

(12)

PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 425/86

(51) Int.Cl.⁵ : C02F 1/58

(22) Anmeldetag: 18. 2.1986

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 9.1990

(45) Ausgabetag: 10. 4.1991

(30) Priorität:

27. 2.1985 DE 3506825 beansprucht.

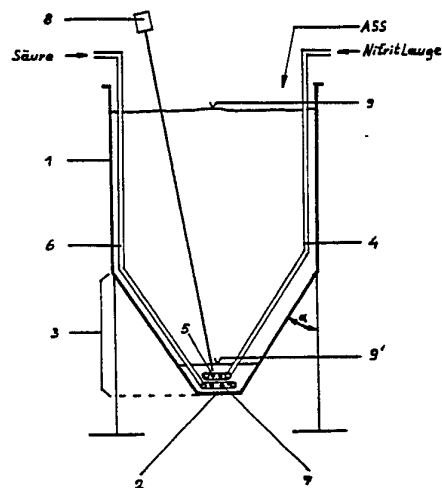
(73) Patentinhaber:

WIELAND-WERKE AKTIENGESELLSCHAFT
D-7900 ULM (DE).

(54) VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR CHARGENWEISEN ENTGIFTUNG NITRITHALTIGER ABWÄSSER, INSBESONDERE NITRITHALTIGER LAUGEN

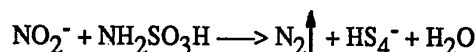
(57) Die Entgiftung wird durch Amidoschwefelsäure ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) in einem Reaktionsgefäß vorgenommen, indem erfindungsgemäß erst eine Amidoschwefelsäure-Ausgangslösung mit einem pH-Wert von etwa 5 größer pH größer gleich 2 vorgelegt wird und dann die Nitritlauge an mehreren Stellen unter dem Flüssigkeitsspiegel eingespritzt wird, wobei gleichzeitig kristalline Amidoschwefelsäure auf die Oberfläche zugegeben wird, damit der pH-Wert zwischen etwa 5 größer pH größer gleich 2 eingehalten wird.

Durch diese Verfahrensweise ist ein ständiger Überschuß an NH_2SO_3^- -Ionen gewährleistet, wodurch die Bildung nitroser Gase mit Sicherheit verhindert wird.



Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur chargenweisen Entgiftung nitrithaltiger Abwässer, insbesondere nitrithaltiger Laugen, in einem Reaktionsgefäß, in dem das Nitrit mit Amidoschwefelsäure (ASS) im sauren pH-Bereich unter Bildung von elementarem Stickstoff und Hydrogensulfat reagiert.

- Beim oxidierenden Beizen von Metallen in H_2SO_4 - HNO_3 -Gemischen entstehen giftige nitrose Gase (NO_x), die beispielsweise in Gaswäschern im Gegenstrom durch Natronlauge absorbiert werden. Die dabei anfallenden nitrithaltigen Laugen dürfen nicht ins Abwasser gelangen, sondern müssen entgiftet werden. Dies geschieht durch Oxidation mittels Hypochlorit oder Elektrolyse zum Nitrat, was eine starke Aufsalzung des Abwassers bewirkt, die in der Folge zu Überdüngung der Gewässer führen kann. Dagegen stellt die Entgiftung der nitrithaltigen Laugen durch Reduktion des Stickstoffes im NO_2^- -Ion zu elementarem Stickstoff mit Amidoschwefelsäure $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (im folgenden ASS genannt) ein umweltfreundliches Verfahren dar. Die Reaktion verläuft wie folgt:



- (vgl. beispielsweise R. Weiner: "Die Abwässer der Galvanotechnik und Metallindustrie"; Eugen G. Leuze Verlag, vierte Auflage, 1973, Seite 166, und Merkblatt der Fa. Hoechst AG "Amidosulfansäure Hoechst zur Nitrit-Zerstörung", Ausgabe Nov. 1980).

