



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 02 F 1/02

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



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

629 460

<p>⑳ Gesuchsnummer: 14776/76</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 24.11.1976</p> <p>③① Priorität(en): 29.11.1975 DE 2553840</p> <p>㉔ Patent erteilt: 30.04.1982</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 30.04.1982</p>	<p>⑦③ Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)</p> <p>⑦② Erfinder: Friedrich Schmidt, Wuppertal I (DE) Kurt Mack, Wuppertal I (DE) Hans-Rolf Furtwängler, Wuppertal I (DE)</p> <p>⑦④ Vertreter: E. Blum & Co., Zürich</p>
---	---

⑤④ **Verfahren zur chemischen Behandlung von Abwässern.**

⑤⑦ Zur chemischen Behandlung von Abwässern, enthaltend phosphor- und/oder stickstoff- und/oder halogen- und/oder metallorganische Verbindungen, werden die Abwässer bei Temperaturen oberhalb 100°C, bei Drucken oberhalb 2 bar, bei pH-Werten von 1 bis 14, einer 20 bis 200 Minuten dauernden druckhydrolytischen Behandlung unterzogen.

Durch die druckhydrolytische Behandlung wird das Abwasser so geändert, dass es - je nach erzieltm Ergebnis - ohne weitere Behandlung abgegeben oder z.B. einer biologischen Kläranlage zugeführt werden kann. In letzterem Fall erfolgt in der Regel ein besserer biologischer Abbau gegenüber nicht druckhydrolytisch behandeltem Abwasser.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren ist es somit möglich, den chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) des Abwassers durch den biologischen Abbau gegenüber einem Verfahren ohne druckhydrolytische Vorbehandlung normalerweise um etwa 50 bis 90% zu senken.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur chemischen Behandlung von Abwässern, enthaltend phosphor- und/oder stickstoff- und/oder halogen- und/oder metallorganische Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass die Abwässer bei Temperaturen oberhalb 100°C, bei Drucken oberhalb 2 bar, bei pH-Werten von 1 bis 14, einer 20 bis 200 Minuten dauernden druckhydrolytischen Behandlung unterzogen werden.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die druckhydrolytische Behandlung in Gegenwart von Ammoniak, primären oder sekundären Aminen vorgenommen wird.

3. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass, bezogen auf 1 m³ zu behandelndes Abwasser, 1 bis 20 kg, vorzugsweise 2 bis 10 kg Ammoniak oder Amin (berechnet auf Stickstoffgehalt im Ammoniak oder Amin) zugesetzt werden.

4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass dem Abwasser vor der druckhydrolytischen Behandlung Katalysatoren zugesetzt werden.

5. Verfahren gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass dem Abwasser Aktivkohle oder Kieselgur in Mengen von 100 bis 10 000 g, bezogen auf 1 m³ zu behandelndes Abwasser, zugesetzt werden.

6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, dass die Ester der phosphor- und/oder stickstoff- und/oder halogen- und/oder metallorganischen Verbindungen eingesetzt werden.

7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1-6, dadurch gekennzeichnet, dass im Anschluss an die druckhydrolytische Behandlung eine chemische und/oder physikalische und/oder biologische Nachbehandlung durchgeführt wird.

8. Verfahren gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Abwasser mit Hypochlorit bzw. H₂O₂ nachbehandelt wird.

9. Verfahren gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Abwasser durch Zusatz von Säuren oder Laugen neutralisiert wird.

10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1-9, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Stoffe Farbstoffe und/oder quartäre Ammoniumverbindungen sind.

11. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1-9, dadurch gekennzeichnet, dass die Abwässer bei Temperaturen von 170 bis 210°C, bei Drucken von 20 bis 30 bar, bei pH-Werten von 9 bis 14, einer 100 bis 150 Minuten dauernden druckhydrolytischen Behandlung unterzogen werden.

12. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1-9, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Stoffe Cyanide und/oder Nitrile und/oder Cyanate und/oder Isocyanate sind.

13. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1-9, dadurch gekennzeichnet, dass die Stoffe Hydrazin und/oder Azoverbindungen sind.

14. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1-9, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Stoffe heterocyclische Verbindungen sind.

15. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1-9, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Stoffe Metallverbindungen sind.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur chemischen Behandlung von Abwässern.

Zum Betrieb einer biologischen Abwasserkläranlage muss im Belebtschlammbecken die für den Stoffwechsel der Mikroorganismen nötige Sauerstoffmenge zugeführt und eine bestimmte Sauerstoffkonzentration aufrechterhalten werden, damit die Bakterienkultur aerob arbeiten kann. Der dazu not-

wendige Sauerstoff wird der Flüssigkeit zweckmässig aus der Gasphase zugeführt. Da die Abwässer der chemischen Industrie in der Regel eine Vielzahl von chemischen Verbindungen unterschiedlicher Eigenschaften enthalten, ist darauf zu achten, dass nicht solche Verbindungen, die den biologischen Abbau hemmen oder ganz unterbinden, in die Klärstufe gelangen. Aus diesem Grunde werden die Abwässer vor dem Eintritt in die «Biologie» geeigneten Kontrolle unterzogen, und gegebenenfalls speziellen Auffangbecken zugeleitet, damit sie einer späteren speziellen physikalischen oder chemischen Vorbehandlung zugeführt werden können. Die chemische Vorbehandlung von Abwasser erfolgt in der Regel durch Behandlung mit Oxydationsmitteln. Als Oxydationsmittel werden beispielsweise Hypochlorit oder Wasserstoffperoxid eingesetzt (deutsche Offenlegungsschrift Nummer 2 352 856). Ziel dieser bekannten Behandlung ist es, insbesondere organische Verbindungen soweit zu oxydieren, dass unschädliche anorganische Verbindungen wie Kohlensäure, Sulfat oder Stickstoff entstehen. Soweit dieses Ziel der Mineralisierung nicht erreichbar ist, sollen die unerwünschten Substanzen soweit chemisch verändert werden, dass sie keine schädlichen Eigenschaften mehr besitzen und damit in die Vorfluter abgegeben werden können. Zu den chemischen Methoden einer Vorbehandlung von Abwasser zählt ferner die Umwandlung unerwünschter löslicher Verbindungen durch geeignete chemische Reaktion in wasserunlösliche Substanzen, die ihrerseits beispielsweise durch Filtration oder Extraktion aus dem Abwasser entfernt werden können. Auf diese Weise kann z.B. Kupfer durch Fällern mit Schwefelwasserstoff als schwerlösliches Sulfid abgeschieden und abgetrennt werden.

Die Nachteile der bekannten Behandlungsverfahren für Abwasser sind beispielsweise Erhöhung der Salzlast und Bildung von unerwünschten Oxydationsprodukten (z.B. durch Hypochlorit) oder hohe Kosten bei Verwendung teurer Chemikalien, Apparaturen oder Energien.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines einfachen Behandlungs- oder Vorbehandlungsverfahrens insbesondere für organische Halogen-, und/oder Stickstoff-, und/oder Phosphor- und/oder metallhaltige Abwässer, bei dem ein Abwasser entsteht, das entweder direkt abgegeben werden kann oder sich biologisch besonders gut abbauen lässt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur chemischen Behandlung oder Vorbehandlung von Abwässern, enthaltend phosphor- und/oder stickstoff- und/oder halogen- und/oder metallorganische Verbindungen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Abwässer bei Temperaturen oberhalb 100°C, bei Drucken oberhalb 2 bar, bei pH-Werten von 1 bis 14, einer 20 bis 200 Minuten dauernden druckhydrolytischen Behandlung unterzogen werden.

In einer Variante des erfindungsgemässen Verfahrens erfolgt die druckhydrolytische Behandlung des Abwassers, insbesondere bei halogenorganischen Verbindungen in Gegenwart von Ammoniak, primären oder sekundären Aminen und/oder weiterem Zusatz von Katalysatoren. Hierbei werden, bezogen auf 1 m³ zu behandelndes Abwasser etwa 1 bis 20 kg, vorzugsweise 2 bis 10 kg Ammoniak oder Amin (berechnet auf Stickstoffgehalt im Ammoniak oder Amin) zugesetzt. Als Amine eignen sich insbesondere niedere aliphatische oder aromatische Verbindungen. Nachfolgend werden beispielhaft einige Amine genannt, die für das erfindungsgemässe Verfahren geeignet sind: Ammoniak, Monomethylamin, Hydrazin, Harnstoff.

