

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1762/95

(51) Int.Cl.⁶ : **C02F 1/62**

(22) Anmeldetag: 8.10.1993

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 7.1996

(45) Ausgabetag: 25. 2.1997

(62) Ausscheidung aus Anmeldung Nr.: 2020/93

(73) Patentinhaber:

GARUDA CONSULTING + HOLDING GMBH
A-4810 GMUNDEN, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) VERFAHREN ZUM REINIGEN BETRIEBLICHER ABWÄSSER VON DARIN GELÖSTEN SCHWERMETALLEN

(57) Es wird ein Verfahren zum Reinigen betrieblicher Abwässer von darin gelösten Schwermetallen beschrieben, wobei dem Abwasser zunächst in einer Adsorptionsphase ein auf die abzuscheidenden Schwermetalle abgestimmtes Adsorptionsmittel zugemischt und dann das mit den Schwermetallen belastete Adsorptionsmittel in einer Sedimentationsphase abgeschieden wird. Um eine vorteilhafte Schwermetallabscheidung sicherzustellen, wird vorgeschlagen, daß die in der Adsorptionsphase zuzumischende Adsorptionsmittelmenge in Abhängigkeit vom Verunreinigungsgrad aufgrund einer vorbestimmten Zuordnung zwischen dem Verunreinigungsgrad und den hierfür eingesetzten spezifischen Adsorptionsmittelmengen gesteuert wird, wobei die Trübung und die Leitfähigkeit des Abwassers nach einer vorgegebenen Sedimentationszeit gemessen und das Produkt dieser beiden Größen als Kennwert für den Verunreinigungsgrad bestimmt wird.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Reinigen betrieblicher Abwässer von darin gelösten Schwermetallen, wobei dem Abwasser zunächst in einer Adsorptionsphase ein auf die abzuscheidenden Schwermetalle abgestimmtes Adsorptionsmittel zugemischt und dann das mit den Schwermetallen belastete Adsorptionsmittel in einer Sedimentationsphase abgeschieden wird.

5 Abwässer aus Betrieben zur Behandlung und Beschichtung von metallischen Oberflächen sind mit Schwermetallen belastet, die aus den Abwässern abzuscheiden sind. Die übliche Abwasserreinigung von Schwermetallkontaminationen mittels einer Fällung führt nur unter der Voraussetzung zu einem entsprechenden Bodenabsatz, daß vergleichsweise große Mengen an Fällungsmitteln eingesetzt werden, die das zu entsorgende Schadstoffvolumen erheblich vergrößern. Außerdem fallen die ausgefällten Metalle in einer

10 chemischen Bindung an, die eine Wiedergewinnung dieser Metalle unwirtschaftlich macht. Darüberhinaus ist es zur Abscheidung von im Abwasser gelösten Schadstoffen bekannt, dem Abwasser ein auf die abzuscheidenden Schadstoffe abgestimmtes Adsorptionsmittel zuzumischen, um dann das schadstoffbelastete Adsorptionsmittel in einer Sedimentationsphase auszuscheiden. Der im allgemeinen auf die größte zu erwartende Schadstoffkonzentration abgestellte Adsorptionsmitteleinsatz macht allerdings

15 dieses bekannte Abscheideverfahren für den praktischen Einsatz unwirtschaftlich. Außerdem kann ein nicht auf die jeweilige Schadstoffkonzentration bezogener Adsorptionsmitteleinsatz zu einer mangelhaften Sedimentation der Schadstoffe führen. Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Reinigen betrieblicher Abwässer der eingangs geschilderten Art anzugeben, mit dessen Hilfe die gelösten Schwermetalle in wirtschaftlicher

20 Weise und mit einem hohen Abscheidungsgrad abgeschieden werden können. Die Erfindung löst die gestellte Aufgabe dadurch, daß die in der Adsorptionsphase zuzumischende Adsorptionsmittelmenge in Abhängigkeit vom Verunreinigungsgrad aufgrund einer vorbestimmten Zuordnung zwischen dem Verunreinigungsgrad und den hierfür eingesetzten spezifischen Adsorptionsmittelmengen gesteuert wird, wobei die Trübung und die Leitfähigkeit des Abwassers nach einer vorgegebenen