- Bei den bisher üblichen Entgiftungen im Stand- oder Chargenverfahren werden die Abwässer in ein Reaktionsgefäß gepumpt, mit den Entgiftungschemikalien versetzt und gründlich durchmischt, wobei die entgifteten Flüssigkeiten anschließend über Filtereinrichtungen geführt werden. Das Filtrat wird in Vorfluter oder in die Kanalisation abgeleitet, die Rückstände werden auf Deponien abgelagert.

- Ebenso wird bei dem Entgiftungsverfahren für nitrithaltige Laugen die Lauge vorgelegt und ASS auf die Oberfläche der Lauge aufgebracht. Es ist nahezu unvermeidlich, daß an der Einleitestelle der ASS neben der Entgiftungsreaktion gleichzeitig nitrose Gase (NO_x) gebildet werden, und zwar durch örtliche Übersäuerung; dies insbesondere dann, wenn die Nitritkonzentrationen relativ hoch sind, d. h. etwa über 10 g pro Liter Lauge. Die üblicherweise aus den oben beschriebenen Gaswaschanlagen anfallenden nitrithaltigen Laugen enthalten aber Konzentrationen in etwa von 30 bis 60 g Nitrit pro Liter Lauge, so daß die Arbeitsgeschwindigkeit beim Entgiften sehr niedrig liegen muß. Eine gewisse Verbesserung wurde beispielsweise bereits dadurch erzielt, daß man der Nitritlauge eine größere Menge Natronlauge zugesetzt hat, um die Bildung von nitrosen Gasen beim Einmischen der ASS zu reduzieren. Danach leitete man die eigentliche Entgiftungsreaktion durch Zugabe von Schwefelsäure ein, wobei allerdings die Reaktion bei etwa pH = 5 spontan einsetzt, was sich insbesondere durch Temperaturanstieg und Volumenzunahme durch starke Gasbildung (N_2) äußert. Ein Übersäumen der Lösung über den Rand des Reaktionsgefäßes ist oft nicht zu vermeiden, da die Reaktion leicht außer Kontrolle gerät. Durch die beschriebene Verfahrensweise ist zwar die Bildung von nitrosen Gasen reduziert, jedoch nicht ausgeschlossen.

- Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, das Entgiftungsverfahren so zu gestalten, daß die vorgenannten geschilderten Nachteile vermieden werden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die folgenden Merkmale gelöst:

- a) es wird eine Amidoschwefelsäure-Ausgangslösung mit einem pH-Wert von $5 > \text{pH} \geq 2$ vorgelegt,
- b) dann wird die Nitritlauge an mehreren Stellen unter dem Flüssigkeitsspiegel eingespritzt, wobei gleichzeitig kristalline Amidoschwefelsäure auf die Oberfläche zugegeben wird, damit der pH-Wert zwischen $5 > \text{pH} \geq 2$ eingehalten wird.

- Durch diese Verfahrensweise ist jederzeit der notwendige Überschuß an NH_2SO_3^- -Ionen gesichert, so daß das Auftreten von nitrosen Gasen (NO_x) verhindert wird. Gleichzeitig ist eine hohe Arbeitsgeschwindigkeit möglich, und die Reaktion ist gut steuerbar; denn die Reaktion ist sofort zu stoppen, indem die Zuleitung der Nitritlauge abgestellt wird.

- Durch die unterhalb des Flüssigkeitsspiegels stattfindende Entgiftung ist es außerdem möglich, die ASS kristallin aufzubringen, da kein Nitrit an der Oberfläche vorhanden ist, das infolge von örtlicher Übersäuerung zur Bildung von nitrosen Gasen Anlaß geben könnte. Wegen der Einbringung der ASS in kristalliner Form ergibt sich gegenüber dem bekannten Verfahren mit Zugabe der ASS in Wasser gelöst gleichzeitig eine Volumeneinsparung der EntgiftungschARGE bis zu etwa 50 %, denn die Löslichkeit der ASS in Wasser bei Raumtemperatur beträgt nur etwa 180 g/Liter.