Bevorzugtes Amin im Sinne der vorliegenden Erfindung ist Ammoniak.

Die «Druckhydrolyse» in Gegenwart von Ammoniak und/oder Amin erfolgt vorzugsweise bei einem etwa 2- bis 3fa-

chen äquimolaren Überschuss, bezogen auf die Halogen- (organisch gebundenes Halogen)-konzentration.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können dem Abwasser vor der druckhydrolytischen Behandlung Katalysatoren, vorzugsweise Aktivkohle oder Kieselgur, zugesetzt werden. Die Katalysatoren kommen dabei in Mengen von etwa 0,1 bis 10 kg, vorzugsweise 1 bis 5 kg, bezogen auf 1 m³ zu behandelndes Abwasser zur Anwendung. In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann sich an die erfindungsgemäße druckhydrolytische Behandlung des Abwassers vor dem biologischen Abbau im Belebtschlammbecken eine bekannte chemische Nachbehandlung, beispielsweise mit Natriumhypochlorit oder Wasserstoffperoxid anschließen, wobei ein Abwasser entsteht, das sich biologisch dann besonders weit abbauen lässt, was sich durch die Näherung des Verhältnisses von CSB/BSB₅ an den Wert 1 dokumentiert. Hypochlorit bzw. H₂O₂ kommen dabei in bekannten Konzentrationen von beispielsweise etwa 10 bis 1000 g/l zu behandelndes Abwasser zur Anwendung.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere für die Behandlung phosphor- und/oder stickstoff- und/oder halogen- und/oder metallorganischer Verbindungen, die sich z.B. in Form ihrer Ester von den Phosphorsäuren oder Halogenwasserstoffsäuren ableiten. Auch organische Farbstoffe oder heterocyclische Verbindungen können druckhydrolytisch verändert werden. Dies gilt besonders für die bekannterweise abwasserschädliche Blausäure bzw. ihrer Derivate wie Nitrile, Cyanide oder der als Metallkomplex vorliegenden CN-Verbindungen wie Kaliumcyanoferrat-II und -III. Als Beispiele werden folgende Verbindungen aufgeführt:

Für CN-Verbindungen: Kaliumcyanid, Natriumcyanid, Kaliumcyanoferrat-II und -III, Benzylcyanid, Phenylglyoxylnitriloxim, für Halogenverbindungen: Methylenechlorid, Chloroform, Äthylchlorid, Trichloräthylen, Mono-, Di- und Trichloressigsäure, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Brombenzol, polychlorierte Biphenyle, Hexachlorcyclohexan, Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und Pentachlorphenole, für Ester und Halbesten der Mineralsäuren (Phosphorsäuren, Mono- und Dithiophosphorsäuren, Salpetersäure, salpetrige Säure):

Mono-, Di- und Trimethylthiophosphorsäure, Dimethylthiophosphorsäure, Methylphosphorsäure, Äthylphosphorsäure, für Ester der Carbonsäuren 1-Trichlor-2-m,p-dichlorphenyläthylester, für Thioäther 2-Oxiäthylthioäther, für heterocyclische Verbindungen 3-Methylol-4-oxo-1,2,3-benzotriazol, 3-Chlor-4-methyl-7-oxicumarin, für quartäre Ammoniumverbindungen Dimethylbenzyl-dodecylammoniumchlorid, für metallorganische Verbindungen Tricyclohexyl-1,2,4-triazolylzinn, für Farbstoffe (Bezeichnung nach Colour-Index = C.I.) Isolangrau K-BRLS = C.I. Acid Black 140, Chemische Klasse: Monoazo (1:2-Metallkomplex-Farbstoff); Astrazonrot GTL = C.I. Basis Red 18, 11085; Benzaminschwarz DS = C.I. Direct Black 17, 27700; Supracenbraun 3 G = C.I. Acid Brown 248, Chemische Klasse: Nitro; Resolinblau FBL = C.I. Disperse Blue 56, Chemische Klasse: Anthrachinon; Siriuslichtgelb GR-LL = C.I. Direct Yellow 109, Chemische Klasse: Trisazo; Levafixbrillantrot E-4B = C.I. Reactive Red 40, Chemische Klasse: Monoazo; Indanthrenbraun BR-M = C.I. Vat Brown 1, 70800.

