



Wirtschaftspatent

ISSN 0433-6461

(11)

209 170

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

Int.Cl.<sup>3</sup> 3(51) C 01 G 3/02

MIT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

WP C 01 G/ 2422 303

(22) 04.08.82

(44) 25.04.84

siehe (72)

SCHMACK, PETER, DR. RER. NAT.; DD; MORGENSTERN, HORST, DIPL.-CHEM.; DD; RAPHAEL, ERWIN; DD;

HILLER, LUDMILLA, DIPL.-ING.; SU;

UNGAENZ, HELGA, DIPL.-CHEM.; DD;

siehe (72)

KOEHLER, HARTMUT VEB WASSERAUFBEREITUNGSANLAGEN 7113 MARKKLEEBERG KIRSCHALLEE 13.

VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG VON ABWASSERN AUS CHEMISCHEN REINIGUNGSPROZESSEN VON KRAFTWERKSANLAGEN

7) Die Erfindung beinhaltet ein Verfahren zur Behandlung von Abwässern aus chemischen Reinigungsprozessen von Kraftwerksanlagen, insbesondere zur Entfernung von Kupferverbindungen. Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zu entwickeln, das es gestattet, kupferkomplexhaltige Abwässer so zu behandeln, daß der Kupferkomplex gespalten wird und das Kupfer in wiederverwendungsfähiger Form erhalten wird. Erfindungsgemäß erfolgt die Behandlung der Abwässer durch Zugabe von alkalischen Stoffen bis zur Alkalität von 0,01 bis 5 Mol/l und anschließendem Zumischen von Hydrazin. Die Erfindung ist in allen Kraftwerken anwendbar sowie darüber hinaus in allen Industriezweigen, in denen kupferkomplexhaltige Abwässer anfallen.

Verfahren zur Behandlung von Abwässern aus chemischen Reinigungsprozessen von Kraftwerksanlagen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Beim Betreiben von Anlagen des Wasser-Dampf-Kreislaufes von Kraftwerken kann es unter bestimmten Betriebsbedingungen dazu kommen, daß aus kupferhaltigen Werkstoffen Kupfer herausgelöst wird. Dieses Kupfer scheidet sich teilweise an anderen Stellen des Kreislaufes ab und muß entfernt werden, da sonst nachteilige Veränderungen dieser Anlagen auftreten.

Zur Entfernung dieser Kupferverbindungen werden häufig Reinigungslösungen angewandt, die komplexbildende organische Säuren, vorzugsweise Nitrilotriessigsäure (NTE) oder Äthylen-diamintetraessigsäure enthalten.

Die dabei anfallenden Abwässer enthalten das gelöste Kupfer in komplex gebundener Form neben freien Komplexbildnern und anderen gelösten Stoffen, z.B. Eisenverbindungen.

Die Abwässer wirken durch ihren Kupfergehalt stark umweltschädigend. Auf Grund der komplexen Bindung ist die Abtrennung des Kupfers mit herkömmlichen Abscheideverfahren (Fällung) nicht möglich.

Die Erfindung ist in allen Kraftwerken und darüber hinaus in anderen Industriezweigen, in denen kupferkomplexhaltige Abwässer anfallen, anwendbar.

## Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Behandlung von schwermetallhaltenden Abwässern beschränkt sich oftmals aus ökonomischen Gründen häufig nur auf eine Neutralisation und anschließender dosierter Ableitung in den Vorfluter.

Im BRD-Patent 2641718 werden Calciumphosphat und organische Calciumverbindungen durch Kalkzusatz ausgefällt und durch Flo-tation abgetrennt. Durch das Dispersionswasser erfolgt ein Lufteintrag, der jedoch zu gering ist, um größere Mengen an zweiwertigem Eisen zu oxidieren und Eisenkomplexonate zu zer-setzen.

