

## SULFAT REDUZIERUNG

### REDUZIERUNG DER SULFATBELADUNG IM ABWASSER

Sulfat ist das Anion der in Wasser dissoziierten Schwefelsäure. Schwefelsäure ist die in der Grundstoffindustrie in industriellen Prozessen am häufigsten eingesetzte Chemikalie. Die Verwendung betrifft die Herstellung von Kunststoffen, Tensiden, Wasch- und Düngemitteln, Klebstoffen, Konservierungsmitteln, Farben und anderen Feinchemikalien sowie die Nutzung als Chemikalie zum Entfetten von Oberflächen, dem Ätzen von Metallen, dem Gerben von Leder, dem Behandeln von Glasfasern bzw. Stahldrähten oder als Elektrolyt in Batterien.



Schwefelsäure ist als Nebenprodukt der Erdgas- und Erdölgewinnung und als Massenprodukt für viele Industriezweige sehr günstig, so dass sich ein sparsamer Umgang mit der Säure nicht wirtschaftlich darstellen lässt und wir es als Sulfat im Abwasser finden.

### SULFAT IM ABWASSER

Aufgrund des sorglosen Umganges mit Sulfatverbindungen, wie der Schwefelsäure, ist praktisch jedes Abwasser aus der Industrie mit Sulfat kontaminiert. Oft werden Werte von 2'000 – 3'000 mg/l gemessen, wobei dieses Sulfat als Teil der dissoziierten Säure vorliegt.

### GEFÄHRDUNG DURCH SULFAT

Neben der erhöhten osmotischen Belastung für Lebewesen sind auch die technischen Einrichtungen der Abwasserentsorger betroffen. Eine Gefährdung von Personen entsteht zusätzlich durch anaerobe Prozesse, die zur Bildung von H<sub>2</sub>S-Gas führen, welches neben einer unangenehmen Geruchsbelästigung auch giftig ist.

### GRENZWERTE

Zur Verringerung der Gefährdung durch Sulfat wurden in der Novelle der Oberflächengewässerverordnung zum ersten Mal Höchstwerte für Sulfat in Flüssen und Bächen in Deutschland festgelegt. Für einen guten ökologischen Zustand werden Jahresmittelwerte von 200 mg/l Sulfat bis 2021 (in Einzelfällen bis 2027) gefordert.

Um diese Höchstwerte einzuhalten, werden die Grenzwerte für die Einleitung von Abwasser langfristig auf **< 300 ppm** [mg/l] abgesenkt.

### SULFATREDUZIERUNG

Durch die bisher übliche Behandlung der sulfathaltigen Abwässer mit Kalkmilch und die Löslichkeit des dabei entstehenden Calciumsulfates konnte der Sulfatgehalt nach der Fällung oft bis auf etwa 1'600 mg/l abgesenkt werden.

Aufgrund des Handlungsdruckes kommen nun weitere Verfahren in den Blickwinkel:

- ❖ **HeSR-Technologie**  
Kombination aus Membrantechnologie und Fällung
- ❖ **Glaubersalz-Kristallisation**  
Bildung von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Rückgewinnung
- ❖ **Schwefelsäurerückgewinnung**  
Entfernung und Ausschleusen von Verunreinigungen

### HeSR-TECHNOLOGIE

Die HeSR-Technologie ist eine Kombination aus Membrantechnik und Fällung.

Die Abbildung 1 zeigt den schematischen Aufbau dieser Technologie.

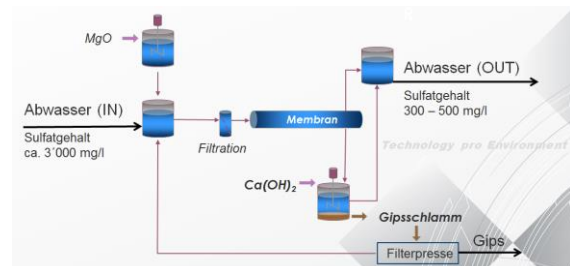


Abb. 1 – HeSR-Technologie

Durch Zugabe einer Komponente mit sehr hoher Affinität zum Sulfat im Wasser und einer hohen Löslichkeit im Wasser kann

diese Lösung ohne die Gefahr eines Ausfällens konzentriert werden.

### MEMBRANTECHNOLOGIE

Die Konzentration des sehr gut löslichen sulfathaltigen Wasser erfolgt mittels Nanofiltration. Erfahrungen aus der Praxis zeigen, dass mit dieser Stufe eine Permeateausbeute von 75-80% erreichbar ist, was einer 3-4-fachen Konzentrierung entspricht.

