

INVESTITIONEN ZUR VERMINDERUNG VON UMWELTBELASTUNGEN
PROGRAMM DES BUNDESMINISTERS FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ
UND REAKTORSICHERHEIT

Umweltbereich
Wasser

Abschlußbericht

Umweltgerechte Behandlung von nitrathaltigen Abwässern (NITREA®)

Leopold A. Streifinger



Süd – Chemie AG

**Lenbachplatz 6
80333 München**

IM AUFTRAG
DES UMWELTBUNDESAMTES
(und der Kreditanstalt für Wiederaufbau KfW)

1. August 2008

Berichts-Kennblatt

1. Berichtsnummer UBA- 30441-2/19	2.	3.
4. Titel des Berichts Umweltgerechte Behandlung von nitrathaltigen Abwässern (NITREA®)		
5. Autor, Name, Vorname Streifinger, Leopold A.		8. Abschlussdatum 01. August 2008
6. Durchführende Institution (Name, Anschrift) Süd – Chemie AG Waldheimer Str.15 83052 Bruckmühl		9. Veröffentlichungsdatum
		10. Vorhaben-Nr. 20068
		11. Seitenzahl 70
7. Fördernde Institution (Name, Anschrift) Umweltbundesamt, Wörlitzer Platz 1, 06844 Dessau		12. Literaturangaben
		13. Tabellen und Diagramme 16
		14. Abbildungen 32
15. Zusätzliche Angaben		
16. Zusammenfassung In nitrathaltigen Abwässern mit rein anorganischen Inhaltsstoffen greifen herkömmliche chemische Verfahren zur Nitratentfernung (z.B. Denitrifizierung mit Bakterien) normalerweise nicht, da große Mengen an Reduktionsmittel notwendig sind. Hier sind rein physikalische Verfahren von Vorteil, da kein Reduktionsmittel notwendig ist und das Nitrat nicht zerstört wird. Es kann wieder in den Wertstoffkreislauf zurückgeführt werden. Bis 2005 wurde das Nitrat im rein anorganischen Abwasser des Werkes nicht behandelt. Die betriebliche Kläranlage beschränkte sich darauf, alle anderen Inhaltsstoffe im Abwasser zu entfernen. Durch mehrmalige pH-Wertsänderungen wurde auch noch eine große Kochsalzfracht zusätzlich erzeugt. <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 5px 0;"> Heute wird mit Hilfe der Umkehrosmose das vorhandene Nitrat aufkonzentriert. Eine nachgeschaltete Eindampfung mit Kristallisation liefert dann verkauffähiges Nitratsalz. Voraussetzung für den Einsatz der Umkehrosmose zur Nitratentfernung ist, dass das Abwasser im ersten Verfahrensschritt von allen anderen noch vorhandenen Inhaltsstoffen gereinigt werden kann, da diese sonst auch aufkonzentriert würden. </div> Nach zweijähriger Betriebserfahrung kann das angewandte Verfahren positiv beurteilt werden: <ul style="list-style-type: none"> ▶ 99,98% des im Abwasser gelösten Nitrats werden dem Abwasser entzogen und als Nitratsalz verkauft ▶ 96% der Ammoniumfracht werden zurückgewonnen ▶ 94% des Abwassers werden wiederverwendet und gar nicht mehr in den Vorfluter eingeleitet ▶ 100% der Kochsalzfracht wird vermieden und dem Vorfluter durchschnittlich 518 to/a erspart ▶ 99% der Schwermetallfracht wird dem Abwasser entzogen Diese positive Bilanz wird allerdings durch einen wesentlich höheren Energieverbrauch (Strom, Dampf) des neuen Verfahrens getrübt. Trotz der höheren Energiekosten belastet jedoch die neue Abwasserbehandlung die Produktkosten weniger als der alte Prozess: die hohen ehemaligen Abwassergebühren sind entfallen.		
17. Schlagwörter NITREA, nitrathaltiges Abwasser, Umkehrosmose, Natriumnitrat, Alkali- oder Erdalkalinirate, Wertstoffkreislauf, Kristallisation		
18. Preis	19.	20.

Berichts-Kennblatt 06/2000

INVESTMENTS TO PREVENT ENVIRONMENTAL IMPACT
PROGRAMME OF THE GERMAN FEDERAL MINISTER FOR THE
ENVIRONMENT, NATURE CONSERVATION AND NUCLEAR SAFETY

Area of Environment
Water

Final Report

Environmentally-Compatible Treatment of Nitrate-Containing Wastewaters (NITREA®)

Leopold A. Streifinger



Süd – Chemie AG

**Lenbachplatz 6
80333 Munich, Germany**

ON BEHALF OF
THE GERMAN FEDERAL ENVIRONMENT AGENCY
(and the Kreditanstalt für Wiederaufbau, KfW)

1 August 2008

Report Cover Sheet

1. Report No. UBA- 30441-2/19	2.	3.
4. Report Title Environmentally-Compatible Treatment of Nitrate-Containing Wastewater (NITREA®)		
5. Author, Family Name, First Name Streifinger, Leopold A.		8. Report Date 1 August 2008
6. Performing Organisation (Name, Address) Süd – Chemie AG Waldheimer Str.15 83052 Bruckmühl, Germany		9. Publication Date
		10. Report No. 20068
		11. No. of Pages 70
7. Funding Agency (Name, Address) Umweltbundesamt (Federal Environment Agency), Wörlitzer Platz 1, 06844 Dessau, Germany		12. No. of References
		13. No. of Tables, Diagrams 16
		14. No of Figures 32
15. Supplementary Notes		
16. Abstract Nitrate-containing wastewaters with purely inorganic constituents are usually not suitable for conventional chemical nitrate-removal processes (e.g. denitrification using bacteria) since these require large amounts of reducing agents. Here, purely physical processes present an advantage since these do not require any reducing agents and preserve the nitrate, which can subsequently be returned to the recycling chain. Until 2005, the nitrate contained in the site's purely inorganic wastewater was not subjected to any treatment. The site's wastewater treatment plant was restricted to removing all other constituents contained in the wastewater. Through multiple pH adjustments, an additional large common salt load was introduced. Today, the present nitrate is concentrated by means of reverse osmosis. Downstream evaporation using crystallisation will then produce marketable nitrate salt. As a prerequisite for removing nitrate by means of reverse osmosis, it must be feasible to strip all other remaining constituents from the wastewater, since otherwise these, too, would be concentrated. After two years of operational experience, the process we applied can be judged positively: <ul style="list-style-type: none"> ▶ 99.98% of the nitrate dissolved in the wastewater is removed from the wastewater and sold as nitrate salt ▶ 96% of the ammonium load is recovered ▶ 94% of the wastewater is recycled and no longer discharged into the recipient ▶ 100% of the common salt load is eliminated, relieving the recipient of an average of 518t per year. ▶ 99% of the heavy metal load is removed from the wastewater The significantly larger amount of energy (electricity, steam) required by the new process, however, does diminish this positive outcome. Despite higher cost of energy, the new wastewater treatment has less impact on the product cost than the previous process: the formerly high wastewater fees have been eliminated.		
17. Keywords NITREA, nitrate-containing wastewater, reverse osmosis, sodium nitrate, alkaline/alkaline earth nitrates, recycling chain, crystallisation		
18. Price	19.	20.

Report Cover Sheet 06/2000

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Kurzfassung	1
1.1. Beschreibung des Projekts	1
1.1.1 Ausgangssituation	1
1.1.2 Planung und Durchführung des Projekts	1
1.1.3 Erfahrungen mit der NITREA® nach 2 Jahren Betrieb	2
1.1.4 Ausblick auf 2008 und die weitere Zukunft	2
1.2. Anwendbarkeit der Technik	3
1.2.1 Literaturrecherche	3
1.2.2 Voraussetzungen zur Anwendung der NITREA®-Technik	3
1.3. Vorteile für die Umwelt	5
1.4. Weitere umweltrelevante Gesichtspunkte	5
1.4.1 Energiebetrachtung	5
1.4.2 Abwassermengen, Salz- und Schwermetallfrachten	6
1.5. Investitions- und Betriebskosten der NITREA®	6
1.5.1 Investitionskosten	6
1.5.2 NITREA® und Produktkosten	6
2. Bisheriger Zustand und Lösungswege	8
2.1. Ausgangssituation	8
2.2. Ziel und Aufgabenstellung	9
2.2.1 Untersuchte Nitratbehandlungsverfahren	10
2.2.2 Durchgeführte Vorarbeiten und Untersuchungen	11
2.2.3 Umweltschutz und Wirtschaftlichkeit des neuen Verfahrens	12
2.3. Kurzbeschreibung der Umkehrosmose	13
2.3.1 Was ist Osmose bzw. Umkehrosmose?	13
2.3.2 Voraussetzungen an einen UO - Betrieb	14
2.3.3 Technische Umkehrosmoseanlagen	15
2.3.4 Membranstrukturen und –werkstoffe	16
2.3.5 UO – Module	16
2.3.6 Modulanordnung und –schaltung	18
2.3.7 Pilotanlage NEED	19

3.	Bisherige Abwasserbehandlungsanlage	21
3.1.	Wasserrechtliche Genehmigungssituation	21
3.2.	Verfahrensablauf und Anlagentechnik	21
3.3.	Einsatzstoffe und Energie	23
3.3.1	Verwandte Einsatzstoffe	23
3.3.2	Energie	23
3.3.3	Klärschlamm	23
3.4.	Umweltauswirkungen	24
3.4.1	Nitratfracht	24
3.4.2	Schwermetalle	26
3.4.3	Ammonium – Stickstoff	26
3.4.4	Salzfracht	27
3.4.5	Abwassermengen	27
3.5.	Kosten der Abwasserbehandlung	28
4.	Neuer Abwasserbehandlungsprozess (NITREA®)	29
4.1.	Durchgeführte Untersuchungen zur Nitrateliminierung	29
4.1.1	Nitratverzicht	29
4.1.2	Möglichkeiten der Nitratentfernung	29
4.1.3	Vorplanung (Pilotanlage NEED)	32
4.1.4	NEED R&I – Fließbild, Zeitplan und aufgetretene Probleme	32
4.1.5	Ablaufergebnisse des Reinwasser Permeats	34
4.2.	Behördliche Anforderungen an das Werk	36
4.3.	NITREA® (Technische Lösung)	36
4.3.1	NITREA® - Verfahrensschritte	36
4.3.2	Planung	39
4.3.3	Beteiligte Firmen	41
4.3.4	Investitionskosten	43
4.3.5	Leistung der NITREA®	43
4.3.6	Automatisierung und Überwachung der Produktionswerte	43
4.4.	Erzielte Ergebnisse mit der NITREA® bezüglich Wasseremissionen	44

5.	Durchgeführte Untersuchungen und erzielte Ergebnisse	47
5.1.	Projektorganisation	47
5.2.	Zeitplan und Inbetriebnahme NITREA®	47
5.2.1	Zeitplan und Konkurse	47
5.2.2	Wichtige Vorkommnisse während der Inbetriebnahme	48
5.3.	Erfassung und Dokumentation der Betriebsdaten	49
6.	Auswertung und Evaluierung der NITREA®	50
6.1.	Umweltentlastung durch die NITREA®	50
6.1.1	Qualitative Beschreibung der Vorteile für die Umwelt	50
6.1.2	Verminderung der in den Vorfluter eingeleiteten Nitratfracht	50
6.1.3	Verminderung der in den Vorfluter eingeleiteten Ammoniumfracht	54
6.1.4	Verminderung der in den Vorfluter eingeleiteten Salzfracht	56
6.1.5	Verminderung der in den Vorfluter eingeleiteten Abwassermenge	56
6.1.6	Verminderung der Grundwasserentnahme	58
6.1.7	Verminderung der in den Vorfluter eingeleiteten Metallfrachten	59
6.1.8	Mehrverbrauch an Energien durch den Betrieb der NITREA®	60
6.1.9	Betriebliche Umweltentlastung	61
6.1.10	Ergebnisse der Messungen	62
6.2.	Wirtschaftliche Gesichtspunkte	62
6.2.1	Investitionskosten	62
6.2.2	Markt für Natriumnitrat	62
6.2.3	Auswirkungen der NITREA® auf Produktkosten	64
6.2.4	Wesentliche Voraussetzung für den Verkauf von NaNO ₃	64
7.	Empfehlungen	65
7.1.	Erfahrungen aus der Praxiseinführung	65
7.1.1	Voruntersuchungen	65
7.1.2	Planung und Bau	65
7.1.3	Inbetriebnahme	65
7.2.	Verbreitung und weitere Anwendung des Verfahrens	65
8.	Glossar	67

Table Of Contents

	Page
1. Summary (English version see attachment)	1
1.1. Project Description	1
1.1.1 Initial Situation	1
1.1.2 Project Planning and Implementation	1
1.1.3 Experience With NITREA® After 2 Years of Operation	2
1.1.4 Prospects for 2008 and the Future	2
1.2. Applicability of Technology	3
1.2.1 Literature Research	3
1.2.2 Prerequisites for Applying the NITREA® Technology	3
1.3. Environmental Benefits	5
1.4. Other Environmentally-Relevant Aspects	5
1.4.1 Energy Considerations	5
1.4.2 Wastewater Volumes, NaCl and Heavy Metal Loads	6
1.5. Investment and Operational Cost of NITREA®	6
1.5.1 Investment Cost	6
1.5.2 NITREA® and Product Cost	6
2. Initial Situation and Approaches	8
2.1. Initial Situation	8
2.2. Objectives	9
2.2.1 Nitrate Treatment Processes Investigated	10
2.2.2 Preliminary Work and Investigation Conducted	11
2.2.3 Environmental Protection and Economics of New Process	12
2.3. Short Description of Reverse Osmosis	13
2.3.1 What are Osmosis and Reverse Osmosis?	13
2.3.2 Prerequisites for RO Operation	14
2.3.3 Technical Reverse Osmosis Plants	15
2.3.4 Membrane Structures and Materials	16
2.3.5 RO – Modules	16
2.3.6 Module Arrangement and Interconnection	18
2.3.7 NEED Pilot Plant	19

3.	Previous Wastewater Treatment Plant	27
3.1.	Approval Situation With Regard To Water-Related Legislation	21
3.2.	Procedure and Equipment Technology	21
3.3.	Raw materials and Energy	23
3.3.1	Used Chemicals	23
3.3.2	Energy	23
3.3.3	Sewage Sludge	23
3.4.	Environmental Impact	24
3.4.1	Nitrate Load	24
3.4.2	Heavy Metals	26
3.4.3	Ammonium – Nitrogen	26
3.4.4	NaCl Load	27
3.4.5	Wastewater Volumes	27
3.5.	Cost of Wastewater Treatment	28
4.	New Wastewater Treatment Process (NITREA®)	29
4.1.	Investigation Conducted Into Nitrate Elimination	29
4.1.1	Omission of Nitrogen	29
4.1.2	Options For Nitrate Removal	29
4.1.3	Preliminary Planning (NEED Pilot Plant)	32
4.1.4	NEED R&I – Flow sheet, Schedule and Problems Observed	32
4.1.5	Drain Results of Pure Water Permeate	34
4.2.	Governmental Requirements Imposed on Site	36
4.3.	NITREA® (Technical Solution)	36
4.3.1	NITREA® – Process Steps	36
4.3.2	Planning	39
4.3.3	Companies Involved	41
4.3.4	Investment Cost	43
4.3.5	NITREA® Performance	43
4.3.6	Automation and Monitoring of Production Values	43
4.4.	Results Obtained With NITREA® in Terms of Water Emissions	44

5.	Investigation Conducted and Results Obtained	47
5.1.	Project Organisation	47
5.2.	Schedule and NITREA® Start-Up	47
5.2.1	Schedule and Bankruptcies	47
5.2.2	Important Events During Start-Up	48
5.3.	Recording and Documentation of Operational Data	49
6.	Analysis and Evaluation of NITREA®	50
6.1.	Reduced Environmental Burden Through NITREA®	50
6.1.1	Qualitative Description of Environmental Benefits	50
6.1.2	Reduced Nitrate Load Introduced Into Recipient	50
6.1.3	Reduced Ammonium Load Introduced Into Recipient	54
6.1.4	Reduced NaCl Load Introduced Into Recipient	56
6.1.5	Reduced Wastewater Volume Discharged Into Recipient	56
6.1.6	Reduced Ground Water Withdrawal	58
6.1.7	Reduced Metal Loads Introduced Into Recipient	59
6.1.8	Increased Energy Consumption Through NITREA® Operation	60
6.1.9	Operative Reduction of Environmental Impact	61
6.1.10	Measurement Results	62
6.2.	Economic Aspects	62
6.2.1	Investment Cost	62
6.2.2	Market for Sodium Nitrate	62
6.2.3	NITREA® Impact on Product Cost	64
6.2.4	Essential Prerequisites for Selling NaNO ₃	64
7.	Recommendations	65
7.1.	Experience from Implementation	65
7.1.1	Preliminary Investigation	65
7.1.2	Planning and Construction	65
7.1.3	Start-Up	65
7.2.	Proliferation and Additional Application Of Process	65
8.	Glossary	67

Umweltgerechte Behandlung von nitrathaltigen Abwässern (NITREA®)

1. Kurzfassung

1.1. Beschreibung des Projekts

1.1.1 Ausgangssituation

Bei der Produktion von Katalysatoren fallen Abwässer an mit anorganischen Inhaltsstoffen. Da zur Herstellung der Katalysatoren fast ausschließlich Schwermetallnitratre verwendet werden, sind diese Abwässer sehr hoch mit Nitraten belastet.

Der Abwasserbescheid des Katalysatorenwerkes Heufeld von 1985 erlaubte eine tägliche Nitrateinleitung in den Vorfluter Mangfall von 8.800 Kg Nitrat (= 1.987 Kg Nitrat-N) außer weiteren Schwermetallinhaltsstoffen und war befristet bis zum Jahr 2005. Die Abwassermenge war begrenzt auf ca. 720 m³ / d. In dem ab 2006 gültigen Abwasserbescheid wurden in einem Stufenplan erlaubt:

ab 01. 01. 2006

246,5 Kg Gesamtstickstoff und 290 m³ Abwasser pro Tag

ab 01. 07. 2007

65 Kg Gesamtstickstoff und 260 m³ Abwasser pro Tag

ab 01. 07. 2009

41,25 Kg Gesamtstickstoff und 250 m³ Abwasser pro Tag

ab 01. 01. 2012

18,75 Kg Gesamtstickstoff und 250 m³ Abwasser pro Tag

Insgesamt gesehen muss die Stickstofffracht in der Endphase auf weniger als 1% der ursprünglichen vermindert werden.

Aus nachstehend erörterten Gründen entschlossen wir uns, die geforderten Abwasserwerte mit Hilfe der Umkehrosmose (UO) zu erzielen. Hiermit konnte unter bestimmten Voraussetzungen das Nitrat aus dem Abwasser abgetrennt und als Wertstoff in den Wirtschaftskreislauf zurückgeführt werden. Andere Verfahren hatten wie unten dargelegt zu viele Nachteile.

1.1.2 Planung und Durchführung des Projekts

Weder in Literatur noch bei Herstellern der für die UO benötigten Membranen lagen Erfahrungen für die notwendigen hohen Drücke und Konzentrationen von Natriumnitrat vor. Ablaufwerte für einzelne Stufen der Membrankaskaden konnten zwar theoretisch berechnet werden, jedoch war unsicher, ob die angenommene Kaskadenanzahl richtig war. Auch waren weitere Fragen offen, wie Neigung des Abwassers zur Membranverblockung, Reinheit des erhaltenen Natriumnitrats usw. Wir entschlossen uns deshalb, vor der Ausführung der Großanlage im kleineren Maßstab eine Pilotanlage (NEED) aufzustellen, mit der wir Erfahrungen machen und viele für die Großanlage notwendigen Parameter ausloten konnten. NEED war etwa ein Jahr in Betrieb und lieferte zahlreiche wertvolle Erkenntnisse, ohne deren Planung, Bau und Inbetriebnahme mit mehr Irrtümern und Reibungen verknüpft

gewesen wären.

Planung und Bau der Großanlage (NITREA® = [NITRatEntfernungsAnlage](#)) verliefen glatt und störungsfrei mit Ausnahme einer Unterbrechung von etwa 6 – 9 Monaten, da zwei wesentliche Lieferanten für Planung und Komponenten unerwartet in Konkurs gingen. Inbetriebnahme der NITREA® war Ende 2005.

1.1.3 Erfahrungen mit der NITREA® nach 2 Jahren Betrieb

Erwartungsgemäß gab es in den ersten Monaten des Betriebs der NITREA® eine Reihe von Störungen oder mangelbehaftete Teilprozesse. So musste erst durch Betriebsversuche die richtige Art des Aufbringens und die Konzentration des Antbackmittels auf die Natriumnitratkristalle ermittelt werden. Dies und die spezifikationsgerechte Reinheit des Natriumnitrats sind wichtige Voraussetzungen der Vermarktung des Nitrats.

Durch Störungen im Zusammenspiel der verschiedenen Anlagenteile war es nicht möglich, während der ersten 9 Monate nach Inbetriebnahme 2006 ständig die geforderten Ablaufwerte für Gesamtstickstoff einzuhalten. Jedoch verbesserte sich die Situation kontinuierlich, so dass etwa ab dem viertem Quartal 2006 weit überwiegend die geforderten Grenzwerte unterschritten wurden und man häufig sogar bereits wesentlich bessere Werte erhielt als vom Stufenplan (siehe 1.1.1) verlangt.

Situation Gesamtstickstoff:

Im Januar 2006 gab es ständige Überschreitungen der Konzentrationen und Frachten. In den weiteren Monaten verbesserte sich die Situation; die Ablaufwerte lagen sehr häufig knapp am Grenzwert. Die ab 1. Juli 2007 gültigen neuen Grenzwerte für Fracht und Konzentration (65 Kg/d und 250 mg/l) konnten bisher sicher eingehalten werden. Selbst die in der Endstufe (2012) geforderten Grenzwerte wurden bereits überwiegend erreicht.

Situation Schwermetalle:

Bereits seit Inbetriebnahme im Januar 2006 konnten die Grenzwerte sicher eingehalten werden. Sie lagen überwiegend sogar bei nur einem Zehntel der geforderten Einleitwerte.

Situation Abwassermenge:

Seit 2. Quartal 2006 konnten sogar die ab 2012 gültigen Grenzwerte sicher eingehalten werden. In 2007 leitete die vorgelagerte Produktionsanlage nur noch etwa 6 % des Abwassers der früheren Jahre in den Vorfluter ein. Die anderen 94% reinigte NITREA® soweit, dass sie das Kriterium entsalztes Wasser erfüllten und in den Betrieb zurückgeführt wurden. Der Wasserverbrauch der Anlage konnte damit weit über das geschätzte Ausmaß verringert werden. Ursprünglich sind wir von einer Wasserersparnis von etwa 18 % ausgegangen.

1.1.4 Ausblick auf 2008 und die weitere Zukunft

Die NITREA® arbeitet nach den anfänglichen Kinderkrankheiten außerordentlich zufriedenstellend. Alle behördlicherseits geforderten Grenzwerte konnten sicher eingehalten werden, größtenteils sogar weit unterschritten werden.

Die von den Fachplanern vorkalkulierten Energieverbräuche für die UO und EDA (Eindampfungsanlage mit Kristallisator) bewahrheiteten sich nicht. Der Stromverbrauch der UO liegt ein wenig niedriger als angenommen, der Strom- und Dampfverbrauch der EDA wesentlich höher als berechnet. Es musste ein neuer optimaler Betriebspunkt für die Übergabekonzentration des Nitrats von der UO zur EDA gefunden werden. Die UO wird derzeit mit Drücken bis zu 120 Bar gefahren, um höhere Nitratkonzentrationen zu erhalten und damit den Energieaufwand der EDA zu senken.

Derzeitig wird die NITREA® erweitert um größere Abwassermengen aus den vorgelagerten Produktionsbetrieben aufnehmen zu können. In diese Erweiterung flossen alle bisher gesammelten Verbesserungen und Erkenntnisse mit ein. Zukünftig wollen wir vorsichtig noch höhere Drucke für die UO ausloten. Außer einem höheren Stromverbrauch spielt auch die Belastbarkeit (=Standzeit) der Membrane eine Rolle.

1.2. Anwendbarkeit der Technik

1.2.1 Literaturrecherche

Aus der Literatur, im Besonderen in Patenten, ist die Anwendung der Umkehrosmose bei nitrathaltigen Grundwasser, Abwasser oder Deponiesickerwasser bekannt. Die beschriebenen Verfahren beziehen sich jedoch auf Verfahren zur Gewinnung von sauberem Trinkwasser oder gereinigtem Wasser (mit Nitrat und Kationen als Abfallstoff) oder Gewinnung von Prozesswasser (teilweise mit Rückführung des nitrathaltigen Konzentrats in den Prozess wo möglich). Allen Verfahren fehlt jedoch der konsequente Einsatz der Umkehrosmose mit Drücken über 100 Bar bis zum energetischen Gleichgewicht mit der Eindampfung in Kombination mit Natriumnitrat in einer Reinheit, die eine Rückführung in den Wertstoffkreislauf möglich macht. Das NITREA® - Verfahren wurde von der Süd-Chemie AG zum Patent eingereicht und befindet sich derzeit noch in der Prüfungsphase (WO 2004/099087).

1.2.2 Voraussetzungen zur Anwendung der NITREA® -Technik

Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten, die Nitratfracht im Abwasser zu vermindern:

- ▶ der reduktive chemische Abbau des Nitrats zu Stickstoff oder
- ▶ die rein physikalische Abtrennung des Nitrats aus dem Abwasser.

Liegen neben Nitrat zusätzlich organische oxidierbare Stoffe vor, ist die biologische Denitrifikation das Verfahren erster Wahl. Neben relativ günstigen Investitionskosten fallen außer den üblichen Prozesskosten wie Energie oder Lohnkosten nur noch Kosten für die Säure zur Regulierung des pH-Werts und die Entsorgung des Bakterienschlammes an.

Bei einer Reihe von Betrieben mit rein anorganischem Hintergrund enthält das Abwasser keine oxidierbaren Stoffe. In diesem Fall muss das Reduktionsmittel zusätzlich zugegeben werden. Da für die Reduktion des Nitrat-N zum Stickstoffmolekül 5 Elektronen benötigt werden, die das Reduktionsmittel liefern

muss, sind erhebliche Mengen des Reduktionsmittels notwendig. Damit sind diese Verfahren bei größeren Nitratmengen sehr teuer und unwirtschaftlich. Hier ist zu untersuchen, ob physikalische Verfahren, wie UO nicht wirtschaftlicher und umweltschonender sind.

Unser Werksabwasser enthält keinerlei organische Komponenten und weist praktisch keinen CSB auf. Beim chemischen Abbau des Nitrats müsste das Reduktionsmittel in der benötigten Menge zusätzlich zugegeben werden. Da bei der Reaktion der pH-Wert ansteigt, muss durch Säurezugabe dieser zurückgeführt werden: faktisch wird das Nitrat durch das zugegebene Säureanion (Chlorid oder Sulfat) ausgetauscht, die Salzfracht selbst bleibt also erhalten und wird nicht vermindert. Auch aus weiteren Gesichtspunkten ist der chemische Abbau des Nitrats bei Abwesenheit einer organischen Beifracht aus wirtschaftlichen Gründen und aus Umweltschutzaspekten nicht empfehlenswert. So fallen z. B. bei der biologischen Denitrifizierung noch

- ▶ deponiepflichtiger Klärschlamm (Bakterienmasse)
- ▶ das Treibhausgas N_2O an

Anorganische Abwässer enthalten normalerweise außer Nitrat weitere Fremdstoffe. UO-Membranen halten gelöste Kationen und Anionen größtenteils zurück. Sind noch weitere Ionen im Abwasser gelöst, werden auch diese zusammen mit Nitrat zurückgehalten. Es ist also das gesamte Spektrum der im Abwasser enthaltenen Stoffe im Retentat zu erwarten. Soll Nitrat als Wertstoff zurückgewonnen werden – wie in unserem Fall—muss untersucht werden, wie die beigemischten Stoffe vorher oder/und nachher entfernt werden können. Eventuell kann auch der eine oder andere Stoff vermieden werden.

In unserem Fall waren im Abwasser vorhanden:

- ▶ feinkristalline Feststoffe
- ▶ Schwermetallionen
- ▶ Natriumionen
- ▶ Ammoniumionen
- ▶ Nitrat
- ▶ Carbonat
- ▶ Chlorid

Chlorid wurde in das Abwasser durch Salzsäure eingeschleppt, die zu pH-Änderungen eingesetzt wurde. Sie wurde ersetzt durch Salpetersäure.

Schwermetalle wurden durch alkalische Fällung ausgeflockt und zusammen mit den Feststoffen anschließend filtriert. Die restlichen noch immer gelösten Schwermetallionen im unteren ppm Grenzbereich sind über einen Natrium-Ionenaustauscher entfernt worden. Carbonate wurden durch Ansäuern mit Salpetersäure zu CO_2 übergeführt. Damit wurde der UO nur noch Abwasser zugeführt, das Natrium-, Ammonium- und Nitrationen enthielt.

Ammoniumionen konnten in den Vorstufen nicht entfernt werden. Sie werden zusammen mit dem Natriumnitrat in der UO aufkonzentriert. Im Eindampfer konzentrieren sie sich jedoch in den Brüden und können so abgeschlämmt werden; in der betriebseigenen NH_3 -Strippanlage werden sie dann in den Ammoniakkreislauf zurückgeführt.

Jedes anorganische nitrathaltige Abwasser ist individuell zu betrachten. Können Wege gefunden werden, fremde Ionen zu vermeiden oder zu entfernen, ist prinzipiell die NITREA®-Technik anwendbar.

1.3. Vorteile für die Umwelt

Das NITREA® - Verfahren zeigt im wesentlichen mehrere Vorteile für die Umwelt gegenüber dem bislang angewandten Abwasserverfahren

- ▶ Zurückführen des Natriumnitrats in den Wertstoffkreislauf
- ▶ Einsparung erheblicher Mengen an Betriebswasser
- ▶ Verringerung der in den Vorfluter eingeleiteten Metallfrachten
- ▶ Verringerung der Salzfrachten

Das früher vollständig ohne weitere Behandlung in den Vorfluter eingeleitete Natriumnitrat wird heute mit NITREA® weitgehend dem Abwasser entzogen (2006: etwa 5% des früheren Werts; 2007 etwa 0,02% des früheren Werts). Es ist geplant, zukünftig noch weniger an den Vorfluter abzugeben. Das dem Abwasser entzogene NaNO_3 wird als kristallines NaNO_3 , selten auch als konzentrierte Lösung verkauft. Die auf dem Markt übliche Spezifikation konnte ohne Probleme eingehalten werden.

In 2006 wurden nur noch 39%, 2007 nur noch 6% der in früheren Jahren üblichen Menge Abwasser in den Vorfluter geleitet. Die Differenz zu 100% (41.000m^3 bzw. 63.000m^3) konnte gereinigt als entsalztes Wasser in den Betrieb zurückgeführt werden. Diese Mengen wurden nicht mehr in den Vorfluter eingeleitet und nicht mehr dem Grundwasser entnommen, d.h. sie verblieben im innerbetrieblichen Wasserkreislauf.

Die Schwermetallfrachten in den Vorfluter konnten durch den verfeinerten Reinigungsprozess 2006 auf etwa 6% und 2007 auf etwa 1% der früher üblichen Mengen vermindert werden. Der Trend geht dahin, dass Schwermetalle bereits unter der AAS – Nachweisgrenze liegen.

Eine drastische Reduzierung erfuhren die Kochsalzfrachten, die früher in den Vorfluter eingeleitet wurden. Sie gingen auf 0 zurück, da keine pH-Wertsänderungen mit Salzsäure mehr durchgeführt wurden. Die stattdessen verwandte Salpetersäure wird in den Nitratkreislauf einbezogen.

1.4. Weitere umweltrelevante Gesichtspunkte

1.4.1 Energiebetrachtung

Die in 1.3. aufgezeigten umweltpositiven Bereiche des NITREA®-Verfahrens sind nicht zum Nulltarif erhältlich. Schließlich muss ja Nitrat dem Wasser entzogen werden. Sowohl die UO und mehr noch die nachgeschaltete Eindampfungsanlage sind drastische Energieverbraucher.

Eine UO-Anlage besteht aus mehreren hintereinander und/oder parallel geschalteten Druckrohren und Kaskaden. Jede Druckstufe benötigt zwei Pumpen, die eine zur Druckerzeugung und die zweite zur Erzielung der zur Kapazität notwendigen Umlaufmenge. Je höher der angewandte Druck, desto höher die zum Betrieb der Pumpen notwendige Energie.

Die der UO nachgeschaltete Eindampfungsanlage benötigt Strom und Dampf. Mehrstufige Eindampfungsanlagen kommen zwar mit weniger Dampf aus, jedoch

haben sie höhere Investkosten. Es ist Sache des Anlagenbetreibers, wo er seinen Break-Even-Punkt zwischen Investition und Betriebskosten sieht.

2006 verbrauchte die NITREA® in der UO 570.000 Kwh, in der Eindampfung 623.000 Kwh (=1.193.000 Kwh) und 4963 to Dampf. In 1.1.4 wurde dargestellt, dass an einem Punkt der Aufkonzentrierung der NaNO₃-Lösung der UO-Prozess mehr Energie verbraucht als die nachgeschaltete Eindampfung. In mehreren Versuchen fanden die Fachplaner den Punkt bei etwa 180g NaNO₃ / Liter. Heute wissen wir, dass die Eindampfung wesentlich mehr Strom/Dampf verbraucht als beim Engineering angenommen. Wir planen derzeit, die UO so auszubauen, dass diese eine konzentriertere Lösung erzeugt. Damit verbraucht zwar die UO absolut mehr Strom, jedoch wird dieser Mehrverbrauch durch die Einsparung bei der Eindampfung mehr als wettgemacht. Insgesamt wird sich somit der spezifische Energieverbrauch für eine Tonne NaNO₃ der NITREA® reduzieren.

1.4.2 Abwassermengen, Salz- und Schwermetallfrachten

Diese Umweltgesichtspunkte wurden bereits in 1.3. betrachtet und bewertet.

1.5. Investitions- und Betriebskosten der NITREA®

1.5.1 Investitionskosten

Die gesamte Investition betrug 8.865 T€. Der förderfähige Anteil davon belief sich auf 6.872 T€. Es wurde ein Zuschuss vom BMU in Höhe von 2.061 T€ gewährt.

1.5.2 NITREA® und Produktkosten

Vergleicht man die Belastung der Produkte durch die Abwasserkosten der NITREA® und der früheren Abwasserbehandlung (vor 2006), so zeigt sich ein unerwartetes Bild. Zum Vergleich wurde das mengenmäßig am meisten produzierte Produkt A betrachtet (Kosten in €/to Produkt).

Kosten für 1to Produkt A	NITREA®	Alte Abwasseranlage
Abwasserbehandlung (Chemikalien, Energien, Personalkosten, Instandhaltung, Verpackung, QC) + Abschreibung + Abwasserabgabe (fiktiv) - Einsparung durch entsalztes Wasser - Erlös für Natriumnitrat	576 €	1.405 €

*Tab. 1: Kostenbelastung der Produkte durch die jeweilige Abwasserbehandlungsmethode: NITREA® bzw. alte Abwasseranlage vor 2006
Die Kosten wurden in € / to Produkt angegeben.*

Aus obiger Tabelle ist ersichtlich, dass die heutigen Produkte nur noch zu etwa 40 % der alten Abwasserkosten belastet werden, ein durchaus sehr positiver Beitrag der NITREA® auch zur Ökonomie des Standorts. Auch wenn man in Tab. 1 die fiktive Abwasserabgabe unberücksichtigt lässt, belastet die NITREA® die Produktkosten weniger als das alte Verfahren.

2. Bisheriger Zustand und Lösungswege

2.1. Ausgangssituation

Das Stammwerk der Süd-Chemie AG wurde im Jahr 1858 mit Sitz in Bruckmühl-Heufeld als Bayerische AG für chemische und landwirtschaftlich chemische Fabrikate (BAG) von Justus v. Liebig u.a. gegründet. Geschäftszweck der BAG war die Herstellung und der Vertrieb von Grundchemikalien und Kunstdüngern. Die sukzessive Erweiterung der Produktpalette, ausgehend von Knochenmehl über Schwefelsäure und weiteren Produkten bis hin zu Chlorkalk, Leim und Ossein, führte jahrzehntelang nicht zu der beabsichtigten erfolgreichen Geschäftsentwicklung. Durch die Übernahme eines Heufelder Betriebs im Jahr 1925, dessen operatives Geschäft die Herstellung von hochaktiver Bleicherde war, wurde dann jedoch der Grundstein für eine erfolgreiche Firmengeschichte gelegt, die bis zum heutigen Tage fortgeschrieben werden konnte.

Weitere wichtige Stationen der Firmenentwicklung stellten die Errichtung der Schwefelsäurefabrik in Kelheim Ende der 30er Jahre des letzten Jahrhunderts und die 1941 vollzogene Verschmelzung der BAG, Heufeld, mit der Vereinigten Bleicherdefabriken AG, Moosburg, zur Süd-Chemie AG mit Hauptsitz in München dar.

Die Süd-Chemie AG betreibt in der Bundesrepublik Deutschland aktuell Produktionsstätten in Duisburg, Heufeld, Kelheim und Moosburg. Zudem verfügt der Süd-Chemie-Konzern weltweit über zahlreiche Produktions- und Vertriebsgesellschaften sowie Forschungszentren.

Der Konzern ist hauptsächlich in zwei Unternehmensbereiche gegliedert, denen eigene Forschungs- und Entwicklungsabteilungen zugeordnet sind: Katalysatoren und Adsorbentien & Additive

Zur Herstellung von anorganischen Katalysatoren, wie z.B. Kupfer-Zink-, Nickel- aber auch vielen anderen Katalysatoren in Form von Metallen bzw. Metalloxiden, werden überwiegend Metallnitratre verwendet. Wie interne Forschungs- und Entwicklungs- (FuE)arbeiten seit dem Jahre 1990 zur Entwicklung von nitratfreien Herstellungsprozessen zeigten, sind die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Metallnitraten [z.B. Kupfer(II)-, Zinknitrat etc.] vor allem aufgrund ihrer guten Wasserlöslichkeit, der Reaktionskinetik und den Eigenschaften der produzierten Katalysatoren (Katalysatoraktivität und -selektivität) am zweckmäßigsten.

Alternativ untersuchte Substanzen (Metallsulfate, -chloride, -oxide u.a.) konnten weder die Anforderungen an die Wasserlöslichkeit und Reaktionskinetik noch die an die Katalysatoren angelegten Maßstäbe (Aktivität, Selektivität, Alterung, Wiederverwertung usw.) für eine hinreichend große Anzahl von Katalysatoren erfüllen. Gleiches trifft auf viele andere untersuchte Produktionsansätze, wie z.B. mit organischen Anionen, Harnstoff, Amin, superkritischen Kohlendioxid usw., sowie Verfahren, wie der Sol-Gel-Technik, zu. Überdies besitzen viele der untersuchten Reagenzien und deren Metaboliten eine deutlich höhere (öko-) toxikologische Relevanz, welche die der Nitrate signifikant übersteigt. Ferner sind bei vielen der untersuchten nitratfreien Produktionsprozesse, wie z.B. mit Metallsulfaten und -chloriden, aufwendige stark wasserverbrauchende Reinigungsschritte nötig, um die

als Kontaktgifte wirkenden Anionen von den Katalysatoren zu waschen.

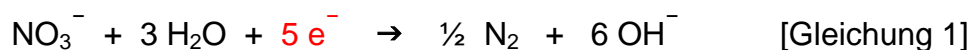
Obwohl intern weitere Anstrengungen unternommen wurden, um zumindest für eine beschränkte Anzahl von Katalysatoren neue, nitratfreie Herstellungsverfahren zu entwickeln, blieb es bei den weitaus überwiegenden Herstellprozessen mangels leistungsfähiger Alternativen die Produktion der Katalysatoren mit Hilfe von Metallnitraten fortzuführen. Aus der in den letzten Jahren erfreulicherweise wachsenden Katalysator-Nachfrage am Markt und dem daraus folgenden Anstieg der Produktion resultierte jedoch auch ein Anwachsen der Nitratfracht.

Nitrate tragen jedoch in den Flüssen und Seen zur Eutrophierung und zur Überversorgung des limnologischen Phytoplanktons und der übrigen Aquakultur bei. Auch ist das (öko-)toxikologische Potential der Stoffwechselprodukte des Nitrats entlang der Nahrungskette (Nitrite, Nitrosamine) nicht zu unterschätzen. Deshalb ist in der EU und in einigen weiteren Staaten der Erde der Eintrag von Nitrat in Flüsse und Seen begrenzt, sowohl in der Konzentration als auch in der Fracht.