Im DDR-Patent 85032 erfolgt die Oxidation zweiwertiger Eisen-salze durch Zugabe von Chromaten. Dieses Oxidationsmittel ist selbst ein Wasserschadstoff und außerdem für die Behandlung der großen Reinigungsabwassermengen der Kraftwerke zu teuer. In einigen Patenten (BRD 2260288, 2704828, 2713684, 2802066, DDR 14946) ist die Abtrennung verschiedener Abwasserinhaltsstoffe durch Zusatz von Flockungs- und/oder Fällungsmitteln beschrie-ben. Auch hier fehlt eine verfahrenstechnische Möglichkeit der gleichzeitigen Oxidation, so daß nicht alle Reinigungsabwässer behandelt werden können.

Das BRD-Patent 272085 sieht nach Abtrennung der ausgefallten Feststoffe einen Zusatz von Calciumpermanganat, Chlor, Chlor-dioxid oder Natriumchlorit vor. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß teure Oxidationsmittel verwendet werden und zugleich eine zusätzliche Chemikalienbelastung des Abwassers auftritt.

Im UdSSR-Patent 525627 wird die Zersetzung von Schwermetall-komplexonaten durch Alkalisieren mit Natronlauge beschrieben. Hier wird keine gleichzeitige Oxidation durch Belüftung angege-ben, so daß die Abtrennung der Eisenverbindungen in schwerlös-licher, deponiefähiger Form Schwierigkeiten bereitet.

Eine Abtrennung des Kupfers durch Alkalisierung ist jedoch nur in geringem Maße möglich, da Kupfer sehr stabile Komplexverbin-dungen bildet und gleichzeitig die Löslichkeit von Kupferhydro-

xid bei hohen Alkalitäten stark zunimmt.

Die Anwendung von Oxidationsmitteln bewirkt keine Verbesserung der Abscheidung, da das Kupfer überwiegend bereits in der zweiwertigen Form vorliegt.

Weiterhin ist bekannt, daß sich Kupfer aus seinen Lösungen auf unedleren Metallen (z.B. Eisen) abscheidet. Dieser als "Zementation" bezeichnete Vorgang ist technologisch nur schwer zu beherrschen.

Wegen der extremen Schwerlöslichkeit ist die Abtrennung des Kupfers als Kupfersulfid möglich.

Bei der weiteren Behandlung des gereinigten Abwassers entsteht Schwefelwasserstoff, der selbst ein starkes Gift darstellt und zusätzliche Behandlungsschritte erfordert.

In dem BRD-Patent 2930110 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem der Kupferkomplex durch Zugabe des organischen Reduktionsmittels Dithiodinit zersetzt und das entstandene einwertige Kupfer anschließend durch Zusatz von 1,2,3 Benzotriazol und 2,5 Aminopenthybenzoimidazol ausgefällt wird. Die ausgefallenen Salze werden abfiltriert.

Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß zusätzliche, nicht kraftwerkstypische Chemikalien eingesetzt werden müssen und zusätzliche Aufbereitungsanlagen erforderlich sind. Durch die zugesetzten Chemikalien ergeben sich weitere Abwasserbelastungen.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren, das die Behandlung von kupferkomplexhaltigen Reinigungslösungen mit kraftwerkstypischen Chemikalien so ermöglicht, daß der Schadstoffgehalt im gereinigten Abwasser wesentlich gesenkt wird und das abgetrennte Kupfer in fester, wiederverwendungsfähiger Form erhalten wird.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zu entwickeln, das es gestattet, kupferkomplexhaltige Abwässer so zu behandeln, daß der Kupferkomplex gespalten wird und das Kupfer in

wiederverwendungs-fähiger Form erhalten wird.

Erfindungsgemäß wird das kupferkomplexhaltige Abwasser durch Zusatz von alkalischen Stoffen, vorzugsweise Natronlauge, soweit alkalisiert, bis eine Alkalität von 0,01 bis 0,5, vorzugsweise 0,05 bis 0,15 Mol/l erreicht ist. Anschließend wird durch Zumischen von Hydrazin der Kupfer-Komplex gespalten und das Kupfer als Kupfer-I-oxid ausgefällt.