25 Sedimentationszeit gemessen und das Produkt dieser beiden Größen als Kennwert für den Verunreinigungsgrad bestimmt wird. Da sich die Zusammensetzung der aus einem bestimmten betrieblichen Produktionsprozeß stammenden Abwässer nicht ändert, wohl aber die von sich ändernden Parametern abhängigen Schadstoffkonzentrationen, und da die für einen vorteilhaften Adsorptionsverlauf notwendige Menge an Adsorptionsmittel von der Konzentration des zu adsorbierenden Stoffes abhängt, muß zur Bestimmung der einzusetzenden

30 Adsorptionsmittelmenge von einer vorgegebenen maximalen Schadstoffkonzentration ausgegangen und der Mengenbedarf für ein ausgewähltes Adsorptionsmittel bei unterschiedlichen Konzentrationen in Versuchsreihen bestimmt werden, und zwar an Hand des verbliebenen Verunreinigungsgrades des Abwassers. Zu diesem Zweck werden zur Bestimmung des Verunreinigungsgrades der Abwässer Trübungsmessungen

35 nach vorgegebenen Sedimentationszeiten durchgeführt. Eine solche Trübungsmessung gibt aber noch keinen hinreichend genauen Hinweis auf den tatsächlichen Verunreinigungsgrad. Aus diesem Grunde werden zum Erfassen des Verunreinigungsgrades die Trübung und die Leitfähigkeit des Abwassers nach einer vorgegebenen Sedimentationszeit gemessen, wobei das Produkt dieser beiden Größen als Kennwert für den Verunreinigungsgrad bestimmt wird. Die gefundene Zuordnung zwischen dem jeweiligen Verunrei-

40 gungsgrad und der hierfür eingesetzten spezifischen Adsorptionsmittelmenge kann dann zum Festlegen der jeweils erforderlichen spezifischen Adsorptionsmittelmenge für das Abwasser eingesetzt werden, wobei zunächst von einer maximalen Schadstoffkonzentration auszugehen sein wird, weil ja die tatsächliche Schadstoffkonzentration im allgemeinen unbekannt ist.

45 Als Adsorptionsmittel kommen grundsätzlich Tonminerale, Metall- und Halbmetalloxide, Silicate und Mischungen dieser Stoffe in Frage. Ein jeweils geeignetes Adsorptionsmittel kann durch Vorversuche mit dem zu reinigenden Abwasser ermittelt werden, falls noch keine Erfahrungswerte vorliegen. Wird in der Sedimentationsphase festgestellt, daß der beispielsweise zufolge der Vorversuche zu

50 erwartende Reinheitsgrad nicht erreicht wird, so kann die in der Adsorptionsphase zuzumischende Adsorptionsmittelmenge entsprechend der vorbestimmten Abhängigkeit von Verunreinigungsgrad und Adsorptionsmittelmenge eingestellt werden. Dies ist bei einer kontinuierlichen Abwasserreinigung in einfacher Weise möglich. Um auch bei einer stufenweisen Abwasserreinigung eine vorteilhafte Steuerung der Adsorptions-

55 mittelzugabe sicherstellen zu können, kann in weiterer Ausbildung der Erfindung in jeder Stufe vor dem Zumischen des Adsorptionsmittels der Verunreinigungsgrad an Hand einer aus der jeweiligen Stufe gezogenen Abwasserprobe ermittelt werden, der das Adsorptionsmittel in einer für diese Stufe vorbestimmten Menge anteilig zugemischt wurde, wobei dann das Adsorptionsmittel der jeweiligen Stufe in einer vom ermittelten Verunreinigungsgrad der Abwasserprobe abhängigen Menge zudosiert wird. Mit der Abscheidung der Schadstoffe durch Adsorption steigt der pH-Wert des Abwassers, was für die stufenweise Schwermetallabscheidung vorteilhaft ist, weil der Abscheidegrad mit wachsendem pH-Wert

ebenfalls ansteigt.

An Hand der Zeichnung wird das erfindungsgemäße Abwasserreinigungsverfahren näher erläutert, und zwar wird eine Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Reinigung eines schwermetallbelasteten Abwassers in einem schematischen Blockschaltbild gezeigt.