Da die in der Vergangenheit angewandte Abwasserbehandlungsmethode auf das Entfernen der Feststoffe und der gelösten Metalle optimiert war (siehe unten), durchlief das in den Abwässern gelöste Nitrat in unveränderter Form die betriebliche Kläranlage. Mit der vorhandenen Technologie war das Nitratproblem nicht zu lösen. Ein neuer Prozess, ein neues Abwasserverfahren musste entwickelt werden. Auch die behördlichen Vorgaben (siehe unten) machten eine völlige Änderung der bisherigen Abwasserbehandlung notwendig.

2.2. Ziel und Aufgabenstellung

Der Nitratabbau (Reduktion des Nitrats zu unschädlichem Stickstoff) ist chemisch gesehen eine Redoxreaktion (siehe Gleichung 1).



Dabei wird der Stickstoff des Nitrats zu gasförmigen Stickstoff reduziert. Er nimmt dabei 5 Elektronen auf, die von einem Reduktionsmittel geliefert werden müssen, d.h. je nachdem wie viele Elektronen ein Reduktionsmittel liefert, kann vom Reduktionsmittel bis zum fünffachen der molaren Menge des Stickstoffs notwendig sein. Wie aus obiger Gleichung ersichtlich, steigt der pH-Wert während der Reaktion an, muss also –um die Umgebungsbedingungen konstant zu lassen- durch Zugabe von Säure im Neutralen gehalten werden.

Es ist damit offensichtlich, dass jeder chemische oder elektrochemische Abbau des Nitrats erhebliche Mengen eines Reduktionsmittels notwendig macht und diesen Prozess kostenintensiv gestaltet. Als Ausnahme gilt, wenn das Reduktionsmittel bereits quasi als Abfallprodukt im Abwasser enthalten ist.

Als Alternative zu den elektro-chemischen Reduktionsprozessen kommen noch physikalisch-mechanische Verfahren in Betracht; hierzu zählen die Umkehrosmose oder die Elektrodialyse. Bei diesen Verfahren wird das Nitrat-Ion nicht zerstört wie bei der chemischen Reduktion, sondern es wird über einen aufzuwendenden Druck und/oder ein angelegtes elektrisches Feld aufkonzentriert

2.2.1 Untersuchte Nitratbehandlungsverfahren

Biologische Denitrifikation

Die biologische Denitrifikation ist das in der Praxis am häufigsten angewandte Verfahren. Es beruht in dem Abbau (Reduktion) von Nitrat durch geeignete Bakterien. Als Reduktionsmittel (= Futterstoff für die Bakterien) dienen organische Verbindungen, die häufig als Abfallstoff ebenfalls bereits im Abwasser enthalten sind. Falls Denitrifikationsstufen eingebaut sind, arbeiten alle kommunalen Kläranlagen nach diesem Verfahren, da immer genügend organische Materialien zur Nitratreduktion im kommunalen Abwasser vorhanden sind.

Im Falle industrieller Kläranlagen mit hoher Nitratfracht reicht oft die organische Beikomponente im Abwasser nicht aus, um alles Nitrat zu reduzieren. Deshalb muss in diesen Fällen die zusätzlich benötigte Menge an organischer Verbindung künstlich zugeführt werden. Die billigste Kohlenstoffquelle und am einfachsten zu dosieren ist Methanol.

Katalytische Reduktion mit Wasserstoff

Bei diesem Verfahren erfolgt die Reduktion des Nitrats in kaskadenförmigen Druckreaktoren am Pd/Cu Kontakt. Als Reduktionsmittel dient Wasserstoff. Mit 1m³ Katalysator (4 Gew. % Pd) erzielt man eine Abbauleistung von 70 Kg Nitrat pro Tag. Ein m³ Katalysator kostet etwa 280 T€. Es ist offensichtlich, dass bei hohen Nitratkonzentrationen und -frachten sehr schnell gigantische Summen allein für den notwendigen Katalysator erreicht werden. Als Nebenprodukt der Redoxreaktion entstehen zusätzlich nicht unerhebliche Mengen an NH₄⁺ - Ionen, die in einer weiteren Stufe nitrifiziert werden müssen. Auch bei dieser Redoxreaktion steigt während der Umsetzung der pH-Wert und muss mit Säure neutralisiert werden.

Reduktion mit elektrischem Strom

Statt mit Wasserstoff kann Nitrat auch in Elektrolysezellen reduziert werden. Dabei entsteht NO_x. Dieses Gas ist toxisch und muss zu Salpetersäure weiterverarbeitet oder mit Ammoniak am Kontakt zu Stickstoff reduziert werden. Als weiterer Nachteil sind die enorm hohen Stromkosten des Verfahrens zu nennen. Hier kommt der 5-Elektronenübergang der Redoxreaktion voll zum tragen.

Umkehrosmose

Die Umkehrosmose (Hyperfiltration) ist das der Osmose entgegenwirkende Verfahren. Beiden Verfahren ist gemeinsam, dass zwei Lösungen unterschiedlicher Konzentration osmotisch aktiver Teilchen durch eine semipermeable Membran voneinander getrennt sind. Während bei der Osmose mittels Diffusion die kleineren Lösungsmittelmoleküle durch die Membran in die höher konzentrierte Lösung übertreten und diese verdünnen, werden der höher konzentrierten Lösung bei der Umkehrosmose Lösungsmittelmoleküle entzogen, wodurch eine Aufkonzentrierung der Lösung erfolgt. Als Membranmaterial kommen bei der Umkehrosmose synthetische Polymere (z.B. Polyamide, Polysulfane, Celluloseacetate etc.) in Frage, die in verschiedenen Formen, i.d.R. zu Wickelmodulen zusammengesetzt, zur Anwendung gelangen. Die treibende Kraft bei der Umkehrosmose zur Konzentrierung von niedermolekularen Substanzen und anorganischen Salzen stellen Arbeitsdrücke von bis zu 150 bar dar. Der entscheidende Unterschied zu

oben aufgeführten Verfahren ist, dass das Nitrat - Ion nicht zerstört (reduziert), sondern aufkonzentriert wird. In Kombination mit einem weiteren Aufkonzentrierungsschritt, z.B. Eindampfen und Kristallisieren kann Nitrat dem Wertstoffkreislauf wieder zugeführt werden. Das Einsatzspektrum der Umkehrosmose erweitert sich ständig. Im Abwasserbereich wird sie bevorzugt zur Reinigung von Deponiesickerwässern und im Trinkwasserbereich zur Grundwasseraufbereitung genutzt, alles Anwendungsbereiche mit geringen Nitratkonzentrationen.

Elektrodialyse

Bei der Elektrodialyse passieren die im Wasser gelösten Ionen beim Anlegen eines elektrischen Feldes eine permselektive Membran. Die Membrane lassen entgegengesetzt geladene Ionen passieren und stoßen gleichgeladene Ionen ab (= Ionenaustauschmembrane). Durch die alternierend angeordneten Kationen- und Anionentauschermembranen resultieren bei dem Verfahren Elektrolyt- (= Salz-)Anreicherungen im Konzentrat- und Abreicherungen an den Ladungsträgern im Diluatkreislauf (= Abwasser). Das Resultat ist mit dem der oben beschriebenen Umkehrosmose vergleichbar. Auch bei der Elektrodialyse erhält man Nitrat, das in den Wertstoffkreislauf zurückgeführt werden kann.

2.2.2 Durchgeführten Vorarbeiten und Untersuchungen

Wie unter 2.1. erwähnt führten fast alle Forschungsarbeiten zum Auffinden von Herstellrouten zur Produktion von Katalysatoren, die das Nitrat – Anion vermieden und durch andere Anionen oder Oxide ersetzen, zu unbefriedigenden Ergebnissen. Diese Untersuchungen waren kostenintensiv und dauerten mehr als 10 Jahre.

Alle untersuchten Varianten der Zerstörung des Nitrat – Ions durch Reduktionsmittel (einschließlich dem elektrischen Strom) resultieren in hohen Investitionskosten (Ausnahme biologische Denitrifikation) und hohen Betriebskosten, da das betriebliche Abwasser keinerlei Reduktionsmittel enthält. Alle Reduktionsmittel müssen deshalb von außen zugeführt werden. Erschwerend kommt hinzu, dass der pH – Wert während der Redoxreaktion ständig ins Neutrale zurückgeführt werden muss (siehe Gleichung 1). Dies kann durch Säuren wie Salz- oder Schwefelsäure erfolgen. Im Prinzip läuft das jedoch darauf hinaus, dass das Nitrat – Ion durch Sulfat oder Chlorid ausgetauscht wird. Ökologisch wäre dies ein unsinniges Vorgehen, da die Salzfracht nicht vermindert, sondern Nitrat durch gleichfalls nicht unkritische Sulfate oder Chloride ersetzt wird. Die Zerstörung des Nitrat – Ions führt also wirtschaftlich und ökologisch in die Sackgasse.

Damit bleiben nur noch die physikalischen Verfahrensvarianten Umkehrosmose und Elektrodialyse übrig. Überschlägige Rechnungen zeigten jedoch, dass die Elektrodialyse durch die notwendigen höheren Stromkosten gegenüber der Umkehrosmose (UO) höhere Betriebskosten haben wird. Auch die Investitionskosten waren leicht höher.

Die weiteren Planungen konzentrierten sich also auf das UO – Prinzip. In der Literatur sind Anwendungen der UO mit Nitraten nur für geringe und mittlere Konzentrationen beschrieben. Zwangsläufig sind die angewandten Pressdrücke entsprechend niedrig. In unserem Anwendungsfall mit mittleren und hohen Pressdrücken (bis zu 120 Bar) lagen keine Erfahrungen mit Nitraten vor. Membran-

und Pumpenhersteller gaben für diese Anwendungsgebiete keine Garantie. Auch für anscheinend so einfache Aufgaben wie kontinuierliche Konzentrationsmessungen für Nitrate verhielten sich Hersteller sehr reserviert.

Wir hatten uns deshalb entschlossen, vor Planung und Bau der Großanlage --in einer kleinen Pilotanlage-- sämtliche offenen Fragestellungen zur UO zu klären. Diese Pilotanlage (NEED) war sehr hilfreich und wird in 4.1. näher beschrieben.

2.2.3 Umweltschutz und Wirtschaftlichkeit des neuen Verfahrens

Wie aus Gleichung 1 (Seite 15) zu ersehen und in 2.2.1. beschrieben, sind alle Verfahren, die eine Zerstörung (Abbau) des Nitrat – Ions vorsehen, betriebskostenintensiv, wenn kein Reduktionsmittel im Abwasser bereits als Abfallstoff enthalten ist. In diesem Fall muss das Reduktionsmittel eingekauft und künstlich von außen zugeführt werden. Zusätzlich müssen große Mengen an Säuren zugemischt werden, um den Anstieg des pH – Wertes zu neutralisieren.

Damit haben alle Verfahren, die keine Zerstörung des Nitrat – Ions beinhalten, einen großen wirtschaftlichen Vorteil, da keine Kosten für Reduktionsmittel und Säure anfallen. Da das Nitrat – Ion erhalten bleibt, muss es aus dem Abwasser entfernt werden. Dies erfolgt durch die UO – Anlage.

Die noch zu lösenden Aufgaben waren, das Nitrat in einem vorgeschalteten Reinigungsschritt von allen störenden Beimengungen zu befreien und es in einem nachgeschalteten Trocknungsprozess und Verpackungsschritt verkaufsfähig zu machen. Das Ziel musste sein, ein für den europäischen Markt spezifikationsgerechtes Nitrat, in unserem Anwendungsfall Natriumnitrat, herzustellen.

Dieses neu zu entwickelnde Verfahren nannten wir **NITREA®** von **NITR**at-**E**ntfernungs**A**nlage. Inzwischen wurde für den Namen ein Warenzeichen eingetragen und für das Verfahren selbst Patentschutz beantragt.

NITREA® bietet gegenüber dem herkömmlichen biologischen Denitrifizierungsprozess verschiedene Vorteile für den Umweltschutz:

- Kein Reduktionsmittelverbrauch zum Abbau von Nitrat zu Stickstoff
- Rückführung des Nitrats in den Wertstoffkreislauf; keine Zerstörung des Nitrations
- Verminderter Wasserverbrauch für die vorgeschalteten Betriebe um mehr als 80%, d.h. das Permeat kann nach einer zusätzlichen einfachen Behandlung wieder verwendet werden
- Kein Bakterienschlamm zum Entsorgen
- Kein Säureverbrauch zum Einstellen des pH-Werts gemäß Gleichung 1 (Austausch Nitration – Säureanion)
- Kein Treibhauseffekt verursachendes N₂O wie bei der Denitrifizierung

Diese Umweltschutzzvorteile schlagen sich mit Ausnahme des letzten Punktes direkt in wirtschaftliche Vorteile nieder. Ein wesentlicher Faktor des Verfahrens ist, das

Nitrat aus dem verschmutzten, industriellen Abwasser zurückzugewinnen in einer Reinheit, die normaler, spezifikationsgerechter Nitrat – Handelsware entspricht. Damit ist dieses Nitrat ein Wertprodukt und ist in den Wertstoffkreislauf zurückgeführt.

Der Erlös für Natriumnitrat (kristallin) beträgt derzeit nach Abzug der Kommissionsgebühr ca. 220€ / to, jedoch gehen wir davon aus, nach einer Periode der Markteinführung für ein Produkt dieser Reinheit auch leicht höhere Preise durchsetzen zu können.

2.3. Kurzbeschreibung der Umkehrosmose

2.3.1 Was ist Osmose bzw. Umkehrosmose?

Sind Lösungen unterschiedlicher Konzentration durch eine semipermeable Membran voneinander getrennt, so wandern Wassermoleküle durch die Membran von der geringer konzentrierten Lösung zur höher konzentrierten Lösung. Diese wird dadurch verdünnt, das Volumen nimmt zu und der Flüssigkeitsspiegel steigt: es entsteht ein osmotischer Druck, der dem hydrostatischen Druck gleich ist (siehe Abb. 1a).

Wird jedoch auf eine konzentriertere Lösung ein von außen wirkender künstlicher Druck ausgeübt, der größer als der natürliche osmotische Druck ist, wandern Wassermoleküle in umgekehrter Richtung durch die Membran in die geringer konzentrierte Lösung. Die konzentriertere Lösung verliert damit Wasser und wird dadurch noch höher konzentriert (sie wird dann als Konzentrat bezeichnet). Die Lösung auf der anderen Seite der Membran, in der sich das Wasser sammelt und die verdünnt wird, bezeichnet man als Permeat. Den gesamten Vorgang nennt man Umkehrosmose UO, da er umgekehrt zur natürlich ablaufenden Osmose abläuft (siehe Abb.1 b und c).

Membranverfahren sind rein physikalisch arbeitende Verfahren zur Stofftrennung, bei denen das zu behandelnde Medium (meist Abwasser oder Prozesswasser) durch die Membran in ein Permeat und ein Konzentrat aufgeteilt wird. Triebkraft für diese Trennoperation ist die Druckdifferenz über die Membran. Im Unterschied zu herkömmlichen Filtrationsverfahren trennen die Membranverfahren bis in den atomaren Bereich. Durch die Trennung in Konzentrat und Permeat kann man im Wasser enthaltene Wertstoffe zurückgewinnen --in unserem Fall Natriumnitrat-- bzw. sauberes Wasser an den Vorfluter abgeben bzw. wiederverwenden.

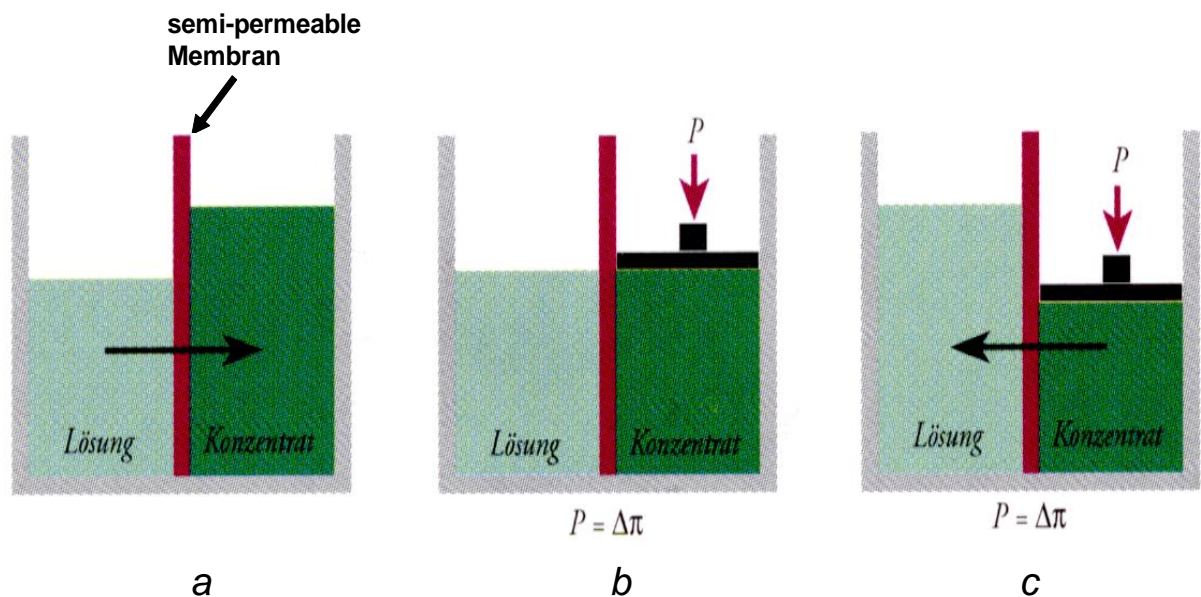


Abb. 1: Das UO - Prinzip

2.3.2 Voraussetzungen an einen UO – Betrieb

UO – Membrane können zwar Wasser und im Wasser vorhandene Ionen von einander trennen, jedoch ist die Trennung unterschiedlicher Ionen untereinander nur begrenzt möglich. Die Trennung von Ionen durch UO – Membranen ist umso besser, je größer die Ladungsunterschiede und die Größenverhältnisse der Ionen untereinander sind. Jedoch sind gegenseitige Verunreinigungen bis zu 10% möglich – Werte, die bei Rückführung einer Komponente in den Wertstoffkreislauf nicht akzeptabel sind.

Es war also darauf zu achten, möglichst alle Fremdionen vor der UO –Behandlung zu entfernen oder zu vermeiden. In unserem Fall waren Schwermetallkationen, Karbonat- und Chloridanionen, Natrium- und Nitrationen neben geringeren Mengen an Ammoniumionen vorhanden.

Schwermetallionen waren leicht schon wie in der vorherigen Abwasserbehandlungsanlage durch pH-Wertsänderungen und Filtration der entstandenen Fällungen zu entfernen. Im Gegensatz zu früher konnte dies nicht mehr mit Salzsäure, sondern nunmehr mit Salpetersäure geschehen; der Gebrauch von Salzsäure würde das unerwünschte Chloridion in den Prozess einführen. Das Karbonatanion konnte durch Ansäuern mit Salpetersäure zerstört werden (auch hier Salpetersäure aus nämlichem Grunde). Der Ersatz der Salzsäure durch Salpetersäure konnte die Chloride im Abwasserprozess vollständig vermeiden.

Wesentlich mehr Schwierigkeiten bereiteten die vorhandenen Ammoniumionen. Die derzeit auf dem Markt befindlichen UO – Membranen zeigen für Ammonium- als auch Natriumionen vergleichbare Abscheideleistungen, d. h. beide Ionenarten sind zumindest derzeit durch UO nicht zu trennen. Grund hierfür ist für beide Ionen eine ähnliche Ionenbeweglichkeit als auch vergleichbare Größe. Das Problem konnte dadurch gelöst werden, dass die das Natriumion begleitenden Ammoniumionen sich

in den Brüden der der UO – Anlage nachgeschalteten Eindampfungsanlage aufkonzentrieren. Da das Werk für einen anderen Prozess einen Ammoniumstripper betreibt, werden die geringen täglichen Ammoniumfrachten der NITREA® diesem Prozess zugeführt. Falls eine solche Möglichkeit nicht besteht käme in Betracht, die geringen Ammoniumfrachten in eine kommunale Kläranlage zu geben. Zumindest unsere kommunale Kläranlage zeigte sich hierfür bereit. Im Nitrifizierungsprozess kommunaler Kläranlagen wird das Ammoniumion zum Nitration umgewandelt und anschließend anaerob zu Stickstoff reduziert.

2.3.3 Technische Umkehrosmoseanlagen

UO – Anlagen sind heute weltweit im Einsatz und vor allem in der Umwelttechnik und zur Gewinnung von Trinkwasser nicht mehr wegzudenken. In Abbildung 1 wurde das Prinzip der Osmose und der UO dargestellt. Aus Abbildung 2 werden die Leistungsgrenzen der UO ersichtlich.

Im Gegensatz zur Filtration wird die Membran von der Rohlösung nicht *durchströmt*

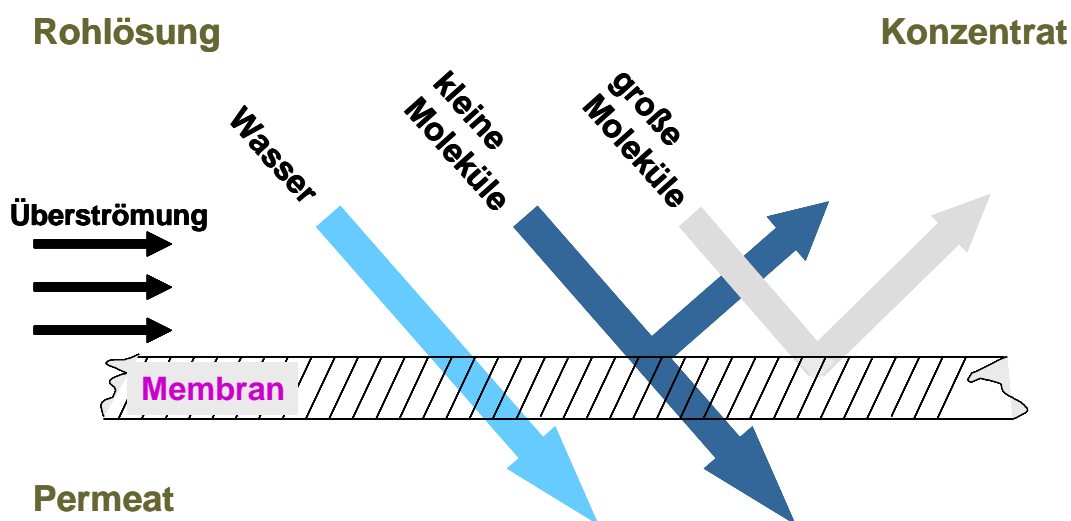


Abb. 2: Schematische Darstellung des Trennverhaltens von Membranen

sondern *überströmt*. Die Konzentration der in der Rohlösung enthaltenen Stoffe (Ionen, Moleküle) wird entlang ihres Weges an der Membran größer, da Wasser durch die Membrane in den Permeatbereich austritt. Durch die Konzentrationserhöhung der Inhaltsstoffe im Verlauf der Überströmung, nimmt auch die Wahrscheinlichkeit des Durchtritts durch die Membran für die Inhaltsstoffe zu. Sowohl Überströmung als auch Selektivität sind lokale Größen, die sich in der Regel in der technischen Apparatur entlang der Membran deutlich ändern.

Für den Stofftransport durch die Membranen, die Permeation, sind im Wesentlichen zwei unterschiedliche Mechanismen verantwortlich: der konvektive und der diffusive

Transport. Idealisierend werden Membrane daher als reine Porenmembrane oder reine Diffusionsmembrane betrachtet. In realen Membranen kommen jedoch beide Transportvorgänge durchaus nebeneinander vor.

2.3.4 Membranstrukturen und –werkstoffe

Bei der Projektierung und Verfahrensentwicklung eines jeden Membrantrennverfahrens kann heute auf ein breites Angebot selektiver und beständiger Membranmaterialien zurückgegriffen werden. Diese Fülle unterschiedlicher Materialien macht es jedoch erforderlich, die Beschaffenheit und Leistungsfähigkeit von Membranen für jeden Prozess gesondert zu überprüfen. Für technische Prozesse werden im Allgemeinen synthetische Membrane eingesetzt, die aus organischen oder anorganischen Materialien hergestellt werden, z.B. organische Polymermembrane. In der UO werden überwiegend elektrisch neutrale, nicht-poröse Membrane eingesetzt, die symmetrisch oder asymmetrisch hergestellt werden, d.h. mit über die Membrandicke gleichen oder veränderlichen Eigenschaften.

2.3.5 UO – Module

Kernstück jeder UO – Anlage ist der Modul, d.h. die technische Anordnung der Membrane. Module müssen im Wesentlichen die folgenden Anforderungen erfüllen:

- gute, gleichmäßige Überströmung der Membran
- mechanische, chemische und thermische Stabilität
- große Packungsdichte
- gute Reinigungsmöglichkeit
- leichter Membranwechsel
- geringe Druckverluste
- kostengünstig

Prinzipiell kann man zwischen Flachmembran- und Schlauchmembranmodulen unterscheiden. Nachstehend sei der technisch wichtigste Modultyp erwähnt, das Spiralwickelmodul, das zu den Flachmembranen zählt. Beim Wickelmodul werden entsprechend Abb. 3 eine oder mehrere Membrantaschen zusammen mit je einem netzähnlichen Spacer aus Kunststoff spiralförmig um das Permeatsammelrohr gewickelt. Die Membrantasche besteht aus zwei

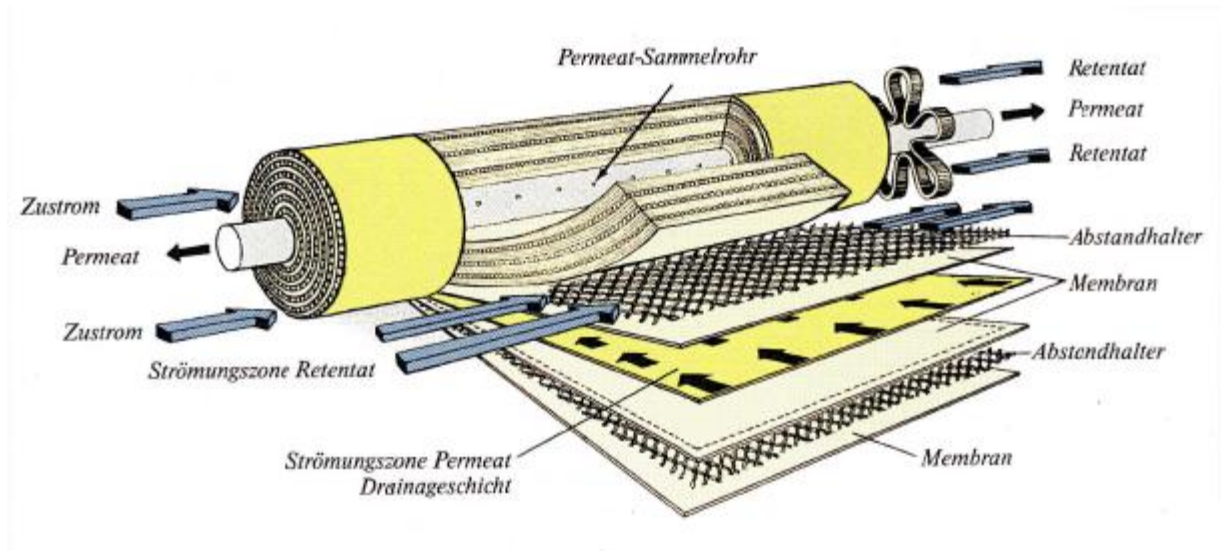


Abb. 15: Aufbau eines UO – Wickelmoduls (Zeichnung Koch Membrane Systems)

Membranen, zwischen denen ein poröses Kunststoffgewirk liegt. Die Membrantasche ist an 3 Seiten geschlossen und an der vierten, offenen Seite an das perforierte Permeatsammelrohr angeschlossen. Die Rohlösung tritt an der Stirnfläche ein und strömt in axialer Richtung durch den Modul, während das Permeat innerhalb der porösen Stützschrift spiralförmig dem Sammelrohr zufließt. Spiralwickelmodule haben sich in hohem Maße durchgesetzt, weil sie einen einfachen und preiswerten Aufbau mit relativer Unempfindlichkeit gegenüber Verschmutzungen verbinden.

Da die Ausbeute eines einzelnen Spiral Wickelmoduls relativ gering ist, werden zur Erzielung höherer Ausbeuten mehrere Elemente (bis zu 6) entsprechend Abb. 4 in einem Druckrohr angeordnet.

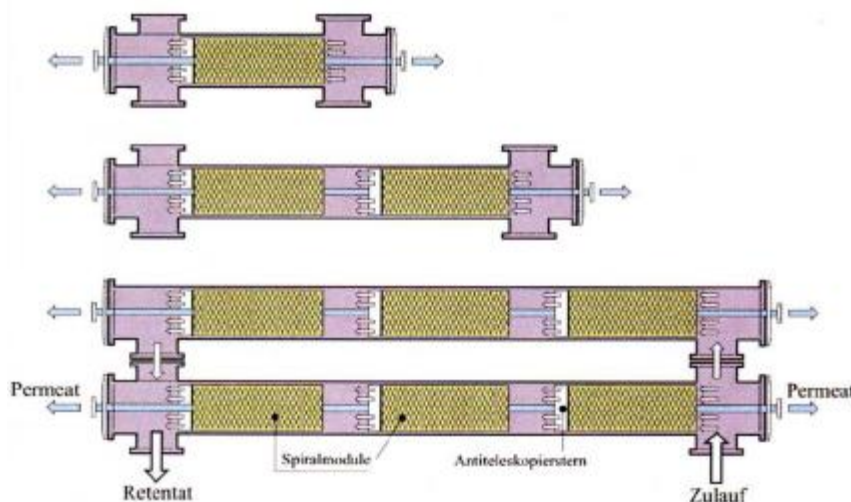


Abb. 4: Hintereinanderschaltung mehrerer Wickelelemente in einem Druckrohr (Zeichnung Koch Membrane Systems)

Selbstverständlich ist eine mechanische Reinigung der Membranen nicht möglich. Es besteht aber die Möglichkeit, je nach Art der Verunreinigung oder Verblockung mit Säuren oder Basen die Feststoffe zu lösen.

2.3.6 Modulanordnung und –schaltung

Die Lösung einer Trennaufgabe erfordert meist den Einsatz mehrerer Module. Häufig müssen auch mehrstufige Anlagen geplant werden, sei es um geforderte Produktqualitäten einzuhalten oder um bei hoher Produktqualität gleichzeitig eine hohe Ausbeute zu erreichen. Bereits bei zwei Modulen ist zu entscheiden, ob die Module in Reihe oder parallel anzuordnen sind. Abb. 5 zeigt eine Parallel- und eine Reihenschaltung.

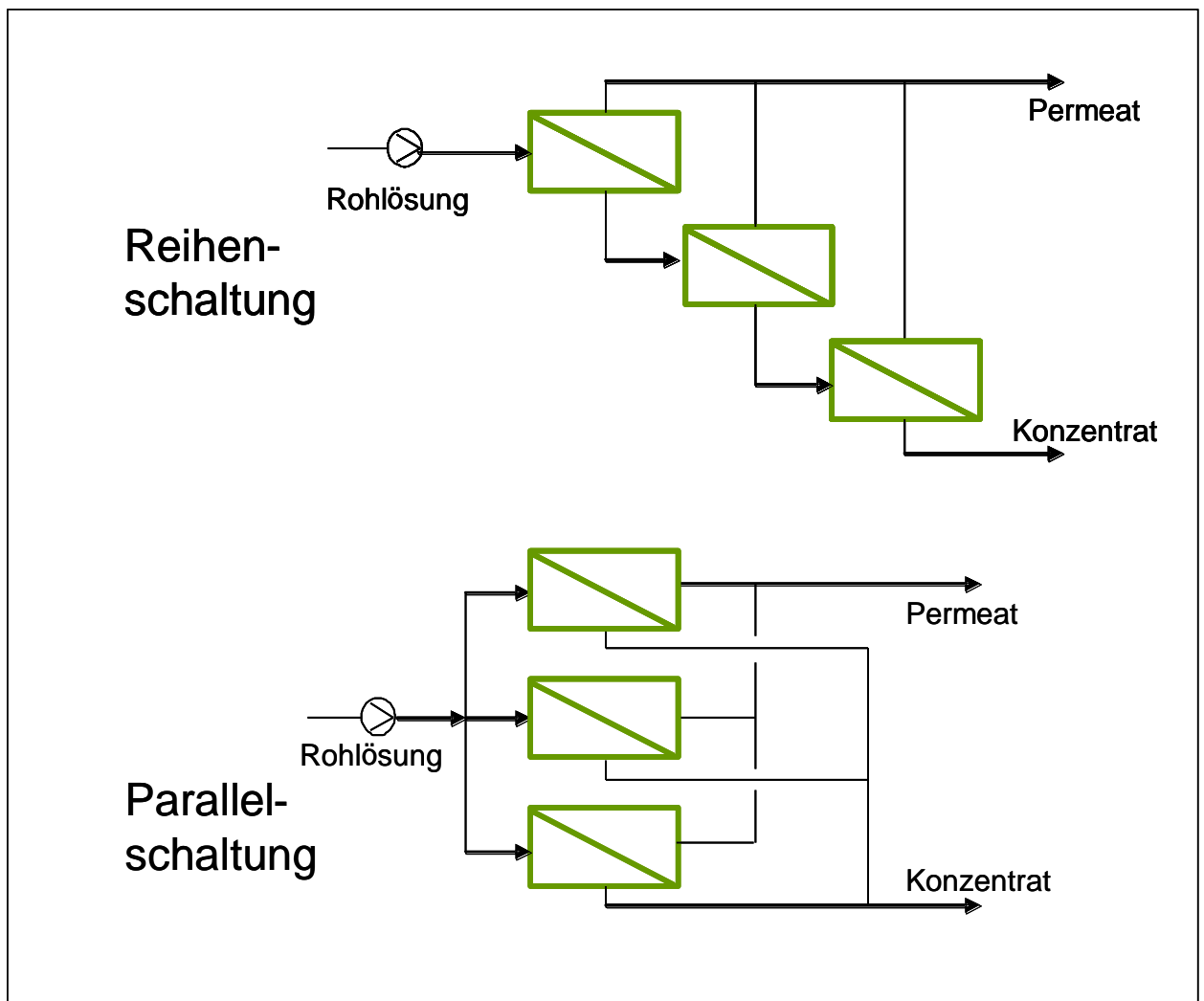


Abb. 5: Grundschaltungen beim Einsatz von mehr als einem Modul

In vielen Fällen kann ein gewünschtes Trennziel nicht in einer Stufe erreicht werden, z.B. weil bei einer geforderten Ausbeute die Produktreinheit nicht erreicht wird. Es kommen dann mehrstufige Anlagen –Membrankaskaden—zum Einsatz. So wird z.B.

aus der zweiten Stufe das Retentat bei der Membrankaskade in die zurückliegende höhere Stufe zurückgeführt. Das Retentat wird dabei nochmals angereichert. Das Permeat wird in die nächst niedere Stufe jeweils so oft geführt, bis die gewünschte Reinheit erzielt ist. In Abb. 6 ist hierfür ein Beispiel gezeichnet.

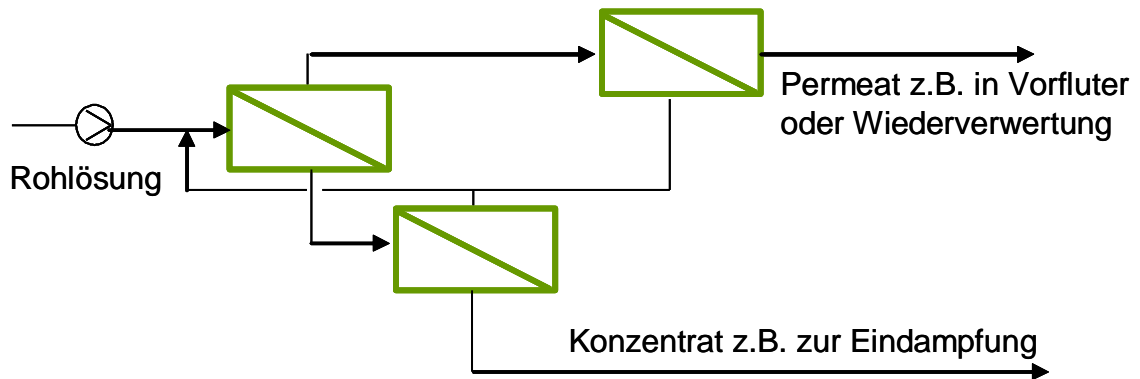


Abb. 6 : Beispiel für eine Rückführungskaskade

Grundsätzlich können Kaskaden mit oder ohne Rückführung betrieben werden, wobei die Entscheidung für oder gegen Rückführung des Retentats bzw. Permeats vom Wert der Komponenten des Gemisches abhängt.

2.3.7 Pilotanlage NEED

Da eine Reihe von Faktoren den Betrieb und den Arbeitsbereich einer UO beeinflussen, müssen einige Vorüberlegungen getroffen werden, wie

- Membranverblockung infolge Verschmutzungen (Fouling)
- Membranverblockung infolge von Kristallisation (Scaling)
- Viskosität der Rohlösung
- Kaskadenanordnung
- osmotische Drücke
- Auslegungsrechnung.

Die Frage, ob ein Trennproblem durch UO gelöst werden kann, ist bei neuen Anwendungsfällen, wie bei unserem Werk in Heufeld, nicht ohne Versuche zu beantworten. Insbesondere bei Abwässern reicht auch die Analyse des Rohwassers nicht aus, weil hier in hohem Maße Summenparameter wie Leitfähigkeit, zur Charakterisierung herangezogen werden. Hinter solchen Summenparametern können sich aber Komponenten verbergen, die für die Membran schädlich sind.

Da für unseren Anwendungsfall (Aufkonzentrieren einer Natriumnitratlösung; Entfernen von Beimengungen in der Rohlösung, Permeat in der Qualität von H_2O_e) keinerlei Erfahrungen aus Literatur oder bei Membranherstellern vorlagen, entschieden wir uns, eine Pilot- oder Testanlage zu bauen. Wichtig war, dass in dieser Pilotanlage kommerzielle Module eingebaut wurden, um diese zu testen und zu optimieren. Realmodule weichen von Labortestzellen so stark ab, dass eine

Übertragung der Ergebnisse bezüglich Überströmungsabfalls nicht möglich ist.

Die Pilotanlage wurde NEED genannt und war in drei 20 ft Containern untergebracht. (Siehe 4.1.) Im Nachhinein erwies es sich völlig gerechtfertigt, das Geld für diese Pilotanlage aufgewandt zu haben. Während der Testphase traten einige technische Probleme auf, die so kostengünstig behoben werden konnten. (4.1.) Vor allem konnte von den ursprünglich eingesetzten und sehr teuren Membranwickелеlementen einer bestimmten Firma auf preisgünstigere der Konkurrenz ausgewichen werden. Wichtige Testresultate waren außer technischen Erkenntnissen, Ergebnisse bezüglich der maximal erzielbaren Anreicherung des Natriumnitrats, der Ablaufwerte des Permeats und des Energieverbrauchs zur Aufkonzentrierung des NaNO_3 . Letzteres Ergebnis diente zur Optimierung des Energieverbrauchs der UO-Anlage und der nachgeschalteten Eindampfung, d.h. ab welcher Konzentration ist der Energieaufwand für die UO größer als der für die Eindampfung.

Ausführliche Beschreibung zur NEED ist aus 4.1. ersichtlich.

3. Bisherige Abwasserbehandlungsanlage (Betriebseigene Kläranlage)

3.1. Wasserrechtliche Genehmigungssituation

Der wasserrechtliche Genehmigungsbescheid für das Werk Heufeld der Süd-Chemie AG datierte vom 10. Juli 1985, mit verschiedenen unwesentlichen Änderungen in den Folgejahren. Der Bescheid enthielt abhängig von den jeweiligen genehmigten Produktionslinien Überwachungswerte für CSB, Schwermetalle, Fischgiftigkeit und eben für Stickstoff, aufgeteilt auf Ammonium-N und Nitrat-N. Die Werte für Stickstoff entsprachen den im Durchschnitt in der Produktion entstandenen Konzentrationen und Frachten an Ammonium und Nitrat. Die betriebseigene Kläranlage konnte Nitrat und Ammonium nicht behandeln. Diese beiden Stoffe liefen unverändert an Menge und Konzentration in den Vorfluter. So war z. B. für die Produktion der CuZn-Linie ein Einleitungswert von 5,3 g/l Nitrat-N und für die Produktion der Ni-Linie ein Einleitungswert von 2,3 g/l Nitrat-N erlaubt. Für das Gesamtabwasser war eine Nitrat-N Fracht von 1990 Kg/d erlaubt. Der Genehmigungsbescheid war gültig bis Ende 2005.