Nach einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird ein pH-Wert zwischen $4 > \text{pH} > 3$ eingestellt.

Vorzugsweise wird die Nitritlauge in der Nähe des Bodens des Reaktionsgefäßes, insbesondere in fein verteilter Form, eingeleitet.

- Es ist vorteilhaft, wenn das Volumen ASS-Ausgangslösung 1 bis 20 % des Endvolumens der Charge beträgt und 1 bis 20 % der vorausgerechneten ASS-Menge enthält. Der sich dabei einstellende pH-Wert von $\text{pH} < 2$ wird auf den erforderlichen pH-Wert von $5 > \text{pH} \geq 2$ eingestellt, indem man der Ausgangslösung Alkalilauge zugibt.

Zur Einsparung von ASS empfiehlt es sich, wenn die ASS nur bis zu einer solchen Menge zugegeben wird, die für die gesamte zu entgiftende Nitritlaugenmenge vorausgerechnet wurde, und daß dann der erforderliche

pH-Bereich von $5 > \text{pH} \geq 2$, insbesondere $4 > \text{pH} > 3$, durch Zugabe verdünnter Mineralsäure, insbesondere Schwefelsäure, anstelle von ASS unter dem Flüssigkeitsspiegel eingehalten wird. Die Mineralsäure wird ebenfalls vorzugsweise in der Nähe des Bodens des Reaktionsgefäßes eingeleitet.

- 5 Die Erfindung betrifft gleichzeitig ein Reaktionsgefäß zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.
 Das Reaktionsgefäß ist gekennzeichnet durch einen sich konisch zum Boden verjüngenden Bereich, in dem ein mit Bohrungen versehenes Verteilerrohr für die Nitritlauge vorgesehen ist. Der Konuswinkel (α) des konischen Bereiches beträgt vorzugsweise zwischen 20 und 60°. Es empfiehlt sich weiterhin, wenn in dem sich konisch verjüngenden Bereich zusätzlich ein mit Bohrungen versehenes Verteilerrohr für die Mineralsäure vorgesehen ist.

Die Erfindung wird an Hand des folgenden Ausführungsbeispiels näher erläutert.

- 10 In der Zeichnung ist ein Reaktionsgefäß (1) im Längsschnitt dargestellt, das einen sich konisch zum Boden (2) verjüngenden Bereich (3) aufweist. Der Konuswinkel (α) beträgt etwa 20 - 60°. In diesem Bereich (3) ist ein Verteilerrohr (4) für die Nitritlauge vorgesehen, das Bohrungen (5) aufweist. Parallel dazu ist ein Verteilerrohr (6) mit Bohrungen (7) für die verdünnte Mineralsäure vorgesehen.

- 15 Eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Messung des pH-Wertes ist mit (8) bezeichnet. Der Flüssigkeitsspiegel in zwei unterschiedlichen Höhen ist angedeutet: zu Beginn der Entgiftung durch (9'), am Ende der Entgiftung durch (9).

Zahlenbeispiel zur Entgiftung einer Charge von 5000 Litern NO_2^- -Lauge (mit ca 43 g NO_2^- /Liter Lauge).

Zur Entgiftung dieser Laugenmenge sind 500 kg ASS vorausberechnet.

- 20 In dem Reaktionsgefäß (1) wird eine ASS-Lösung mit etwa 25 kg ASS in 250 Litern Wasser (= 5 %) vorgelegt, so daß zumindest das Verteilerrohr (4) von der Lösung bedeckt ist und der pH-Meßgeber (8) eintaucht. Anschließend wird der pH-Wert mit NaOH auf etwa $5 > \text{pH} \geq 2$ eingestellt. Die Nitritlauge wird durch die Bohrungen (5) des Verteilerrohres (4) unter dem von (9') auf (9) steigenden Flüssigkeitsspiegel in die Lösung eingespritzt. Unter gleichzeitiger Zugabe von ASS wird der pH-Bereich von etwa $5 > \text{pH} \geq 2$ solange mit ASS
 25 eingestellt, bis die restlichen 475 kg ASS verbraucht sind. Die ASS wird kristallin auf die Oberfläche aufgegeben. Danach wird der pH-Bereich von etwa $5 > \text{pH} \geq 2$ durch Zugabe verdünnter H_2SO_4 eingestellt, die durch die Bohrungen (7) des Verteilerrohres (6) eingeleitet wird. Das geschieht solange, bis die gesamten 5000 Liter Nitritlauge entgiftet sind.