Das Permeat enthält je nach eingesetzter Membran und den gewählten Prozessparametern weniger als 100 mg Sulfat/l.

### FÄLLUNG

Im Konzentrat wurde der Sulfatgehalt entsprechend um den Faktor 3-4 erhöht und die bekannte und bewährte Fällung mit Kalkmilch zu Calciumsulfat kann hier genutzt werden. Der entstandene Gips wird abgezogen, verwertet oder entsorgt.

### VERSCHNEIDEN

Als finaler Schritt erfolgt das gemeinsame Ableiten des Permeates aus der Membranstufe mit dem Filtrate aus der Fällung, so dass eine Sulfatkonzentration im Ablauf von < 500 mg/l erreichbar ist.

### OPTIMIERUNG

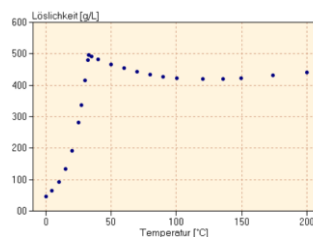
Die HeSR-Technologie kann weiter optimiert werden:

- ❖ Kreislauffahrweise des MgO
- ❖ Gipsfällung bei erhöhtem pH-Wert
- ❖ Mehrstufiger Aufbau bei sehr hohen Eingangskonzentrationen

Durch die Optimierung der Technologie sind Ablaufwerte von < 300 ppm möglich.

### GLAUBERSALZ-KRISTALLISATION

Glaubersalz ist das Dekahydrat des Natriumsulfates ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) und hat einen vergleichsweise hohen Erstarrungspunkt von  $-1,2^\circ\text{C}$  bei 38 g/l



Die Löslichkeit von Natriumsulfat steigt zuerst bis  $32,4^\circ\text{C}$  stark mit der Temperatur an, um sich darüber dann nur mehr wenig zu ändern.  
Abb. 2 – Löslichkeitskurve von Natriumsulfat

Abbildung 2 zeigt die Löslichkeitskurve.

### GLAUBERSALZ-REAKTION

Glaubersalz-Lösung entsteht durch die Neutralisation von schwefelsäurehaltigem Abwasser mit Natronlauge.

### KRISTALLISATION

Die Kühlkristallisation von Glaubersalz mit anschließender Trocknung zu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ist ein bekannter und bewährter Prozess, nur bisher sehr selten in der Abwasserbehandlung eingesetzt. Das erzeugte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ist ein weißes trockenes und unbedenkliches Pulver, was je nach Reinheit verkaufsfähig ist.

### BEHANDLUNG DER MUTTERLAUGE

Aus der entstandenen Mutterlauge wird das Wasser über eine Membrantechnologie abgetrennt und das Konzentrat in die Kristallisation zurückgeführt.

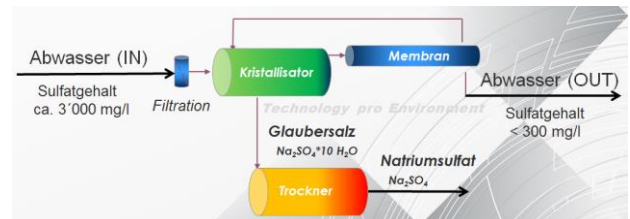


Abb. 3 – Glaubersalz-Kristallisation

Die Glaubersalz-Kristallisation ist ein elegantes Verfahren für die Kreislaufwirtschaft und kommt dem Gedanken der „Zero Liquid Discharge“ Technologie sehr nah. Es eignet sich vor allem bei sehr hohen Sulfatgehalten.

### SCHWEFELSÄURERÜCKGEWINNUNG

Schwefelsäure ist als Chemikalie preiswert. Die Behandlung und Entsorgung der mit Sulfat belasteten Abwässer wird kostenbestimmender, so dass ein Rückgewinnen von Schwefelsäure aus dem Abwasser interessant wird.

Damit dreht sich die Zielstellung um und es geht um das Entfernen und Ausschleusen der Verunreinigungen.

Das Verfahren der Säure Retardation nutzt einen chromatographischen Effekt und macht den Wertstoff nutzbar. Für weitere Information nutzen Sie die Downloadfunktion auf UIT Webpage.

Umwelt- und Ingenieurtechnik GmbH Dresden  
01109 Dresden, Zum Windkanal 21 – [info@uit-gmbh.de](mailto:info@uit-gmbh.de)  
Autor: Andreas Diener, Key-Account Manager Wassertechnologie