Bescheidswerte vom 10. Juli 1985	
Abwassermenge CuZn + Ni-Linie	720 m ³ / d
Cu	1 mg / l
Zn	0,7 mg / l
Ni	1 mg / l
NH ₄ – N CuZn - Linie	62 mg / l
NH ₄ – N Ni - Linie	23 mg / l
NO ₃ – N CuZn - Linie	5,3 g / l
NO ₃ – N Ni - Linie	2,3 g / l
Fischgiftigkeit	10 G _F

Tab. 2: Überwachungswerte aus dem wasserrechtlichen Genehmigungsbescheid vom 10. Juli 1985

Im Genehmigungsbescheid war noch ein CSB angegeben. Da das Werk jedoch keine organischen Verbindungen einsetzt, war dieser unerheblich und wurde auch in all den Jahren bei keiner amtlichen Überprüfung überschritten.

3.2. Verfahrensablauf und Anlagentechnik

In Abb. 7 ist das Prinzip der früheren Behandlung betriebseigener Abwässer im Werk ersichtlich. In allen Abwasserströmen der einzelnen Produktionslinien waren Feststoffe (Metalloxide, Metallcarbonate und –hydroxide), gelöste Schwermetalle, Natriumnitrat und in kleineren Mengen Ammoniumnitrat enthalten.

Im großen Ganzen war die Abwasserbehandlung für alle Abwasserströme gleich: Es wurde bis auf einen pH-Wert von mindestens 9 alkalisiert, die ausgeflockten Feststoffe filtriert, das Filtrat neutralisiert auf einen pH-Wert von etwa 8,5 und nach Kontrolle der Überwachungswerte (Schwermetalle, Sediment) erfolgte nach Kühlung die Einleitung in den Vorfluter.

Die geringen Mengen an Ammoniumnitrat und die wesentlich größeren Mengen an Natriumnitrat lagen im Allgemeinen unterhalb des genehmigten Grenzwertes.

Schema der Abwasseranlage Werk Heufeld bis 2005

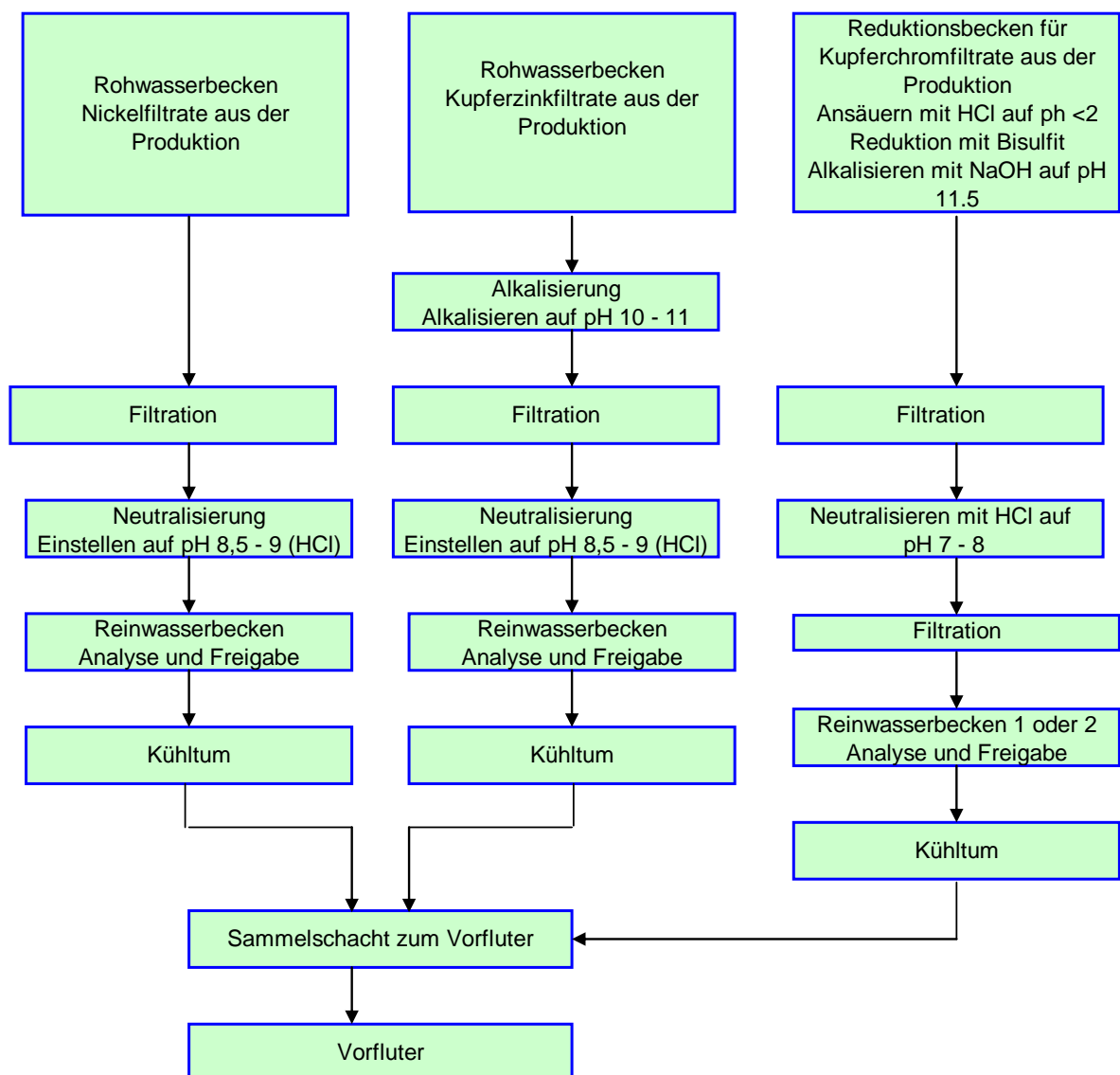


Abb. 7: Prinzipfließbild der Abwasseranlage Werk Heufeld bis 2005

3.3. Einsatzstoffe und Energie

3.3.1 Verwandte Einsatzstoffe

Wie aus 3.2. und Abb. 7 ersichtlich wurden die im Abwasser gelösten Schwermetalle mit Natronlauge bei pH-Werten > 9 ausgefällt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde mit Salzsäure anschließend neutralisiert. Weitere Hilfsstoffe kamen nicht zum Einsatz.

Der Verbrauch an Salzsäure und Natronlauge, ebenso die Lohnkosten wurden nicht getrennt für die Kläranlage gemessen, sondern waren Teil der Produktionslinie. Deshalb können die Kosten der Abwasserbehandlung nur sehr grob geschätzt werden. Als ungefähren Anhaltspunkt kann man direkte Kosten von etwa 8 € / m³ Abwasser annehmen einschließlich Strom und Lohnkosten.

Im Werk existiert noch eine weitere Produktionslinie, die Abwässer verursacht (Abb. 7). Hier wurde jedoch bereits vor Jahren die Produktion auf einen nitratfreien Herstellweg umgestellt, so dass außer Schwermetallen nur kleine Mengen an Ammoniumionen im Abwasser enthalten sind. Diese Produktion musste damit nicht an die NITREA® angeschlossen werden und verblieb auf ihrem alten Abwasserbehandlungsweg. Da dieses Abwasser in größeren Mengen Chromat enthält, ist ein Reduktionsschritt (mit Sulfit) vorgeschaltet. Anschließend erfolgt die Behandlung nach obigem Schema: Alkalisierung (mit Natronlauge), Filtration der ausgefallenen Schwermetalle mit anschließender Neutralisation (mit Salzsäure).

3.3.2 Energie

Die einzige verwandte Energieart in der Kläranlage war der elektrische Strom. Die einzigen Verbraucher waren Pumpen, Rührwerke und der Ventilator zum Kühlen des gereinigten Abwassers vor der Einleitung in den Vorfluter. Separate Stromzähler waren in der Kläranlage nicht installiert. Die Abwasserbehandlungsanlage war an den Produktionsbetrieb angeschlossen. Die Strommessung erfolgte zusammen mit den Produktionsprozessen und war nur grob schätzbar. Aufzeichnungen liegen nicht mehr vor.

3.3.3 Klärschlamm

Nach Alkalisierung mit Natronlauge wurden die gelösten Schwermetalle abfiltriert. Das Filtrat wurde neutralisiert, gekühlt und in den Vorfluter geleitet. Der abfiltrierte Filterkuchen wurde in Fässer abgefüllt und --abhängig von den Inhaltsstoffen-- der Wiederverwertung oder Deponie zugeführt.

3.4. Umweltauswirkungen

3.4.1 Nitratfracht

Wie aus 3.1. ersichtlich konnte die alte Abwasserbehandlungsanlage die in den Produktionsabwässern enthaltene Nitratfracht und die Nitratkonzentration nicht reduzieren. Laut Genehmigungsbescheid von 1985 durfte unser Werk 1990 Kg Nitrat-N und 720 m³ Abwasser pro Tag insgesamt einleiten. Dies entspricht etwa 180.000 EW. Diese genehmigte Menge war überwiegend ausreichend. Lediglich in einigen Wochen des Jahres bei Zusammentreffen von Produktionsspitzen wurde diese Tagesmenge überschritten. Das WWA genehmigte deshalb für 12 Tage im Jahr den genehmigten Wert um maximal 50% zu überschreiten.

Eine Menge von 1990 Kg Nitrat-N pro Tag entspräche einer Menge von knapp 4000 to NaNO₃ pro Jahr (bei 330 Produktionstagen). Aus Abb. 8 ist die jährliche tatsächliche Abgabe an Natriumnitrat über das Abwasser an den Vorfluter Mangfall zu ersehen. Die orange Linie zeigt die Zunahme der jährlichen NaNO₃ - Emission. Jedoch über die gesamten Jahre gemittelt lag die Abgabe lediglich etwa bei einem Drittel der genehmigten Jahresmenge (grüne Linie).

to Natriumnitrat

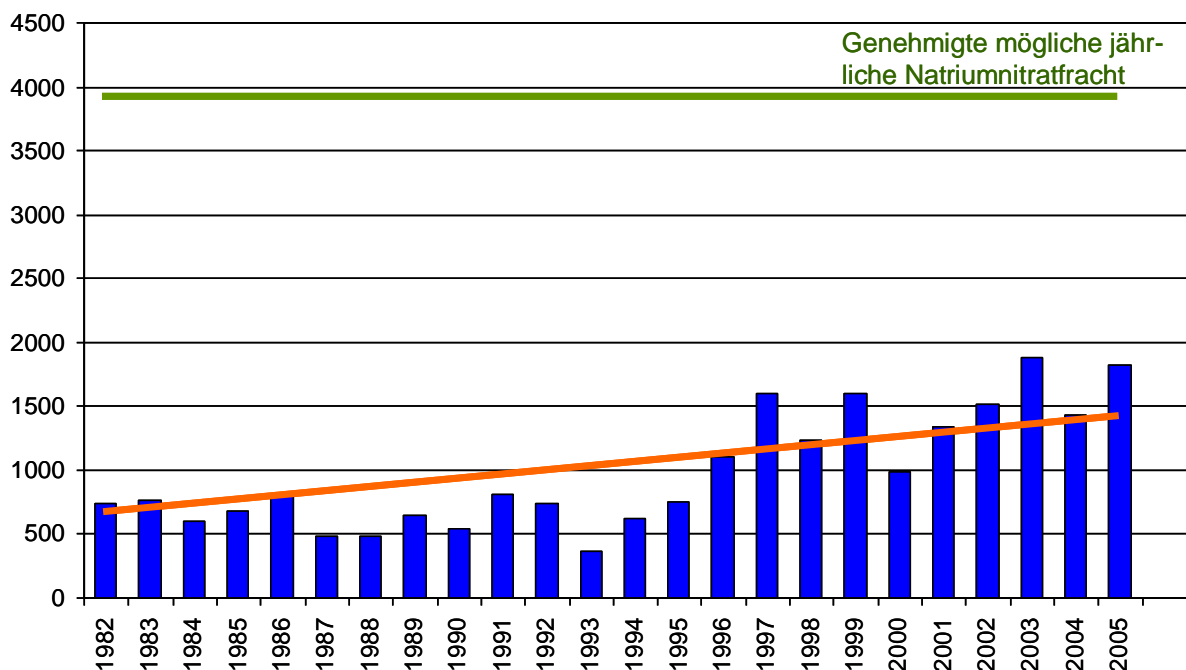


Abb. 8: Jährliche Natriumnitratfrachten Werk Heufeld

Eutrophierung wird verursacht durch die Zufuhr von Nährstoffen, insbesondere durch Phosphor- und Stickstoffverbindungen, welche einen Anstieg der Nettoproduktion pflanzlicher Biomasse in Gewässern verursachen. Laut Definition der Universität Ulm bezeichnet man als Eutrophierung den Übergang eines

Gewässers von einem nährstoffarmen (oligotrophen) in einen nährstoffreichen (eutrophen) Zustand. Bei der Betrachtung der Eutrophierung unterscheiden wir die diffusen und die punktförmigen Einträge. Diffuse Einträge gelangen in die Gewässer über nicht lokalisierbare Wege, punktförmige hingegen werden von industriellen Anlagen oder Klärwerken direkt in die Flüsse geleitet. Als Hauptverursacher der diffusen Einträge gilt die Landwirtschaft, wohingegen die punktuellen nur ein Drittel der Gesamteinträge betragen. Der Vorgang ist darauf zurückzuführen, dass Stickstoff und Phosphor wichtige Nährelemente zur Förderung des Pflanzenwachstums sind. Für den Prozess sind insbesondere die Stickstoffverbindungen relevant.

Untersuchungen des örtlichen WWA haben 1996 ergeben, dass sich nach der Einleitung unseres geklärten, gereinigten Abwassers in den Vorfluter (Mangfall) dessen stickstoffbezogene Gewässergüteklasse um zwei Gütestufen verschlechtert. (Mitteilung des WWA Rosenheim vom 5. Febr. 2002)

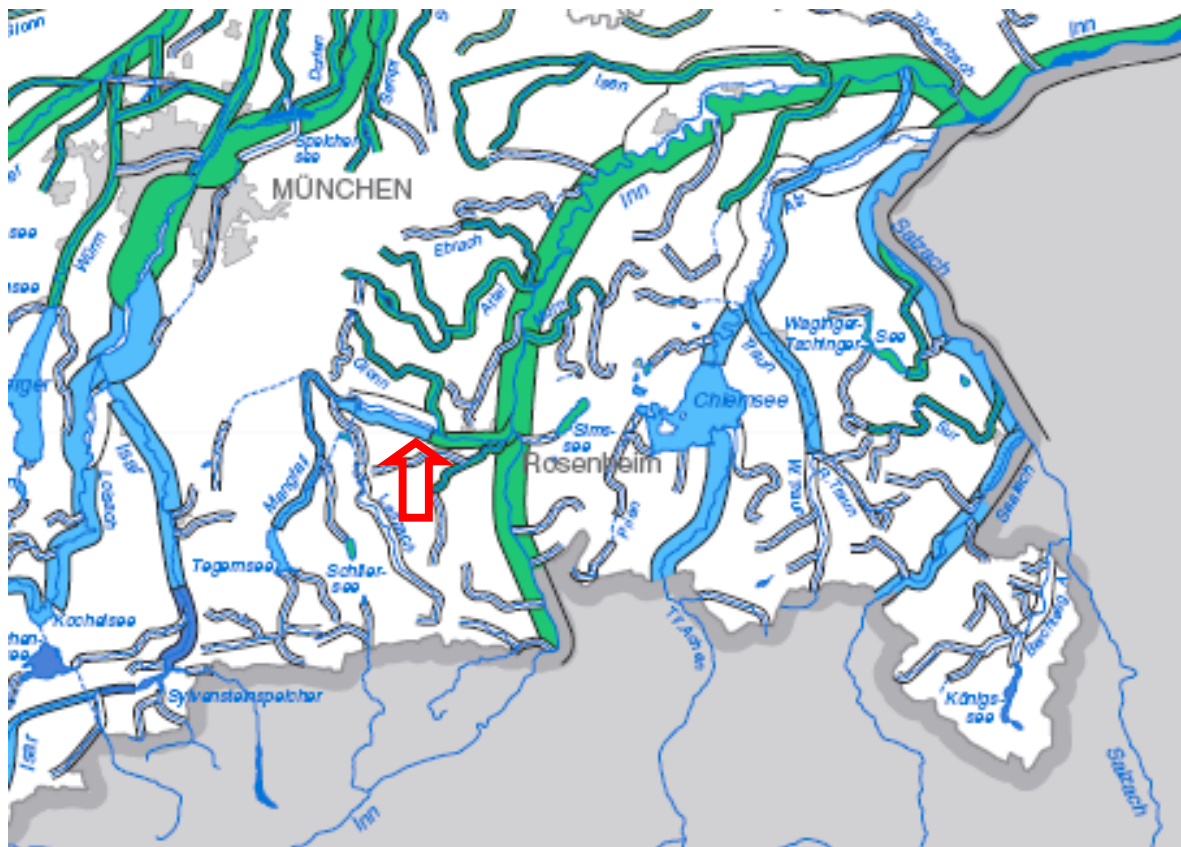


Abb. 8: Gewässergütekarte Südostbayern, Stand 2001; roter Pfeil zeigt Standort Werk Heufeld an der Mangfall hellblau ist Gewässergüteklasse 1-2; grün ist 2; (Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, verändert)

3.4.2 Schwermetalle

Im Abwasser der CuZn-Linie des Werks sind die folgenden Schwermetalle enthalten:

Cu, Ni, Mn, Zn. Je nach Schwermetall mussten bisher Konzentrationen bis maximal 1mg/l eingehalten werden. Dies war auch im Allgemeinen problemlos

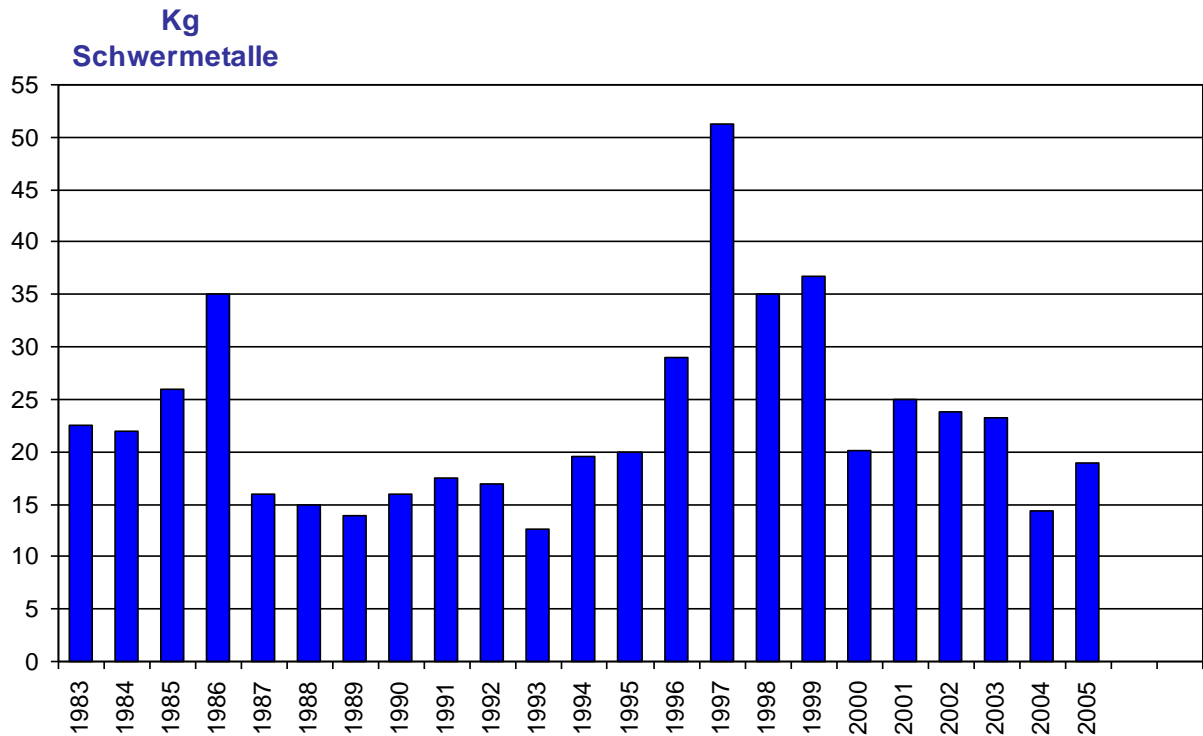


Abb. 9: Jährliche Schwermetallabgaben an den Vorfluter

mit der angewandten Fällungstechnologie möglich. In ganz wenigen Einzelfällen komplexierten unüblich erhöhte Konzentrationen an im Abwasser enthaltenen Carbonaten oder Ammoniumionen die Schwermetalle, so dass Rückführungen und zusätzliche Behandlungen notwendig waren. Damit konnte der Betrieb aber umgehen und diese zusätzliche Behandlung führte nicht zu wesentlichen Kapazitätsproblemen, da genügend Staupuffer vorhanden war.

3.4.3 Ammonium-Stickstoff

Der Grenzwert von 62 mg/l Ammonium-Stickstoff im CuZn-Abwasser bzw. 23 mg/l im Ni-Abwasser konnte ohne größere Probleme eingehalten werden, da Ammoniakstripbehandlungen in den Herstellprozess eingeschaltet sind. Im Werk wird der nicht im Prozess verbrauchte Ammoniak praktisch vollständig zurückgewonnen und wieder eingesetzt. Abb. 10 zeigt die jährlichen Ammonium N-frachten, die an den Vorfluter abgegeben wurden.

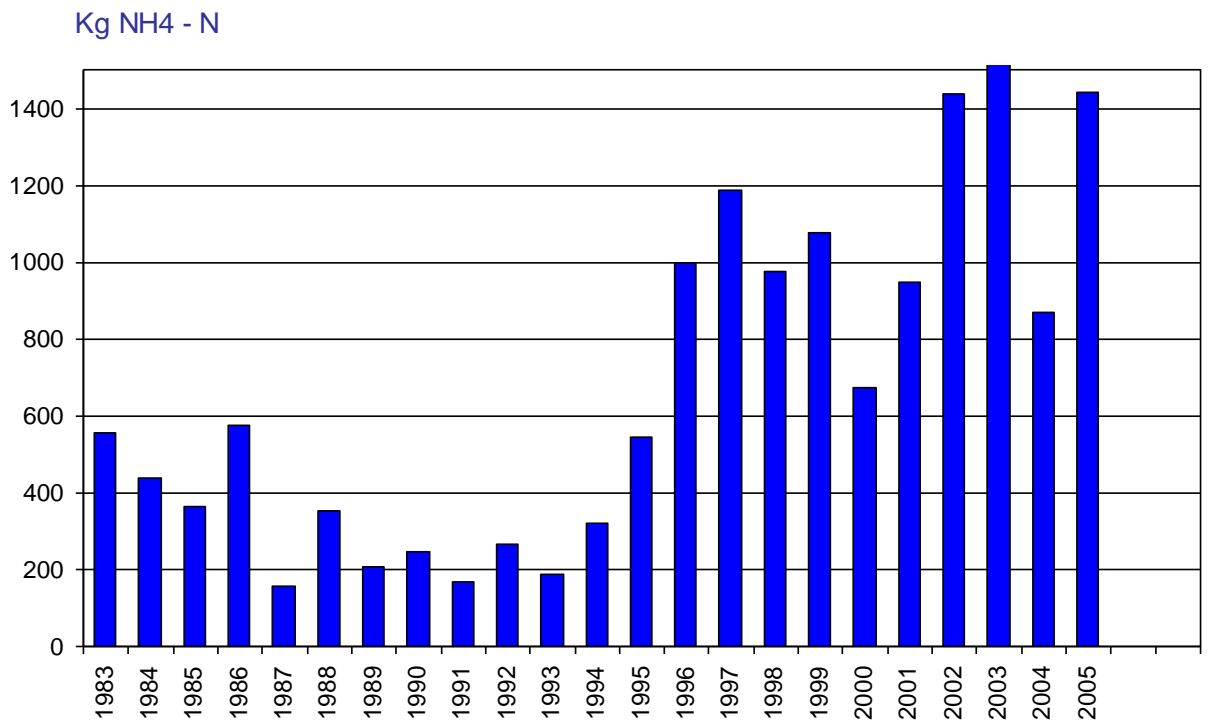


Abb. 10: Ammonium-N-Frachten an Vorfluter

3.4.4 Salzfracht

Um die Schwermetalle auszufällen war eine Alkalisierung mit anschließender Neutralisierung erforderlich. Hierfür wurde Salzsäure und Natronlauge verwendet. Im Abwasser entstand deshalb eine zusätzliche Salzfracht (NaCl). Durchschnittlich waren etwa 7,5 Kg Kochsalz im m³ Abwasser enthalten. Die jährlich an den Vorfluter (Mangfall) abgegebenen Kochsalzfrachten sind aus Abb. 11 ersichtlich.

3.4.5 Abwassermengen

Die an den Vorfluter (Mangfall) abgegebenen jährlichen Abwassermengen sind aus Abb. 11 ersichtlich.

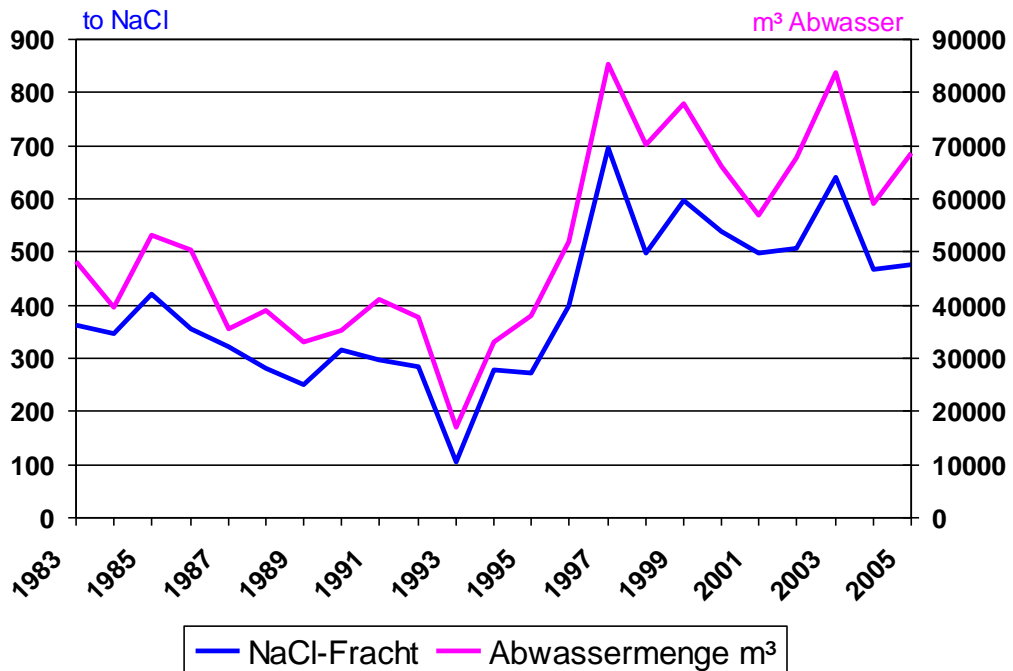


Abb. 11: Jährliche Abwassermengen und Kochsalzfrachten Werk Heufeld

3.5. Kosten der Abwasserbehandlung

Wie vorstehend bereits ausgeführt waren die Kosten der Abwasserbehandlung nicht getrennt erfasst, sondern sie waren in den Gesamtprozess integriert. In einer groben Abschätzung lagen die direkten Kosten bei etwa 8 € / m³ Abwasser für die CuZn-Linie oder bei etwa 560 € pro to Produkt A. Hierin sind nicht enthalten

- ▶ Gemeinkosten
- ▶ Abschreibungen
- ▶ Abwasserabgaben

Die Abwasserabgabe für 2005 betrug 851 T€; der Anteil für das Abwasser der CuZn-Linie daran ist etwa 87%; damit erhöht die Abwasserabgabe die direkten Abwasserkosten um 10,80 € auf 18,90 € oder 1316 € pro to Produkt A.

4. Neuer Abwasserbehandlungsprozess (NITREA®)

4.1. Durchgeführte Untersuchungen zur Nitrateliminierung

- 4.1.1 Als erstes wurde untersucht, ob auf Nitrat verzichtet werden kann. (Siehe auch 2.2.) Es gab immer wieder zeitweilige Erfolge, jedoch zeigten lange Testreihen oder Tests bei Kunden, dass auf Nitrat nicht zu verzichten war. Die Qualität der nitratfrei hergestellten Katalysatoren reichte nicht an die auf dem Nitratweg produzierten heran (siehe auch 3.3.1).
- 4.1.2 Wie in 2.2.1. beschrieben wurden zahlreiche Varianten des Nitratabbaus (chemische Zerstörung des Nitrats), als auch mechanische Verfahren zur Nitratanreicherung (physikalisch) untersucht. In Abb. 12 sind sie zusammengefasst aufgeführt.

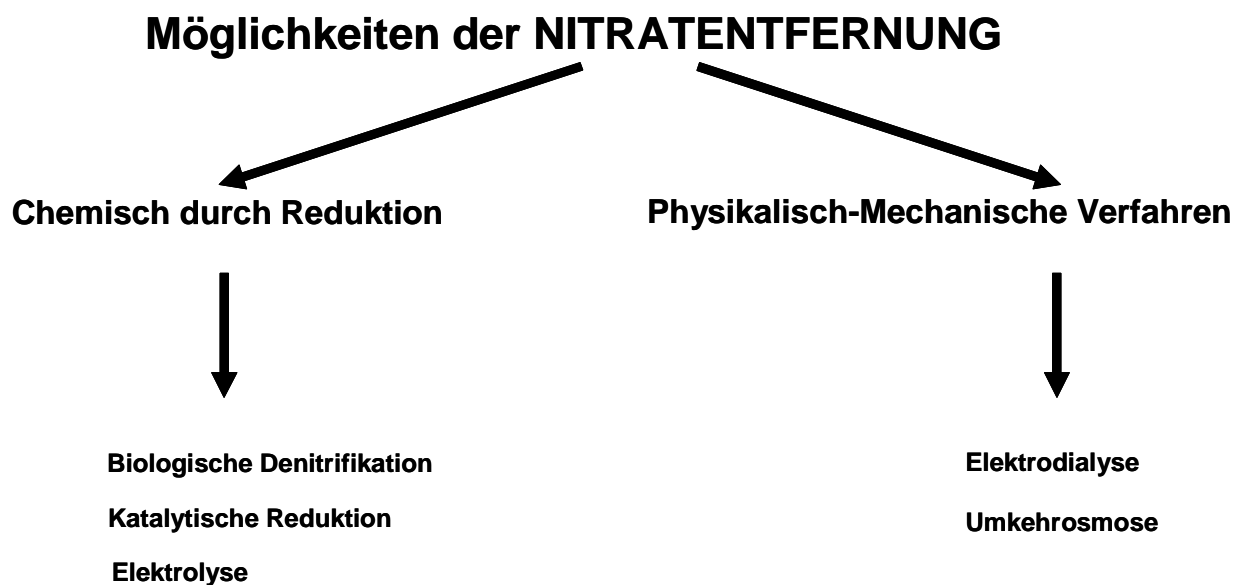


Abb. 12: Untersuchte Möglichkeiten zum Nitratabbau bzw. Nitratanreicherung

In Tab. 3 wurden die jeweils geschätzten Investitions- und jährlichen Betriebskosten der untersuchten Verfahren zur Nitrateliminierung aufgelistet. Obwohl die Investitionskosten der biologischen Denitrifizierung günstig sind, sind doch die jährlichen Betriebskosten hoch, da dem Werksabwasser jeglicher CSB als Nährquelle für die Bakterien fehlt. Die Futterstoffe müssen zugeführt werden.

Verfahren	Geschätzte Investkosten (T€)	Geschätzte jährliche Betriebskosten (T€) *
Nitratvermeidung ¹⁾	3.700 ²⁾	
Denitrifikation	6.000	1.057
Katalyt. Reduktion	35.000 +	2.800
Elektrol. Reduktion	13.000 +	1.800
Elektrodialyse	10.000	450
Umkehrosiose	9.600	270

1) Forschung zur Nitratvermeidung

2) bisheriger Personal- und Sachkostenaufwand

* bei ca. 400 Jato NO₃-N

Tab. 3: Geschätzte Invest- und jährliche Betriebskosten der untersuchten Verfahren zur Nitrateliminierung

In Tab. 4 wurde die Nachteile der biologischen Denitrifizierung speziell für unser Werksabwasser aufgeführt. Da keine Reduktionsmittel (Organische Stoffe) im Abwasser vorhanden sind, müssen diese künstlich den Bakterien zugeführt werden. Die billigste Kohlenstoffquelle ist Methanol, der zugekauft werden muss.

Da nach Gleichung 1 beim chemischen Nitratabbau der pH-Wert ansteigt, muss ständig Säure (Salz- oder Schwefelsäure) zugegeben werden, um das Bakterienmilieu im Neutralen zu halten. Letztlich wird damit Nitrat gegen Chlorid oder Sulfat ausgetauscht, was zu einer extremen Erhöhung der Salzfracht führt. Interne Berechnungen ergaben eine zusätzliche Salzfracht von 1300 to Kochsalz pro Jahr. In Anhang 22 der Abwasserverordnung sind zwar keine Grenzwerte für Kochsalz genannt, jedoch dürfte diese Salzfracht eine höhere Fischgiftigkeit verursachen.

Aus Umweltgesichtspunkten ist die biologische Denitrifizierung für unser Werksabwasser keine gute Lösung. In Tab. 4 sind die Punkte zusammengefasst, die gegen eine Denitrifizierung mit Bakterienmasse sprechen.

Biologische Denitrifikation

- ↑ **hohe Betriebskosten wegen Zukauf Reduktionsmittel**
- ↑ **Austausch von Nitrat durch Chlorid oder Sulfat**
- ↑ **es entsteht Lachgas; Treibhausgas!**
- ↑ **Entsorgung von Klärschlamm (tote Bakterienmasse)**
- ↑ **Vernichtung der Wertstoffe Nitrat und Methanol**

Tab. 4: Nachteile der biologischen Denitrifikation bei Anwendung auf unser Abwasser

Nach Abwägung aller vorstehender Gesichtspunkte entschied sich die Süd-Chemie AG zum Bau einer Umkehrosmoseanlage mit nachfolgender Eindampfung, Kristallisation und Verpackung des gewonnenen Wertstoffs Natriumnitrat. Die neue Kläranlage des Werkes mit NITREA® stellt ein Konzept dar, bei dem Umweltgesichtspunkte und wirtschaftliche Gesichtspunkte gleichzeitig eine entscheidende Rolle spielten. Als Nebeneffekt - der so nicht geplant war - erhalten wir aus der UO ein Permeat in einer Reinheit, dass dieses nach Durchlaufen eines Ionentauschers im Verfahrensprozess als entsalztes Wasser wieder eingesetzt werden kann. Wir konnten damit den Wasserverbrauch des Werkes drastisch senken und den Vorfluter entlasten.

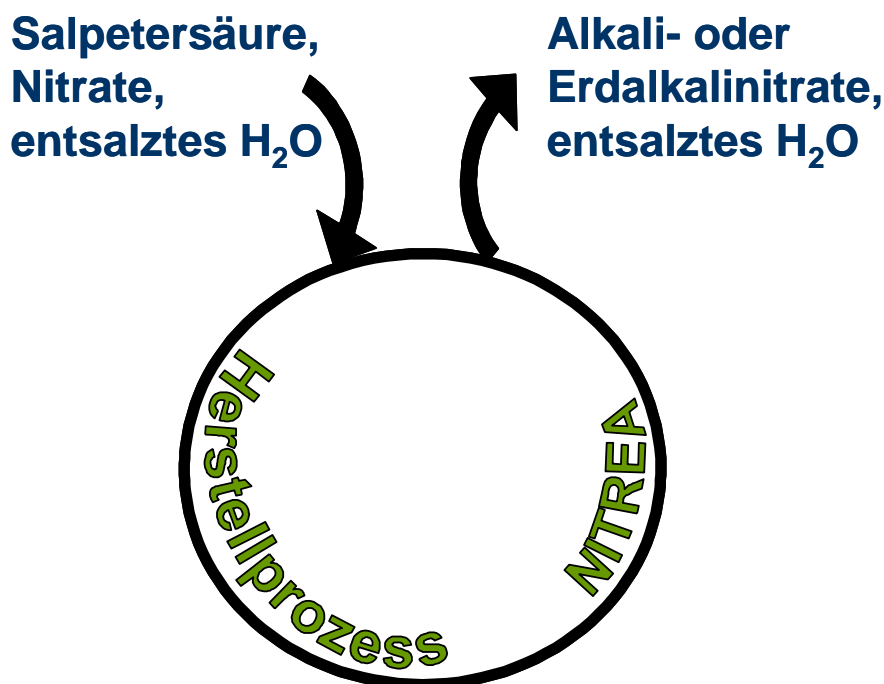


Abb. 13: Wertstoffkreislauf Natriumnitrat im Werk Heufeld

4.1.3 Vorplanung (Pilotanlage NEED)

In 2.3.7. wurde begründet, warum wir nicht ohne Vorversuche und nur mit einer Pilotanlage das Wagnis der Investition in eine neue Abwassertechnologie eingehen wollten. Es lagen für unseren Anwendungsfall keine Angaben vor

- ▶ von Herstellern der UO-Membranen bezüglich Standzeiten bei diesen hohen Natriumnitratkonzentrationen
- ▶ über Garantien für Membrane bei den angewandten Drücken (120 Bar) mit NaNO_3
- ▶ welche Membranmaterialien optimal geeignet wären
- ▶ welche Rückführungskaskade (Schaltung der UO-Module) geeignet wäre (siehe 2.3.6.). Nach den Pilottests optimierten wir die Kaskade; manche UO-Module waren nicht notwendig
- ▶ welche Konzentrationsverhältnisse sich in den einzelnen Stufen einstellen (Verhältnis Permeat und Konzentrat)
- ▶ welche Pumpen und Dichtungen geeignet sind für angewandte Drücke und Natriumnitratkonzentrationen (so stellte sich heraus, dass Natriumnitrat bei den Konzentrationen und Drücken stark zum Kriechen neigt und durch Dichtungen passiert und kristallisiert)
- ▶ ob eingesetzte Geräte zur Messung der Leitfähigkeit geeignet sind

Ohne die Erkenntnisse der NEED hätte die Inbetriebnahme der NITREA® länger gedauert und wäre mit größeren Änderungen verbunden gewesen. Vor allem konnten mit den Ergebnissen der NEED realistischere Strommessdaten für die Aufkonzentrierung in der UO erhalten werden. Diese dienten dazu, den Punkt zu ermitteln, ab wann der Energieverbrauch der Aufkonzentrierung des NaNO_3 über die UO ungünstiger wird als die aufzuwendende Energie für die Eindampfung. Dieser Punkt liegt etwa bei 180 g NaNO_3 /l. (Siehe entsprechende Daten im Anhang)

4.1.4 NEED R&I-Fließbild, Zeitplan und aufgetretene Probleme

Das R&I-Fließbild der NEED-Anlage ist im Anhang und in Abb. 14 zu ersehen. Die Inbetriebnahme erfolgte im Juli 2002. Es war eine Testphase von einem halben Jahr geplant. Jedoch gestaltete sich der Betrieb schwieriger als erwartet. Die Anlage mußte ein komplettes Jahr laufen, um für alle aufgetretenen Störungen Lösungen und Ursachen zu finden. Beispiele für die aufgetretenen Probleme sind in Tab. 5 aufgeführt.