5 Gemäß dem Ausführungsbeispiel soll ein aus einem betrieblichen Prozeß 1, beispielsweise einem galvanischen Prozeß, anfallendes, in einem Auffangbehälter 2 gesammeltes Abwasser mit einer Schwermetallkontamination, z. B. einer Kupfersulfatbelastung, gereinigt werden. Zu diesem Zweck wurde in Vorversuchsreihen mit diesem Abwasser, dessen Zusammensetzung bekannt ist, ermittelt, daß gute Adsorptions-
 10 ergebnisse erzielt werden, wenn als Adsorptionsmittel eine Mischung aus 60 Gew.% Ca-Bentonit, 20 Gew.% Na-Bentonit und 20 Gew.% Zeolith eingesetzt wird. Diese Vorversuche, die eine Abscheidung beispielsweise in fünf Stufen vorsahen, ergaben in jeder Stufe eine optimale Adsorptionsmittelmenge für gute Adsorptions- und Sedimentationsergebnisse. Der nach jeder Reinigungsstufe verbliebene Verunreinigungsgrad wurde an Hand des Produktes aus der im Durchlicht mittels einer Photozelle gemessenen Trübung nach vorgegebenen Sedimentationszeiten und der in einer Widerstandsmessung zu den Zeitpunk-
 15 ten der Trübungsmessung erfaßten Leitfähigkeit des Abwassers bestimmt und der hierfür eingesetzten spezifischen Adsorptionsmittelmenge zugeordnet, um mittels dieser vorbestimmten Abhängigkeit die Zugabe des Adsorptionsmittels steuern zu können. Die Überwachung des pH-Wertes in jeder Stufe der Vorversuche hat ergeben, daß keine Kompensation des pH-Wertes erforderlich ist, weil der sich von Stufe zu Stufe erhöhende pH-Wert die Adsorption der Metallionen unterstützt.

20 Nach diesen Vorarbeiten kann nun Abwasser in einer vorgegebenen Menge aus dem Auffangbehälter 2 in einen Behandlungsbehälter 3 einer ersten Reinigungsstufe a gepumpt und an Hand einer Abwasserprobe aus diesem Behandlungsbehälter 3 die Reinigungswirkung mit der aus den Vorversuchen bestimmten, in der ersten Stufe auf eine maximale Schadstoffkonzentration abgestimmten spezifischen Adsorptionsmittelmenge überprüft werden. Zu diesem Zweck wird ein an den Behandlungsbehälter 3 angeschlossenes
 25 Probengefäß 4 mit Abwasser gefüllt, diesem Abwasser die vorbestimmte Adsorptionsmittelmenge zugeführt, wie dies durch den Pfeil 5 veranschaulicht wurde, und das Adsorptionsmittel im Abwasser unter innigem Rühren fein verteilt, um eine gleichmäßige Adsorption zu gewährleisten. Nach einer vorgegebenen, in den Vorversuchen festgelegten Sedimentationszeit wird mittels eines Meßwertgebers 6 der durch eine Trübungs- und eine Widerstandsmessung ermittelte Verunreinigungsgrad einer Steuereinrichtung 7 zugeführt,
 30 die eine Dosiereinrichtung 8 für das Adsorptionsmittel ansteuert, das einem Vorratsspeicher 9 entnommen wird. Weicht der im Probengefäß 4 erreichte Reinheitsgrad von dem erwarteten Reinheitsgrad ab, so wird die dem Abwasser im Behandlungsbehälter 3 zugeführte Adsorptionsmittelmenge entsprechend der vorgegebenen Zuordnung zwischen dem Verunreinigungsgrad und der Adsorptionsmittelmenge dosiert. Durch das im Behandlungsbehälter vorgesehene Rührwerk 10 wird für eine für die Adsorptionsphase erforderliche
 35 gleichmäßige Verteilung gesorgt, was dadurch unterstützt werden kann, daß das Adsorptionsmittel in einer Aufschlämmung dem Abwasser zugemischt wird.

Mit dem Abstellen des Rührwerkes 10 und der Beruhigung des Abwassers beginnt die Sedimentationsphase, in der die mit den adsorbierten Verunreinigungen beladenen Teilchen des Adsorptionsmittels sich im Behandlungsbehälter 3 als Bodensatz 11 absetzen, der am Ende der zeitlich durch die Vorversuche
 40 festgelegten Sedimentationsphase beispielsweise über einen Schneckenaustrag 12 abgezogen werden kann, während das in der ersten Stufe a grob gereinigte Abwasser der zweiten Reinigungsstufe b zugepumpt wird. Zum Unterschied zu der dargestellten Anlage könnte die zweite und jede folgende Reinigungsstufe in einem einzigen Behälter 3 ohne Umpumpen des Abwassers durchgeführt werden, doch steht in einem solchen Fall der Behandlungsbehälter 3 erst nach allen Reinigungsstufen für eine neue
 45 Befüllung mit Abwasser aus dem Auffangbehälter 2 zur Verfügung.

