DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 275 663 A1

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) C 02 F 9/00
C 02 F 3/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 02 F / 319 937 6 (22) 20.09.88 (44) 31.01.90

(71) Institut für Energetik, Torgauer Straße 114, Leipzig, 7024, DD
(72) Löser, Ulrich, Dipl.-Ing.; Schuster, Herbert, Dr.-Ing. Dipl.-Ing.; Sokoll, Christoph, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Behandlung von thiosulfathaltigen Abwässern

(55) Abwasserbehandlung, thiosulfathaltige Abwasser, kombinierte chemisch-biologische Abwasserreinigung
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von thiosulfathaltigen Abwässern. Durch die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens soll erreicht werden, daß insbesondere konzentrierte thiosulfathaltige Abwässer ohne vorherige Verdünnung und ohne Beeinträchtigung des biologischen Abbaus organischer Wasserinhaltsstoffe mit einem hohen Reinigungseffekt behandelt werden können. Erfindungsgemäß wird das Abwasser in der ersten Stufe bei Temperaturen von 10...90 °C und einem Druck von 0...1,0 MPa mit einem kohlendioxidhaltigem Gas in einer Kolonne kontaktiert, wobei eine Reduzierung des Thiosulfatgehaltes von 40–70 % erfolgt. Anschließend wird das Abwasser in einer biologischen Reinigungsstufe so aufbereitet, daß der Restgehalt an Thiosulfat vollständig oxidiert wird und die organische Belastung des Abwassers wesentlich herabgesetzt wird. Der geringe chemische bzw. biologische Sauerstoffbedarf des aufgereiteten Abwassers erlaubt es, dieses in ein Gewässer abzuleiten.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

Patentanspruch:

Verfahren zur Behandlung von thiosulfathaltigen Abwässern durch eine biologische Reinigungsstufe, **gekennzeichnet dadurch,** daß das Abwasser in einer vorhergehenden Behandlungsstufe mit einem kohlendioxidhaltigem Gas bei Temperaturen von 10...90°C, einem Druck von 0...1,0 MPa und einem Kohlendioxidüberschuß von 5...15 l CO_2 pro l Abwasser kontaktiert wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Abwässern, die mit Thiosulfat belastet sind.

Charakterisierung der bekannten technischen Lösungen

Thiosulfathaltige Abwässer fallen in einer Reihe von Industriezweigen an und müssen auf Grund ihres hohen chemischen Sauerstoffbedarfes vor Ableitung in ein Gewässer behandelt werden. Der chemische Sauerstoffbedarf nach der Dichromatmethode für 1 g $S_2O_3^{2-}$ beträgt beispielsweise etwa 600 mg O_2/l.
Zur Behandlung von thiosulfathaltigen Abwässern wurden verschiedene physikalisch-chemische bzw. biologische Prozesse angewendet, ohne daß aus ökonomischer Sicht völlig befriedigende Lösungen erarbeitet wurden.
(Yan, Espenscheid: Environmental Scienee and Technology 14 [1980] H. 6, S. 733)
So werden z. B. Abwässer, die bei der Reinigung von schwefelwasserstoffhaltigen Gasen entstehen (Stretford-Prozeß), durch eine Eindampfung bzw. Verbrennung aufbereitet (Moyes: The Chemical Engineer [1974] H. 2, S. 90). Nun ist aber bekannt, daß die thermischen Abwasserreinigungsverfahren zu den teuersten überhaupt zählen und eine Anwendung auf geringe Abwassermengen beschränkt ist. Weiterhin werden thiosulfathaltige Abwässer mit starken Mineralsäuren versetzt, um Thiosulfat in Schwefel und Schwefeldioxid gemäß

$$8S_2O_3^{2-} + 16H^+ \rightarrow 8SO_2 + 8S + 8H_2O$$

zu zersetzen (US-P 3959452, DE-OS 2201246). Anschließend wird das entstandene SO_2 mit Wasserdampf gestrippt und die saure Lösung zurückneutralisiert.
Andere Verfahren (z. B. DE-OS 2552979) auf der Basis von Schwefelsäure arbeiten bei höheren Temperaturen (70...95°C), wobei Thiosulfat gemäß

$$3Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow 3Na_2SO_4 + 4S + H_2O$$