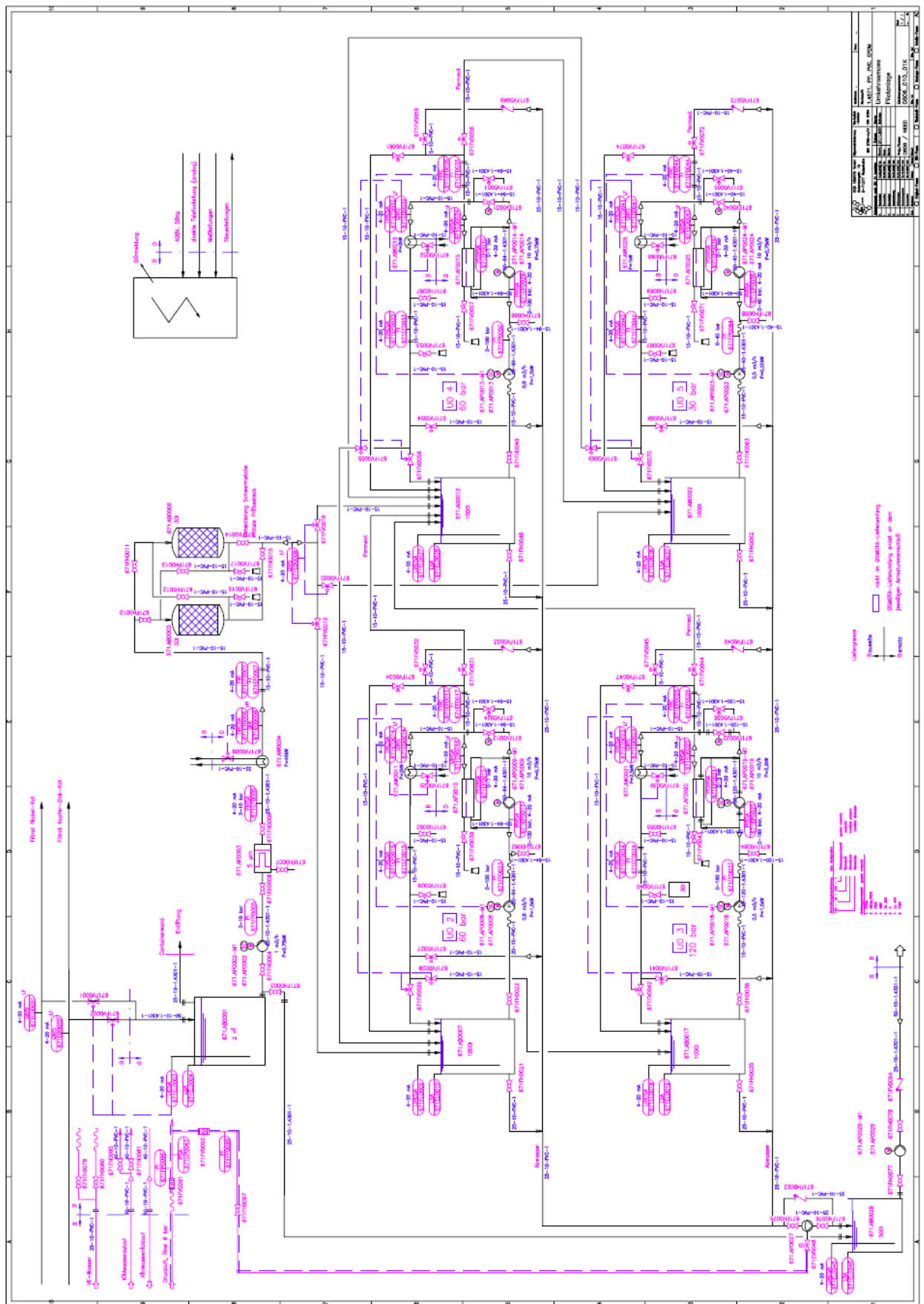


Abb. 14: Fließbild der NEED; Pilotanlage für den Bau der NITREA®

Analytik	Schwierigkeiten hohe Nitratkonzentrationen zu messen Notwendig wg Korrelation zu LF	Seit 10/02 gelöst
Pumpen	Pumpen des mittleren Druckbereichs fielen unerklärlicherweise mehrmals aus Durch Ausfall dieser Druckstufen waren Module nicht mehr gegenseitig optimiert	Seit 12/02 durch Einbau von Lochblenden Erhöhung des Vordrucks
Dichtungen	Kombination konzentrierte Natriumnitratlg und hoher Druck erhalten wir immer wieder Leckagen	Anderes Dichtungsmaterial; Andere Dichtflächen an Flanschen
Ionentauscher	Kapazität der Ionentauscher nur 10-30% d. theoretischen; Durchbruch bereits teilweise nach einem Tag	Seit 11/02 Problem gelöst; Saughebereffekt
Verblockung von Membranen	Durch Saughebereffekt hohe Durchflussraten. Feststoffteilchen und ausgeflockte SM führten zu Verblockung von Membranen (2 Mal). Komplette Säuerung der Module	Seit 11/02 zumindest keine gelösten SM mehr
Filter	Durchlässig für Feinstpartikel; dadurch ebenfalls Verblockung von Membranen	Noch keine Lösung des Problems
Filter	Überlastung durch Leckagen in Betriebsfilterpresse	Noch keine Lösung des Problems Zeitverzögerung der Weiche?
UO5	Bisher noch keine bescheidskonformen Permeatwerte der letzten Stufe erhalten. 2 Gründe möglich: kein optimaler Betrieb bis etwa 01/03 der UO5 möglich, da die Vorkonzentrationen zu hoch waren keine optimale Membran	seit Mitte 02/03 Besserung feststellbar

Tab. 5: Beispiele der während des Probetriebs der NEED – Anlage aufgetretenen Probleme und ihre Lösung

Anmerkung: Der beim Filter der NEED erwähnte Schlupf des Filters war nur spezifisch für die NEED und hat keine Bedeutung für die NITREA®.

4.1.5 Ablaufergebnisse des Reinwasser- Permeats

Es dauerte wenigstens zwei Monate, bis erste Ergebnisse für Aufkonzentrierung des NaNO_3 und Abkonzentrierung des Permeats vorlagen. Diese Ergebnisse waren anfangs enttäuschend. Die aufgetretenen Probleme machten Messwerte unbrauchbar. Erst nach etwa einem halben Jahr konnten ansatzweise Werte erreicht werden, die an die Vorgaben herankamen. Deshalb wurde die NITREA® in all den Bereichen geändert, die sich in der NEED als unzureichend konzipiert, fehlerhaft, zu teuer oder ungenügend durchdacht erwiesen.

Ablaufergebnisse NEED Permeat für UO 5

Datum	Zeit	Bezeichnung	Lf mS	NaNO3 g/l	pH	Cu mg/l	Zn mg/l	Mn mg/l	Ni mg/l	N-NH4 mg/l	N-NO3 mg/l	Summe N mg/l
22.01.2003	0:00	Permeat 05	0,200		10,4	0,000	0,000	0,000	0,016	1,1		
05.02.2003	0:00	Permeat 05	1,800		6,8	0,778	0,003	0,014	0,000	0,1		
06.02.2003	15:20	Permeat 05	0,472		5,7	0,000	0,014	0,000	0,013	0,4		
26.02.2003	0:00	Permeat 05	0,193	0,120	9,6	0,200	0,010	0,009	0,000	0,4	19,8	20,1
04.03.2003	0:00	Permeat 05	0,255	0,150	6,9	0,018	0,014	0,000	0,014	0,2	24,7	24,9
12.03.2003	0:00	Permeat 05	0,400	0,340	5,4	0,021	0,003	0,000	0,000	0,5	56,0	56,5
20.03.2003	14:50	Permeat 05	0,273	0,250	7,3	0,000	0,008	0,000	0,000	0,5	41,2	41,7
04.04.2003	13:20	Permeat 05	0,778	0,960	5,5	0,038	0,000	0,006	0,000	0,9	158,1	159,0
09.04.2003	8:02	Permeat 05	1,095	1,220	7,3	0,032	0,000	0,019	0,016	1,7	200,9	202,6
17.07.2003	12:45	Permeat 05	1,400	0,893	7,0	0,023	0,000	0,007	0,020	7,0	147,1	154,1
18.07.2003	8:00	Permeat 05	0,855	0,595	8,9	0,006	0,000	0,011	0,028	5,0	98,0	103,0
18.07.2003	14:25	Permeat 05	1,490	0,801	6,7	0,000	0,004	0,008	0,000	7,0	131,9	138,9
21.07.2003	8:00	Permeat 05	1,813	1,943	8,1	0,000	0,007	0,015	0,007	11,0	320,0	331,0
21.07.2003	15:45	Permeat 05	1,400	0,401	9,5	0,005	0,018	0,000	0,000	10,0	66,0	76,0
22.07.2003	11:30	Permeat 05	0,265	0,164	9,9	0,000	0,010	0,000	0,000	5,0	27,0	32,0
23.07.2003	7:50	Permeat 05	0,234	0,231	6,0	0,000	0,022	0,019	0,000	2,0	38,0	40,0
24.07.2003	17:30	Permeat 05	0,155	0,152	6,5	0,000	0,000	0,000	0,562	1,5	25,0	26,5
25.07.2003	7:55	Permeat 05	0,258	0,219	6,0	0,035	0,002	0,000	0,566	6,0	36,1	42,1
28.07.2003	11:40	Permeat 05	0,270	0,395	5,6	0,000	0,000	0,005	0,000	1,6	65,1	66,6
30.07.2003	13:17	Permeat 05	0,550	0,559	5,7	0,000	0,000	0,016	0,000	2,5	92,1	94,6
31.07.2003	16:30	Permeat 05	2,110	3,825	5,6	0,000	0,001	0,006	0,088	6,0	630,0	636,0
01.08.2003	8:45	Permeat 05	2,040	3,400	5,6	0,010	0,016	0,000	0,000	45,0	560,0	605,0
05.08.2003	10:40	Permeat 05	2,610	5,829	5,5	0,000	0,001	0,027	0,000	8,0	960,1	968,1
06.08.2003	12:35	Permeat 05	2,570	3,764	5,7	0,000	0,007	0,014	0,015	14,0	620,0	634,0
08.08.2003	9:35	Permeat 05	2,210	2,125	5,3	0,019	0,018	0,025	0,000	7,0	350,0	357,0
11.08.2003	11:50	Permeat 05	1,924	3,218	5,6	0,019	0,007	0,011	0,000	5,0	530,0	535,0
14.08.2003	14:16	Permeat 05	2,490	3,886	5,4	0,000	0,000	0,007	0,000	7,0	640,0	647,0
18.08.2003	14:15	Permeat 05	2,350	3,704	5,4	0,000	0,058	0,009	0,021	3,3	610,1	613,3
19.08.2003	8:30	Permeat 05	1,183	2,854	5,7	0,000	0,004	0,000	0,006	3,5	470,1	473,6
21.08.2003	10:15	Permeat 05	3,160	3,400	5,5	0,000	0,000	0,005	0,033	7,0	560,0	567,0
25.08.2003	9:25	Permeat 05	1,527	2,368	5,6	0,000	0,013	0,090	0,000	5,0	390,0	395,0
27.08.2003	11:55	Permeat 05	2,200	3,036	5,4	0,000	0,003	0,069	0,034	7,0	500,0	507,0
28.08.2003	14:15	Permeat 05	2,020	2,671	5,7	0,000	0,017	0,000	0,047	5,0	439,9	444,9
01.09.2003	10:05	Permeat 05	1,597	2,004	5,9	0,000	0,000	0,000	0,157	5,0	330,0	335,0
03.09.2003	7:55	Permeat 05	1,853	2,793	5,5	0,000	0,009	0,018	0,000	5,0	460,0	465,0

Tab. 6: NEED Rückhalteergebnisse für das Permeat UO5 Reinwasserseite

4.2. Behördliche Anforderungen an das Werk

Der Wasserrechtsbescheid vom 10. Juli 1985 lief am 31. Dezember 2005 aus. Bereits in den 90er Jahren wurde vom WWA darauf hingewiesen, dass die Nitratfracht und -konzentrationen zu vermindern sind. 2002 einigte man sich prinzipiell auf bestimmte Überwachungswerte und einen Zeitplan diese einzuhalten. Mit Bescheid vom 11. April 2005 wurden die diskutierten Werte gültig, d. h. die neue NITREA® musste so konzipiert werden, dass diese verschärften Werte eingehalten werden.

	Bescheidswerte 10. Juli 1985	Bescheidswerte 11. April 2005
Abwassermenge CuZn + Ni-Linie	720 m ³ / d	260 m ³ / d
Cu	1 mg / l	0,5 mg / l
Zn	0,7 mg / l	2 mg / l
Ni	1 mg / l	0,5 mg / l
NH ₄ – N CuZn - Linie	62 mg / l	65 mg / l
NH ₄ – N Ni - Linie	23 mg / l	65 mg / l
NO ₃ – N CuZn - Linie	5,3 g / l	250 mg / l
NO ₃ – N Ni - Linie	2,3 g / l	250 mg / l
Fischgiftigkeit	10 G _F	*

* G_{Ei} 2; G_D 8; G_A 16; G_L 32

Tab. 7: Überwachungswerte aus dem wasserrechtlichen Genehmigungsbescheid vom 11. April 2005

Für Stickstoff gesamt als Summe von Ammonium-N und Nitrat-N wurde folgender Stufenplan festgelegt:

ab 1.1. 2006	ab 1.7. 2007	ab 1.7. 2009	ab 1.1. 2012
850 mg/l	250 mg/l	165 mg/l	75 mg/l

4.3. NITREA® (Technische Lösung)

4.3.1 NITREA® - Verfahrensschritte

Auf Grund der gewonnenen Erkenntnisse in der NEED über das Verfahren unter den spezifischen Betriebsbedingungen konnte man ein Konzept für die Anlagenrealisierung erarbeiten und somit den „Scale up“ in die Großanlage wagen.

Wie in 2.2.3. und 2.3.2. erwähnt, musste der Abwasserprozess unserer alten Behandlungsmethode umgestellt werden, um alle störenden Beimengungen (Sedimente, alle Kationen außer dem Natriumion, alle Anionen außer dem Nitration) aus dem Abwasser zu entfernen. Dies konnte relativ einfach mit dem Einsatz von

Salpetersäure statt Salzsäure, Filtration in einer Filterpresse und Ionentauscher (um die letzten Spuren von Schwermetallen zu entfernen), erreicht werden. Hierzu wurde unsere alte Kläranlage umgebaut, modernisiert und den Auflagen des WWA angepasst.

Die der Kläranlage folgende UO-Einheit konnte auf Grund der gewonnenen Erkenntnisse mit der NEED ausgelegt und optimiert werden. Die Ausführung der Planungsarbeiten und der Lieferung der UO-Einheit oblag der Fa. Osmo, die auch bereits die NEED geliefert hatte und die Online die Daten der NEED auswerten konnte.

Der Umkehrosmose ist eine Eindampfanlage nachgeschaltet. Die Aufgabe dieser Anlage besteht darin, die Natriumnitratkonzentration bis zum Kristallisationspunkt einzudicken. Die SCAG konnte hier in Zusammenarbeit mit den Firmen Messo und Evatherm ein zum Gesamtkonzept passende Anlagenlösung erarbeiten. Als Anlagenvariante wurde eine mehrstufige Verdampfung mit anschließender Kristallisation gewählt. Um die Tauglichkeit für das geplante Projekt zu prüfen wurden auch für diesen Prozessabschnitt verschiedene Versuchsreihen durchgeführt. Aufkonzentrierung mittels Verdunstung stellt wie erwähnt hinsichtlich der spezifischen Energiekosten die teuerste Methode dar. Jedoch sind die alternativen Techniken ab gewissen Konzentrationen nicht mehr geeignet. Für die angesetzten Versuche galt somit der Fokus den Betriebskosten. Diese sollten durch optimale Abstimmung unter den beiden Teilanlagen so gering wie möglich gehalten werden. In Abb. 15 ist dargestellt, wie sich die Betriebskosten und die Abschreibungskosten für verschiedenstufige Eindampfanlagen ergeben. Durch analoges Vorgehen bei verschiedenen Eingangskonzentrationen sollten so die optimalen Betriebsparameter evaluiert werden.

Leider stellte sich nunmehr nach längerem Betrieb der NITREA® heraus, dass die von unseren Fachplanern vorhergesagten Energien für die UO überschätzt, die Energien für die EDA unterschätzt wurden (siehe auch 6.1.8 und 6.1.9). Das theoretisch berechnete Betriebsoptimum des Zusammenwirkens der beiden Anlagen muss neu eingestellt werden. Dies wird eine der Aufgaben der nächsten Zeit sein.

Kunde: Südchemie
 Anlage: Natriumnitrat
 Proj. Nr.: 1.02.007
 Datum: 27.Mrz 03

Anlage		Betriebskosten €	Abschreibung €	Summe €
1-8Stuf	1	271.698	212.000	483.698
2-8Stuf	2	232.508	230.000	462.508
3-8Stuf	3	210.434	243.000	453.434
4-stuf	4	164.036	256.000	420.036

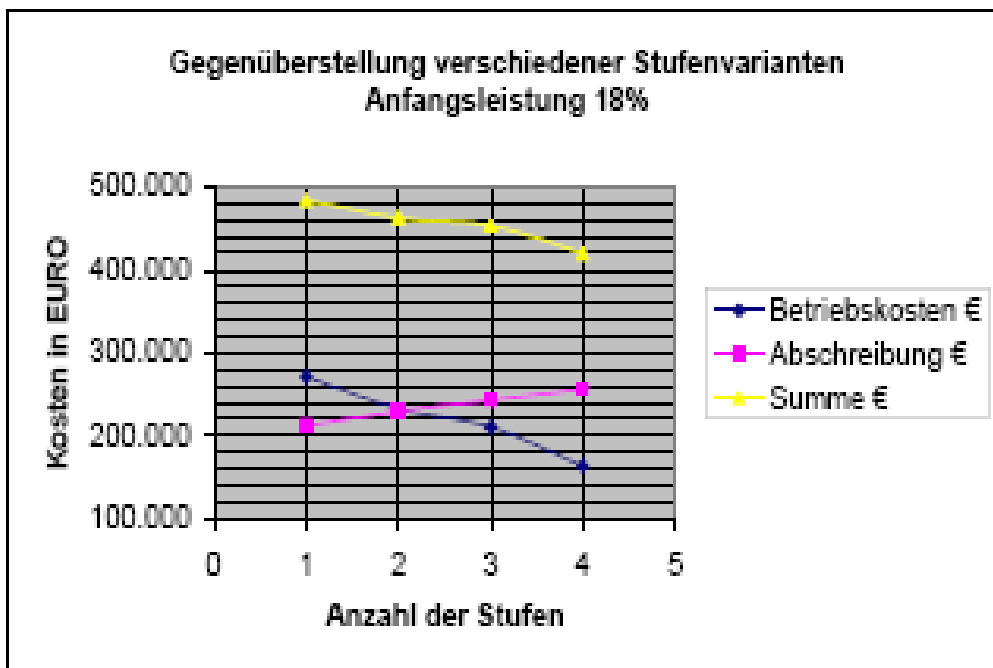


Abb. 15: Abschreibung und Betriebskosten für verschiedenstufige Eindampfer

Die EDA besteht aus einem zweistufigem Eindampfer und einem Kristallisator, die miteinander verschaltet sind. Sie sind eine Anlagenkombination.

Nach der Kristallisation wird das Natriumnitrat kurz scharf getrocknet, mit Antibackmittel besprüht und nochmals kurz getrocknet. Dieser Teilprozess war schwierig, da uns jegliches Know-how hierfür fehlte und dieses auch nicht leicht zu bekommen ist. Mit umfänglichen Versuchen während der Inbetriebnahme konnte das Problem gelöst werden. Zumindest gab es in den letzten Monaten keine Kundenreklamationen.

Nach dem Aufsprühen des Antibackmittels folgt das Verpacken des Natriumnitrats in Säcke, Big-Bags, oder Lagerung als Siloware.

Zusammengefasst besteht die NITREA® also aus

- ▶ der Vorreinigung des Abwassers in der Kläranlage
- ▶ der UO – Anlage
- ▶ der Eindampfungs- und Kristallisationsanlage
- ▶ Aufbringen des Antibackmittels
- ▶ Verpacken und Lagern

4.3.2 Planung

Mit den Ergebnissen aus den Versuchen im Bereich Umkehrosmose und Eindampfanlage zeigte sich, dass die angedachten Innovationen für das geplante Vorhaben technisch realisierbar waren. Das neue Wissen in diesen Bereichen wurde mit Ausrüstungen gemäß dem Stand der Technik gekoppelt und in ein Gesamtkonzept für den Abwasserprozess umgesetzt. Dieses Gesamtkonzept wurde ferner unter Berücksichtigung folgender Aspekte erarbeitet:

- ▶ Wahl des Verfahrens: Batch-Betrieb oder kontinuierliche Fahrweise
- ▶ Vorbehandlung des Abwassers vor Eintritt in die Umkehrosmoseanlage
- ▶ Entfernung der Schwermetalle a priori
- ▶ Fließfähigkeit des Natriumnitrats als Voraussetzung der Kundenwünsche
- ▶ Lagerung des Natriumnitrats
- ▶ Aufbereitung des Permeats aus der Umkehrosmoseanlage zu VE-Wasser
- ▶ Automatisierung und Automatisierungsgrad der Anlage
- ▶ Anlagensicherheit

Das entwickelte Anlagenkonzept wurde wie bereits in 2.2.3 erwähnt mit NITREA® bezeichnet. In Abb. 16 ist das Gesamtkonzept mit den fünf Prozessstufen

- ▶ Vorreinigung des Abwassers in der Kläranlage
- ▶ Aufkonzentrierung des NaNO₃ in der UO – Anlage
- ▶ Gewinnung des Salzes in der Eindampfungs- und Kristallisationsanlage
- ▶ Aufbringen des Antibackmittels
- ▶ Verpacken und Lagern

schematisch dargestellt.

Blockfließbild NITREA®

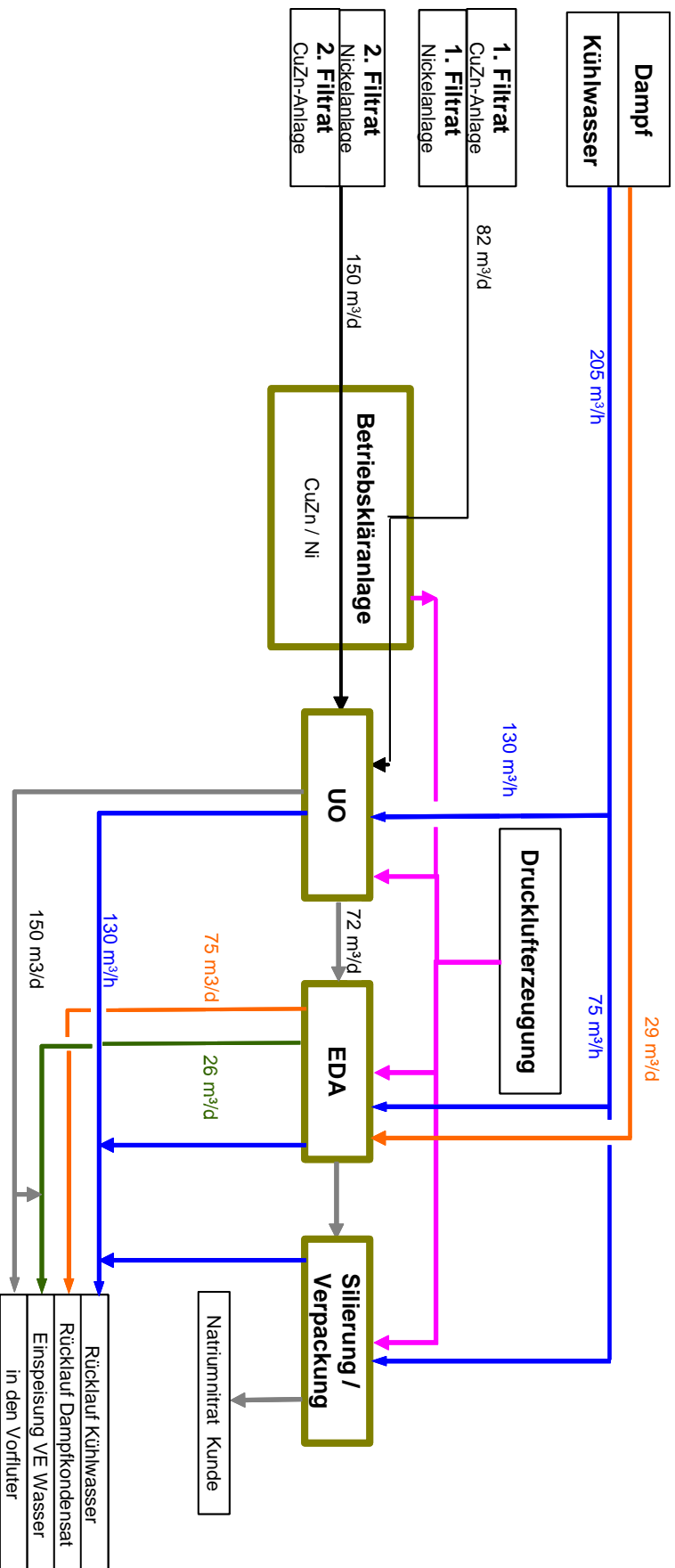


Abb. 16: Blockfließbild NITREA®

Mit den Informationen aus der NEED war die Ausschreibung für die Planung und die Fixierung des Leistungsumfangs möglich. Das Engineering beginnend von der Basic-Planung bis hin zur Inbetriebnahme und abschließenden Dokumentation wurde von der Firma InfraserV Gendorf durchgeführt. Im ersten Schritt wurde das Verfahrensfliessbild für die bestehende Kläranlage erarbeitet. Durch die Umstellung auf kontinuierliche Fahrweise und der damit verbundenen Änderung der Produktionslinie musste die Aufstellungsanordnung der bestehenden Behälter angepasst werden. Zusätzlich erforderte die Durchführung der Automatisierung des Verfahrens die Anpassung und Modernisierung der elektrischen Apparate und Instrumente an die moderne Technik.

Neben den bereits diskutierten Hauptaggregaten war eine Vielzahl von kleineren Geräten erforderlich, um daraus eine technisch einwandfrei arbeitende Anlage zu machen. Einige der kleineren Aggregate seine hier kurz aufgelistet:

- ▶ Behälter und Messmimik zur Einstellung von pH-Werten
- ▶ Kühler zur Temperierung der Wässer
- ▶ Filtrationsapparate zur Rückhaltung von Verunreinigungen
- ▶ Ionentauscher zur Entfernung von Restgehalten an Schwermetallen
- ▶ Zwischenbehälter, um auch bei Störungen den kontinuierlichen Betrieb aufrechterhalten zu können
- ▶ Zwischenbunker für den Feststoff
- ▶ Absackeinrichtungen (Big-Bags und Säcke)

Die Teilanlagen Umkehrosmose, Eindampfung/Kristallisation und Absackung sowie das Lager für Natriumnitrat wurden in einem neuen Gebäude errichtet. Dies gilt auch für die Ionentauscher, für die das bestehende Abwassergebäude entsprechend erweitert wurde.

Das neue Gebäude sollte drei Funktionen gerecht werden:

- ▶ Produktion mit Verpackung und Nebenräumen für Messwarte, Elektroschalträume und Traforaum
- ▶ Geräteturm mit Hausanschluss und Heizungsräumen
- ▶ Vorgelagertes Flächenlager

Dieser Anforderung wurde mit einem dreiteiligen Baukörper erfüllt. Insgesamt stehen 1095m² mit 9883m³ zur Verfügung.

4.3.3 Beteiligte Firmen

Für die erfolgreiche und chronologische Abarbeitung des Projekts war eine abgestimmte Zusammenarbeit mit vielen Beteiligten Grundvoraussetzungen. Einige daraus resultierenden Schnittstellen seien hier stichpunktartig erwähnt:

- ▶ Verfahrensentwicklung
- ▶ Einkauf
- ▶ Investitionscontrolling
- ▶ Behörden, Umwelt und Arbeitssicherheit
- ▶ EMSR
- ▶ Business Unit und Produktion
- ▶ Externe Ingenieurbüros
- ▶ Lieferanten (Sachanlagen, Dienstleister)

Bearbeitungsbereich	Firmenname
Planer	Fa. InfraServ^{Gendorf} InfraServ GmbH & Co Gendorf KG Industriepark Werk Gendorf 84504 Burgkirchen Internet: www.infraserv.gendorf.de
Architekt	Schleburg Schleburg Architekten + Ingenieure Schönfeldstr. 17 83022 Rosenheim www.schleburg.de
Umkehrosmose	OSMO Membrane Systems GmbH Siemensstraße 42 70825 Korntal-Münchingen www.osmo-membrane.de
Eindampfanlage	EVATHERM Bahnweg 4 CH-5504 Othmarsingen www.evatherm.com
Ionentauscher	Fa. GOEMA AG Steinbeisstrasse 41-43 71665 Vaihingen/Enz www.goema.de
Speicherbehälter	Fa. Farmatic Kolberger Str. 13 24589 Nordorf www.info@farmatic.com
Siloanlagen	Fa. Geroldinger Geroldinger GmbH & Co KG Au-Strasse 9 A-4771 Sigharting 150 www.geroldinger.com
Absackanlage	Fa. Vollenda VVT Verschleißtechnik GmbH Schönauer Ring 18 82269 Kaltenberg www.vvt-gmbh.de
Mechanische Montage	Fa. Kosik A&C Kosik GmbH Hirschberger Str. 1 93309 Kelheim www.kosik.de
Elektrische Montage	Fa. Rösler Elektro Rösler GmbH Gewerbepark Lindach B1 84489 Burghausen www.elektro-roesler.de
Anlagenautomatisierung	Fa. Hermos Hermos Anlagenautomatisierung GMBH Lilienthalstr.14 85375 Neufahrn www.muc.hermos.com

Tab. 8: Liste beteiligter Firmen (Hauptprojekte)

Für die Koordination aller Beteiligten im Sinne des Projektes war ein Projektleiter der Abteilung Corporate Technology and Investmentmanagement (CTI) verantwortlich. Tab. 8 zeigt eine Aufstellung der Firmen mit einem größeren Auftragsumfang.

4.3.4 Investitionskosten

Die gesamte Investition betrug 8.865 T€. Der förderfähige Anteil davon belief sich auf 6.872 T€. Es wurde ein Zuschuss vom BMU in Höhe von 2.061 T€ gewährt

4.3.5 Leistung der NITREA®

In Abbildung 16 sind die Mengenströme für die Komponenten eingetragen. Die Anlage ist so konzipiert, dass sie 9200 – 9600 kg Natriumnitrat pro Tag produzieren kann. Dies setzt voraus, dass alle Anlagenteile planmäßig funktionieren und keine größeren Störungen vorliegen. Sollte es zu Störungen kommen, kann das Wasser in Puffertanks gespeichert werden. Es ist so gewährleistet, dass nicht alle Anlagenteile abgestellt werden müssen, wenn eine Störung auftritt.

In Tab. 9 sind die installierten Energien des alten und neuen Verfahrens aufgelistet. Selbstverständlich erfordert NITREA® eine wesentlich höhere

Medium	alt	neu
Elektrische Energie	100 kW Anschluß 60 kW Verbrauch	650 kW Anschluß 400 kW Verbrauch
Dampf		5600 t Dampf

Tab. 9: Vergleich überschlägige Verbrauchswerte an Strom und Dampf altes und neues Verfahren

Leistung. Die Abscheidung des Natriumnitrats aus dem Wasser fordert ihren Tribut und ist nicht zum Nulltarif erhältlich.

4.3.6 Automatisierung und Überwachung der Produktionswerte

Die Anlage hat sieben Bedienstationen. Der Automatisierungsgrad der Anlage beträgt ca. 80% bei ca. 1300 Messstellen. In diesem Teil ist die Anlagensicherheit durch Störalarmierungen und –abschaltungen bei gleichzeitiger Protokollierung integriert. Dadurch ist gewährleistet, dass nur reines Abwasser in den Vorfluter gelangen kann.

Stand	65
Stellglieder	444
Analysen	65
Manometer	72
Druck	42
Temperatur	29
Durchfluss	53
Motore	54
Apparate	68

Tab. 10: Anzahl der Instrumente und Überwachungssensorik in der NITREA®

Sämtliche vom WWA angeordneten Überwachungsinstrumente befinden sich im Sammelschacht vor der Einleitung in den Vorfluter. Sämtliche Werte werden kontinuierlich erfasst und gespeichert.

Insgesamt sind folgende Messungen installiert:

- 2 Durchflussmessungen
- 2 pH-Messungen
- 2 Temperaturmessungen

4.4. Erzielte Ergebnisse mit der NITREA® bezüglich Wasseremissionen

Die Inbetriebnahme der NITREA® erfolgte Anfang 2006. Im Folgenden wird der Einfluss der NITREA® auf die Frachten und Abwassermengen des Werkes in den Vorfluter (Mangfall) für das erste Jahr nach der Inbetriebnahme dargestellt.

Im ersten Halbjahr 2006 hatten wir mit Inbetriebnahmeschwierigkeiten zu kämpfen. Deshalb waren die Ableitwerte und Mengen noch nicht so stark verbessert wie im zweiten Halbjahr 2006 und für 2007 (siehe 6.) Die gezeigten Werte sind Mittelwerte über das gesamte Jahr 2006.

to Natriumnitrat

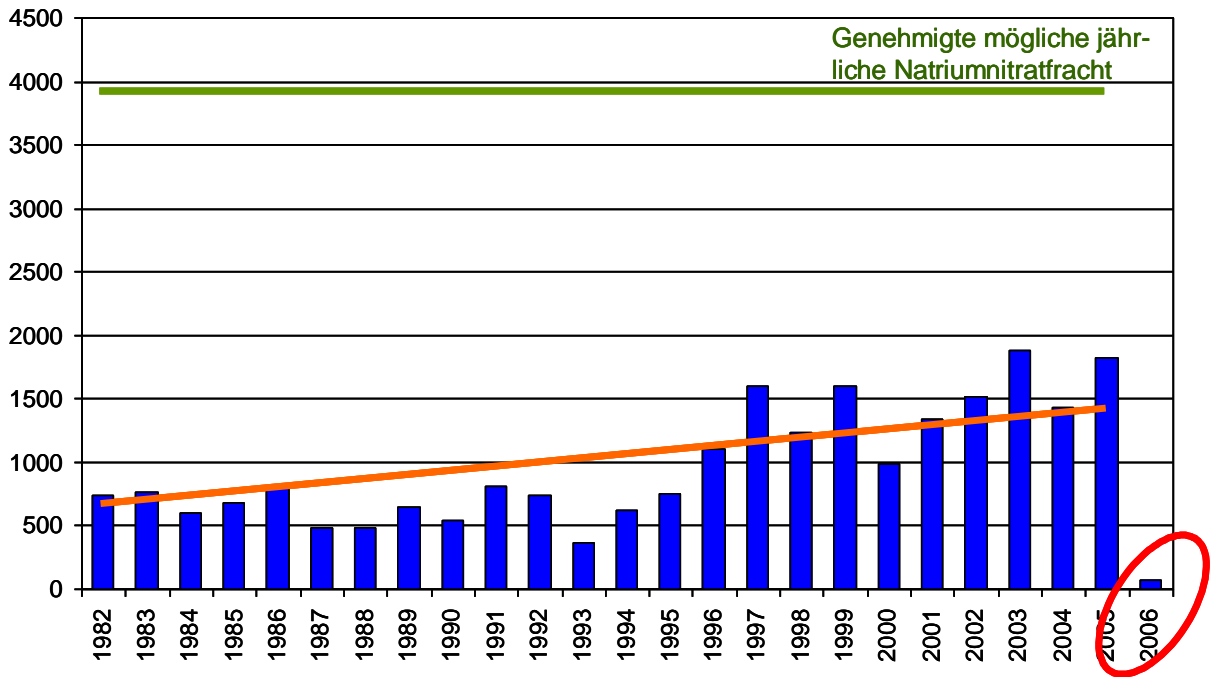


Abb. 17: Verbesserung der Einleitungssituation in den Vorfluter für die Natriumnitratfracht

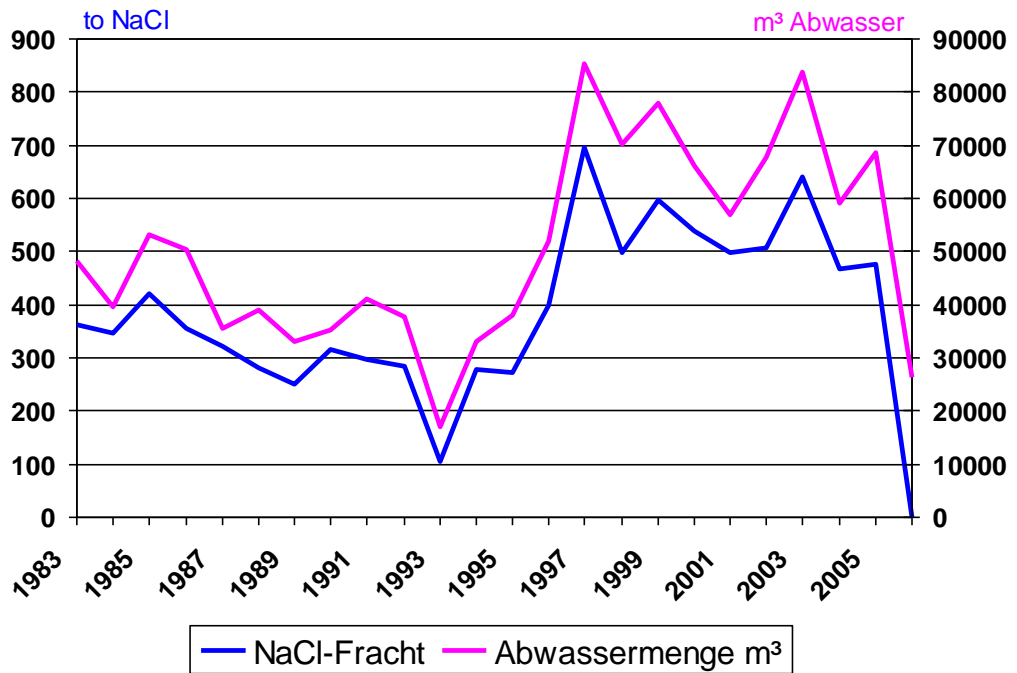


Abb. 18: Verbesserung der Einleitungssituation in den Vorfluter bzgl. der Abwassermenge und der Kochsalzfracht

Kg NH₄ - N

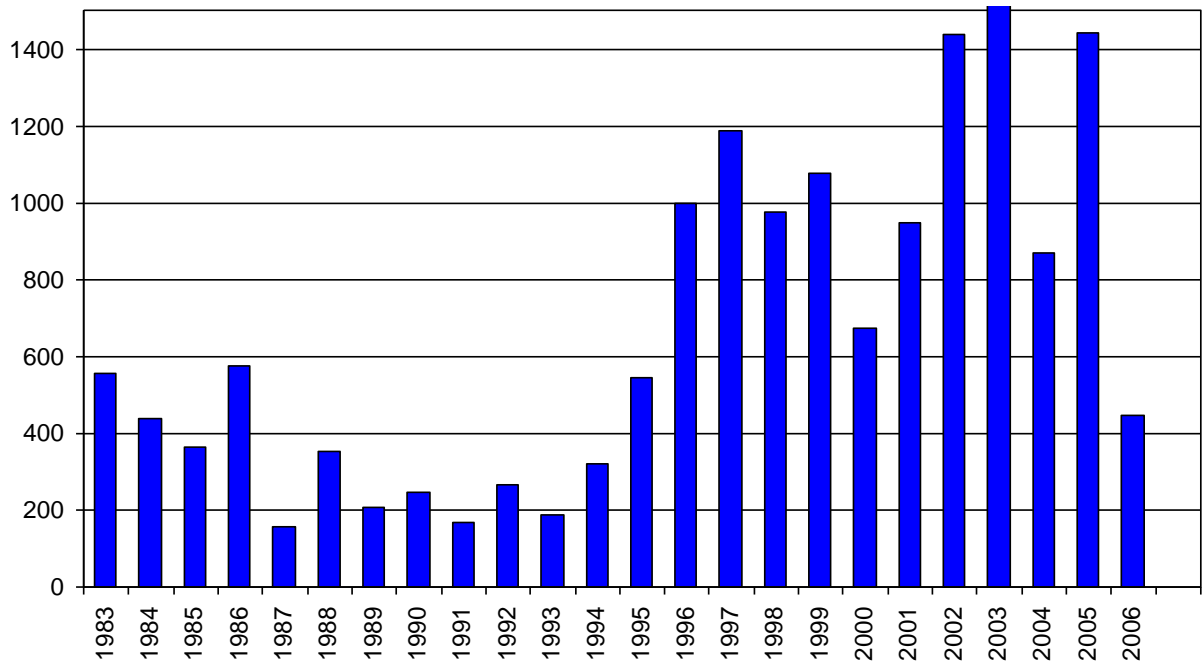


Abb. 19: Verbesserung der Einleitungssituation in den Vorfluter für die N - Ammoniumfrachten

Kg
Schwermetalle

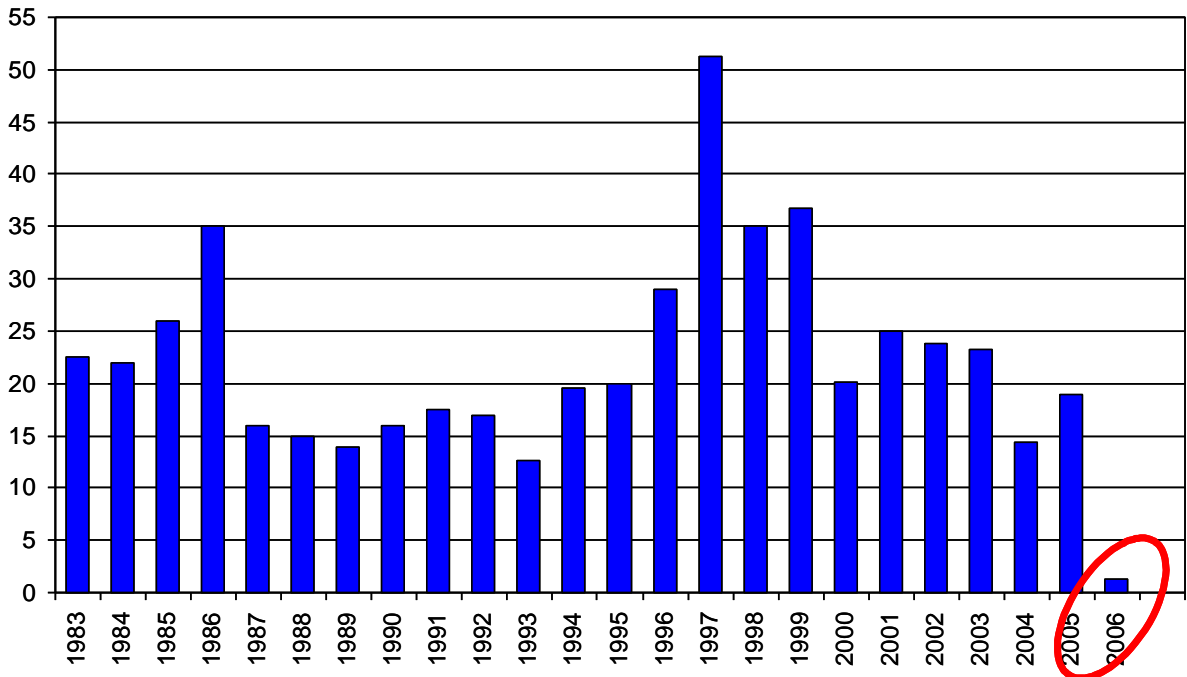


Abb. 20: Verbesserung der Einleitungssituation in den Vorfluter für Schwermetalle

5. Durchgeführte Untersuchungen und erzielte Ergebnisse

5.1. Projektorganisation

Investitionsprojekte der SCAG werden gemäß einer festgelegten einheitlichen Investitionsrichtlinie durchgeführt. Dies traf auch für das Investitionsprojekt NITREA zu.