In der zweiten und den nachfolgenden Reinigungsstufen b und c wiederholt sich der geschilderte Adsorptions- und Sedimentationsvorgang, wobei aufgrund der der eigentlichen Verfahrensstufe vorausgehenden Messungen in den Probengefäßen 4 das zu erwartende Reinigungsergebnis überprüfbar ist und gegebenenfalls die Verfahrensparameter an sich ändernde Verhältnisse angepaßt werden können. Ist der
 50 Verunreinigungsgrad des Abwassers auf das gewünschte Maß abgesunken, so kann das aus der jeweils letzten Reinigungsstufe abgezogene Abwasser in ein Becken 13 gepumpt werden, aus dem es beispielsweise einem Vorfluter zugeleitet werden kann. Vorteilhafter ist es allerdings, das von den Schadstoffen gereinigte Abwasser dem galvanischen Prozeß 1 gegebenenfalls nach einer Zwischenbehandlung wieder als Frischwasser zuzuführen.

55 Mit einer dreistufigen Reinigungsanlage der beschriebenen Art wurde die mit 500 mg/l gemessene Verunreinigung des Abwassers durch Kupfersulfat nach einer Sedimentationszeit von jeweils 20 Minuten in der ersten Reinigungsstufe a auf 210 mg/l, in der zweiten Stufe b auf 98 mg/l und in der dritten Stufe c auf 12 mg/l gesenkt. Das Adsorptionsmittel wurde jeder Stufe in einer 0,1 Vol.% der Abwassermenge

entsprechenden Menge zugemischt. Der pH-Wert stieg dabei von ursprünglich 3,7 in der ersten Stufe a auf 4,2 und von 4,4 in der zweiten Stufe b auf 4,6 in der dritten Stufe c an.

Das mit den Schadstoffen beladene Adsorptionsmittel gelangt über den jeweiligen Schneckenaustrag 12 in einen Sammelbehälter 14, aus dem es einer Desorptionsanlage 15 zugeführt wird. Die Desorption erfolgt durch eine pH-Wert-Verschiebung, und zwar mit Hilfe einer Säurebehandlung. Das nach der Desorption weitgehend schwermetallfreie Adsorptionsmittel muß jedoch vor einem neuerlichen Einsatz in einer Aktivierungsstufe 16 einem Calcinierungsbad unterworfen werden. Die bei der Desorption wieder gelösten Schwermetalle können über eine Aufbereitungsanlage 17 entweder dem galvanischen Prozeß zugeführt oder aus dem Kreislauf ausgeschieden werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Reinigen betrieblicher Abwässer von darin gelösten Schwermetallen, wobei dem Abwasser zunächst in einer Adsorptionsphase ein auf die abzuscheidenden Schwermetalle abgestimmtes Adsorptionsmittel zugemischt und dann das mit den Schwermetallen belastete Adsorptionsmittel in einer Sedimentationsphase abgeschieden wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß die in der Adsorptionsphase zuzumischende Adsorptionsmittelmenge in Abhängigkeit vom Verunreinigungsgrad aufgrund einer vorbestimmten Zuordnung zwischen dem Verunreinigungsgrad und den hierfür eingesetzten spezifischen Adsorptionsmittelmengen gesteuert wird, wobei die Trübung und die Leitfähigkeit des Abwassers nach einer vorgegebenen Sedimentationszeit gemessen und das Produkt dieser beiden Größen als Kennwert für den Verunreinigungsgrad bestimmt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei einer stufenweisen Abwasserreinigung in jeder Stufe vor dem Zumischen des Adsorptionsmittels der Verunreinigungsgrad an Hand einer aus der jeweiligen Stufe gezogenen Abwasserprobe ermittelt wird, der das Adsorptionsmittel in einer für diese Stufe vorbestimmten Menge anteilig zugemischt wurde, und daß dann das Adsorptionsmittel der jeweiligen Stufe in einer vom ermittelten Verunreinigungsgrad der Abwasserprobe abhängigen Menge zudosiert wird.

Hiezu 1 Blatt Zeichnungen