in Sulfat und Schwefel zersetzt wird und somit eine SO_2-Bildung vermieden wird. Beide Verfahren sind jedoch wegen der hohen Aufwendungen für Schwefelsäure ökonomisch nicht zu vertreten. Außerdem müssen sich an die eigentliche chemische Zerstörung des Thiosulfates weitere aufwendige Operationen wie z. B. Dampfstrippen von SO_2 bzw. Kristallisation zur Abtrennung von Natriumsulfit anschließen.
Es ist weiterhin bekannt, thiosulfathaltige Abfallösungen bzw. Abwässer mit starken Oxidationsmitteln zu behandeln. Als Oxidationsmittel kommen insbesondere Hypochlorit bzw. Chlor und Wasserstoffperoxid in Frage (DE-OS 2009826). Zum vollständigen Umsatz ist jedoch ein hoher Chemikalienverbrauch notwendig (4 Mole Oxidationsmitel pro Mol Thiosulfat), der sich oftmals durch weitere oxidierbare Wasserinhaltsstoffe noch erhöht.
Außerdem ergeben sich Probleme bei der Beseitigung des Oxidationsmittelüberschusses, aus der Entstehung toxischer Nebenprodukte, bzw. es ist eine aufwendige Meß- und Regelungstechnik zur Überwachung und Steuerung des Prozesses erforderlich.
Auf Grund des hohen Preises der Oxidationsmittel sind auch diese Verfahren nicht zur Behandlung großer Abwassermengen geeignet. Entsprechend ihrer allgemeinen Verbreitung werden auch biologische Verfahren zur Behandlung thiosulfathaltiger Abwässer eingesetzt. So ist es z. B. bekannt, daß der Thiosulfatgehalt von Kokereiabwässern (etwa 200–400 mg/l als $S_2O_3^{2-}$) vollständig zu Sulfat konvertiert wird (Bichofsberger: Forschungsbericht des Landes NRW Nr. 2068, Opladen).
Allerdings ist die biologisch bewirkte Oxidation von Thiosulfat an besondere Bedingungen gebunden. Werden bestimmte Höchstgrenzen der Schlammbelastung bzw. Grenzkonzentrationen an Thiosulfat überschritten, so bleibt die Oxidation auf der Stufe des Tetrathionates stehen, was sich in einer ungenügenden Reduzierung des chemischen Sauerstoffverbrauches des zu behandelnden Abwassers äußert.
Als Höchstgrenze für eine vollständige Oxidation von Thiosulfat zum Sulfat wurde bei einigen Abwässern eine Konzentration von etwa 600 mg/l beobachtet (Moyes: The chemical Engineer [1974] 2, S. 90, Meißner: Wasserwirtschaft-Wassertechnik [1958] 11, S. 484).
Versuche, auch konzentrierte thiosulfathaltige Abwässer mit dem Belebtschlammprozeß zu reinigen, führten zu dem Ergebnis, daß dies im sauren Milieu ($pH \sim 4$) möglich ist (Kreye: Proceedings 28 th Ind. Waste Conf., Purdue Univ., West Lafayette, Ind., [1973] 537). Nachteilig bei dieser Vorgehensweise ist jedoch, daß der Belebtschlamm bei diesen extremen sauren Bedingungen seine Fähigkeit verliert, im Abwasser vorhandene organische Inhaltsstoffe zu metabolisieren.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Ausarbeitung eines Verfahrens das es erlaubt, konzentrierte thiosulfathaltige Abwässer ohne vorherige Verdünnung und unter Verzicht auf den Einsatz teurer Chemikalien mit einem hohen Reinigungseffekt und einer verbesserten Verfahrensökonomie zu behandeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, konzentrierte thiosulfathaltige Abwässer durch eine kombinierte chemisch-biologische Aufbereitung so zu behandeln, daß eine vollständige Eliminierung des Thiosulfates erfolgt, ohne daß der biologische Abbau organischer Wasserinhaltsstoffe beeinträchtigt wird.
Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß das thiosulfathaltige Abwasser in einer ersten Stufe mit einem Kohlendioxid enthaltenem Gas bei Temperaturen von 10...90°C, einem Druck von 0...1,0MPa und einem CO_2-Überschuß von 5–15l CO_2 pro l Abwasser kontaktiert wird und anschließend biologisch gereinigt wird.
Dabei wurde gefunden, daß sich der Thiosulfatgehalt in der ersten chemischen Reinigungsstufe um 40–70% verringern ließ, so daß es in der zweiten Stufe zu keiner Beeinträchtigung des biologischen Regimes durch zu hohe Konzentrationen an $S_2O_3^{2-}$ kam.
Eine Verringerung des Thiosulfatgehaltes durch eine CO_2-Behandlung war nicht zu erwarten, da Thiosulfate weder flüchtig sind noch im *p*H-Bereich 6–9,5 instabil sind. Möglicherweise spielen bei der Einwirkung des Kohlendioxids auf das Abwasser noch Reaktionen mit anderen Abwasserinhaltsstoffen wie z. B. weitere Schwefelverbindungen eine Rolle, die in ihrer Gesamtheit eine Abnahme des Thiosulfatgehaltes bewirken. So wurde z. B. bei der Kontaktierung einer nur Thiosulfat enthaltenen Modellösung mit CO_2 keine Veränderung im Thiosulfatgehalt festgestellt.
Die Mischung des Abwassers kann in herkömmlichen Mischeinrichtungen erfolgen. Soll bei der CO_2-Behandlung außerdem noch Sulfid als H_2S abgetrieben werden, kommen bevorzugt an sich bekannte Füllkörper- bzw. Bodenkolonnen zum Einsatz. Dabei wird das kohlendioxidhaltige Gas im Gegenstrom zum Abwasser geführt, wobei die Anwendung von einstufigen und in Sonderfällen von mehrstufigen Verfahren z. B. gemäß DD-WP 185590 möglich sind. Durch die Behandlung des Abwassers mit Kohlendioxid tritt keine unzulässige *p*H-Wert-Verschiebung ein, so daß das Abwasser in der Regel ohne eine zusätzliche Neutralisation der biologischen Abwasserreinigungsstufe zugeführt werden kann. Das kohlendioxidhaltige Abgas wird entweder in die Atmosphäre abgestoßen oder in Abhängigkeit von der Anwesenheit weiterer Inhaltsstoffe, wie z. B. H_2S oder flüchtige organische Wasserinhaltsstoffe, einer Clausanlage bzw. einer Nachverbrennung zugeführt.
Als biologische Reinigungsstufe werden insbesondere das Belebtschlammverfahren und das Tropfkörperverfahren eingesetzt.