Organigramm Investitionsdurchführung

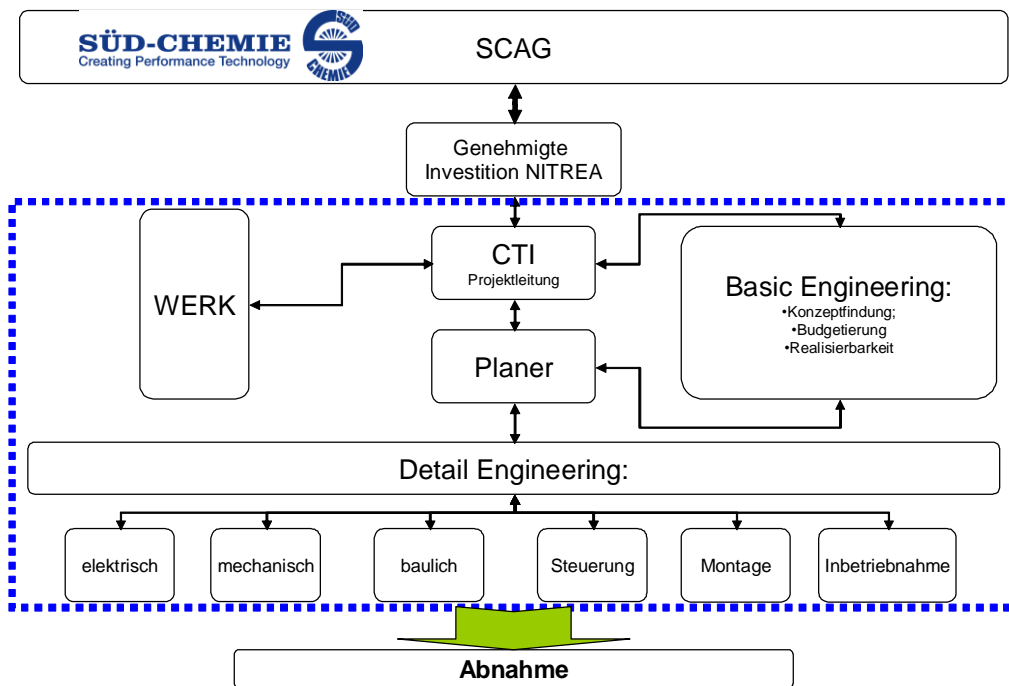


Abb. 21: Projektorganisation NITREA®

5.2. Zeitplan und Inbetriebnahme NITREA®

5.2.1 Zeitplan und Konkurse

Der ursprünglich angedachte Zeitplan sah die Inbetriebnahme von NITREA® bereits zu einem früheren Zeitpunkt vor. So sollte NITREA® im ersten Jahresviertel 2005 in Betrieb gehen, um genügend Zeit zum Testen und Ändern von Prozessschritten und Geräten zu haben. Wie erwähnt trat zum 1. Januar 2006 ein neuer Abwasserbescheid für das Werk in Kraft mit entscheidend geringeren Einleitwerten. In 2004 mussten jedoch zwei unserer Hauptkomponentenlieferanten, Firmen Osmota und Messo, Konkurs anmelden. Wie erinnerlich waren die Jahre 2003 und 2004 für die Industrie und Gewerbe nicht leicht zu bewältigende Jahre. Diese Konkurse trafen das Projekt entscheidend (Umkehrosmoseanlage und Eindampfung/Kristallisation), da viele Vorversuche und Wissen zum Projekt bei

diesen Unternehmen lagen. Wir hatten die gesamten Vorversuche mit diesen Firmen durchgeführt. Erst nach langen Verhandlungen mit den Konkursverwaltern konnten wir Unterlagen freibekommen. Die Fa. Osmota fand eine neue Mutter und blieb nach etwa 6 Monaten Unterbrechung im Projekt mit dem neuen Namen OSMO. Für Messo mussten wir einen neuen Lieferanten finden. Die Arbeiten für die Eindampfungsanlage/Kristallisator übernahm die schweizerische EVATHERM.

Diese Konkurse machten einen neuen Zeitplan erforderlich. Die Inbetriebnahme war dann für Ende 2005 geplant, was dann ja auch eingehalten werden konnte.

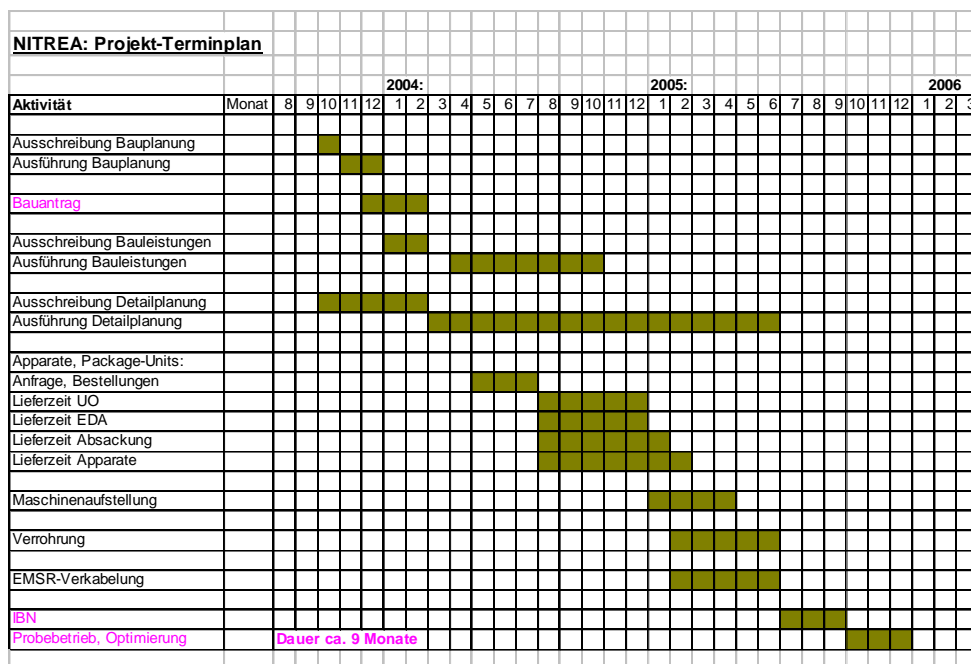


Abb. 22: Zeitplan für die Projektabwicklung NITREA®

Obiger Zeitplan verschob sich noch um etwa 3 Monate nach hinten; NITREA® konnte Ende 2005 schließlich in Betrieb gehen.

5.2.2 Wichtige Vorkommnisse während der Inbetriebnahme

Während der Inbetriebnahmephase gab es eine einige Probleme zu bewältigen, wie z.B.

- ▶ die richtige Art des Aufbringens des Antibackmittels und die notwendige Menge. Ohne Antibackmittel verklumpt NaNO_3 und ist für viele Kunden nicht einsetzbar. Die genaue Handhabung konnte erst durch Versuche während der Inbetriebnahme ermittelt werden
- ▶ Überschäumen der NaNO_3 – Sole in der Eindampfungsanlage; dadurch erhöhe Stickstofffrachten im Abwasser; konnte durch einige technische Änderungen im Verdampfer verringert werden bzw. unterbunden werden.
- ▶ Ausfall des Bus-Systems; Reparatur

5.3. Erfassung und Dokumentation der Betriebsdaten

Die Abwässer der Kupfer-Zink- und der Nickelkatalysatorproduktion wurden im Jahr 2006 vollständig über die NITREA® behandelt. Die Wartung und Instandhaltung der elektrischen und mechanischen Einrichtungen erfolgt in turnusmäßigen Abständen (BGV A3). Die Kontrolle der pH - Messeinrichtungen wird täglich durch Vergleichsmessungen durchgeführt. Bei Abweichungen > 0,2 pH werden die pH - Elektroden einer Kalibrierung unterzogen. Die Kalibrierung der Erfassungseinrichtungen für die Abwassermengen wird regelmäßig durchgeführt.

Die die NITREA® durchlaufenden Abwässer setzen sich zusammen aus

- ▶ Prozesswasser aus der Kupferzink-Linie
- ▶ Prozesswasser aus der Nickel-Linie

Die Prozessabwässer werden im Sammelschacht zusammengeführt. Eine Kontrolle findet hier gemäß der Tab. 11 statt. Die Grenzwerte sind ebenfalls abgebildet.

Abwasser	Merkmal	Einheit	Messung		Grenzwert
				Häufigkeit	
CuZn_Ni	Abflußmenge	m³/d	kR	Täglich	290
	Abfluß	m³/h	kR	Täglich	25
	Nitratstickstoff	mg/l	UVVIS	Täglich	-
	Ammoniumstickstoff	mg/l	UVVIS	Täglich	-
	Nickel	mg/l	AAS	2 x w	-
	Vanadium	mg/l	UVVIS	2 x w	-

kR= kontinuierlich registrierend, AAS=Atomabsorptionsspektroskopie. UVVIS= UV-Visible Spektroskopie

Tab. 11: Umfang und Häufigkeit der Kontrolle der Überwachungswerte für die Direkteinleitung

Die Situation für Messungen und Dokumentation stellt sich wie folgt dar
Gemäß des im Abwasserbescheid festgelegten Umfangs sind die Merkmale Abflussmenge (m³/d) und Abfluss (m³/h) kontinuierlich registrierend zu messen und mit Einleitwerten belegt. Die Werte dieser Merkmale werden über Wasserzähler kontinuierlich registriert und in einer Datenbank (Acron) gespeichert. Im Jahr 2006 wurden die Werte zusätzlich in einer Excel Tabelle abgespeichert.

Zusätzlich sind gemäß Bescheid im Rahmen der Eigenüberwachung die Merkmale Ammonium-Stickstoff, Nitratstickstoff, Nickel und Vanadium zu messen. Vanadium wurde im Berichtszeitraum nicht in der Kupferzink und Nickelproduktion eingesetzt. Die Messwerte wurden 2006 in einer Excel Tabelle hinterlegt.

Zusätzlich zum im Bescheid geforderten Messumfang wurden die Merkmale pH-Wert, Temperatur, Kupfer, Zink, Mangan gemessen und in der Excel Tabelle hinterlegt.

6. Auswertung und Evaluierung der NITREA®

6.1. Umweltentlastung durch NITREA®

Nachstehend werden Daten für Einleitungen des Werkes in den Vorfluter vor dem Jahr 2006 mit denen der Jahre 2006 und 2007 nach Erstellung der NITREA® gegenübergestellt. Diese Werte und Daten sind direkt vergleichbar, da sie sich auf die gleichen Abwasserstränge beziehen. Das Werk hat weitere Abwasserströme, die jedoch geringer sind. Diese fanden keinen Eingang in die Vergleichsdaten, so dass sich aus der Gegenüberstellung der tatsächliche Umwelteffekt der NITREA® beurteilen lässt.

6.1.1 Qualitative Beschreibung der Vorteile für die Umwelt

Das NITREA® - Verfahren zeigt Vor- und Nachteile für die Umwelt gegenüber dem bislang angewandten Abwasserverfahren

Vorteile:

- ▶ Zurückführen des Natriumnitrats in den Wertstoffkreislauf
- ▶ Einsparung erheblicher Mengen an Betriebswasser (fast vollständiger Wasserkreislauf des angeschlossenen Betriebs)
- ▶ Geringere Entnahme von Grundwasser
- ▶ Verringerung der in den Vorfluter eingeleiteten Ammoniumfrachten
- ▶ Verringerung der in den Vorfluter eingeleiteten Metallfrachten
- ▶ Keine NaCl-Aufsalzung des Vorfluters durch eingeleitetes Abwasser

Nachteil:

- ▶ Erheblich mehr Energieaufwand (Strom und Dampf) für NITREA®.

Es wurden wenigstens vier zusätzliche Arbeitsplätze geschaffen.

6.1.2 Verminderung der in den Vorfluter eingeleiteten Nitratfracht

Vor 2006 wurde das im Abwasser vorhandene Nitrat unbehandelt in den Vorfluter eingeleitet. In der betrieblichen Kläranlage war kein Prozess zur Nitratentfernung vorgesehen.

Mit der NITREA® wird das im Abwasser enthaltene Natriumnitrat weitgehend mechanisch aus dem Abwasser entfernt und nach einem nachgeschalteten Trocknungsprozess als Wertstoff in den Kreislauf zurückgeführt. Damit wird sowohl die bis 2005 erlaubte tägliche Fracht (1987 Kg Nitrat-N) als auch die Konzentration (maximal 5,3 g/l Nitrat-N) drastisch reduziert. Die derzeit gültigen Einleitwerte sind in 4.2. aufgelistet.

Nach anfänglichen Schwierigkeiten 2006 konnten die Bescheidswerte mit Fortdauer des Betriebs der NITREA® und wachsender Erfahrung immer sicherer eingehalten werden. Zu Überschreitungen kam es in den letzten Monaten nur noch sporadisch. In Tab. 12 und 13 ist im Überblick die Einhaltung der gültigen Bescheidswerte für 2006 und 2007 aufgeführt. Es wurden auch die noch nicht gültigen Bescheidswerte aufgeführt um zu zeigen, dass bereits zum großen Teil die erst in den kommenden Jahren einzuhaltenden Werte erfüllt werden.

Übersicht über die von der NITREA® eingehaltenen Bescheidswerte 2006											
Grenzweite	Gesamt-N-Fracht			Gesamt-N			Abwassermenge			Schwermetalle	
	246,5Kg/d*	65Kg/d**	18,75Kg/d***	850g/l*	250g/l**	75g/l***	290m³/d*	260m³/d**	250m³/d***		
Januar 06	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	
Februar 06	+	-	-	-	-	-	+	-	-	+	
März 06	+	-	-	+	-	-	-	-	-	+	
April 06	+	-	-	-	-	-	+	+	+	+	
Mai 06	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	
Juni 06	+	+	-	+	-	-	+	+	+	+	
Juli 06	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
August 06	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	
September 06	+	+	-	+	-	-	+	+	+	+	
Oktober 06	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	
November 06	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	
Dezember 06	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	

* ab 01/06

** ab 07/07

*** ab 01/12

+ = eingehalten

- = nicht eingehalten

Tab. 12: Übersicht über die von der NITREA® eingehaltenen Bescheidswerte 2006

Übersicht über die von der NITREA® eingehaltenen Bescheldswerte 2007									
Grenzwerte	Gesamt-N-Fracht			Gesamt-N		Abwassermenge			Schwermetalle
	246,5Kg/d*	65Kg/d***	18,75Kg/d****	850g/l*	250g/l****	75g/l****	290m³/d*	260m³/d****	250m³/d****
Januar 07	+	-(2)	-(6)	+	-(10)	-(19)	+	+	+
Februar 07	+	+	-(4)	+	-(6)	-(10)	+	+	+
März 07	+	+	-(7)	+	-(11)	-(11)	+	+	+
April 07	+	-(2)	-(5)	-(1)	-(6)	-(13)	+	+	+
Mal 07	+	+	-(9)	+	-(12)	-(16)	+	+	-(1)
Juni 07	+	+	-(4)	+	-(5)	-(7)	+	+	+
Juli 07	+	+	-(1)	+	-(1)	-(6)	+	+	+
August 07	+	+	+	+	+	-(12)	+	+	+
September 07 ¹⁾	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Oktober 07	+	+	+	+	+	-(1)	+	+	+
November 07									
Dezember 07									

* ab 01/06

** ab 07/07

*** ab 01/12

+ = eingehalten

- = nicht eingehalten

(2) Anzahl Tage an denen Bescheldswert nicht eingehalten wurde

¹⁾ keine Produktion

Tab. 13: Übersicht über die von der NITREA® eingehaltenen Bescheldswerte 2007

In Abb. 23 sind graphisch die in den Vorfluter eingeleiteten Nitratfrachten der letzten 20 Jahre aufgeführt und im Vergleich hierzu die Natriumnitratmengen der Jahre 2006 und 2007.

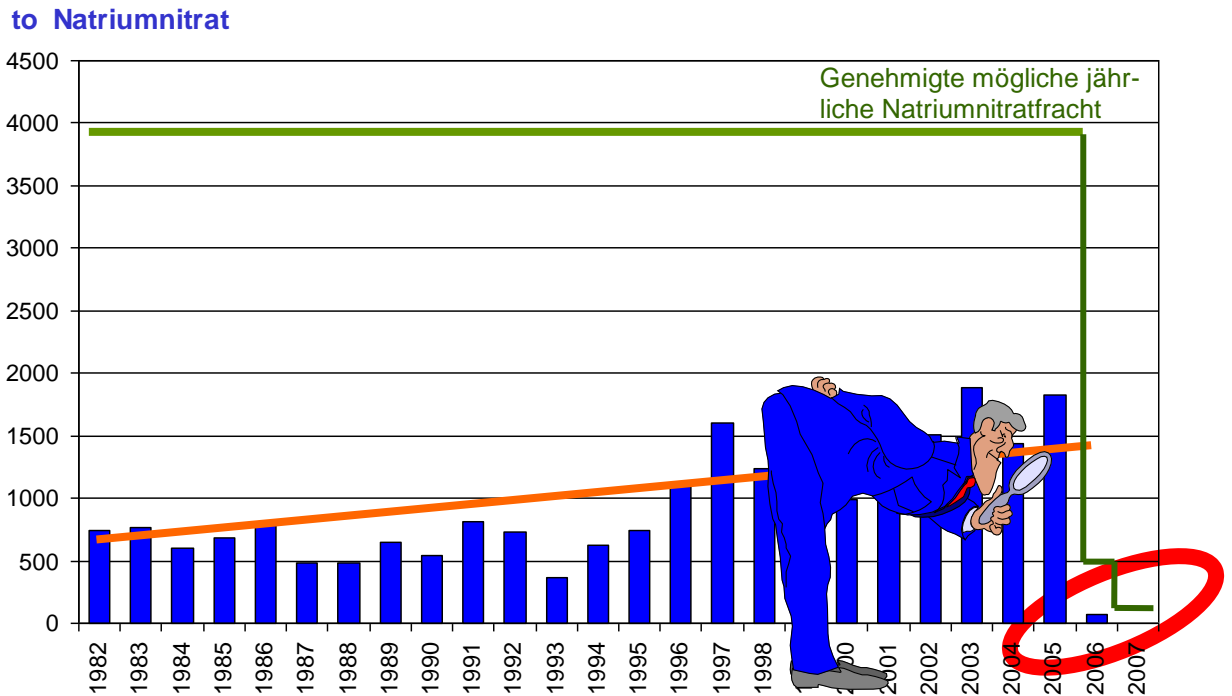


Abb. 23: In den Vorfluter eingeleitete Nitratfrachten

Aus Tabelle 14 ist die drastische Reduzierung der eingeleiteten Nitratfrachten ersichtlich. Wurden in den Jahren 2001 bis 2005 noch 1598 to Natriumnitrat durchschnittlich jährlich in den Vorfluter (die Mangfall) eingeleitet, so sank der Wert für das Jahr 2007 auf nur noch 261 Kg Natriumnitrat, 0,2‰ des Durchschnittswerts der Jahre zuvor.

Jahr	Einleitung NaNO ₃ in Kg	Mittelwert Jahre 2001 bis 2005	Verminderung der Nitratfracht in Prozent des Mittelwerts
2001	1.342.000	1.598.000	
2002	1.512.000		
2003	1.882.000		
2004	1.433.000		
2005	1.821.000		
2006	76.300		95
2007	261		~ 100

Tab. 14: Verminderung der jährlichen Nitratfrachten in Prozent des Mittelwerts der Jahre 2001 bis 2005 durch die NITREA®

Gegen diese absoluten Zahlen der Nitratverringerung könnte eingewandt werden, dass zumindest sie teilweise auch von der produzierten Produktmenge abhängig sein könnten. Deshalb wurde in Abb. 24 die spezifischen Nitrat-N Gehalte pro Tonne Produkt für die Jahre 2005 bis 2007 aufgetragen. Auch hier zeigt sich ein Rückgang der spezifischen Nitratbelastung des betrieblichen Abwassers nach der NITREA® auf etwa 1/10000 des ursprünglichen Wertes.

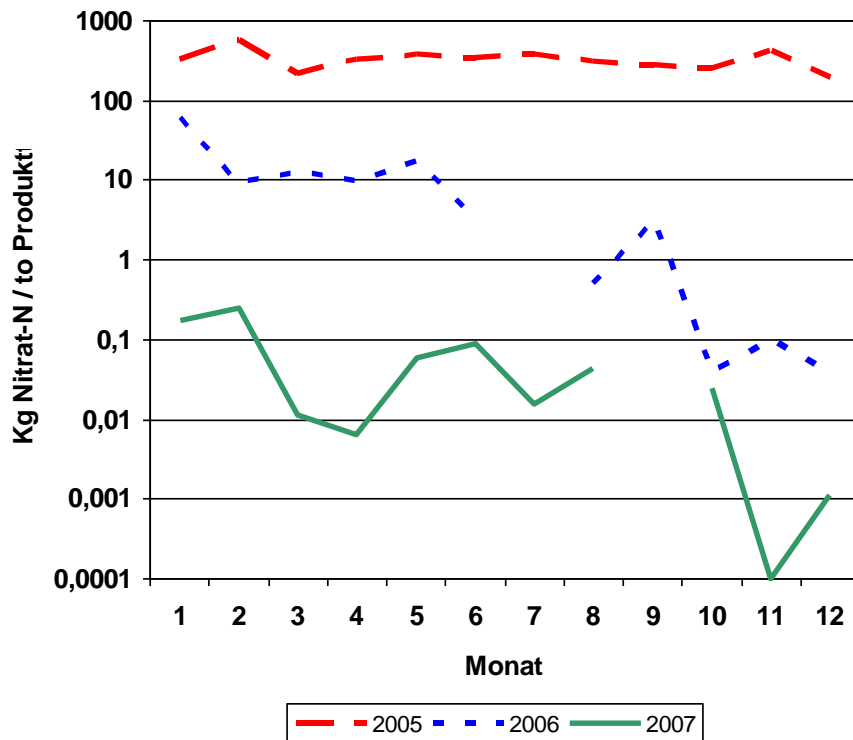


Abb. 24: Verringerung der spezifischen Nitratmengen pro Tonne Produkt durch die NITREA®. In 2005 betrug die durchschnittliche spezifische Nitratmenge noch 320 Kg pro Tonne Produkt, 2007 nur noch 55g. Anmerkung: Y-Achse hat logarithmische Teilung; im Juli 2006 und September 2007 gab es keine Produktion.

6.1.3 Verminderung der in den Vorfluter eingeleiteten Ammoniumfracht

Wie bereits erwähnt, werden große Mengen der Ammoniumionen zusammen mit den Natriumionen an der Membran zurückgehalten. Nur geringe Anteile passieren die Membran. Die zurückgehaltenen Anteile konzentrieren sich in den Brüden der Eindampfungsanlage, gehen zu einem Teil in den Prozess zurück, zum anderen Teil über einen Ionentauscher in den Ammoniakrückgewinnungsprozess des Werkes. Damit werden sehr große Anteile der vorhandenen Ammoniumionen durch die NITREA® zurückgehalten. (Siehe Abb. 25)

Kg NH₄ - N

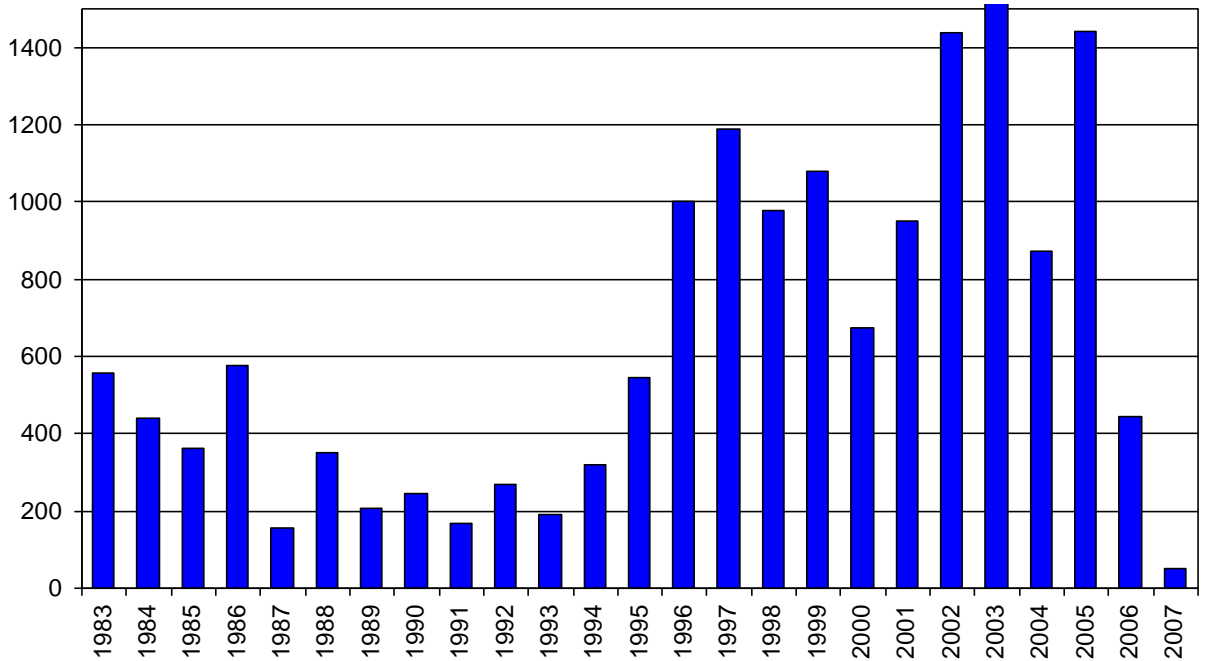


Abb.25: Verringerung der jährlichen Ammoniumfracht durch die NITREA®

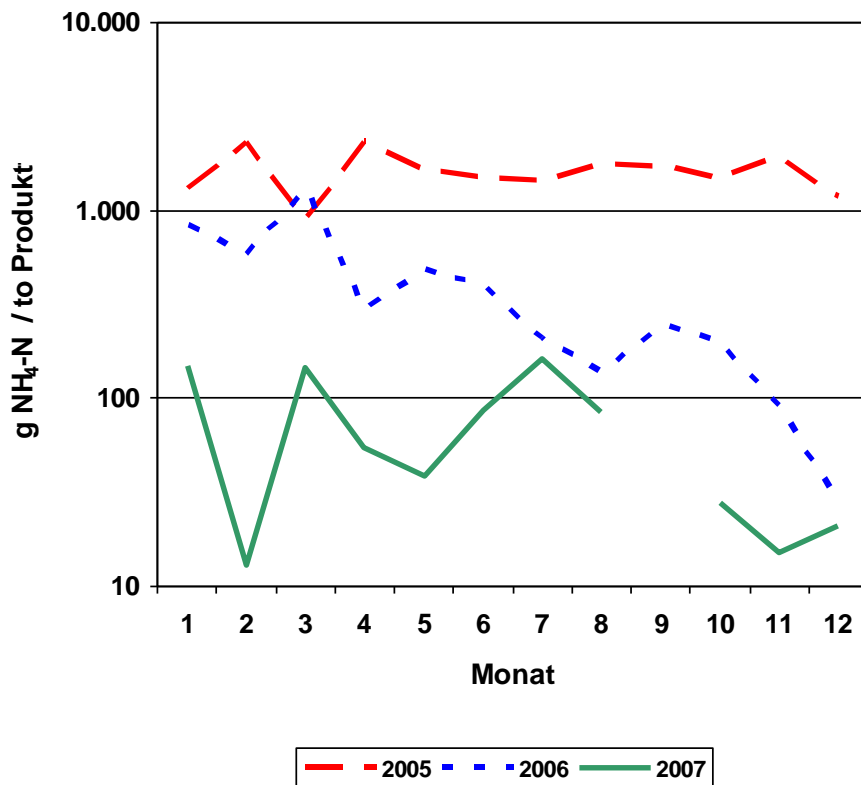


Abb. 26 : Spezifische Ammonium-N – Fracht pro Tonne Produkt; Sie betrug 2007 nur noch 1/25 der Durchschnittsmenge des Jahres 2005; im Sept. 2007 gab es keine Produktion.

6.1.4 Verminderung der in den Vorfluter eingeleiteten Salzfracht

Bis 2005 wurde die Einstellung des pH-Werts in der Kläranlage durch Salzsäure und Natronlauge durchgeführt. Dadurch entstanden erhebliche Mengen an Kochsalz, das in den Vorfluter eingeleitet wurde. Ab 2006 wurde Salzsäure nicht mehr verwandt (siehe auch 1.2.2 und 2.3.2), um dem Abwasserstrom kein Fremdion (Chlorid) zusätzlich zuzuführen. Statt Salzsäure wird Salpetersäure verwandt, die zusammen mit Natronlauge NaNO_3 ergibt, das über die UO entfernt wird. Die frühere Kochsalzfracht entfällt also vollständig (siehe Abb. 27).

6.1.5 Verminderung der in den Vorfluter eingeleiteten Abwassermenge

Das ursprüngliche Konzept der NITREA® sah vor, maximal bis zu 18% des Abwassers der Katalysatorenproduktion einsparen zu können. Es zeigte sich jedoch in der NEED, dass das Permeat der letzten Kaskade mit einer sehr geringen Fremdstoffbelastung vorlag. Es war deshalb sinnvoll, dieses Permeat über einen Ionentauscher laufen zu lassen. Damit konnte der Qualitätsstandard von entsalztem Wassers erreicht werden, das wiederum im Werk als Lösungsmittel in großen Mengen eingesetzt wird.

Die NITREA® wird heute so betrieben, möglichst viel des Abwassers zurückzugewinnen und damit einen Großteil des im Betrieb erforderlichen entsalzten Wassers (H_2O_e) durch die NITREA® zu liefern. Damit sind geringere Mengen an Brunnenwasser notwendig. Theoretisch wäre eine vollständige Wiederverwendung des Abwassers möglich. Da jedoch die der NITREA® vorgeschalteten Produktionsanlagen in Kampagnenfahrweise betrieben werden, wären zusätzliche Tanks für das H_2O_e notwendig, um das entsalzte Wasser für den Anfahrprozess vorzuhalten, bzw. im Abfahrbetrieb zwischenzulagern. Davon wurde zumindest derzeit noch Abstand genommen, da Aufwand zu Nutzen zu hoch ist. In Abb. 27 ist grafisch die bisher erzielte Verminderung der in den Vorfluter eingeleiteten Abwassermengen aufgetragen.

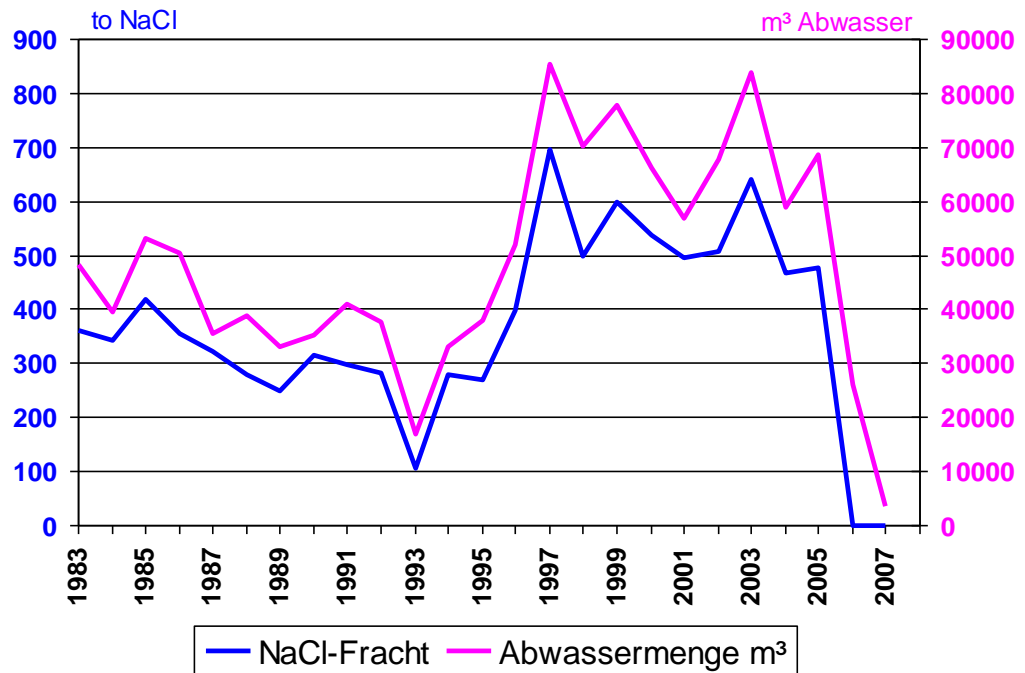


Abb. 27 In den Vorfluter abgegebene jährliche Abwassermengen und Salzfrachten

In Abb. 28 sind wiederum die spezifischen Abwassermengen der Jahre 2005 bis 2007 aufgetragen. Die Verringerung der Abwassermengen ist zwar absolut durchaus beachtlich, jedoch wegen der geschilderten An- und Abfahrvorgänge nicht so hoch als theoretisch möglich.

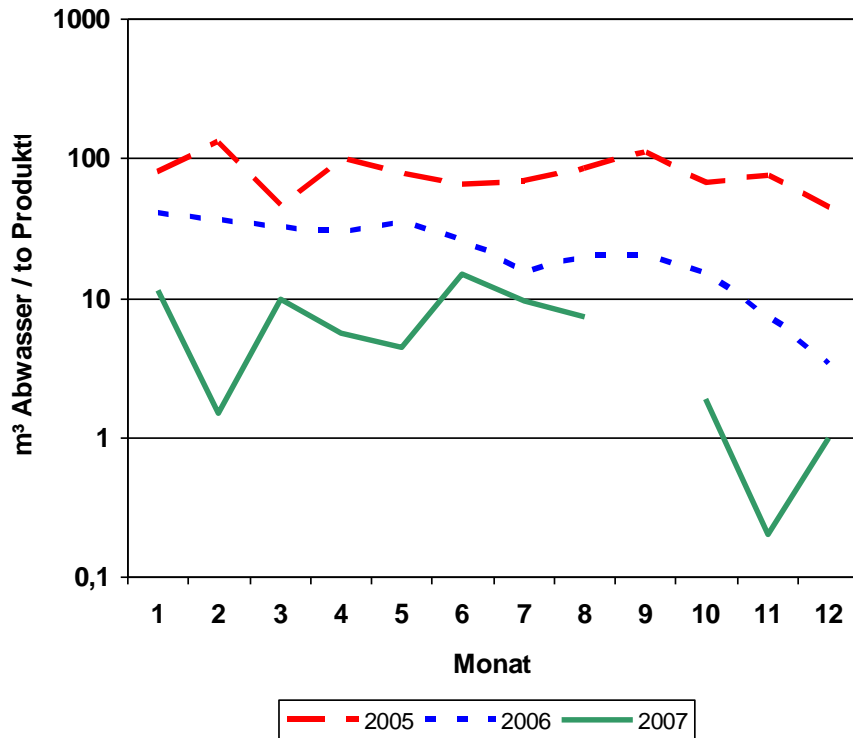


Abb. 28: Verringerung der spezifischen Abwassermenge pro Tonne Fertigprodukt. Der Wasserverbrauch pro Tonne Produkt nahm von 73 m³ auf 5 m³ durchschnittlich ab.

An den Vorfluter abgegebene Abwassermengen:

2005	68.691 m ³
2006	26.183 m ³
2007	3.954 m ³

6.1.6 Verminderung der Grundwasserentnahme

Grundwasser wird im Wesentlichen zur Kühlung und zur Herstellung von entsalztem Wasser verwandt (nur geringe Mengen dienen Reinigungszwecken). Die erwähnte Wiederverwendung des Abwasserpermeats als Ersatz von frischem entsalztem Wasser für den Produktionsbetrieb hat eine entsprechend verminderte Grundwasserentnahme zur Folge. Deshalb ist die Reduzierung der Abwassermengen direkt proportional der Grundwasserentnahme: jeder wiederverwendete m³ Abwasser entspricht einem m³ weniger entnommenes Grundwasser.

6.1.7 Verminderung der in den Vorfluter eingeleiteten Metallfrachten

Da das resultierende und in den Verkauf gelangende NaNO_3 nur geringe Spuren an Schwermetallen aufweisen darf, wurde besonders Wert darauf gelegt, es so sauber als nötig zu erhalten. Wir haben deshalb –ähnlich wie bei der Gewinnung des entsalzten Wassers aus Permeat—einen zusätzlichen Reinigungsschritt eingeschaltet. Das Abwasser durchläuft nach der Fällung der Schwermetalle einen Na-beladenen Ionentauscher. Dieser Schritt bringt auch für das verbleibende Abwasser eine zusätzliche Verminderung der Schwermetalle. In Abb. 29 ist das Ergebnis grafisch dargestellt.