Durch die druckhydrolytische Behandlung wird das Abwasser so geändert, dass es — je nach erzieltm Ergebnis — ohne weitere Behandlung abgegeben oder z.B. einer biologischen Kläranlage zugeführt werden kann. In letzterem Fall erfolgt in der Regel ein besserer biologischer Abbau gegenüber nicht druckhydrolytisch behandeltem Abwasser.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es somit möglich, den chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) des Abwassers durch den biologischen Abbau gegenüber einem Verfah-

ren ohne druckhydrolytische Vorbehandlung normalerweise um etwa 50 bis 90% zu senken.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist geeignet, Metallkomplexverbindungen, wie sie z.B. als Farbstoffe bekannt sind, soweit aufzuspalten, dass die Metalle nach bekannten Verfahren (Ionenaustausch, Fällung usw.) abgetrennt werden können.

Ebenfalls können durch das erfindungsgemäße Verfahren chromophore Moleküle teilweise verändert werden, dass der Farbstoffcharakter aufgehoben und damit die Lichtdurchlässigkeit wässriger Lösungen wesentlich erhöht wird. Dies kann unter bestimmten Bedingungen auch ohne Reduzierung der CSB/BSB-Werte eine Verbesserung der Lebensbedingungen in Gewässern bewirken.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in bekannten, für druckhydrolytische Behandlungen geeigneten Vorrichtungen, wie z.B. Rührwerkskesseln, Autoklaven, Druckrohren durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich im allgemeinen sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchführen.

Nachfolgend wird das erfindungsgemäße Verfahren beispielhaft erläutert:

Beispiel 1

Zu 6 l natronalkalischem Abwasser, das unter anderem etwa 11 g Dichloressigsäure enthielt, wurden 315 ml Ammoniakwasser (25%ig) gegeben. Das Gemisch wurde bei einem pH-Wert von 14 1,5 Stunden bei 200°C im Autoklaven behandelt. Dabei stellte sich ein Druck von 16 atü ein.

Während das ursprünglich nicht druckhydrolytisch behandelte Abwasser biologisch nur auf CSB-Gehalte von 10 g pro l abgebaut werden konnte, resultierte nach der erfindungsgemäßen druckhydrolytischen Behandlung ein CSB-Gehalt von 3 g pro l Abwasser nach dem biologischen Abbau.

Beispiel 2

1 l eines natronalkalischen Abwassers (pH 14) der Dimethylthiophosphorsäureesterchlorid-Produktion, das unter anderem 7,5 g Dimethylthiophosphorsäure enthielt, wurde 1,5 Stunden bei 170°C im Autoklaven behandelt. Dabei stellte sich ein Druck von 13 atü ein.

Das so behandelte Abwasser zeigte im Anschluss an den Abbau und nachfolgender Oxydation mit Hypochlorit einen CSB-Gehalt von 3,8 g pro l gegenüber 7,6 g pro l eines nicht druckhydrolytisch, aber oxidativ mit Hypochlorit vorbehandelten Abwassers von der gleichen Zusammensetzung.

Beispiel 3

1 l destilliertes Wasser wurde mit 5 g Natriumcyanid und 1 ml 45%iger Natronlauge versetzt und 2 Stunden bei 200°C unter Druck behandelt. Dabei stellte sich ein Druck von 16 atü ein.

Während Natriumcyanid bekanntermaßen als Gift beim biologischen Abbau wirkt, konnte in der druckhydrolytisch behandelten Lösung kein Cyanid mehr nachgewiesen werden. Dagegen war der Nachweis von Ammoniak positiv. Die behandelte Lösung hat keine Giftwirkung auf den Belebtschlamm einer biologischen Kläranlage.