Bei Durchführung dieser Verfahrensschritte wird keine Bildung von nitrosen Gasen beobachtet.

- 30 Nach der üblichen Neutralisierung durch NaOH-Zugabe bis etwa $\text{pH} = 7$ wird über eine Kammerfilterpresse abfiltriert. Das Filtrat gelangt über eine pH-Endkontrolle in den Vorfluter oder in die Kanalisation.

Mit dem beschriebenen Verfahren wurden beispielsweise etwa 6000 Liter Nitritlauge/Stunde in einem etwa 7000 Liter fassenden Reaktionsgefäß (1) entgiftet.

35

PATENTANSPRÜCHE

40

- 45 1. Verfahren zur chargenweisen Entgiftung nitrithaltiger Abwässer, insbesondere nitrithaltiger Laugen, in einem Reaktionsgefäß, in dem das Nitrit mit Amidoschwefelsäure (ASS) im sauren pH-Bereich unter Bildung von elementarem Stickstoff und Hydrogensulfat reagiert, gekennzeichnet durch folgende Merkmale:

- 50 a) es wird eine Amidoschwefelsäure-Ausgangslösung mit einem pH-Wert von $5 > \text{pH} \geq 2$ vorgelegt,

b) dann wird die Nitritlauge an mehreren Stellen unter dem Flüssigkeitsspiegel eingespritzt, wobei gleichzeitig kristalline Amidoschwefelsäure auf die Oberfläche zugegeben wird, damit der pH-Wert zwischen $5 > \text{pH} \geq 2$ eingehalten wird.

- 55 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein pH-Wert zwischen $4 > \text{pH} > 3$ eingehalten wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Nitritlauge in der Nähe des Bodens des Reaktionsgefäßes eingeleitet wird.

60

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Nitritlauge fein verteilt eingeleitet wird.
- 5 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Volumen Amidoschwefelsäure-Ausgangslösung 1 bis 20 % des Endvolumens der Charge beträgt und 1 bis 20 % der vorausberechneten Amidoschwefelsäure-Menge enthält.
- 10 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß der pH-Wert der Amidoschwefelsäure-Ausgangslösung eingestellt wird, indem man Alkalilauge zugibt.
- 15 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß Amidoschwefelsäure nur bis zu einer Menge zugegeben wird, die für die gesamte zu entgiftende Nitritlaugenmenge vorausberechnet wurde, und daß dann der erforderliche pH-Bereich von $5 > \text{pH} \geq 2$, insbesondere $4 > \text{pH} > 3$, durch Zugabe verdünnter Mineralsäure anstelle von Amidoschwefelsäure unter dem Flüssigkeitsspiegel eingehalten wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Mineralsäure Schwefelsäure verwendet wird.
- 20 9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mineralsäure in der Nähe des Bodens (2) des Reaktionsgefäßes (1) eingeleitet wird.
- 25 10. Reaktionsgefäß zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß es einen sich konisch zum Boden (2) verjüngenden Bereich (3) aufweist, in dem ein mit Bohrungen (5) versehenes Verteilerrohr (4) für die Nitritlauge vorgesehen ist.
11. Reaktionsgefäß nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Konuswinkel (α) des konischen Bereichs (3) zwischen 20 und 60° beträgt.
- 30 12. Reaktionsgefäß nach Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß in dem sich konisch verjüngenden Bereich (3) zusätzlich ein mit Bohrungen (7) versehenes Verteilerrohr (6) für die Mineralsäure vorgesehen ist.

35

Hiezu 1 Blatt Zeichnung