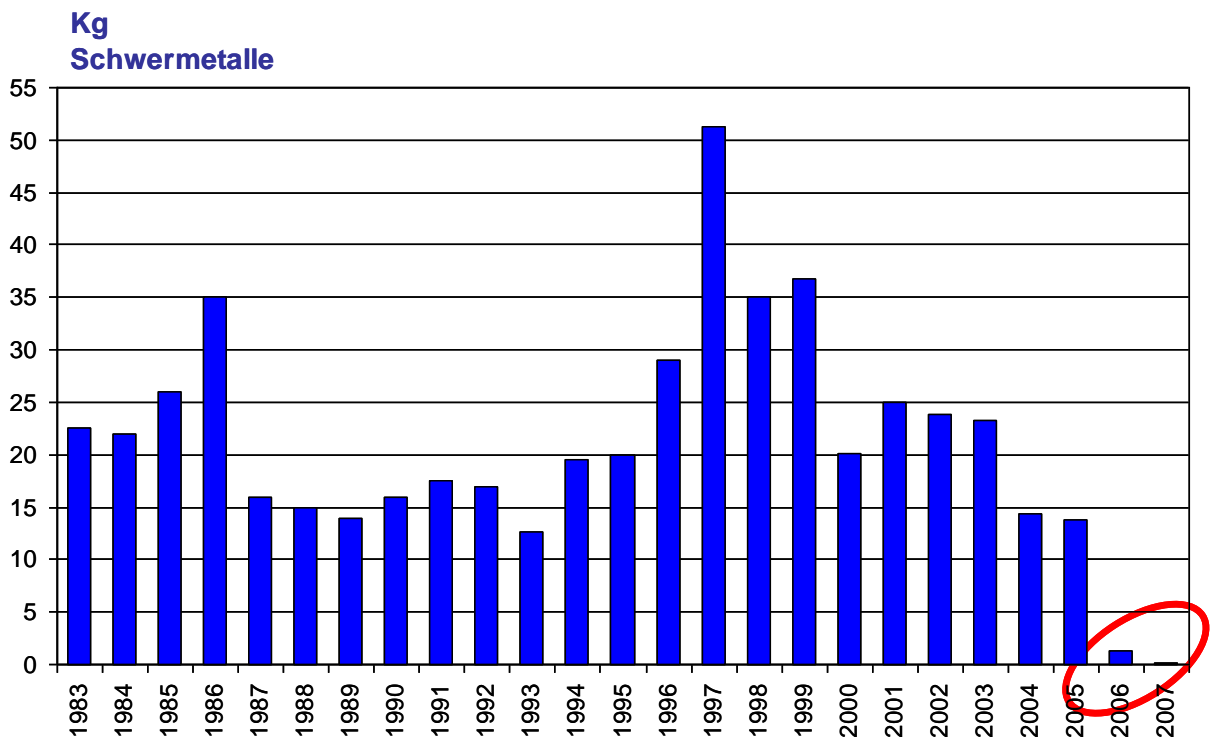


Abb. 29: In den Vorfluter jährlich eingeleitete Schwermetallfrachten

Die drastisch verminderte Schwermetallbelastung des Abwassers zeigt sich sehr deutlich auch in den spezifischen Schwermetallmengen pro Tonne Produkt. Im zweiten Halbjahr 2007 waren praktisch keine Schwermetalle im Abwasser der NITREA® mehr enthalten oder anders ausgedrückt: mit unserem AAS konnten keine Metalle mehr gemessen werden. Die Konzentration lag unter der Nachweisgrenze (siehe Abb. 29 und 30).

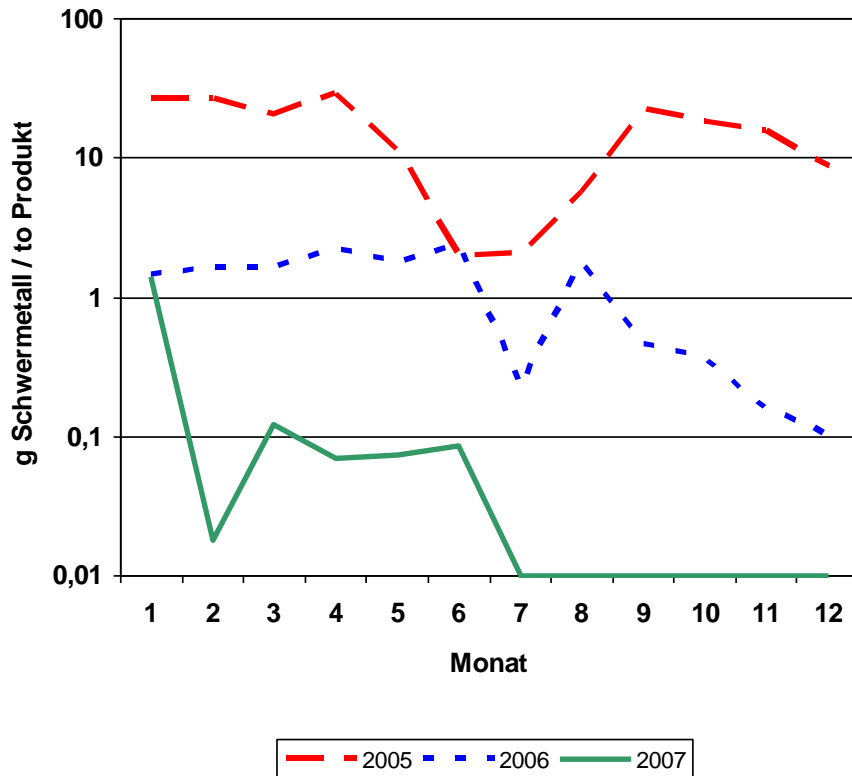


Abb.30: Reduzierung der spezifischen Schwermetallmengen pro Tonne Produkt;

6.1.8 Mehrverbrauch an Energien durch den Betrieb der NITREA®

Der Betrieb der NITREA® benötigt Energien, elektrische Energie, im Wesentlichen für den Betrieb der Pumpen für die UO-Anlage und für die Zentrifuge der Eindampfungsanlage, und Dampf für die Eindampfungsanlage. Für die letzten zwei Jahre hatte die NITREA® folgenden Energieverbrauch:

	2006	2007
Strom Kwh	1.193.000	946390
Dampf to	4963	5340

Diese Energien sind zusätzlich zum Betrieb der NITREA® notwendig und stellen einen Mehrverbrauch gegenüber dem früheren Zustand dar.

Die elektrische Energie wird von einem EVU bezogen, der Dampf stammt vom betriebseigenen Dampferzeuger und muss zusätzlich hergestellt werden. Als Primärenergie wird hierfür Erdgas verwendet. Das Werk hat zwar eine ganze Reihe von Einzelanlagen, in denen Abwärme entsteht. Diese Abwärme liegt jedoch in einem Temperaturbereich (70°C – ca. 100°C), der nicht zur Herstellung von Dampf geeignet ist.

6.1.9 Betriebliche Umweltentlastung

In Tab. 15 sind zur schnellen Information die bisher erzielten Werte der Verbesserung der Abwassersituation aufgeführt. Hinzu kommen –bisher nicht erwähnt– eine Produktion von kristallinem NaNO₃ für

2006 1893 to
2007 1740 to

	Mittelwert der Jahre 2001 bis 2005	2006		2007	
		absolut	± %	absolut	± %
Natriumnitratfracht in Kg	1.598.000	76.300	-95	260	~ -100
Ammonium-N-Fracht in Kg	1.254	446	-64	49	-96
Abwassermenge in m ³	67.281	26.183	-61	3.954	-94
NaCl-Fracht in to	518	0	-100	0	-100
Schwermetallfracht in g	21.000	1.300	-94	140	-99
Strom in Kwh	0	1.193.000	100	946.390	100
Dampf in to	0	4.963	100	5.340	100
Produktion von NaNO ₃ (to)	0	1.893	100	1.740	100

Tab.:15: Übersicht der Leistungen bzw. der Verbräuche der NITREA® ab 2006 im Vergleich zu den Jahren vorher

Die Leistungen der NITREA® werden auch heute noch laufend verbessert. Wir sind derzeit dabei, noch weiter die Grenzen der angewandten Technologie auszuloten, z. B. bei der Erhöhung der Drücke in der UO. Soweit uns bekannt ist diese Anlage weltweit die erste, in der NaNO₃-Lösungen betriebsmäßig mit solch hohen Drücken beaufschlagt werden.

Die Ergebnisse sind durchaus zufriedenstellend und in mehreren Bereichen besser als vorausgeplant und erwartet. Das erhaltene NaNO₃ konnte bislang problemlos verkauft werden. Mittlerweile wurde bereits eine Erweiterung der NITREA® gebaut (größere Kapazität der UO und EDA), um größere Mengen an Abwasser behandeln zu können. Dieses zusätzliche Abwasser resultiert aus Kapazitätserweiterungen der vorgeschalteten Produktionsanlage. Die bislang gefundenen Erkenntnisse der NITREA® sind in die Erweiterung eingeflossen.

Überraschend für uns war der hohe Dampfverbrauch der Eindampfungsanlage, der in dieser Höhe vom entsprechenden Fachplaner nicht vorausgesagt wurde. Damit hat sich der Äquivalenzpunkt des Energieaufwands der UO und der EDA zugunsten der UO verschoben. Es ist deshalb sinnvoll, die UO der NITREA® zukünftig mit höherem Druck zu betreiben. Dadurch erzielt man eine höhere Konzentration der Natriumnitratlösung, was Dampfkosten der nachgeschalteten EDA spart. Limitierend hierbei ist derzeit noch eine eventuelle Standzeitverkürzung der UO-Membranen bei höheren Drücken. Vom Membranhersteller liegen wie bereits erwähnt keine Erfahrungswerte für diese hohen Drücke bei unserem

Anwendungsfall vor. Es wird deshalb die Aufgabe sein, in den nächsten Jahren den optimalen Kostenbetriebspunkt der NITREA® zu finden.

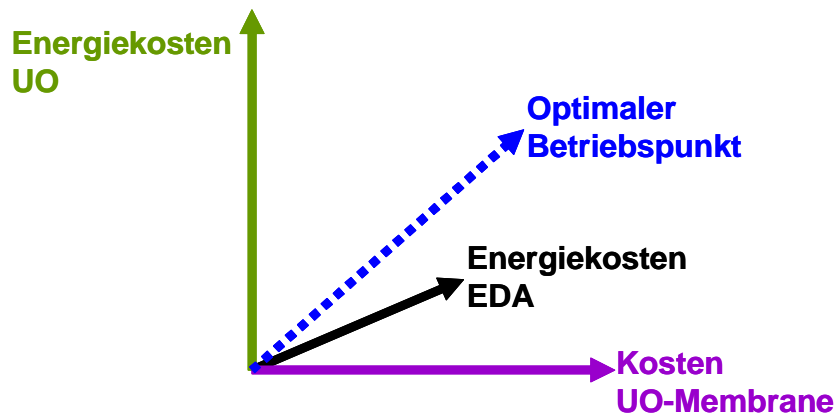


Abb. 31: Einflussparameter für optimalen Betriebspunkt

6.1.10 Ergebnisse der Messungen

Die Aufsummierung der täglichen Messungen im Abwasserkontrollschacht sind im Abwasserbericht des Werkes an das WWA zusammengefasst, jedoch in diesem Zusammenhang von geringerer Bedeutung.

6.2. **Wirtschaftliche Gesichtspunkte**

6.2.1 Investitionskosten

Die gesamte Investition betrug 8.865 T€. Der förderfähige Anteil davon belief sich auf 6.872 T€. Es wurde ein Zuschuss vom BMU in Höhe von 2.061 T€ gewährt.

6.2.2 Markt für Natriumnitrat

Verwendung des Natriumnitrats

Düngemittelindustrie:

- ▶ geringste Anforderungen an Reinheit, jedoch auch geringster erzielbarer Preis; ca. 155 – 190 € / to

Kläranlagen:

- ▶ kein sehr großer Markt; im weiteren Umkreis = Südbayern vielleicht ca. 30 - 50 Jato; keine große Anforderung an die Reinheit; bisher ausschließlich als Kalziumnitrat beliefert; Preis Verhandlungssache

Baustoffindustrie:

- ▶ mittlere Anforderungen an die Reinheit

Glasindustrie:

- ▶ Grenzwerte für Schwermetalle relativ streng wegen Verfärbung von Gläsern

Pyrotechnik / Sprengstoffindustrie:

- ▶ sehr strenge Spezifikationen wegen Autokatalyse durch Schwermetalle

Metallverarbeitung:

- ▶ sehr strenge Spezifikationen

Lebensmittelbereich:

- ▶ sehr strenge Spezifikationen; Zulassungsverfahren über EU-Amt in Paris;

Geringster Preis ist für Düngemittelqualität (ca. 170 €/to), höchster Preis für Lebensmittelqualität (ca. 500 € / to). Dazwischen orientieren sich die Preise für die anderen Industriebereiche, wobei sich der mittlere Preis bei ca. 210 - 280€ / to bewegt.

Neben Chilesalpeter (ca. 450.000 Jato) werden ca. 70.000 Jato (1996) industriell hergestellt (überwiegend in Europa, Japan und Russland) meist als Nebenprodukt der Salpetersäureproduktion.

Verwendung von Natriumnitrat

Einsatzgebiet		Verwendung
Bauindustrie	➡	Betonzuschlagstoff
Chemische/petrochem. Ind.	➡	Wärmeübertragungssalz
Chemische/pharmazeut. Ind.	➡	Oxidationsmittel /Herstellung von Nitraten
Chemische Ind.	➡	Herstellung von Antikorrosionsmittel
Glasindustrie	➡	Läutern
Metallverarbeitung	➡	Entzundern / Phosphatisierungsbeschleuniger / Brünieren / elektrolyt. Entgraten / Mattbeizen v. Al
Sprengstoff-/pyrotechn. Ind.	➡	Sprengstoffherstellung / Herst. v. Leuchtkugeln

Abb. 32: Verwendung von Natriumnitrat

6.2.3 Auswirkungen der NITREA® auf die Produktkosten

Das NITREA® - Verfahren ist wesentlich komplexer und verschachtelter als die frühere Behandlung des Abwassers. Es sind auch zusätzliche Prozessschritte hinzugekommen. Damit hat das neue Verfahren Auswirkungen auf die Produktkosten. In Tab.16 wurde deshalb der Einfluss der alten Abwasserkosten (vor 2006) mit denen der NITREA® für das gleiche Produkt verglichen. Zum Vergleich diente ein häufig und in großen Mengen hergestelltes Produkt A.

Kosten für 1to Produkt A	NITREA®	Alte Abwasseranlage
Abwasserbehandlung (Chemikalien, Energien, Personalkosten, Instandhaltung, Verpackung, QC) + Abschreibung + Abwasserabgabe (fiktiv) - Einsparung durch entsalztes Wasser - Erlös für Natriumnitrat	576 €	1.405 €

*Tab. 16: Kostenbelastung der Produkte durch die jeweilige Abwasserbehandlungsmethode: NITREA® bzw. alte Abwasseranlage vor 2006
Die Kosten wurden in € / to Produkt angegeben.*

Dieser Betrag von 576 € ist im Vergleich zur früheren Belastung in Höhe von 1.405 € gerade einmal 40%. Der Betrieb der NITREA® entlastet also unsere Produkte gegenüber der früheren Abwasserbehandlung.

6.2.4 Wesentliche Voraussetzung für den Verkauf von NaNO₃

Entscheidend war, dass die NITREA® ein Produkt liefert, das nahtlos der am Markt vorhandenen Spezifikation entsprach. Mittlerweile stellte sich heraus, dass das erhaltene Nitrat sogar weniger Verunreinigungen enthält als Konkurrenzfabrikate. Damit hat es sich als problemlos marktfähig erwiesen. Alle erzeugten Mengen an Natriumnitrat konnten deshalb auch vollständig im Markt bereits nach kurzer Zeit abgesetzt werden.

7. Empfehlungen

7.1. Erfahrungen aus der Praxiseinführung

7.1.1 Voruntersuchungen

Ein wichtiger Anfangsschritt ist die Klärung, ob das zu behandelnde Abwasser für das NITREA®-Verfahren geeignet ist. Die Kriterien hierfür wurden bereits mehrfach genannt. Für die Beurteilung muss chemisches Fachwissen vorhanden sein zusammen mit Fantasie, welche Möglichkeiten bestehen, den einen oder anderen Stoff zu ersetzen oder zu entfernen.

Für die endgültige Planung ist eine Pilotanlage hilfreich, um wichtige Verfahrensparameter zu bestimmen bzw. um Prozesseigenheiten aufzuspüren, die später die NITREA® beeinflussen oder belasten würden.

7.1.2 Planung und Bau

Für die UO-Anlage sollte in den Druckrohren genügend Kapazität noch zusätzlich verfügbar sein, um die Anlage bei Bedarf mit weiteren Wickelementen bestücken zu können. Der freie, nicht belegte Raum in den Druckrohren kostet nur unwesentlich mehr, gibt aber Raum, um später in der Praxis flexibel zu sein.

Da einer der Hauptenergieverbraucher die Eindampfungsanlage ist, sollte man bei der Planung bereits mit dem späteren Anlagenbauer kalkulieren, wie viele Stufen die Eindampfungsanlage umfassen soll. Hier stehen zusätzliche Investkosten gegen Betriebskosten. Je mehr Stufen eingebaut werden, desto energetisch günstiger werden die Betriebskosten sein. Es ist wenigstens eine zweistufige Anlage zu empfehlen.

Man sollte in der vorgeschalteten UO-Anlage druckseitig so hoch als möglich gehen, da damit Eindampfungskosten gespart werden können. Es kommen immer mehr geeignete Membranen auf den Markt mit hohen Standzeiten bei erhöhten Drücken.

7.1.3 Inbetriebnahme

Für eine gewisse Übergangszeit ist mit Störungen im Betrieb zu rechnen. Es sollte also mit dem zuständigen WWA vereinbart werden, dass der Betrieb in diesem Fall noch die alten Bescheidswerte nutzen darf. Überhaupt hat sich eine enge Zusammenarbeit auch während der Planung und Bau mit regelmäßigen Berichten und Besuchen als vertrauensbildend und nützlich erwiesen. Das WWA ist in so einem Fall dann auch eher bereit, die nicht zu vermeidenden Bescheidsüberschreitungen zu tolerieren.

7.2. Verbreitung und weitere Anwendung des Verfahrens

Weltweit dürfte die NITREA® die bisher einzige Anlage sein, in der Nitrate fast vollständig ohne Fall-Back-Position aus dem Abwasser entfernt werden. Wesentlich ist eine bestimmte Reinheit, da nur dann das Nitrat unbeschränkt in den

Wertstoffkreislauf zurückgeführt werden kann. Bleibt man auf halben Weg stehen, ist das Nitrat nur als Düngemittel verwendbar mit entsprechenden Abschlägen beim Verkauf. Eventuell könnte es auch noch als Oxidationsmittel in kommunalen Kläranlagen eingesetzt werden, jedoch legen auch diese heutzutage mehr Augenmerk auf die Abwesenheit unerwünschter Schwermetalle.

Beim Einsatz in kommunalen Kläranlagen kann auch vereinbart werden, nicht kristallisierte Ware = Konzentrat zu liefern. In diesem Fall braucht das Konzentrat nicht in der Eindampfungsanlage behandelt zu werden.

Die Süd-Chemie AG ist bereit, das Verfahren in Lizenz weiterzugeben.

8. Glossar

- AAS: Die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) ist eine bewährte und schnelle Methode zur quantitativen und qualitativen Analyse vieler Elemente (Metalle, Halbmetalle) in (meist) wässrigen Lösungen und Feststoffen.
- Abwasserabgabe: Die Abwasserabgabe ist eine Sonderabgabe, die seit 1981 von den Ländern für das Einleiten von Abwasser in ein Gewässer erhoben wird. Die Abwasserabgabe ist abhängig von der Schädlichkeit des eingeleiteten Abwassers. Als maßgebliche Parameter für die Schädlichkeit gelten der CSB, Phosphor, N_{anorg} , AOX, bestimmte Metalle und die Giftigkeit gegenüber Fischeiern (G_{Ei}). In die Bemessung der Schädlichkeit fließen aber auch quantitative Aspekte ein. Denn entscheidend ist, welche Schmutzfracht ein Einleiter dem Gewässer zuführt. Auf der Grundlage der eingeleiteten Schmutzfracht werden sog. Schadeinheiten berechnet. Pro ermittelte Schadeinheit sind dann 35,79 EUR zu zahlen.
- Antibackmittel: Trennmittel, das kristallinen Substanzen zugesetzt wird, um das Zusammenklumpen der Einzelkristalle zu verhindern und diese rieselfähig zu erhalten.
- Brüden: Der Brüden umfasst alle Gase, die beim ein- oder mehrstufigen Destillieren von Flüssigkeitsgemischen, Verdampfen, Entgasen oder Trocknen entstehen. Luft ist oft nicht mehr enthalten. Die Kondensationswärme des Brüden wird wenn möglich wieder im Prozess genutzt.
- Business Unit: (Englisch): Eine Business Unit (BU) bildet in der Betriebswirtschaftslehre die organisatorische Verankerung von strategischen Geschäftsfeldern eines Unternehmens.
- Chilesalpeter: Natriumnitrat (auch Natronsalpeter oder Chilesalpeter) ist eine chemische Verbindung, das Natriumsalz der Salpetersäure. Im reinen Zustand liegt es in Form einer hygroskopischen (wasseranziehenden), weißen Substanz oder farblosen Kristallen vor. Natriumnitrat ist das wichtigste natürlich vorkommende Nitrat. Hauptfundort ist Chile, daher auch der Trivialname Chilesalpeter.
- CSB: Chemischer Sauerstoffbedarf; der chemische Sauerstoffbedarf ist als Summenparameter ein Maß für die Summe aller im Wasser vorhandenen, unter bestimmten Bedingungen oxidierbaren Stoffe. Er gibt die Menge an Sauerstoff (in mg/l) an, die zu ihrer Oxidation benötigt würde, wenn Sauerstoff das Oxidationsmittel wäre.

<u>Denitrifikation:</u>	Mikrobielle Reduktion von Nitrat über die Nitritstufe zu elementarem Stickstoff; benötigt organische Stoffe im Abwasser als Nahrung für die Bakterien; die Reaktion findet unter Luftausschluss statt, um die Bakterien zu zwingen, den Nitratsauerstoff zu „veratmen“. Dieser Prozess ist in allen kommunalen Kläranlagen installiert, um organische Stoffe im Abwasser abzubauen. Prozess ist nicht unkritisch zu sehen, da beim Abbau des Nitrats zu Stickstoff N ₂ O (Lachgas) entsteht. Dieses kann von den Bakterien nicht vollständig fixiert werden und „entwischt“ in die Atmosphäre. Dort trägt es noch mehr als CO ₂ zum Treibhauseffekt bei.
<u>EDA:</u>	Abkürzung für Eindampfanlage
<u>Eindampfanlage:</u>	Auch mit EDA abgekürzt. In der NITREA® ist die Eindampfanlage der Umkehrosmose – Anlage nachgeschaltet. Die durch die Umkehrosmose aufkonzentrierte Lösung wird in der EDA in zwei Stufen (die Brüden der 2. Stufe dienen zum Aufheizen der 1. Stufe) mit Dampf aufgeheizt und weiter einkonzentriert, so dass das gelöste Salz nach Abkühlen im Kristallisator auskristallisiert. Der Kristallisator gehört zur EDA.
<u>Elektrodialyse:</u>	Die Elektrodialyse ist ein elektrochemisch getriebener Membranprozess in dem Ionenaustauschermembranen in Kombination mit einer elektrischen Potentialdifferenz benutzt werden, um ionische Spezies von ungeladenen Lösungsmitteln oder Verunreinigungen abzutrennen.
<u>EMSR:</u>	Abkürzung für Elektro-, Mess-, Steuer- und Regelungstechnik in der Automatisierungstechnik, oft auch kurz MSR-Technik genannt.
<u>Entzundern:</u>	Als Verzunderung bezeichnet die durch die direkte Reaktion mit Sauerstoff verursachte Korrosion von Metallen. Sie tritt beim Erhitzen der Metalle ab etwa 500°C auf. Diese Zunderschicht kann mit Natriumnitrat als Bestandteil in Schmelzen entfernt werden.
<u>Eutrophierung:</u>	Als Eutrophierung bezeichnet man den Übergang eines Gewässers von einem nährstoffarmen (oligotrophen) in einen nährstoffreichen (eutrophen) Zustand. Dies ist ein natürlicher Prozess, der vor allem in langsam fließenden oder stehenden Gewässern stattfindet; er kann durch menschliche Eingriffe stark beschleunigt werden. Dadurch wird das Wachstum der Pflanzen, v. a. der Planktonalgen enorm verstärkt.
<u>ft:</u>	Englische Maßeinheit „Fuß“; sie entspricht ca. 0,3 m, so dass ein 20 ft Container 6,06 m lang ist und 33,2 m ³ fasst.

<u>Ionentauscher:</u>	Ionentauscher oder Ionenaustauscher sind Materialien, mit denen gelöste Ionen gegen andere Ionen gleicher Ladung ersetzt werden können; es findet ein Ionentausch statt.
<u>Jato:</u>	Jahrestonnen = Tonnen pro Jahr; wird häufig für Kapazitätsangaben verwandt
<u>Konzentrat:</u>	Durch den Druck von Pumpen wird bei der UO Wasser durch eine Membran gedrückt. Auf der Druckseite der Membran wird durch den Wasserverlust die Lösung konzentrierter. Sie wird als Konzentrat bezeichnet.
<u>Limnologisch:</u>	die stehenden und fließenden Gewässer auf dem Festland, betreffend, soweit ihr (biogener) Stoffhaushalt untersucht wird
<u>Membran:</u>	Bei der UO die Trennschicht, durch die Wassermoleküle wandern; Als Membranmaterial kommen bei der Umkehrosrose synthetische Polymere (z.B. Polyamide, Polysulfane, Celluloseacetate etc.) in Frage, die in verschiedenen Formen, i.d.R. zu Wickelmodulen zusammengesetzt sind
<u>Metaboliten:</u>	Metaboliten sind Abbauprodukte eines biochemischen Abbaus sowie die Abbauzwischenprodukte.
<u>Na-Ionentauscher:</u>	Siehe auch Ionentauscher. Ein Natrium-Ionentauscher gibt seine Natrium-Kationen an die durchlaufende Lösung ab und nimmt stattdessen die in der Lösung enthaltenen Schwermetall-Kationen auf. Es werden also Schwermetall-Kationen durch Natriumionen ersetzt.
<u>NEED:</u>	Umkehrosrose-Pilotanlage. Diente als Pilotanlage zum Experimentieren und um Erfahrung zu sammeln, um die Umkehrosrose in der großen NITREA® richtig auslegen zu können.
<u>Nitrat:</u>	Salze der Salpetersäure; diese tragen in Gewässern zur Eutrophierung bei. Sie sind deshalb für Gewässer als kritisch zu betrachten.
<u>NITREA® :</u>	Abkürzung für Nitratentfernungsanlage. Die NITREA® besteht aus einer Kläranlage, die das Abwasser vorreinigt, der UO und EDA, dem Aufbringen des Antibackmittels und der Absackung.
<u>Osmose:</u>	Ist Wasser durch eine semipermeable Membran von einer Salzlösung getrennt, so wandern Wassermoleküle durch die Membran zur Salzlösung. Diese wird dadurch verdünnt: es entsteht ein osmotischer Druck.

<u>Permeat:</u>	Bei der Membranfiltration werden niedermolekulare und hochmolekulare Stoffe voneinander getrennt. Hierbei wird das die Membrane durchdringende Produkt als Permeat (lat. permeabel) bezeichnet und das zurückbehaltende Produkt als Retentat (lat. Retentir) oder Konzentrat.
<u>Phototroph:</u>	ist die Nutzung von Licht als Energiequelle durch Lebewesen. Organismen, die dazu fähig sind, werden als phototroph oder als Phototrophe bezeichnet.
<u>Pyrotechnik:</u>	Die Pyrotechnik weist auf eine Technik in Verbindung mit – meist explosiv ablaufender – Verbrennung hin. Pyrotechnische Erzeugnisse sind z. B. Zündhölzer oder die Treibladungen in Airbags, insbesondere aber Produkte der Feuerwerkerei sowie Spezialeffekte
<u>Phytoplankton:</u>	Gesamtheit der im Freiwasserraum lebenden, im Wasser passiv treibenden phototrophen Organismen (Algen)
<u>Primärproduktion:</u>	Zuwachs an phototropher Biomasse (phototrophe Organismen, Cyano-Bakterien, Bakterien, Pflanzen)
<u>Retentat:</u>	Als Retentat wird die Lösung bezeichnet, die beim UO - Trennprozess von der Membran zurückgehalten wird.
<u>Scale-up:</u>	Scale-up ist eine aus dem Englischen (to scale up, vergrößern, erweitern) übernommene Bezeichnung für die in der chemischen oder biochemische Verfahrensentwicklung praktizierte Maßstabsvergrößerung der Herstellverfahren. Ziel ist der Bau einer technischen Produktionsanlage.
<u>Umkehrosmose:</u>	Wird auf eine Salzlösung ein von außen wirkender künstlicher Druck ausgeübt , der größer als der natürliche osmotische Druck ist, wandern Wassermoleküle von der Salzlösung durch die Membran in die Wasserphase, d.h. die Salzlösung verliert Wasser und wird dadurch konzentrierter. Diesen Vorgang nennt man Umkehrosmose UO, da er umgekehrt zur natürlich ablaufenden Osmose abläuft.
<u>UO:</u>	Abkürzung für Umkehrosmose
<u>WWA:</u>	Abkürzung für Wasserwirtschaftsamt, die Fachbehörde des örtlichen Landkreises für alle mit Wasser zusammenhängenden Fragen (Hochwasserschutz, Gewässerschutz, Wasserrecht, Entwässerung, Hydrologie)

Anhänge

Appendices

Anhang I
Attachment I

Englische Kurzfassung
English Summary

Anhang II
Attachment II

Fotos der NITREA®
Photos of NITREA®

Anhang III
Attachment III

Patentrecherche
Patent Search

Anhang IV
Attachment IV

Patentanmeldung WO 2004/099087
Patent Application for NITREA®
WO 2004/099087

Anhang I
Attachment I

Environmentally-Compatible Treatment of Nitrate-Containing Wastewaters (NITREA®)

1. Summary

1.1. Project Description

1.1.1 Initial Situation

The production of catalysts generates wastewaters containing inorganic constituents. Since catalyst production almost exclusively involves heavy metal nitrates, this wastewater carries a very large nitrate burden.

The 1985 governmental wastewater permit for the Heufeld, Germany, catalyst plant, which expired in 2005, permitted a daily discharge into the Mangfall river recipient of 8,800kg of nitrate (= 1,987kg of nitrate-N) in addition to heavy metal constituents. The wastewater volume was limited to approx. 720m³/day. The new wastewater permit, which took effect in 2006, stated an incremental plan allowing for:

from 01-01-2006

246.5kg of total nitrogen and 290m³ of wastewater/day

from 01-07-2007

65kg of total nitrogen and 260m³ of wastewater/day

from 01-07-2009

41.25kg of total nitrogen and 250m³ of wastewater/day

from 01-01-2012

18.75kg of total nitrogen and 250m³ of wastewater/day

As a summary, the nitrogen load in the final phase will have to be reduced to less than 1% of the original amount.

Due to the reasons stated below, we decided to attain the prescribed wastewater limits by means of reverse osmosis (RO). Under certain circumstances, RO allowed us to separate the nitrate from the wastewater and return it to the recycling chain. Other processes were found to present too many drawbacks, as is described below.

1.1.2 Project Planning and Implementation

Neither literature nor manufacturers of the membranes required for RO could provide any information or experience regarding the high sodium nitrate pressures and concentrations necessary for the project. While the draining values for individual stages of the membrane cascades could be calculated in theory, it was uncertain whether the assumed amount of cascades would turn out to be correct. Additional issues, including the wastewater's tendency to block membranes and the purity of the obtained sodium nitrate, remained unresolved. We therefore decided that, prior to constructing large-scale equipment, we would design a smaller-scale pilot plant (NEED) to gain experience and fine-tune many of the parameters required for the future large-scale plant. NEED was in operation for about a year and provided countless

valuable insights, which in turn contributed to avoiding many errors and other issues during the planning, construction and start-up of the full-scale plant.

Planning and construction of the large-scale plant (NITREA® = [German] [NITRatEntfernungsAnlage](#), *nitrate removal plant*) went smoothly and without disruption, with the exception of an interruption lasting about 6-9 months, caused by the fact that two key suppliers for planning and components had unexpectedly filed for bankruptcy. The NITREA® was commissioned in late 2005.

1.1.3 Experience With the NITREA After 2 Years of Operation

As anticipated, there were a number of disruptions or faulty sub-processes during the first few months of NITREA® operation. For example, we first had to conduct operational experiments to determine the proper method of application and the concentration of the anti-baking agent on the sodium nitrate crystals. This and a purity of sodium nitrate that meets specification are important prerequisites to marketing the nitrate.

Due to disruptions in the interaction between the various plant components, we were unable to consistently meet the required drain values for total nitrogen during the first 9 months of operation following the 2006 start-up. However, the situation continued to improve so that, from about Q4 of 2006, we not only succeeded in meeting the required limits on the overwhelming majority of occasions, but even managed to obtain significantly better values than those stipulated in the incremental plan (see 1.1.1).

Total Nitrogen Situation:

In January 2006, the concentration and load limits were frequently exceeded. The situation improved during the following months, and on many occasions the drain values came very close to meeting the limit. The new load and concentration limits (65kg/day and 250mg/L) that took effect on 01 July 2007 were so far comfortably and consistently met, and on most occasions we even managed to achieve the values demanded by the incremental plan's final stage (2012).

Heavy Metals Situation:

From the first day of operation in January 2006, the limits were comfortably met. On most occasions, the actual drain values were as little as 10% of the required limits.

Wastewater Volume Situation:

From Q2 of 2006, even those volume limits that only take effect in 2012 could comfortably be met. In 2007, the upstream production plant introduced only about 6% of the previous years' wastewater volume into the recipient. The remaining 94% was purified by NITREA to such a degree that it met the criteria for desalinated water and could be returned to operation. The plant's water consumption could thus be reduced by a magnitude that far exceeded our original projections. We had initially anticipated water savings of only about 18%.

1.1.4 Prospects for 2008 and the Future

After overcoming its initial teething problems, the NITREA® operational performance has been exceedingly satisfactory. All limits set by the authorities could be comfortably met and, on most occasions, even significantly outperformed.

The energy consumption levels for RO and EDA (evaporation plant with crystallisator) that had been pre-calculated by the technical planners turned out to be incorrect. The electricity consumption of the RO is slightly lower than assumed, and the electricity and steam consumption of the EDA is significantly higher than calculated. We had to find a new, ideal operating point for the nitrate's concentration during transfer from RO to the EDA. RO is currently operated using pressures up to 120bar to obtain higher nitrate concentrations and thus reduce the amount of energy required by the EDA.

At present, the NITREA® is being scaled up to accommodate larger wastewater volumes from the upstream production equipment. This extension takes into account all the improvements and insights that we have so far collected. In the future, we plan to conduct careful experiments to investigate even higher RO pressures. In addition to the increased electricity consumption, the membrane's load capacity (service life) is another factor to be considered here.

1.2. **Applicability of Technology**

1.2.1 Literature Search

Literature, and particularly patents, contain references to applying reverse osmosis to nitrate-containing ground water, wastewater or landfill leakage water. However, the described processes only relate to obtaining clean potable water, purified water (with nitrate and cations as waste substances) or process water (partially with returning of the nitrate-containing concentrate to the process, where possible). Yet none of these processes involve the consistent use of reverse osmosis at pressures exceeding 100bar until achieving energy equilibrium with the evaporation in combination with sodium nitrate exhibiting a degree of purity that allows for return into the recycling chain. The NITREA® process has been submitted as a patent application by Süd-Chemie AG and is currently still under review (WO 2004/099087).

1.2.2 Prerequisites for Applying the NITREA Technology

In principle, there are two ways to reduce the nitrate load of wastewater:

- ▶ The reductive chemical degradation of the nitrate ion to form nitrogen or
- ▶ The purely physical separation of the nitrate from the wastewater.

When, besides the nitrate, additional oxidisable organic substances are present, the biological denitrification would be the process of choice. With

relatively inexpensive investments, the only additional cost incurred besides the usual process expenses, such as energy or labour, involve the acid required for pH regulation and the disposal of the bacterial sludge.

In a number of businesses with a purely inorganic background, the wastewater does not contain any oxidisable substances. In these cases, the reducing agent has to be externally added. Five electrons are required to reduce nitrate-N to the nitrogen molecule, and since these have to be provided by a reducing agent, the reducing agent must be present in considerable quantities. Thus, whenever such processes involve larger amounts of nitrate, they become prohibitively expensive. It must be investigated whether physical processes such as RO would present a more economic and environmentally friendly solution.

Our site's wastewater does not contain any organic components and exhibits practically zero COD. To achieve chemical degradation of the nitrate, the required amount of reducing agent would have to be externally provided. Since pH increases during the reduction, acid must be added to again decrease pH: in essence, the nitrate is substituted by the added acid ion (chloride or sulphate), so the actual common salt load is preserved and will not decrease. There are other aspects, both from an economic and environmental point of view, that make the chemical degradation of nitrate in absence of accompanying organic substances even less appealing. For instance, the biological denitrification also generates

- ▶ sewage sludge (bacterial mass) that must be properly disposed at a landfill site
- ▶ the greenhouse gas N₂O

Besides nitrate, inorganic wastewaters typically contain other foreign substances. RO membranes will mostly retain dissolved cations and anions. When additional ions are dissolved in the wastewater, these will also be retained together with the nitrate. We can therefore expect the full spectrum of substances contained in the wastewater to also be present in the retentate. Provided that nitrate is to be recovered as a valuable substance – as is the case in our operation – it must be investigated how these added substances may be removed prior to and/or after being retained. It may also be possible to fully eliminate some substances from the process.

In our case, the wastewater contained:

- ▶ fine-crystalline solid substances
- ▶ heavy metal ions
- ▶ sodium ions
- ▶ ammonium ions
- ▶ nitrate
- ▶ carbonate
- ▶ chloride

Chloride was introduced into the wastewater through hydrochloric acid that was used for pH adjustments. The hydrochloric acid was replaced by nitric acid. Heavy metals were flocculated by alkaline precipitation and subsequently filtrated together with the solid substances. The remaining heavy metal ions still dissolved in the lower ppm limit range were removed by means of a sodium ion exchanger. Carbonates were acidified by nitric acid and thus converted to CO₂. As a result, the wastewater ultimately fed into RO contained no substances

except sodium ions, ammonium ions and nitrate ions.

It was not possible to remove ammonium ions during the preliminary stages. During RO, they are thus concentrated together with the sodium nitrate. In the evaporator, however, they will accumulate in the exhaust vapours and can be elutriated and subsequently returned to the ammonium chain via our plant's NH_3 stripper.

Every inorganic, nitrate-containing wastewater must be separately evaluated. Whenever there are ways to eliminate or remove foreign ions, the NITREA® technology can in principle be applied.

1.3. Environmental Benefits

The NITREA® essentially exhibits several environmental benefits when compared to the previously employed wastewater process.

- ▶ Return of sodium nitrate into the recycling chain
- ▶ Considerable savings of process water
- ▶ Reduction of metal loads introduced into recipient
- ▶ Reduction of common salt loads

Sodium nitrate, all of which was previously introduced into the recipient without further treatment, is now mostly removed from the wastewater (2006: about 5% of previous value; 2007: about .02% of previous value) with NITREA®. We are planning to even further reduce the amount discharged into the recipient in the future. The NaNO_3 removed from the wastewater is sold as crystalline NaNO_3 or, rarely, as a concentrated solution. The usual market specifications could be met without any problems.

In 2006, only 39%, and in 2007 as little as 6%, of the previous years' typical wastewater volume was discharged into the recipient. The remaining volume ($41,000\text{m}^3$ and $63,000\text{m}^3$, respectively) was purified and could be returned to operation as desalinated water. These volumes were not discharged into the recipient and did not have to be extracted from ground water, i.e. they remained within the site's water cycle.

The heavy metal loads introduced into the recipient could be reduced to 6% (2006) and about 1% (2007), respectively, of the typical previous amount by means of the refined purification process. The trend indicates that heavy metals are already below the AAS detection threshold.

The saline loads discharged into the recipient were drastically reduced when compared with previous volumes. They decreased to zero, since hydrochloric acid is no longer used for pH adjustments. Instead, we now use nitric acid that can be integrated into the nitrate cycle.

1.4. Other Environmentally-Relevant Aspects

1.4.1 Energy Considerations

The positive environmental aspects described in 1.3 obviously do not come free of charge. After all, nitrate has to be removed from the water. Both RO and in particular the downstream evaporation plant are major consumers of energy.

RO equipment consists of several sequentially- and/or parallel-connected pressure tubes and cascades. Every pressure stage needs two pumps, one to generate pressure and the second to obtain the circulation volume required for capacity. The higher the applied pressure, the higher the amount of energy required to operate the pumps.

The evaporation plant downstream from the RO requires electricity and steam. While multi-stage evaporation plants require less steam to operate, they also necessitate higher investments. Plant operators will have to individually determine their break-even point between investment and operating cost.

In 2006, the NITREA® used 570,000kWh for RO, 623,000kWh for evaporation (=1,193,000kWh) and 4,963t of steam. As was shown in 1.1.4, there is a point during the concentration of the NaNO₃ solution at which the RO process will consume more energy than the downstream evaporation. After conducting several experiments, the technical planners determined this point to be about 180g NaNO₃ per litre. As we know today, the evaporation consumes significantly more electricity/steam than was initially assumed during engineering. We are currently planning to extend the RO so that it produces a higher-concentration solution. While the RO will then use a greater absolute amount of electricity, this increase in consumption will be more than compensated by the savings in evaporation. On the whole, the NITREA® plant's specific energy consumption required to produce one tonne of NaNO₃ will be reduced.

1.4.2 Wastewater Volumes, Common Salt and Heavy Metal Loads

These environmental aspects were already considered and evaluated in 1.3.

1.5. Investment and Operational Cost of NITREA®

1.5.1 Investment Cost

The total investment amounted to € 8.865m, of which € 6.872m were eligible for governmental funding. The German Federal Ministry for the Environment granted a subsidy of € 2.061m.

