können ebenfalls zur Entfernung von Ammonium aus Abwässern eingesetzt werden. Die Abwässer dürfen allerdings keine Schwebstoffe, Fette oder Öle enthalten, sonst setzt sich das Harz zu. Außerdem entsteht beim Regenerieren des Ionenaustauschers ein ammoniumhaltiges Konzentrat, das weiter aufbereitet werden muß.

In der Industrie wird häufig das Ammonium-Stripp-Verfahren angewendet. Die ammoniumhaltigen Abwässer werden alkalisch gemacht und in Stripp-Kolonnen verrieselt. Durch einen Luftstrom wird das Ammonium ausgetrieben. Der Luftstrom wird durch verdünnte Schwefelsäure geleitet. Dabei entsteht $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, welches zu Düngezwecken eingesetzt werden kann. Auf Grund des hohen Luftdurchsatzes entstehen bei diesem Verfahren erhebliche Kosten. Zudem ist die Ammoniumsulfatlösung sehr voluminös, so daß Stapelung und Aufbringung auf landwirtschaftliche Flächen unökonomisch werden (Dalluge;

„Ammoniakentfernung aus wäßrigen Gaskondensaten der Kohledruckvergasung“. Chemische Technik 40/1988/ S. 384).

Weiterhin wird Ammonium elektrochemisch ausgefällt. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit wird Meerwasser zugesetzt. In einer galvanischen Zelle bilden sich bei Anwesenheit von Magnesium-, Ammonium- und Phosphationen Magnesiumammoniumphosphat und Magnesiumhydroxid. Das restliche Wasser wird ins Meer geleitet. Das Verfahren ist an regionale Gegebenheiten gebunden. Die Einleitung des nur vom Ammonium gereinigten Wassers ins Meer ist umstritten.

Durch Zusatz von Magnesiumchlorid und/oder Magnesiumoxid sowie Phosphorsäure kann bei $\text{pH} = 9$ und normaler Temperatur das Ammonium direkt aus Abwässern gefällt werden (DE-OS 3732856 oder 3810720). Das Verfahren wird vorzugsweise zur Aufbereitung von kommunalen Abwässern und Gülle eingesetzt. Für die Reinigung von Industrieabwasser mit hohen Ammoniumgehalten (größer 1500 mg/l) bei gleichzeitiger Belastung mit einem hohen Anteil organischer sowie komplexbildender Inhaltsstoffe verläuft die Fällung unvollständig. Das Ammonium wird in einer Höhe von 70 bis 80% abgebaut. (Schulze-Rettner, Yawazi: „Versuche mit dem Verfahren der Fällung von Magnesium-Ammonium-Phosphat aus verschiedenen Abwässern“ Vom Wasser 71/1988/ S. 41)

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, den Stickstoffgehalt von Industrieabwasser mit einem hohen Ammoniumgehalt und einem hohen Anteil organischer sowie komplexbildender Inhaltsstoffe, wie vorzugsweise galvanischer Spülwässer, zu verringern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, den Ammoniumabbau bei der direkten Fällung von Ammonium aus Abwässern durch Zusatz von Magnesiumchlorid und/oder Magnesiumoxid sowie Phosphorsäure deutlich zu erhöhen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß wenigstens ein Teil des in einem vorhergegangenen Reinigungsprozeß gefällten Magnesiumammoniumphosphats getrocknet und in Höhe von 20 bis 50 g Magnesiumammoniumphosphat je g Ammonium dem zu reinigenden Abwasser vor der Zugabe der Fällmittel zugesetzt wird.

Es wurde festgestellt, daß dadurch das Ammonium bis zu 98% abgebaut werden kann.

Vorzugsweise sollte Magnesiumammoniumphosphat-Schlamm bei einer Temperatur von ca. 100°C getrocknet werden, um eine hohe Abbaurate zu erreichen.

Das Fällprodukt läßt sich in der Landwirtschaft, besser aber noch in der Forstwirtschaft verwenden. Es besitzt eine geringe Löslichkeit von etwa 60 mg/l. Die Nährstoffe sind über einen längeren Zeitraum verfügbar (Depotwirkung). Eine Gefahr des Auswaschens überschüssiger Nährstoffe besteht nicht.

Ausführungsbeispiel

Spülwasser aus der Galvanikindustrie mit einem Ammoniumgehalt von 1690 mg/l sowie Schwermetallen und organischen Verbindungen war aufzubereiten. Zunächst wurden die Schwermetalle bis auf weniger als 1 mg/l entfernt. Danach ist mit dem erfindungsgemäßen Verfahren das Ammonium zu eliminieren.

Der Schlamm einer vorhergehenden Fällung wird getrocknet. Das getrocknete Magnesiumammoniumphosphat wird in einer Menge von 35 mg/l dem Abwasser zugegeben und ca. 15 min mit einer solchen Geschwindigkeit gerührt, daß sich das Magnesiumammoniumphosphat in der Schwebe hält.

Danach werden die Fällchemikalien Magnesiumchlorid und/oder Magnesiumoxid sowie Phosphorsäure in einem molaren Verhältnis von N:Mg:P von etwa 1:1:1,2 zugegeben und mittels Natronlauge der pH-Wert auf 9 eingestellt. Es wird noch einmal 5 min gerührt.

Nach 2 Stunden wird der klare Überstand abgezogen.

Beim Einsatz luftgetrockneten Magnesiumammoniumphosphat betrug der Ammoniumrestgehalt 30 mg/l. Mit bei 100°C getrocknetem Magnesiumammoniumphosphat wurde ein Rest von nur noch 18 mg/l Ammonium gemessen.

Der Schlamm wurde wieder getrocknet und im entsprechenden Anteil der nächsten zu reinigenden Charge zugegeben.