Das Kupferoxid setzt sich am Boden des Reaktionsbeckens ab und wird in bekannter Weise auf ein Trockenbeet gepumpt und dort entwässert. Die benötigte Hydrazinmenge und die anfallende Schlammmenge sind von der Zusammensetzung der Lösung abhängig.

#### Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird durch folgende Ausführungsbeispiele erläutert:

##### Beispiel 1.

Bei der Reinigung von Dampferzeugern in einem Kernkraftwerk fallen 1200 m<sup>3</sup> Abwasser mit 7200 NTE, 1000 kg Kupfer und 500 kg Eisen an. Dieses Abwasser wird gespeichert und in Chargen zu 135 m<sup>3</sup> behandelt.

Das Abwasser wird pro Charge durch Zugabe von etwa 0,7 m<sup>3</sup> 46%ige Natronlauge alkalisiert bis in der Lösung eine Alkalität von 0,05 Mol/l erreicht wird. Anschließend werden ca. 270 l 25%ige Hydrazinlösung zudosiert und mit dem Abwasser vermischt. Nach 5 Stunden ist die Umsetzung beendet und das ausgefällte Kupferoxid setzt sich nach Abstellen der Umwälzung ab. Das Hydrazin wird bei der Kupferreduktion zu Stickstoff oxidiert. Nach einer Absetzzeit von 5 Stunden kann das überstehende Klarwasser in das Nachbehandlungsbecken abgepumpt und dort neutralisiert werden. Für die Neutralisation einer Charge werden etwa 350 kg 96%ige Schwefelsäure benötigt.

In dem neutralisierten Klarwasser betragen die Restkonzentrationen an Kupfer und Hydrazin etwa 20 mg/l.

Das Klarwasser kann verdünnt abgeleitet werden. Bei Bedarf ist eine vollständige Zersetzung des Hydrazins durch Chlorzugabe in bekannter Weise möglich.

Der im Reaktionsbecken abgesetzte Schlamm (ca. 4 - 5 m<sup>3</sup> pro Charge) besteht aus Kupferoxid und ist mit gleichfalls ausgefälltem Eisenhydroxidschlamm vermischt.

Durch den Eisenhydroxidanteil ist der Schlamm gut pumpfähig und kann auf Trockenbeete gefördert und dort entwässert werden. Der entwässerte Schlamm enthält 20 - 30 % Kupfer und kann zu einer Aufbereitungsanlage transportiert werden.

#### Beispiel 2.

Die im Beispiel 1 beschriebene Lösung enthält zusätzlich 500 kg Ammoniak.

Die Behandlung der Lösung erfolgt so, wie im Beispiel 1 beschrieben wurde.

Für die Umsetzung sind jedoch 2 m<sup>3</sup> Natronlauge und 0,8 m<sup>3</sup> Hydrazinlösung erforderlich. Die Restkonzentration des Kupfers in dem behandelten Abwasser beträgt ungefähr 50 mg/l und für die Neutralisation des Klarwassers werden etwa 800 kg Schwefelsäure benötigt.

## Erfindungsanspruch

Verfahren zur Behandlung von Abwässern, die komplexbildende, organische Säuren, vorzugsweise Nitrilotrieessigsäure, Äthylendiamintetraessigsäure, Citronensäure und/oder deren Salze sowie kupferhaltige Komplexe dieser Säuren enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungen durch Zusatz alkalischer Stoffe, vorzugsweise Natronlauge soweit alkalisiert werden, bis eine Alkalität von 0,01 bis 0,5, vorzugsweise 0,05 bis 0,15 Mol/l erreicht ist und anschließend eine Umsetzung mit Hydrazinverbindungen, vorzugsweise Hydrazinhydratlösung erfolgt, wobei das komplexgebundene Kupfer zusammen mit anderen Schwermetallverbindungen als einwertiges Kupferoxid ausgefällt, der Schlamm entwässert und zur Kupferrückgewinnung transportiert wird und das Klarwasser in bekannter Weise neutralisiert und bei Bedarf durch Chlorzusatz von überschüssigem Hydrazin befreit wird.