1.5.2 NITREA® and Production Cost

When evaluating the financial impact on the products incurred by the NITREA® wastewater cost vs. that of the previous (pre-2006) wastewater treatment, an unexpected picture emerges. For comparison purposes, we analysed

Product A, which we produce in greater quantities than any other product (cost indicated in € per tonne of product).

Cost for 1t of Product A	NITREA®	Previous Wastewater Plant
Wastewater treatment (chemicals, energy, labour cost, maintenance, packaging, QC) + Depreciation + Wastewater fees (fictitious) - Savings through desalinated water - Earnings from sodium nitrate	€ 576	€ 1,405

Tab. 1: Cost impact on products through respective wastewater treatment methods: NITREA® vs. previous (pre-2006) wastewater plant. Costs are indicated in € per tonne of product.

As is evident from the table above, today's products carry only about 40% of the financial burden when compared with previous wastewater cost, which is also a remarkable and positive contribution of NITREA® to the site's overall economics. Even when the fictitious wastewater fees indicated in table 1 are factored out of the equation, NITREA® has a lower financial impact on the products than the previous process did.

Anhang II
Attachment II





INSIDE NITREA® - Building



REVERSE OSMOSIS



**FINAL PRODUCT
FROM WASTE WATER**



Umkehrosmoseanlage: links Hochdruckteil, rechts und im Hintergrund Mittel- und Niederdruckteil

Anhang III
Attachment III

Patentrecherchen zur Eliminierung von Nitrat aus Abwasser

=> file wpindex hca

=> s electro dialys? or electro dialys? or reverse osmosis? or hyperfiltrat?

L1 31415 ELECTRODIALYS? OR ELECTRO DIALYS? OR REVERSE OSMOSIS? OR HYPERFILTRAT?

L2 210263 AQUEOUS WATER? OR EFFLUENT? OR FOUL WATER? OR DRAIN WATER? OR WASTE WATER? OR SEWAGE? OE SEWARAGE? OR LIQUID WATER? OR USED WATER?

=> s nano3

L4 27502 NANO3

=> s nitrat?

L5 290786 NITRAT?

=> s l4 or l5

L6 306894 L4 OR L5

=> d l10 1-18 ti pa ab

THE ESTIMATED COST FOR THIS REQUEST IS 40,80 EUROS

DO YOU WANT TO CONTINUE WITH THIS REQUEST? (Y)/N:y

L10 ANSWER 1 OF 18 WPINDEX (C) 2002 THOMSON DERWENT

TI Removal and destruction of dissolved ***nitrate*** from ground water or aqueous ***effluents***, involves using concentrated ***nitrate*** solution as catholyte and spent catholyte as anolyte in electrochemical reduction process.

PA (VATT-N) VATTENFALL AB

AB WO 200240406 A UPAB: 20020802

NOVELTY - ***Nitrate*** is removed from water and ***effluents*** containing ***nitrate***, as concentrated ***nitrate*** solution. The concentrated solution is electrolyzed for eliminating ***nitrate*** by electrochemical reduction. The electrolysis is performed in several cycles in divided cell with anolyte and catholyte compartments. The concentrated solution is initially used as catholyte, and spent catholyte is used as anolyte.

DETAILED DESCRIPTION - Water and ***effluents*** containing 500 mg/L or less of ***nitrate***, is subjected to removal process where ***nitrate*** is removed as concentrated ***nitrate*** solution. The concentrated solution is subjected to electrolysis for ***nitrate*** elimination by electrochemical reduction. The electrolysis is performed in several cycles in a divided cell with anolyte and catholyte compartments. The concentrated ***nitrate*** solution is initially used as catholyte, and the spent catholyte is used as anolyte. An INDEPENDENT CLAIM is included for apparatus for removal and destruction of dissolved ***nitrate*** from ground water or aqueous ***effluents***. The apparatus has a ***nitrate*** removal unit and a ***nitrate*** destruction unit in the form of electrochemical cell divided into anolyte and catholyte compartments by a cationic exchange membrane. The ***nitrate*** enriched solution from removal unit initially enters the catholyte compartment. A unit is provided in the apparatus which enables the use of spent catholyte as anolyte in the destruction operation.

USE - For removing and destructing dissolved ***nitrate*** from ground water or aqueous ***effluents*** containing low ***nitrate*** concentration.

ADVANTAGE - The method is simple and effectively destructs the ***nitrates*** in the underground water or aqueous ***effluents*** into harmful products even when the ***nitrate*** concentration in the ***effluent*** is low. The catholyte from the first cycle is reused as anolyte in the next solution, therefore supply of solution for next cycle without an extra energy spending is enabled. The reduced ***nitrate*** products and unconverted ***nitrates*** are not discharged. The

anolyte is not contaminated and can be reused as flushing solution for removal step.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows schematic view of apparatus for removal and destruction of dissolved ***nitrate*** from ground water or aqueous ***effluents*** .

Anolyte compartment F

Catholyte compartment G

Cell H

Dwg.1/1

L10 ANSWER 2 OF 18 WPINDEX (C) 2002 THOMSON DERWENT

TI Nitrogen ***nitrate*** removal method from water e.g. well water, involves using ***waste*** ***water*** containing chemicals used for cleaning ***reverse*** ***osmosis*** membrane as source required for denitrification.

PA (FUSO-N) FUSO KENSETSU KOGYO KK

AB JP2002018486 A UPAB: 20020528

NOVELTY - Removal method of nitrogen ***nitrate*** involves selectivity permeating water (1) introduced through primary side of ***reverse*** ***osmosis*** membrane under pressure. Nitrogen ***nitrate*** present in water is reduced to nitrogen gas by adding denitrification bacteria and organic substance. ***Waste*** ***water*** containing chemical produced by cleaning ***reverse*** ***osmosis*** membrane, is used as a source required for denitrification.

USE - For removing nitrogen ***nitrate*** from water e.g. well water and underground water.

ADVANTAGE - The ***waste*** ***water*** containing organic substance produced by cleaning ***reverse*** ***osmosis*** membrane is recycled effectively, thereby reducing environmental load. Since the organic substance contained in ***waste*** ***water*** is used as hydrogen donor of denitrification, the addition of organic substance such as methanol is reduced and removal of nitrogen ***nitrate*** from water is carried out economically.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows explanatory diagram for removing nitrogen ***nitrate*** from water. (Drawing includes non-English language text).

Water 1

Dwg.1/2

L10 ANSWER 3 OF 18 HCA COPYRIGHT 2002 ACS

TI Ultrapure water production for semiconductor industries from reclaimed sewage

AB Water is a major, crit. utility for the semiconductor industry.

Currently, semiconductor manufg. facilities in Singapore use potable water supplied by the Public Utilities Board (PUB) as feed to generate ultra-pure water (UPW). This work focused on final UPW quality in terms of total org. C (TOC), residual ionic impurities, dissolved O₂, and particle count levels at the point-of-use, as required by the semiconductor industry, using reclaimed wastewater (NEWater) as feed. A pilot plant was commissioned by the Center for Advanced Water Technol. (CAWT); results are comparable with PUB potable water. NEWater produced by advanced tertiary treatment, using proven membrane technol., of secondary ***effluent*** at Bedok Water Reclamation Demonstration Plant in Singapore, could be a source to replace PUB potable water currently used by the semiconductor industry.

L10 ANSWER 4 OF 18 HCA COPYRIGHT 2002 ACS

TI ***Reverse*** ***osmosis*** applied to metal finishing wastewater

AB The electroplating industry is a great water consumer and, as a consequence, one of the biggest producers of liq. ***effluent*** .

There is a growing interest in developing methods for reclaiming metals from plating waste stream and recovery of water using membrane technol.

The application of ***reverse*** ***osmosis*** to the global ***effluent*** from the electroplating industry was studied. The results show that there is 75-95% recovery of water and nearly total removal of metals.

L10 ANSWER 5 OF 18 HCA COPYRIGHT 2002 ACS

TI Low cost reclamation using the Advanced Integrated Wastewater Pond Systems Technology and ***reverse*** ***osmosis***

AB Sustainability of wastewater reclamation and reuse schemes is often limited by the increase in salt concn. which occurs with each water use. This pilot study showed the cost of reclaiming wastewater and removing salt can be dramatically decreased by integrating recent advances in wastewater pond design, solids sepn. equipment, and membrane technol. ***Effluent*** from an advanced integrated wastewater pond (AIWP) facility was clarified in a Krotta Supracell dissolved air flotation (DAF) unit and slow sand filter (SSF) prior to final treatment in an Expertise S.r.l. ***reverse*** ***osmosis*** (RO) unit. AIWP facility ponds removed an av. of 82% sol. BOD and 80% sol. N. Following clarification, filtration, and RO treatment, pollutant removals were >99% sol. BOD, >99% sol. N, and 98% total dissolved solids (TDS). Based on membrane fouling rate data, the cleaning interval for RO membranes in a full-scale AIWP-RO facility would be >100 days. This interval is on par with that typically obsd. in full-scale reclamation facilities treating secondary activated sludge ***effluent*** with micro-filtration prior to ***reverse*** ***osmosis***. A 4 million L/day AIWP-RO facility is expected to produce permeate water at substantially lower cost and lower energy consumption (\$698 US dollars and 443 kWh/million L treated) than a system of equal capacity using conventional activated sludge secondary treatment followed by micro-filtration and ***reverse*** ***osmosis*** (\$1274 US dollars and 911 kWh/million L treated). This cost and energy differential is attributable to lower capital and operating expenses of AIWP technol. vs. activated sludge.

L10 ANSWER 6 OF 18 HCA COPYRIGHT 2002 ACS

TI Non-conventional treatment of treated municipal wastewater for ***reverse*** ***osmosis***

AB High-quality potable water can be produced at a reasonable cost if ***reverse*** ***osmosis*** (RO) technol. is applied to renovate secondary/tertiary urban wastewater ***effluent***. Such implementation yields advantages in Kuwait: satisfying increasing agricultural, industrial, and domestic demands for good quality water free from viruses, bacteria, and other microbials while preserving natural strategic water resources; reducing environmental pollution from direct discharge of secondary/tertiary municipal ***effluent*** to the sea; and meeting unexpected emergency shortages of freshwater produced from seawater desalination for certain domestic applications. This work assessed the tech. feasibility and economics of implementing RO technol. to renovate Kuwaiti wastewater-treated ***effluent***. Design of pretreatment, exptl. set-up, results, and data anal. of RO desalination of municipal wastewater are discussed. Results indicated wastewater can be treated to produce an excellent permeate quality almost devoid of salts and pollutants.

L10 ANSWER 7 OF 18 HCA COPYRIGHT 2002 ACS

TI Using a membrane bioreactor/ ***reverse*** ***osmosis*** system for indirect potable reuse

AB The City of McAllen, Texas, with the assistance of CH2M HILL, has pilot tested an integrated membrane bioreactor (MBR)/ ***reverse*** ***osmosis*** (RO) treatment train to reclaim municipal wastewater to a quality suitable for use as a new drinking water supply in the process called indirect potable reuse. Previous testing by the City (Phase 1) demonstrated the applicability and cost of microfiltration (Memcor and ZeeWeed systems) to enhance the quality of secondary ***effluent***

for subsequent treatment by RO and the feasibility of a membrane bioreactor system (ZenoGem) to produce RO feedwater directly from minimally processed sewage. Phase 2 testing (this paper) is designed to demonstrate reliable operation of MBR/RO treatment for processing screened, degrittied sewage and that the ***effluent*** from such a train can meet all federal primary and state secondary drinking water regulations and comply with anticipated State requirements for indirect potable reuse. Results show the ZenoGem process to be reliable, require minimal operator attention and maintenance, produce an ***effluent*** that can be processed by RO with little fouling and that easily exceeds the city's current ***effluent*** discharge requirements relative to BOD, TSS and ammonia. The ZenoGem permeate quality exceeds RO feedwater criteria for turbidity and silt d. index and RO system performance confirms minimal membrane fouling by particles. However, the high Ca hardness and phosphate levels in the city's wastewater (and ZenoGem permeate) caused mineral pptn. within the RO system when operated at higher recoveries. Pptn. can be controlled, however, by increased acidification of the RO feedwater.

L10 ANSWER 8 OF 18 HCA COPYRIGHT 2002 ACS

TI The use of membrane processes for ***waste*** ***water*** treatment

AB ***Reverse*** ***osmosis*** (RO) and ultrafiltration (UF) are the most used membrane processes in wastewater treatment. The main wastewater generating domains are oil, chem., textile, food, pulp and paper, metallurgical industries, as well as transport, metal working, wood preservation, and domestic waste landfill. These wastewaters contain fats and vegetable oils, oil products, mineral salts, metal hydroxides, inks, dyestuff, pigments, latexes, emulsions, etc. A special category is the leachate from domestic waste landfills.

L10 ANSWER 9 OF 18 HCA COPYRIGHT 2002 ACS

TI Water and materials recovery from fertilizer industry acidic ***effluents*** by membrane processes

AB Recent developments in membrane technol. are promising as regards drastic redn. of ***effluents*** from process plants, through cleaning and recycling polluted streams until recently considered untreatable. This paper outlines specific R & D activities in this direction. Results are reported, of a study in progress, towards recycling various ***effluent*** streams from a fertilizer industrial complex with the use of RO membrane technol. The scope of this study is to det. the tech. and economic feasibility of a dual process target: A) Cong. selected ***effluent*** streams contg. valuable compds. and reusing them in fertilizer prodn. processes; at present, the cost of treatment (before release) of these environmentally offensive streams is high. B) Obtaining high quality membrane permeate water to be used in steam prodn., and for improving cooling-water quality, thus minimizing fresh water consumption. Two specific examples are discussed: one of a stream rich in ***nitrate*** and ammonium ions and another of a highly acidic ***effluent***, rich in fluorosilicic and fluoride ions. Results from bench and short-term pilot scale tests are encouraging with regard to the tech. feasibility of membrane processes for achieving the targets set. These test results are further used to det. membrane rejection characteristics, to guide the selection of appropriate membranes, and to det. the process conc. and permeate quality (as a function of recovery) as well as the necessary pretreatment. Preliminary economic evaluations are also summarized which take into account the benefits from materials and water reuse, and from the significantly reduced loads of the ion-exchange facility (for water demineralization) and of the final wastewater treatment plant. These results suggest that the application of membrane technol. is promising for more efficient and environmentally friendlier plant operation.

L10 ANSWER 10 OF 18 HCA COPYRIGHT 2002 ACS

TI Membrane bioreactors for water recycling

AB The City of San Diego was awarded a grant from the Bureau of Reclamation to study the feasibility of membrane bioreactors (MBRs) for water reclamation. Based on the findings of the 1st phase of the project, the project team concluded that a parallel comparison of com. available MBR systems needed to be evaluated at pilot-scale. Two submerged MBR systems were evaluated at the Aqua 2000 Research Center in Escondido, California. The project was designed to evaluate the MBR performance treating municipal wastewater and the feasibility of MBR permeate as a feed source for thin film composite ***reverse*** ***osmosis*** (RO) membranes. The 1st part of the project was dedicated to operating both MBRs in a nitrification and denitrification mode. After completion of Part 1 of the project, both MBR systems were retrofitted and operated in a nitrification only mode. Throughout both parts of the study, the ***effluent*** from each MBR was fed to 2 sep., single stage RO pilot systems. Both MBR systems showed high BOD removal with values below the detection limit, and significant TOC redn. The ***effluent*** turbidities from the MBRs were consistently <0.1 NTU. Both MBRs also produced a high quality ***effluent*** that could be used by thin film composite RO membranes with minimal fouling.

L10 ANSWER 11 OF 18 HCA COPYRIGHT 2002 ACS

TI A novel membrane-anaerobic digestion approach for wastewater treatment and water reclamation

AB In response to increasing demands for potable water in Southern California, the Orange County Water District and Sanitation District have developed a joint Groundwater Replenishment (GWR) System. This project will treat secondary wastewater ***effluent***, currently discharged to the ocean, to produce high-quality water for recharge of the Orange County groundwater basin and injection into a seawater intrusion barrier. The 3-phase project, beginning in 2003, will ultimately produce 100,000 acre-ft/yr by 2020. Phase 1 of the GWR project, with a capacity of .apprx.80 mgd, has been conceptualized and the preliminary design has begun. Phase 1 adopts the add-on approach. Microfiltration (MF), followed by ***reverse*** ***osmosis*** (RO), is to be added on to the end of the secondary treatment process to produce high-quality water for reuse. Phases 2 and 3 of the GWR system project, however, present a no. of different challenges including a shortage of land, high costs assocd. with addnl. secondary wastewater treatment facilities, and the disposal of addnl. biosolids. A new treatment approach that utilizes membrane processes in combination with anaerobic biol. treatment could alleviate such problems. The proposed approach utilizes the MF process to treat primary ***effluent*** followed by RO, or nanofiltration (NF), to conc. sol. BOD and produce a high-quality ***effluent*** for reuse. The RO conc., which is free of suspended material, is then treated in a high-rate anaerobic digestion process that eliminates the need for conventional secondary activated sludge treatment. The new membrane-anaerobic digestion approach has many advantages over the conventional approach of full secondary wastewater treatment followed by add-on membrane treatment. Preliminary ests. indicate that the new process combination has the potential of a lower overall power requirement, no secondary activated sludge treatment, greater biogas prodn. and substantially less biosolids prodn. The process will produce an equiv. high-quality product water and could have a significantly lower capital cost. This paper presents details of the process as well as preliminary pilot plant results from continuous testing of the new treatment approach at Orange County.

L10 ANSWER 12 OF 18 HCA COPYRIGHT 2002 ACS

TI Using a membrane bioreactor/ ***reverse*** ***osmosis*** system for indirect potable reuse

AB The City of McAllen, Texas, with the assistance of CH2M HILL and the

co-sponsorship of the US Bureau of Reclamation (BOR), Elec. Power Research Institute, and the Texas Water Development Board, has pilot tested an integrated membrane bioreactor (MBR)/ ***reverse*** ***osmosis*** (RO) treatment train to reclaim municipal wastewater to a quality suitable for use as a new drinking water supply in the process called indirect potable reuse. Previous testing by the City (Phase 1) demonstrated (1) the applicability and cost of microfiltration (Memcor and ZeeWeed systems) to enhance the quality of secondary ***effluent*** for subsequent treatment by RO and (2) the feasibility of a membrane bioreactor system (ZenoGem) to produce RO feedwater directly from minimally processed sewage (Lozier and Hines, 1999). Phase 2 testing, reported here, is designed to demonstrate, when treating screened, degritted sewage, reliable operation of both the MBR and RO processes and that the ***effluent*** from such a train can meet all federal primary and State secondary drinking water regulations and comply with State requirements for indirect potable reuse. Results show the ZenoGem process to be reliable, require minimal operator attention and maintenance, produce an ***effluent*** that can be processed by RO with little fouling and that easily exceeds the city's current ***effluent*** discharge requirements relative to BOD, TSS and ammonia. The ZenoGem permeate quality exceeds RO feedwater criteria for turbidity and silt d. index and RO system performance confirms minimal membrane fouling by particles. However, the high Ca hardness and phosphate levels in the city's wastewater (and ZenoGem permeate) caused mineral pptn. within the RO system when operated at higher recoveries. Pptn. can be controlled, however, by increased acidification of the RO feedwater.

L10 ANSWER 13 OF 18 HCA COPYRIGHT 2002 ACS

TI The first year of operation - surface and ground water ***reverse*** ***osmosis*** facilities at Chesapeake, Virginia

AB Chesapeake, Virginia recently completed a major upgrade to its existing water treatment plant (WTP). The upgraded facility is believed to be the largest plant in the US that treats surface water and groundwater by ***reverse*** ***osmosis*** (RO) for consumption as potable water. Approx. 30,280 m³/day (8 million gal/day [mgd]) of surface water RO and 15,140 m³/day (4 mgd) of groundwater RO are installed and operable. The upgrade was necessary to address treatment challenges resulting from the effect of intermittent salt water intrusion on the Northwest River, the surface water source. Unique design, construction, start-up, and operation aspects of the new facilities are discussed. Data are presented documenting treatment unit performance. Special attention is given to unique challenges assocd. with operating a conventional surface water treatment plant (rapid mix with alum addn., flocculation, sedimentation, filtration) as a pretreatment step for RO treatment. The ability of pretreatment units to produce quality feedwater for surface water RO is affected by issues including varying surface water quality, source water temp., chem. dose, and filter ***effluent*** pH and alky. Numerous upgrades to existing facilities were provided to enable the pretreatment system to address these issues, enabling the existing plant to reliably produce quality feedwater for the surface water RO system.

L10 ANSWER 14 OF 18 HCA COPYRIGHT 2002 ACS

TI Improvement of ***waste*** ***water*** treatment, water recycling, and efficiency in the dairy industry by combined membrane processes

AB In industrialized countries, food processing is a major source of environmental pollution. In the dairy industry, end-of-pipe technologies still predominate. For more advanced processing of dairy industry substances, there are many potential applications for membrane processes. In pilot studies performed by the Fraunhofer Institute for Environmental, Safety, and Energy Technol. in cooperation with a small dairy company, membrane processes were successfully used to process whey more efficiently and environmentally friendly. This resulted in reduced operating costs and increased capacity for processing plants. Ultrafiltration effectively

improved protein, fat, and solids sepn., yielding products more uniform in appearance and compn. Nanofiltration devices were most effective in demineralization processes. The load of harmful substances in wastewater was significantly reduced (COD redn. by 50-70%) from the original loading. Based on the success of these results, an industrial scale membrane filtration plant was constructed and installed at the dairy company. An overview of membranes, their utilization in the dairy industry, and results of the pilot study, are presented.

L10 ANSWER 15 OF 18 HCA COPYRIGHT 2002 ACS

TI Application of membrane bioreactor (MBR) technology for water reclamation
AB In Oct. 1998, San Diego, California, was awarded a grant from the Bureau of Reclamation to study the feasibility of using membrane bioreactors (MBR) for water reclamation. Based on findings from the first phase of the project (S. Adham, et al., 1998), it was concluded that a parallel comparison of com. available MBR systems needed to be evaluated at pilot-scale. Two submerged MBR systems, manufd. by Zenon Environmental Systems, Inc. and Mitsubishi Rayon Corporation, were evaluated at the Aqua 2000 Research Center in Escondido, California. The project was designed to evaluate the feasibility of using MBR permeate treating municipal wastewater as a feed source for thin film composite ***reverse*** ***osmosis*** (RO) membranes. The first part of the project was dedicated to operating both MBR in a nitrification and denitrification mode. After completing Part 1, both MBR systems were retrofitted and operated in a nitrification only mode. Throughout both parts of the study, ***effluent*** from each MBR was fed to 2 sep., single-stage RO pilot systems. Both MBR systems showed high BOD removal with values below detection limits, and significant total org. C redn. ***Effluent*** turbidity from MBR were consistently <0.1 NTU. Both MBR also produced a high quality ***effluent*** which could be used by thin film composite RO membranes. Although the MBR systems did not demonstrate inorg. N removal at all points of the study, a better aeration system design would have improved removals.

L10 ANSWER 16 OF 18 HCA COPYRIGHT 2002 ACS

TI Variations of landfill leachate's properties in conjunction with the treatment process
AB A study was done on the variations of water quality parameters, in conjunction with the processing steps, installed for the treatment of leachate from a sanitary landfill. The leachate was primarily subjected to biol. treatment, composed of anaerobic digestion, aerobic treatment, and rotating biol. contact in series. The ***effluent*** from the rotating biol. contact process was further treated by combination of flocculation-sedimentation and adsorption processes. It was polished by the ***reverse*** ***osmosis*** process before discharge. The quality of raw leachate, of influents to and of ***effluents*** from the ***reverse*** ***osmosis*** process was assessed and compared. To det. size-dependent behavior of org. materials, analyses were made for the fractionated samples through ultrafiltration. The overall treatment efficiency was .apprx.98% for removal of org. materials. Most of the org. materials were in the low mol. wt. range. About 95% of the BOD was exerted by the fraction of org. material of which cut-off mol. wt. was <500. The anal. of mol. wt. distribution confirmed that the org. materials resistant to the removal by the treatment process were humic substances, of which cut off mol. wt. was >500. The ***reverse*** ***osmosis*** process showed a high efficiency for removal of high mol. wt. constituents. However, the final ***effluent*** showed an unexpectedly high O demand.

L10 ANSWER 17 OF 18 HCA COPYRIGHT 2002 ACS

TI Cesium/sodium separation by nanofiltration-complexation in aqueous medium
AB Some nuclear ***effluents*** contain traces of radioactive elements in Na salt media from which radioactive Cs must be sepd. Various processes

like liq./liq. exhn. and ion exchange can perform such sepn., but they produce addnl. wastes. Nanofiltration was selected as a new sepn. process that may allow a large vol. redn. without generating addnl. wastes. Nanofiltration is a pressure-driven membrane process, a cross between ultrafiltration and ***reverse*** ***osmosis***, that can sep. species at the ionic scale. To perform the sepn. of Cs from aq. media with high salt content, a nanofiltration process was combined with a Cs-selective complexation step. Ligands that were known to be highly Cs-selective in org. solvents were synthesized and modified to make them water sol. Ligands such as resorcinarenes or calixarenes were then tested through a nanofiltration system. One of these allowed 90% Cs removal of in an aq. medium contg. 250 g/L of ***NaNO₃***. By combining 2 such nanofiltration-complexation stages, it is now possible to remove 99% of trace-level radioactive Cs.

L10 ANSWER 18 OF 18 HCA COPYRIGHT 2002 ACS

TI ***Electrodialysis*** as a purification technology in the sugar industry

AB Thanks to recent improvements in both the structure of anion-exchange membranes and in the design of stacks (operating at temps. up to 60 .degree.C), ***electrodialysis*** can be considered as one of the technologies that can help improve the cost-effectiveness of sugar factories by: (i) controlling org. fouling, (ii) reducing waste ***effluents*** and pollution loads, (iii) improving sugar yields, (iv) reducing the vol. of molasses, (v) and saving capital costs. The operating results of a com. plant in Europe after are presented, along with a detailed material balance.

=> d que l14

L1 (31620)SEA ELECTRODIALYS? OR ELECTRO DIALYS? OR REVERSE OSMOSIS? OR HYPERFILTRAT?

L2 (267006)SEA AQUEOUS WATER? OR EFFLUENT? OR FOUL WATER? OR DRAIN WATER? OR WASTE WATER? OR SEWAGE? OR SEWARGAGE? OR LIQUID WATER? OR USED WATER?

L9 31620 SEA L1

L10 267006 SEA L2

L11 4017 SEA L9 AND L10

L12 309639 SEA NANO3 OR NITRAT?

L13 194 SEA L11 AND L12

L14 10 SEA L13/TI

=> d l14 1-10 bib ab

THE ESTIMATED COST FOR THIS REQUEST IS 36,20 EUROS
DO YOU WANT TO CONTINUE WITH THIS REQUEST? (Y)/N:y

L14 ANSWER 1 OF 10 WPINDEX (C) 2002 THOMSON DERWENT

AN 2002-298415 [34] WPINDEX

DNC C2002-087413

TI Nitrogen ***nitrate*** removal method from water e.g. well water, involves using ***waste*** ***water*** containing chemicals used for cleaning ***reverse*** ***osmosis*** membrane as source required for denitrification.

DC D15

PA (FUSO-N) FUSO KENSETSU KOGYO KK

CYC 1

PI JP 2002018486 A 20020122 (200234)* 7p

ADT JP 2002018486 A JP 2000-206050 20000707

PRAI JP 2000-206050 20000707

AB JP2002018486 A UPAB: 20020528

NOVELTY - Removal method of nitrogen nitrate involves selectivity permeating water (1) introduced through primary side of reverse osmosis

membrane under pressure. Nitrogen nitrate present in water is reduced to nitrogen gas by adding denitrification bacteria and organic substance. Waste water containing chemical produced by cleaning reverse osmosis membrane, is used as a source required for denitrification.

USE - For removing nitrogen nitrate from water e.g. well water and underground water.

ADVANTAGE - The waste water containing organic substance produced by cleaning reverse osmosis membrane is recycled effectively, thereby reducing environmental load. Since the organic substance contained in waste water is used as hydrogen donor of denitrification, the addition of organic substance such as methanol is reduced and removal of nitrogen nitrate from water is carried out economically.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows explanatory diagram for removing nitrogen nitrate from water. (Drawing includes non-English language text).

Water 1

Dwg.1/2

L14 ANSWER 2 OF 10 WPINDEX (C) 2002 THOMSON DERWENT

AN 2000-515492 [47] WPINDEX

DNC C2000-153877

TI Process for separating ***effluent*** condensate water containing ammonium ***nitrate*** into two reusable components using successive ***reverse*** ***osmosis*** stages.

DC D15 E35

IN HANCZ, P; KOHLHEB, R; KOZIOL, T; NOWORYTA, A; PIWOWARSKI, S; PROKUSKI, F; SWITALSKI, R

PA (UWAT-N) UWATECH UMWELT & WASSERTECHNIK GMBH

CYC 25

PI DE 19901571 A1 20000720 (200047)* 5p

EP 1020407 A2 20000719 (200047) DE

R: AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

ADT DE 19901571 A1 DE 1999-19901571 19990116; EP 1020407 A2 EP 2000-100388 20000108

PRAI DE 1999-19901571 19990116

AB DE 19901571 A UPAB: 20000925

NOVELTY - Treating condensate effluent waters containing ammonium nitrate by successive reverse osmosis to yield a process water stream and a concentrate which is recycled.

DETAILED DESCRIPTION - Process for separating ammonium nitrate-containing condensate effluent water from an evaporation unit into two reusable streams comprises the stages of :

(i) separating the condensate effluent water into a concentrate solution (C1) and a permeate (P1) in a first reverse osmosis stage;
(ii) leading the permeate (P1) into a second reverse osmosis stage and separating it into a permeate (P2) which can be used as process water, and a concentrate solution (C2) which is incorporated into the condensate effluent water stream entering the first reverse osmosis stage; and
(iii) leading the concentrate solution (C1) into a third reverse osmosis stage and separating it into a permeate (P3) which is incorporated into the condensate effluent water stream entering the first reverse osmosis stage, and into a concentrate solution (C3) which is recycled to the evaporation unit.

USE - For treatment of ammonium nitrate-containing condensate effluent waters from evaporation units to yield a process water stream and a concentrate which is recycled to the evaporator.

ADVANTAGE - The process does not use expensive or complex equipment, uses no consumable supplies such as ion exchangers, is economical to operate, has a low energy consumption, and converts the effluent into useful process- or cooling water and a concentrate which is recycled to the evaporator.

Dwg.1/1

L14 ANSWER 3 OF 10 WPINDEX (C) 2002 THOMSON DERWENT

AN 1991-205223 [28] WPINDEX

DNC C1991-089174

TI Treatment of garbage and night soil based ***waste*** ***water***
- involves ***nitrating***, denitrating, filtering then effecting
reverse ***osmosis*** and concentrating liq..

DC D15

PA (EBAI) EBARA INFILCO KK; (EBAR) EBARA SOGO KENKYUSHO KK

CYC 1

PI JP 03131394 A 19910604 (199128)*

JP 06051200 B2 19940706 (199425) 4p

ADT JP 03131394 A JP 1989-269200 19891018; JP 06051200 B2 JP 1989-269200
19891018

FDT JP 06051200 B2 Based on JP 03131394

PRAI JP 1989-269200 19891018

AB JP 03131394 A UPAB: 19930928

Garbage and night soil based waste water in nitrated and denitrated by aerating in presence of nitrating bacteria and denitrating bacteria. Water coming from nitrating and denitrating step is divided into solid and membrane filtrate by using ultrafiltration membrane or fine filter membrane. Membrane filtrate is subjected to reverse osmosis treatment with reverse osmosis membrane to divide it into membrane filtrate and conc liq. Conc liq is fed into exhaust gas cooling chamber of garbage incineration furnace to dry it by evapn.

ADVANTAGE - prodn of flocculated sludge which hinders treatment of sludge can be prevented.

L14 ANSWER 4 OF 10 WPINDEX (C) 2002 THOMSON DERWENT

AN 1979-76468B [42] WPINDEX

TI Treatment of ***waste*** ***water*** contg. ***nitrate*** ions
- by ***reverse*** ***osmosis*** or ***electrodialysis***, to
give pure nitric acid soln. and reusable water.

DC D15 E36

PA (DAID-N) DAIDO KAGAKU SOUCHI

CYC 1

PI JP 54117150 A 19790911 (197942)*

PRAI JP 1978-24227 19780302

AB JP 54117150 A UPAB: 19930901

Waste water contg. NO₃ is desalted by a reverse osmosis film or an electrolytic dialysis appts. Desalted water having low NO₃-concn. which is reusable is obtd. As required, metallic components contained in the waste water is removed by alkali neutralisation before the desalting process.

The remaining waste water having a high NO₃-concn. is treated in an evaporator to obtain water having higher NO₃-concn. After an inorganic acid is added to the water having the higher NO₃-concn. to cause double decomposition, HNO₃ soln. is extd. therefrom with neutral phosphoric acid ester system solvent. Thereafter, the HNO₃ soln. contg. the solvent is contacted with water to obtain pure HNO₃ soln.

Reusable water and the pure HNO₃ soln. are recovered from the waste water contg. NO₃-.

L14 ANSWER 5 OF 10 WPINDEX (C) 2002 THOMSON DERWENT

AN 1977-63574Y [36] WPINDEX

TI ***Nitrate*** removal from ***waste*** ***water*** by
reverse ***osmosis*** - with addn. of surfactant to reduce the
nitrate ion permeability.

DC D15 E36

PA (NREN) JAPAN WATER TREATMENT CO LTD; (MITU) MITSUBISHI CHEM IND LTD

CYC 1

PI JP 52087861 A 19770722 (197736)*

JP 59004199 B 19840128 (198408)

PRAI JP 1976-3441 19760114

AB JP 52087861 A UPAB: 19930901

In a treatment of nitrate-contg. waste water by a reverse osmosis process, the improvement comprises previously adding a surfactant, e.g. an anionic surfactant (Na alkyl-benzene sulphonate, an ester of a higher alcohol and H₂SO₄) and a nonionic surfactant (a polyoxyethylene-type surfactant) etc. in amts. of >5 ppm, pref. 10-100 ppm so that the NO₃- permeability is lowered to a large extent even in the presence of Na₂SO₄ and NaCl etc.

L14 ANSWER 6 OF 10 HCA COPYRIGHT 2002 ACS

AN 126:12374 HCA

TI Development of ***electrodialysis*** with bipolar membrane for the treatment of concentrated ***nitrate*** ***effluents***

AU Graillon, Sylvie; Persin, Francoise; Pourcelly, Gerald; Gavach, Claude

CS Laboratory of Materials and Membrane Processes, UMR 9987, CNRS, BP 5051, Montpellier, 34033/1, Fr.

SO Desalination (1996), 107(2), 159-169

CODEN: DSLNAH; ISSN: 0011-9164

PB Elsevier

DT Journal

LA English

AB Reprocessing of nuclear fuel gives concd. liq. wastes. An important effluent produced is NH₄NO₃ soln. The treatment of this soln. by electrodialysis using bipolar membranes is complicated by the leakage of NH₃ through the membranes. The treatment involves a 2-step process: NH₃ stripping after neutralization of NH₄NO₃ by NaOH (or KOH) followed by a regeneration of NaOH (or KOH) by electrodialysis with a bipolar membrane, which also produces HNO₃. This process allows the regeneration of HNO₃ and base which can be recycled in the industrial process and is an example of a clean technol. with zero effluent prodn. (zero nitrate rejection).

L14 ANSWER 7 OF 10 HCA COPYRIGHT 2002 ACS

AN 124:125979 HCA

TI Trace level sepn. of zinc sulfate and lead ***nitrate*** from toxic ***effluent*** streams by ***reverse*** ***osmosis*** modular systems

AU Hanra, M. S.; Ramachandhran, V.

CS Desalination Div., Bhabha Atomic Research Centre, Bombay, 400085, India

SO Separation Science and Technology (1996), 31(1), 49-61

CODEN: SSTEDS; ISSN: 0149-6395

PB Dekker

DT Journal

LA English

AB Sepn. of trace toxic metallic constituents from wastewater by membrane processes was studied. Removal of ZnSO₄ and Pb(NO₃)₂ in low concns., esp. in the millimolar range, using cellulose acetate and thin film composite-polyamide membranes assembled in plate-n-frame modules is reported. Sepn. data are presented as a function of concn. and pressure in single and mixed solute systems at low feed flow rates. Under the exptl. conditions for dil. feed solns., a decline in solute sepn. at very low concns. and at high pressures were obsd. Solute and solvent transport across the membranes was analyzed in terms of pure water permeability const. (A) and solute transport parameters using Kimura-Sourirajan's transport equations as applied to very dil. feed systems. Solute sepn. is predicted for various product permeation velocities and compared with exptl. data.

L14 ANSWER 8 OF 10 HCA COPYRIGHT 2002 ACS

AN 95:85651 HCA

TI ***Reverse*** ***osmosis*** separation of sulfate, ***nitrate***, and ammonia from mining ***effluents***

AU Malaiyandi, M.; Sastri, V. S.

CS Health Protect. Branch, Health and Welfare, Ottawa, ON, Can.

SO Separation Science and Technology (1981), 16(4), 371-6

CODEN: SSTEDS; ISSN: 0149-6395

DT Journal

LA English

AB Cellulose acetate [9004-35-7] membranes (osmonics) were characterized in terms of the pure water permeability const., solute transport parameter, and mass transer coeff. with NaCl soln. as the ref. system. Reverse osmosis behavior of SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₃, and some metal ions was studied as a function of pressures of 100-300 psig. Mining wastewater contg. NH₃, NO₃⁻, SO₄²⁻, Ca, Mg, Fe, Cu, and Zn, were subjected to reverse osmosis at 300 psig, and product water of suitable quality for use in recycle operations was obtained.

L14 ANSWER 9 OF 10 HCA COPYRIGHT 2002 ACS

AN 93:12614 HCA

TI Studies of possible purification of ***waste*** ***waters*** in production of ammonium sulfate and ammonia ***nitrate*** using ***reverse*** ***osmosis***

AU Shvangiradze, A. V.; Kurtskhaliya, Ts. S.; Tsirgvava, T. A.; Partsvaniya, D. A.; Makashvili, M. A.

CS Nauchno-Proizvod. Ob'edin. "Lakokraspokrytie", Khotkovo, USSR

SO Izvestiya Akademii Nauk Gruzinskoi SSR, Seriya Khimicheskaya (1979), 5(3), 262-6

CODEN: IGSKDH; ISSN: 0132-6074

DT Journal

LA Russian

AB Reverse osmosis is used to purify wastewaters from the prodn. of mineral fertilizers and ammonium salts. Cellulose acetate [9004-35-7] membranes were tested for this purpose. Best purifn. results were obtained at 90 atm with permeability of membranes of min. 300 L/m²/day. Impurities from effluents from prodn. of (NH₄)₂SO₄ were removed .ltoreq.90% and those for the NH₄NO₃ .ltoreq.85%. Purified effluents agree with requirements put on recycled water and can therefore be reused in the technol. process of manuf. of both fertilizers. When using the purified and recycled water, the concns. of (NH₄)₂SO₄ and NH₄NO₃ can be increased to 20%.

L14 ANSWER 10 OF 10 HCA COPYRIGHT 2002 ACS

AN 90:11780 HCA

TI Purification of ***waste*** ***water*** from ammonium sulfate and ***nitrate*** production by ***electrodialysis*** with ion exchange membranes

AU Shvangiradze, A. V.; Kurtskhaliya, Ts. S.; Abuladze, Ch. Z.; Kakauridze, R. G.

CS Nauchno-Proizvod. Ob'edin. "Lakokraspokrytie", Khotkovo, USSR

SO Izvestiya Akademii Nauk Gruzinskoi SSR, Seriya Khimicheskaya (1978), (2), 160-4

CODEN: IGSKDH; ISSN: 0132-6074

DT Journal

LA Russian

AB A lab. electrodialyzer, with 80 cm² MK-40 and MA-40 resin membranes, was used to det. the optimum conditions for the purifn. of effluents contg. .apprx.1 g/L of (NH₄)₂SO₄ or NH₄NO₃, and for the recovery of valuable products. The removal of the NH₄⁺ salts was independent of the flow rate up to 5 L/h, but increased with the applied potential up to 260 V. The performance dropped significantly at higher flow rates and higher potentials. By recirculating the brine, the concn. of (NH₄)₂SO₄ and NH₄NO₃ in the waste discharge could be increased to 50-60%, while maintaining a 80-90% removal efficiency.