Beispiel 4

1 l destilliertes Wasser wurde nach Zugabe von 5 g Kaliumhexacyanoferrat-III und 12 g Natriumhydroxid 2 Stunden bei 200°C behandelt. Dabei stellte sich ein Druck von 18 atü ein.

In der druckhydrolytisch behandelten Probe verlief die Berliner Blau-Reaktion negativ, statt dessen war Ammoniak nachweisbar.

Unter den gleichen Bedingungen wurden dieselben Ergebnisse auch mit Kaliumhexacyanoferrat-II ermittelt.

Beispiel 5

1 l Abwasser, das ca. 10 g Äthylenchlorid und 17,6 g Natriumhydroxid enthält, wurde 2 Stunden bei 200°C einer Druckbehandlung unterworfen, wobei sich ein Druck von 20 atü einstellte.

Dieses Abwasser zeigte gegenüber einem nicht druckhydrolytisch vorbehandelten Abwasser folgende Analyse:

Äthylenchlorid: 7,0 ppm ionog. Chlor: 4,86 g/l.

Beispiel 6

1 l Wasser, das 5 g Chlorbenzol enthält, wurde mit 4 g Natriumhydroxid unter Zusatz von 1 g Aktivkohle 2 Stunden bei 200°C druckbehandelt, dabei stellte sich ein Druck von ca. 20 atü ein.

Nach der Behandlung war die Mischung homogen und enthielt nur noch 105,6 mg Chlorbenzol/l. Der Anstieg an ionogenem Chlor betrug 0,5 g/l.

Beispiel 7

1 l destilliertes Wasser wurde nach Zugabe von 5 g Dimethylbenzyl-dodecylammoniumchlorid und 8 g Natriumhydroxid 2 Stunden bei 200°C behandelt. Es stellte sich ein Druck von 15 atü ein.

In der druckhydrolytisch behandelten Probe konnte Benzylalkohol nachgewiesen werden (Methode: Gaschromatographie). Der Gehalt an organischem Kohlenstoff war von 3,68 g/l auf 0,86 g/l gesunken. Während die unbehandelte Lösung im biologischen Test die Sauerstoffzehrung eines Belebtschlammes vollständig unterdrückte, hatte die behandelte Probe keinen Einfluss auf die Sauerstoffzehrung.

Beispiel 8

1 l eines Abwassers, das unter anderem 3-Methyl-4-oxo-1,2,3-benzotriazol enthält, wurde nach Zugabe von 9,8 g Schwefelsäure 98%ig 2 Stunden bei 200°C behandelt. Es stellte sich ein Druck von 20 atü ein.

In der druckhydrolytisch behandelten Probe hatte sich ein Polymerisat abgeschieden, das durch Filtration leicht abtrennbar war. Die ursprünglich dunkelbraungefärbte Probe war nur noch hellgelb. Der CSB-Wert war von 64,91 g/l auf 24,5 g/l und der organische Kohlenstoffwert war von 25,98 g/l auf 10,39 g/l gesunken. Ausserdem konnte dünn-schichtchromatographisch mit dem N-[Naphthyl-(1)]-äthylendiammoniumdichlorid-Reagenz keine Stickstoffverbindung nachgewiesen werden.

Beispiel 9

1 l destilliertes Wasser wurde nach Zugabe von 5 g p-Chlorphenoxy-1,2,4-triazolyl-methyl-tert.-butylketon und 8 g Natriumhydroxid 2 Stunden bei 200°C behandelt. Dabei stellte sich ein Druck von 18 atü ein.

In der druckhydrolytisch behandelten Probe konnten nur Abbauprodukte durch Dünnschichtelektrophorese nachgewiesen werden.

Beispiel 10

1 l destilliertes Wasser wurde nach Zugabe von 5 g CI Direkt Black 17 und 8 g Natriumhydroxid 2 Stunden bei 200°C behandelt. Dabei stellte sich ein Druck von 15 atü ein.

Durch Dünnschichtchromatographie konnte die vollkommene Zersetzung des Farbstoffes nachgewiesen werden (Schicht: Kieselgel F 254; Laufmittel Butanon: 5 N-Ammoniak: Diäthylamin 80:16:16; Nachweis = Eigenfärbung).