Ausführungsbeispiel

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend an einem Beispiel näher erläutert. Als zu behandelndes Abwasser kam ein Kohleveredlungsabwasser gemäß Tabelle 1, Spalte 1 zum Einsatz. Die hohen Konzentrationen von Sulfid, Thiosulfat und der *p*H-Wert ließen eine direkte biologische Reinigung als nicht ausreichend erscheinen. Das Abwasser wurde deshalb nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in der ersten Stufe mit Kohlendioxid in einer Füllkörperkolonne (Durchmesser: 40mm, Höhe: 6,40m) bei einer Temperatur von 20°C und einer hydraulischen Belastung von etwa 6l Abwasser/h im Gegenstrom mit etwa 80l CO_2/h begast. Das H_2S-haltige Abgas kann einem an sich bekanntem Schwefelgewinnungsverfahren zugeführt werden. Das durch die CO_2-Behandlung erhaltene vorbehandelte Abwasser (vgl. Tabelle 1, Spalte 2) wurde sowohl im Thiosulfatgehalt als auch im Sulfidgehalt wesentlich vermindert und kann der biologischen Reinigungsstufe zugeführt werden.
In der zweiten Stufe wurde das vorbehandelte Abwasser bei einer Belüftungszeit von 10 Stunden und einer Schlammkonzentration von etwa 1,0g/l durch das Belebtschlammverfahren behandelt. Im Ergebnis der erfolgten biologischen Reinigung konnten weder Thiosulfat noch Sulfid nachgewiesen werden und der biologische und chemische Sauerstoffverbrauch wurden erheblich reduziert, so daß das Abwasser an den Vorfluter abgestoßen werden kann.

Tabelle 1:

Parameter		unbehandeltes Kohleveredlungsabwasser	Abwasser nach CO_2-Strippen	Abwasser nach der biologischen Reinigung
		1	2	3
*p*H		9,5	6,3	7,4
CSV_{Cr}	mgO_2/l	1200	930	60
S_2O_3	mg/l	900	320	n. n.
BSB_5	mgO_2/l	800	610	25
S^{2-}	mg/l	300	5	n. n.

n. n. = nicht nachweisbar