=> d ti 1-5 l16

THE ESTIMATED COST FOR THIS REQUEST IS 1,41 EUROS
DO YOU WANT TO CONTINUE WITH THIS REQUEST? (Y)/N:y

L16 ANSWER 1 OF 182 WPINDEX (C) 2002 THOMSON DERWENT DUPLICATE 1

TI Removal and destruction of dissolved **nitrate** from ground water or aqueous **effluents**, involves using concentrated **nitrate** solution as catholyte and spent catholyte as anolyte in electrochemical reduction process.

L16 ANSWER 2 OF 182 HCA COPYRIGHT 2002 ACS

TI Effect of operating conditions on the separation of ammonium and **nitrate** ions with nanofiltration and **reverse osmosis** membranes

L16 ANSWER 3 OF 182 HCA COPYRIGHT 2002 ACS

TI **Reverse osmosis** applied to metal finishing wastewater

L16 ANSWER 4 OF 182 HCA COPYRIGHT 2002 ACS

TI Low cost reclamation using the Advanced Integrated Wastewater Pond Systems Technology and **reverse osmosis**

L16 ANSWER 5 OF 182 HCA COPYRIGHT 2002 ACS

TI Bacterial perchlorate reduction in simulated **reverse osmosis** rejectate

Anhang IV
Attachment IV

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. November 2004 (18.11.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/099087 A1

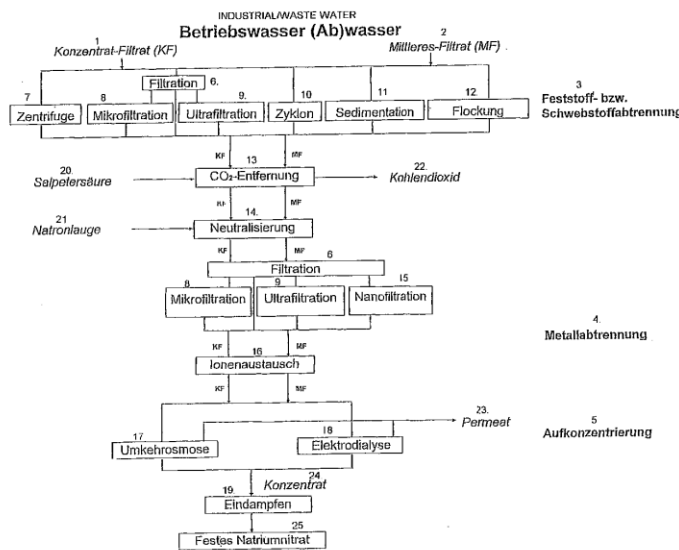
- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C02F 1/44, 1/469, B01D 61/02
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/004907
- (22) Internationales Anmeldedatum: 7. Mai 2004 (07.05.2004)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 103 20 368.0 7. Mai 2003 (07.05.2003) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SÜD-CHEMIE AG [DE/DE]; Lenbachplatz 6, 80333 München (DE). KCS OSMOTA GMBH [DE/DE]; Gutenbergstrasse 16, 71277 Rutesheim (DE).

- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STREIFINGER, Leopold [DE/DE]; Göttinger Strasse 28c, 83052 Bruckmühl (DE). SCHMIDT, Friedrich [DE/DE]; Lug ins Land 52, 83024 Rosenheim (DE). MÜLLER, Jürgen [DE/DE]; Georg-Kropp-Str. 24, 71638 Ludwigsburg (DE). HOLZHAUER, Jürgen [DE/DE]; Geranienweg 8, 75249 Kieselbronn (DE). RAPP, Hans-Jürgen [DE/DE]; Brucknerstr. 7, 71277 Rutesheim (DE).
- (74) Anwalt: WESTENDORP, M.; Splanemann Reitzner Baronetzky Westendorp, Rumfordstrasse 7, 80469 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR TREATING WASTE NITRATE-CONTAINING WATER

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR AUFBEREITUNG VON NITRATHALTIGEN ABWÄSSERN



1. CONCENTRATED FILTERED PRODUCT (KF)
2. MEAN FILTERED PRODUCT (MF)
3. SEPARATION OF SOLID AND SUSPENDED PRODUCTS
4. METAL SEPARATION
5. CONCENTRATION
6. FILTERING
7. CENTRIFUGE
8. MICROFILTRING
9. ULTRAFILTRING
10. CYCLONE
11. SEDIMENTATION
12. FLOCCULATION
13. CO₂ REMOVAL
14. NEUTRALISATION
15. NANOFILTRING
16. ION EXCHANGE
17. INVERSE OSMOSIS
18. ELECTRODIALYSE
19. EVAPORATION
20. NITRIC ACID
21. CAUSTIC SODA
22. CARBON DIOXIDE
23. PERMEATE
24. CONCENTRATED PRODUCT
25. SOLID SODIUM NITRATE

(57) Abstract: The invention relates to a method for treating nitrate-containing water consisting in transferring waste water containing nitrate and impurities through at least one reverse osmosis and/or electrolysing cell after removing solid or suspended materials and/or non-alkali metallic compounds and/or carbonate ions, a concentrate being additionally concentrated and nitrates being obtainable in the form of a concentrated solution or solid salt.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Aufbereitung von nitrathaltigen Abwässern, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Abwässer, die neben Nitraten noch Störsubstanzen enthalten, nach einer Entfernung der Fest- oder Schwebstoffe und/oder der Nichtalkalimetallverbindungen und/oder der Carbonationen durch mindestens eine Umkehrosiose- und/oder Elektrodialysezelle leitet, das Konzentrat gegebenenfalls weiter aufkonzentriert und die Nitrate in Form einer konzentrierten Lösung oder in Form der festen Salze gewinnt.

WO 2004/099087 A1



CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Identität des Erfinders (Regel 4.17 Ziffer i) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,

GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
 — vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

PATENTANMELDUNG

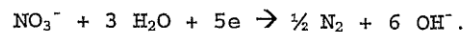
Verfahren zur Aufbereitung von nitrathaltigen AbwässernBeschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbereitung von nitrathaltigen Abwässern.

In einer Reihe von Industriezweigen (z.B. in der Katalysatorindustrie, pyrotechnischen und Sprengstoffindustrie, Metallverarbeitung) werden im Laufe des Herstellungsprozesses Metallnitrate oder Salpetersäure eingesetzt. Dabei gelangen Nitrate in größeren Mengen als Abfallprodukte in das betriebliche Abwasser und - falls sie nicht entfernt werden - in den Vorfluter.

Nitrate tragen in den Flüssen und Seen zu Eutrophierung der Gewässer bei. Deshalb ist in der EU und in einigen weiteren Staaten der Erde der Eintrag von Nitrat in Flüsse und Seen begrenzt, sowohl in der Konzentration als auch in der Fracht (Menge).

Man hat bereits auf verschiedenen Wegen versucht, Nitrate aus Abwässern zu entfernen, wobei das Nitration zu unschädlichem Stickstoff reduziert wurde. Der Nitratabbau ist chemisch eine Redoxreaktion, entsprechend der Reaktionsgleichung



Dabei wird der Stickstoff des Nitrats zu gasförmigem Stickstoff reduziert. Er nimmt dabei 5 Elektronen auf, die von einem Reduktionsmittel geliefert werden müssen, d.h. je nachdem wie viele Elektronen ein Reduktionsmittel liefert, kann vom Reduktionsmittel bis zum fünffachen der molaren Menge des Stickstoffs notwendig sein. Wie aus der obigen Gleichung ersichtlich, steigt der pH-Wert während der Reaktion an, muss also - z.B. um die Umgebungsbedingungen der Bakterien konstant zu halten - durch Zugabe von Säure im Neutralen gehalten werden.

Es ist damit offensichtlich, dass jeder chemische oder elektrochemische Abbau des Nitrats erhebliche Mengen eines Reduktionsmittels notwendig macht und diesen Prozess kostenintensiv gestaltet. Als Ausnahme gilt, wenn das Reduktionsmittel bereits gewissermaßen als Abfallprodukt im Abwasser enthalten ist.

Ein Sonderfall, Nitrate aus Abwässern zu entfernen, ist die in der Praxis am häufigsten angewandte biologische Denitrifikation. Dieses Verfahren beruht auf dem Abbau (Reduktion) von Nitrat durch geeignete Bakterien. Als Reduktionsmittel (= Nährstoff für die Bakterien) dienen praktisch ausschließlich organische Verbindungen, die häufig als Abfallstoffe bereits im Abwasser enthalten sind. Falls Denitrifikationsstufen eingebaut sind, arbeiten alle kommunalen Kläranlagen nach diesem Verfahren, da immer

organische Materialien als Nährstoffe für die denitrifizierenden Bakterien geeignet sind.

Im Falle industrieller Kläranlagen mit hoher Nitratfracht reicht oft die organische Zusatzkomponente im Abwasser nicht aus, um alles Nitrat zu reduzieren. Deshalb muss in diesen Fällen die zusätzlich benötigte Menge an organischen Verbindungen künstlich zugeführt werden. Die billigste und am einfachsten zu dosierende Kohlenstoffquelle ist Methanol.

Ferner ist die katalytische Reaktion des Nitrats im Abwasser durch Wasserstoff bekannt. Bei diesem Verfahren erfolgt die Reduktion des Nitrats in kaskadenförmigen Druckreaktoren an Pd/Cu-Katalysatoren. Als Reduktionsmittel dient Wasserstoff. Mit 1 m³ Katalysator (4 Gew.-% Pd) erzielt man eine Abbauleistung von 70 kg Nitrat pro Tag. Die Kosten eines derartigen Katalysators sind aber sehr hoch. Auch bei dieser Reaktion steigt während der Umsetzung der pH-Wert und muss mit Säure neutralisiert werden.

Ferner kann Nitrat statt mit Wasserstoff auch in Elektrolysezellen reduziert werden. Dabei entstehen Stickoxide (NO_x). Diese Gase sind toxisch und müssen zu Salpetersäure weiter verarbeitet oder mit Ammoniak katalytisch zu Stickstoff reduziert werden.

Von der Firma Vattenfall Europe AG, wurde ein elektrochemisches Reduktionsverfahren zur Nitratentfernung aus belasteten Grundwässern auf den Markt gebracht. Die hierbei angewandte Technik basiert auf zwei Schritten: Der erste Schritt umfasst die Rohwasseraufbereitung mit einem Ionenaustauscher. Im Filtermaterial des Ionenaustauschers wird das Nitrat absorbiert und später im Filterspülwasser angereichert. Der zweite Schritt umfasst die Spülwasseraufbereitung mit einer Elektrolysezelle, wobei das im

Wasser gelöste Nitrat reduziert wird und als elementarer Stickstoff ausgast.

Allen diesen Verfahren ist gemeinsam, dass die im Abwasser enthaltenen Nitrate nicht wiedergewonnen werden, so dass die hohen Verfahrenskosten nicht gesenkt werden können.

Aus Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, Band 6, Seite 448/449 (1981) ist bekannt, dass Abwässer durch Umkehrosmose gereinigt werden können. Bei diesem Verfahren werden mit Hilfe einer semipermeablen Membran und unter Anwendung eines Druckes, der größer als der osmotische Gegendruck ist, Ionen, Moleküle, Kolloide oder emulgierte Teilchen zurückgehalten. Das Wasser tritt durch die Membran, und die aufgegebene Lösung wird aufkonzentriert. Bei der Umkehrosmose werden Elektrolyte und/oder niedermolekulare organische Verbindungen mit Teilchengrößen zwischen $5 \cdot 10^{-7}$ und 10^{-6} mm bei Drücken bis zu etwa 200 bar von der Membran zurückgehalten.

Der Konzentrationsbereich, in dem die Umkehrosmose sinnvoll sein kann, liegt für Elektrolytlösungen etwa bis 35 g Nitratstickstoff/Liter. Im Bereich höherer Konzentrationen begrenzt derzeit noch der maximale Arbeitsdruck des Moduls die Anwendbarkeit der Umkehrosmose.

Die Anlage besteht im wesentlichen aus einer Pumpe, die das Abwasser auf den erforderlichen Druck bringt; aus einem Feinfilter, Filter zur Entfernung von Teilchen, die sich auf der Membran ablagern könnten; aus meist mehreren geschlossenen Baueinheiten mit den semipermeablen Membranen (Modulen) und aus einem Regelventil, das den Abfluss des Konzentrates und die Aufrechterhaltung des Arbeitsdruckes regelt.

Als semipermeable Membranen wurden extrem dünne Folien mit 0,2 bis 0,5 μm Dicke entwickelt, die von einem porösen Trägermaterial von etwa 100 μm Dicke gestützt werden. Die semipermeablen Membranen werden meist aus Celluloseacetat oder Polyamid hergestellt. Es werden viele Module zu einer technischen Anlage zusammengebaut.

Über die Aufbereitung bzw. Wiedergewinnung der in diesen Abwässern enthaltenen Nitrate finden sich in dieser Literaturstelle keine Angaben.

Aus der JP 2002/018486 A ist ein Verfahren zur Entfernung von Nitraten aus Wasser durch Umkehrosmose bekannt. Das im Konzentrat angereicherte Nitrat wird durch Zusatz von denitrifizierenden Bakterien und organischen Substanzen, wie Methanol, in molekularen Stickstoff umgewandelt, d.h. nicht wiedergewonnen.

Aus der DE 199 01 571 A1 ist ein Verfahren zur Trennung von Ammoniumnitrat enthaltendem Kondensat-Abwasser durch Umkehrosmose bekannt, wobei in mehreren Stufen ein Konzentrat und ein Permeat erhalten wird. Das Permeat kann als Prozesswasser wieder verwendet werden, während das mit Ammoniumnitrat angereicherte Konzentrat in einen Verdampfer, d.h. in den Ausgangsprozess zurückgeleitet wird. Das Zurückleiten des Ammoniumnitrats in den Ausgangsprozess ist nicht möglich, z.B. wenn die Nitrate im Abwasser nicht den Nitraten im Prozess entsprechen. Das Verfahren befasst sich nicht mit der Aufbereitung von Abwässern, die Alkali- und/oder Erdalkalinirate zusammen mit Störsubstanzen enthalten.

Aus der JP 54117150 A ist ein Verfahren zum Entsalzen von nitrathaltigem Abwasser durch Umkehrosmose oder Elektrodialyse bekannt. Das entsalzte Wasser mit einer niedrigen Nitratkonzentration wird wiederverwendet. Gegebenenfalls werden vor der Entsalzung die im Abwasser enthaltenen Metallverbindungen durch Neutralisation mit Alkali entfernt. Das nitrathaltige Konzentrat wird in einem Verdampfer weiter aufkonzentriert, worauf eine anorganische Säure zugesetzt wird. Die durch doppelte Umsetzung erzeugte Salpetersäure wird einer Lösungsmittelextraktion mit einem neutralen Phosphorsäureester unterzogen. Dann wird das Lösungsmittel mit Wasser versetzt, wobei in der wässrigen Phase reine Salpetersäure erhalten wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Aufbereitung von nitrathaltigen Abwässern bereitzustellen, die neben Nitraten noch Störsubstanzen enthalten, wobei das Verfahren aufgrund der Wiedergewinnung der Nitrate kostengünstiger ist als die bekannten Verfahren zur Entfernung von Nitraten aus Abwässern.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Aufbereitung von alkali- oder erdalkalinitrathaltigen Abwässern; das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Abwässer, die neben den Nitraten noch Störsubstanzen enthalten, nach einer Vorreinigung zur Entfernung der Fest- oder Schwebstoffe und/oder der Nicht-Alkalimetallverbindungen und/oder der Carbonationen durch mindestens eine Umkehrosmose- und/oder Elektrodialysezelle leitet, das Konzentrat gegebenenfalls weiter aufkonzentriert und die Nitrate in Form einer konzentrierten Lösung oder in Form der festen Salze gewinnt.

Unter Störsubstanzen versteht man einerseits solche Substanzen, die die semipermeablen Membranen in den Umkehrosmose- bzw. Elektrodialysezellen schädigen können. Dazu gehören Fest- und Schwebstoffe, die die Kanäle der semipermeablen Membranen verstopfen können. Zum anderen versteht man darunter Substanzen, die das Endprodukt verunreinigen können. Dazu zählen in erster Linie Carbonate sowie Ammonium- oder Schwermetallverbindungen.

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Gewinnung von Alkalinitraten, insbesondere Natriumnitrat, angewendet. Daneben können aber auch Kaliumnitrat oder Lithiumnitrat gewonnen werden, wobei letzteres bei der Aufbereitung von Lithiumbatterien in verunreinigter Form erhalten wird.

Als Nicht-Alkalimetallverbindungen werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren insbesondere Verbindungen entfernt, die keine Erdalkalimetallverbindungen sind, insbesondere Schwermetallverbindungen.

Die Vorreinigung kann in einer oder mehreren Stufen durchgeführt werden. Zunächst werden im Allgemeinen die unlöslichen Feststoffe oder Schwebstoffe entfernt. Dies erfolgt in Abhängigkeit von der Größe der zu entfernenden Teilchen durch Sedimentation, Filtration, Zentrifugieren, Zyklonabscheidung und Flockung. Es kann aber auch eine Kombination dieser Abscheidungsverfahren angewendet werden. Bei der Filtration unterscheidet man zwischen einer gewöhnlichen Filtration, und der Ultrafiltration bzw. Mikrofiltration durch feinporige Membranen. Die Flockung wird in erster Linie bei schlecht filtrierbaren Schwebstoffen angewendet. Die ausgefällten Flocken können dann abfiltriert werden.

Die Abtrennung der Nicht-Alkalimetallverbindungen, z.B. der Schwermetallverbindungen kann durch Ausfällen von unlöslichen Verbindungen, z.B. der Hydroxide, Oxidhydrate und Carbonate bzw. Bicarbonate erfolgen. Die ausgefällten Substanzen können dann wie die Feststoffe entfernt werden, d.h. durch Sedimentation, Filtration, Zentrifugieren, Zyklonabscheidung oder Flockung.

Falls noch Spuren an Schwermetallen vorhanden sind, wird die Lösung einer Nanofiltration oder einem Ionenaustausch unterzogen. Dazu können Ionenaustauscher in der Alkali- oder der H-Form verwendet werden.

Werden zum Ausfällen der Schwermetallverbindungen Alkalicarbonate bzw. -bicarbonate verwendet oder sind diese bereits im Abwasser enthalten, so muss das Carbonation entfernt werden, da es einen Störstoff darstellt. Zu diesem Zweck wird die Lösung mit Salpetersäure leicht angesäuert (beispielsweise bis auf einen pH-Wert von 4 bis 5), wodurch Kohlendioxid aus der Lösung ausgetrieben wird. Die angesäuerte Lösung wird mit Natronlauge neutralisiert und über Ionenaustauscher in der H-Form geleitet und wiederum neutralisiert. Damit sind die restlichen Spuren von Schwermetallen entfernt. Die Lösung wird anschließend, falls notwendig auf unter 30°C abgekühlt, da sich damit für die nachfolgende Umkehrosmose- bzw. Dialysebehandlung ein günstigeres Gleichgewicht einstellt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Aufbereitung von Abwässern mit einem hohen Gehalt an Nitraten, z.B. von mehr als 200 mg Nitratstickstoff/Liter. Die Konzentration an Nitratstickstoff ist nach oben nicht begrenzt und hängt praktisch nur davon ab, welchen Druck die Membranzellen noch aushalten können bzw. welchen energetischen Aufwand für die Erzeugung des osmotischen

Drucks man wirtschaftlich noch für vertretbar erachtet. Im Allgemeinen geht man von einem Abwasser mit einem Nitratstickstoff-Gehalt von etwa 200 mg/Liter bis 35 g/Liter, vorzugsweise von 200 mg/Liter bis 20 g/Liter aus.

Die Umkehrosmose bzw. die Elektrodialyse werden vorzugsweise mehrstufig durchgeführt, wobei die Konzentrat- und Permeat-Ströme im allgemeinen gegenläufig geführt werden, so dass einerseits möglichst salzfreie Permeate und andererseits möglichst hochkonzentrierte Konzentrate erhalten werden.

Die Umkehrosmose wird bei hohem Druck durchgeführt. Vorzugsweise wird die mindestens eine Umkehrosmosezelle bei einem Druck von mehr als 30 bar, bevorzugt mehr als 55 bar, insbesondere mehr als 80 bar betrieben. Die Druckbereiche sind an sich nur durch die Stabilität der Osmosezelle bzw. die Leistung der Pumpe beschränkt. Bevorzugt wird der Druck innerhalb eines Bereichs von 30 bis 250 bar, bevorzugt 55 bis 180 bar, insbesondere bevorzugt 80 bis 120 bar gewählt.

Bei mehrstufiger Prozessführung werden die Umkehrosmosezellen vorzugsweise bei unterschiedlichem Druck betrieben. Der Druck wird dabei der Konzentration der nitrathaltigen Abwässer angepasst.

Die hochkonzentrierten nitrathaltigen Konzentrate werden zur Gewinnung der festen Nitrate noch weiter eingedampft. Diese werden als Handelsprodukte vertrieben. Es ist aber auch möglich die hochkonzentrierten Nitratlösungen in den Handel zu bringen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist weit kostengünstiger als das Denitrifikationsverfahren. Es entfallen die Kosten für die Bak-

terienkulturen, die Reduktionsmittel (z.B. Methanol) und sonstige Chemikalien. Ein weiterer Kostenfaktor beim Denitrifikationsverfahren ist die Entsorgung der Bakterienmasse als Klärschlamm. Weiterhin wird die Reaktionslösung entsprechend der eingangs angegebenen Gleichung alkalisch, so dass die Hydroxylionen durch Säure neutralisiert werden müssen. Dies führt zu einer Erhöhung der Salzfracht. Weiterhin entsteht bei der Denitrifikation Distickstoffoxid (N_2O), das als Treibhausgas unerwünscht ist. Das erfindungsgemäße Verfahren hat keinen dieser Nachteile. Außerdem werden die Betriebskosten dadurch gesenkt, dass die erhaltenen Nitrate in reiner Form als verkaufsfähige Produkte geeignet sind.

Die Erfindung ist nachstehend anhand der beigefügten Schemaskizzen erläutert:

Fig. 1 zeigt das Gesamtverfahren mit Vorreinigung und Umkehrosmose bzw. Elektrodialyse.

Das Betriebswasser (Abwasser) wird zunächst zur Feststoff- bzw. Schwebstoffabtrennung in die Vorreinigungsstufe geleitet. Ein typisches Abwasser aus der ... Produktion hat beispielsweise folgende Zusammensetzung:

- NO_3^-	0,6 bis 80 g/Liter
- CO_3^{2-}	0,0 bis 4 g/Liter
- Schwermetalle (als Summe)	0,0 bis 10 g/Liter
- Feststoffe/Schwebstoffe	0,0 bis 10 g/Liter

Als Schwermetalle sind prinzipiell alle Metalle außer den Alkali- und Erdalkalimetallen zu sehen, vorzugsweise Fe, Ni, Co, Cu,

Al, Zn, Mn, Pb, Cr. Weiterhin können NH_4^+ oder NO_2^- in Spuren vorhanden sein.

Zur Feststoffabtrennung bzw. Schwebstoffabtrennung kann eine Sedimentation, eine Zentrifugation bzw. eine Zyklonabscheidung, eine Filtration (Beutelfilter, Kerzenfilter, Bandfilter, Lamellenfilter, Automatikfilter, Filterpressen usw.) eine Flockung, eine Ultrafiltration oder eine Mikrofiltration oder eine Kombination dieser Verfahren eingesetzt werden. Die Mikrofiltration bzw. Ultrafiltration wird eingesetzt, wenn die übliche Filtration nicht ausreicht.

Die Auswahl des geeigneten Verfahrens bzw. der geeigneten Verfahrenskombination richtet sich im Wesentlichen nach der zu erwartenden Menge an unlöslichen Feststoffen.

An den ersten Reinigungsschritt der Abtrennung der Feststoffanteile wird (bei Vorhandensein von Carbonaten oder Bicarbonaten) mit Salpetersäure der pH-Wert soweit abgesenkt, dass CO_2 entweicht. Anschließend wird mit Alkali- oder Erdalkalilauge (hängt von dem zu gewinnenden Nitrat ab, z.B. bei Natriumnitrat setzt man Natronlauge ein) neutralisiert, ein weiteres Mal eventuell entstehender Feststoff abgetrennt, auf unter 30°C abgekühlt und noch in der Lösung vorhandene Schwermetalle über einen Ionenaustauscher entfernt.

Anschließend wird das vorgereinigte Abwasser einer Umkehrosmose bzw. einer Elektrodialyse unterzogen, wobei eine Aufkonzentrierung der Lösungen erfolgt. Das Konzentrat kann weiter zu festem Nitrat eingedampft oder als konzentrierte Nitratlösung verwendet werden. Das Permeat kann entweder in den Vorfluter geleitet oder als Betriebswasser verwendet werden.

Fig. 2 zeigt eine Anlage mit fünf Umkehrosmosezellen (UO1, UO2, UO3, UO4 und UO5). Aus dem Sammelbehälter 1 wird über die Pumpe 2, die einen Betriebsdruck von 60 bar erzeugt, eine NaNO_3 -Lösung mit einer Konzentration von 42 g/Liter in die erste Umkehrosmosezelle UO1 gepumpt. Die NaNO_3 -Lösung stellt eine rückgeführte Konzentratlösung aus der dritten Umkehrosmosezelle UO3 dar (9). Aus UO1 wird über eine Leitung 3 ein Permeat mit einem NaNO_3 -Gehalt von 11 g/Liter in einen Sammelbehälter 4 geleitet. In den Sammelbehälter 4 wird ferner über die Leitung 5 ein "mittleres Filtrat" (gereinigtes Abwasser aus der Vorreinigungsstufe mit mittlerer Konzentration an NaNO_3) mit einer NaNO_3 -Konzentration von 8 g/Liter und über die Leitung 6 ein Konzentrat aus der vierten Umkehrosmosezelle UO4 mit einer NaNO_3 -Konzentration von 9 g/Liter geleitet. Das Lösungsgemisch aus dem Sammelbehälter 4 wird mit Hilfe der Pumpe 7 unter einem Druck von 55 bar über die Leitung 8 in die dritte Umkehrosmosezelle UO3 gepumpt. Aus der UO3 wird über die Leitung 9 ein Konzentrat mit einem NaNO_3 -Gehalt von 42 g/Liter in den Behälter 1 geleitet.

Aus UO1 gelangt ein Konzentrat mit einem NaNO_3 -Gehalt von 92 g/Liter über die Leitung 10 in den Behälter 11.

In den Behälter 11 wird auch das "Konzentrat-Filtrat" (gereinigtes Abwasser aus der Vorreinigungsstufe mit hoher NaNO_3 -Konzentration (NaNO_3 -Gehalt 90 g/Liter) durch die Leitung 12 geleitet. Aus dem Behälter 11 wird das Lösungsgemisch mit Hilfe der Pumpe 13 in die zweite Umkehrosmosezelle UO2 geleitet, die bei einem Druck von 80 bis 120 bar betrieben wird. Das Konzentrat mit einem NaNO_3 -Gehalt von 160 g/Liter wird über die Leitung 14 zu einem Verdampfer geleitet, in welchem festes Natriumnitrat gewonnen wird.

Das Permeat aus der Stufe UO2 mit einer NaNO_3 -Konzentration von 33 g/Liter wird über die Leitung 15 in die Leitung 3 und von da aus in den Sammelbehälter 4 geleitet.

Das Permeat aus der Umkehrosmoststufe UO3 (NaNO_3 -Gehalt 3 g/Liter) wird über die Leitung 16 in den Sammelbehälter 17 und aus diesem über eine Pumpe 18 (30 bar) in die Umkehrosmoststufe UO4 geleitet. Aus UO4 gelangt ein Konzentrat mit einer NaNO_3 -Konzentration von 9 g/Liter über die Leitung 6 in den Sammelbehälter 4. Das Permeat aus der Stufe UO4 gelangt über die Leitung 19 in den Sammelbehälter 21 und von da aus über die Pumpe 22 (30 bar) in die Umkehrosmoststufe UO5, und wird dort in ein Konzentrat mit einem NaNO_3 -Gehalt von 9 g/Liter (das über die Leitung 20 in die Umkehrosmoststufe UO4 strömt), und in ein Permeat aufgeteilt. Das Permeat hat eine NaNO_3 -Konzentration von 0,3 g/Liter und kann über die Leitung 23 unbedenklich in den Vorfluter eingeleitet oder als Betriebswasser verwendet werden.

Eine Anlage zur Aufkonzentrierung des aus der Vorreinigungsstufe von Figur 1 kommenden gereinigten Abwassers durch Elektrodialyse ist in Fig. 3 dargestellt. Diese zeigt eine beispielhafte Ausführungsform, bei der die Hochdruck-Umkehrosmostzelle UO2 durch eine Elektrodialysezelle ED ersetzt ist, in die das Konzentrat aus dem Sammelbehälter 11 drucklos eingeleitet wird, d.h. es fehlt die Pumpe 13 von Fig. 2.

Die übrigen Stufen bleiben als Umkehrosmoststufen erhalten. Die mit der Elektrodialysezelle erzielbare NaNO_3 -Konzentration liegt im Bereich von etwa 200 g/Liter d.h. im gleichen Bereich wie bei der Umkehrosmostose.

Patentansprüche

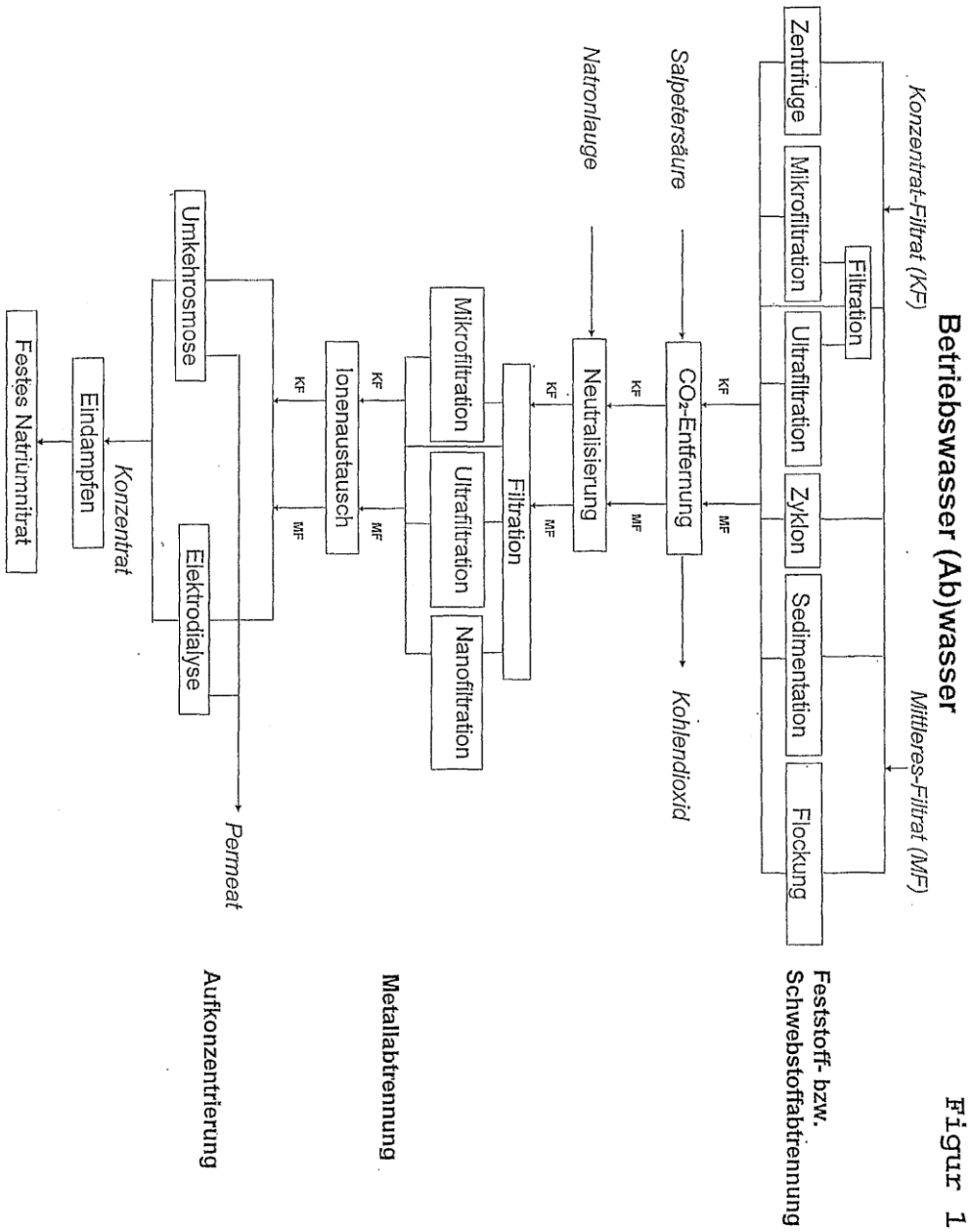
1. Verfahren zur Aufbereitung von alkali- und/oder erdalkalinitrathaltigen Abwässern, dadurch gekennzeichnet, dass man die Abwässer, die neben Nitraten noch Störsubstanzen enthalten, nach einer Vorreinigung zur Entfernung der Fest- oder Schwebstoffe und/oder der Nicht-Alkalimetallverbindungen und/oder Carbonationen durch mindestens eine Umkehrosmose- und/oder Elektrodialysezelle leitet, das Konzentrat gegebenenfalls weiter aufkonzentriert und die Nitrate in Form einer konzentrierten Lösung oder in Form der festen Salze gewinnt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Alkali- oder Erdalkalinirate, vorzugsweise Natriumnitrat, gewinnt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Nicht-Alkalimetallverbindungen Schwermetallverbindungen darstellen.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Nicht-Alkalimetallverbindungen als unlösliche Verbindungen ausfällt oder die Nicht-Alkalimetalle durch Ionenaustausch und/oder Nanofiltration entfernt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man von einem Abwasser mit einem Nitrat-Stickstoff-Gehalt von mindestens 200 mg/Liter ausgeht.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man von einem Abwasser mit einem Nitrat-Stick-

stoff-Gehalt von etwa 200 mg/Liter bis 30 g/Liter, vorzugsweise von etwa 200 mg/Liter bis 20 g/Liter ausgeht.

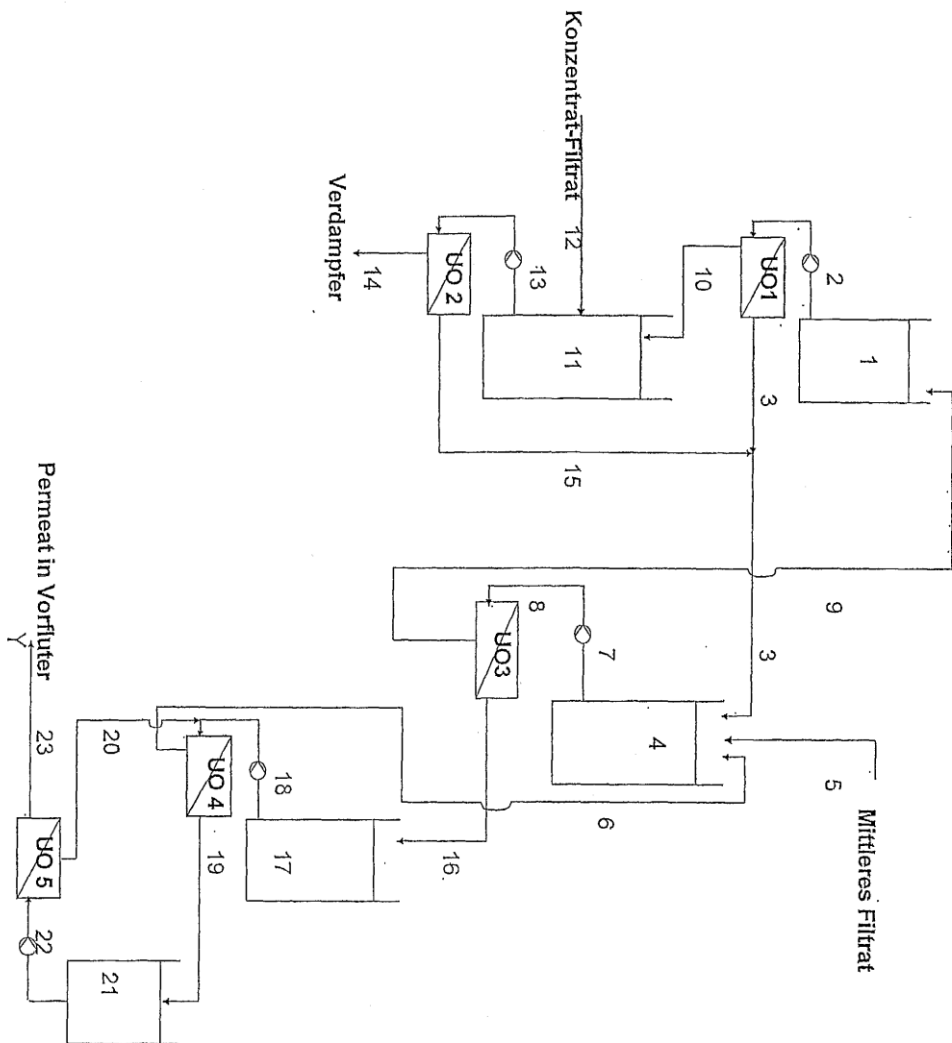
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man mehrstufig arbeitet, wobei die Konzentrat- und Permeat-Ströme im Allgemeinen gegenläufig geführt werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Umkehrosmosezelle bei einem Druck von mehr als 30 bar, bevorzugt mehr als 55 bar, insbesondere bevorzugt mehr als 80 bar betrieben wird.

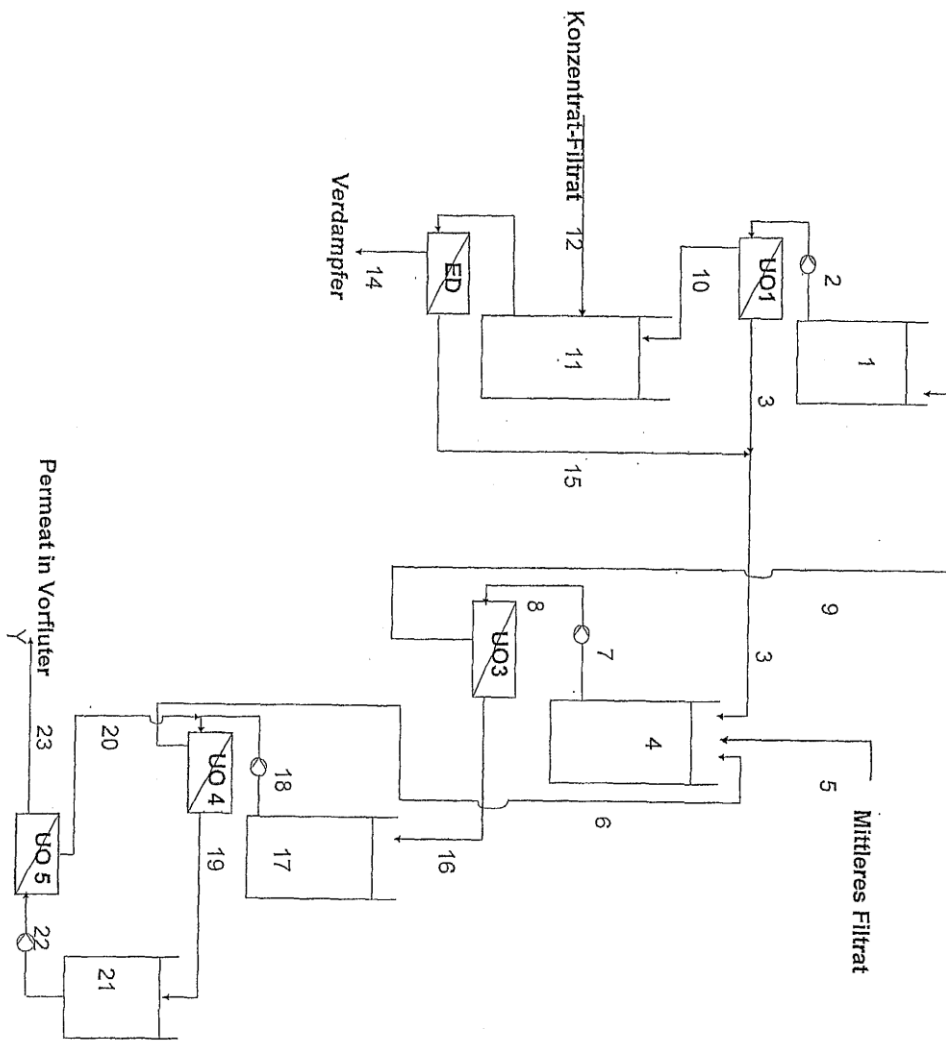
9. Verfahren nach Anspruch 7, wobei bei mehrstufiger Prozessführung die Umkehrosmosezellen bei unterschiedlichen Drücken betrieben werden.



Figur 1



Figur 2



FIGUR 3