



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **232 908 A1**4(51) **C 02 F 1/58****AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 02 F / 271 590 1	(22)	27.12.84	(44)	12.02.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Institut für Energetik/Zentralstelle für rationelle Energieanwendung, 7024 Leipzig, Torgauer Straße 114, DD
(72)	Göhler, Peter, Dr.-Ing.; Löser, Ulrich, Dipl.-Ing.; Schuster, Herbert, Dr.-Ing.; Wünsch, Lutz, Dipl.-Chem., DD

(54)	Verfahren zur Behandlung von Erdalkalichloride enthaltenden Abwässern
------	--

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Erdalkalichloride enthaltenden Abwässern, wie sie z. B. bei der Sodaproduktion, Kalidüngemittelherstellung und Rauchgaswäsche von mit fossilen Brennstoffen beheizten Dampferzeugern anfallen. Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe besteht darin, die Chloridsalze nicht, wie bisher üblich, einem Vorfluter zuzuführen, sondern stoffwirtschaftlich zu nutzen. Erfindungsgemäß wird das chloridhaltige Abwasser mit hydrogenkarbonathaltigen Abwasser vorzugsweise aus der Vergasung von salzhaltigen Brennstoffen zur Reaktion gebracht. Der ausfallende Kalziumkarbonatschlamm wird von der Flüssigkeit durch Sedimentation bzw. Filtration getrennt. Die klare, im wesentlichen Natriumchlorid enthaltende Flüssigkeit, kann z. B. zur Steinsalzsäureverwendung verwendet werden, wobei die aufkonzentrierte Salzsole vorzugsweise wieder in der Sodaindustrie verwendet wird. Das erfindungsgemäße Verfahren kann überall da zur Anwendung kommen, wo der Salzgehalt (Chloride bzw. Hydrogenkarbonate) von Abwässern einen Abstoß in den Vorfluter nicht erlaubt.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Behandlung von Erdalkalichloride enthaltenden Abwässern, **gekennzeichnet dadurch**, daß diese mit hydrogenkarbonathaltigen Abwässern zur Reaktion gebracht werden, der entstehende Fällungsschlamm abgetrennt wird und eine Lösung mit Natriumchlorid als Hauptkomponente entsteht.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als hydrogenkarbonathaltige Abwässer, Abwässer aus der Vergasung von salzhaltigen Brennstoffen zum Einsatz kommen.
3. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß entstehender Kalziumkarbonatschlamm in der Sodaindustrie zum Kalkbrennen bzw. zur Rauchgasentschwefelung von mit fossilen Brennstoffen beheizten Dampferzeugern genutzt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das bei der Reaktion entstehende Kohlendioxid zur Behandlung weiterer Erdalkalichloride enthaltender Abwässer eingesetzt wird.
5. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Natriumchloridlösung zur Regeneration von Ionenaustauschern verwendet wird.
6. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Natriumchloridlösung durch solende Steinsalzgewinnung konzentriert wird.
7. Verfahren nach den Punkten 1 und 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß die konzentrierte Natriumchloridlösung vorzugsweise dem Solvayprozeß wieder zugeführt wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von salzhaltigen Abwässern, die Chloride der Erdalkalien enthalten. Abwässer dieser Art fallen in größeren Mengen insbesondere in der Sodaindustrie (Sodaablaugen), Kaliindustrie (Magnesiumchloridablauge), chemischen Industrie und bei der nassen Entschwefelung von Rauchgasen aus mit fossilen Brennstoffen beheizten Dampferzeugern an.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann überall dort zur Anwendung kommen, wo ein weiterer Salzabstoß in einen Vorfluter auf Grund der beträchtlichen negativen Umweltauswirkungen begrenzt ist, bzw. schon ein solches Ausmaß erreicht hat, daß eine Verminderung der Salz- bzw. Chloridlast dringend erforderlich ist.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Der Stand der Technik zur Behandlung von Sodaablaugen ist durch eine Vielzahl von Lösungsvorschlägen gekennzeichnet, die seit Beginn der Einführung des Solvayverfahrens gemacht wurden (vgl. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Ergbd. 1. Lieferung 1964 S.288 ff.).

Die Hauptvorgehensweise, eine stoffwirtschaftliche Nutzung von Kalziumchlorid scheitert daran, daß es bisher keine ausreichende Absatzmöglichkeiten für CaCl_2 gibt.

Die Gewinnung von CaCl_2 in den Sodafabriken erfolgt daher nur in wenigen Sonderfällen (vgl. Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, 1979, Bd. 17 S.173).

In der letzten Zeit wurden Verfahren bekannt, die eine Verwendung von Sodaablauge zur Reinigung von Wäschereiabwässern versehen (DD-WP 134 636) bzw. kalziummehleridhaltige Abwässer mit Schwefelsäure (DE-OS 2625249, DE-OS 2854649) umsetzen. Bei dem ersten Verfahren (DD-WP 134 636) können nur geringe Mengen an Sodaablauge verwertet werden. Außerdem gelingt es mit dieser Vorgehensweise nicht, die Chloridfracht dem Vorfluter fernzuhalten.

In der DE-OS 2625249 wird ein Verfahren beschrieben bei dem Kalziumchlorid mit Schwefelsäure zu Kalziumsulfat und Salzsäure umgesetzt wird. Diese Reaktion wird jedoch nur mit einem solchen Anteil der Sodaablauge herbeigeführt, daß die sich bildende Salzsäure ausreicht, um den Hauptteil der Sodaablauge zu neutralisieren. Es wird daher lediglich durch die sonst übliche Zugabe von Salzsäure bewirkte Erhöhung der Chloridfracht reduziert.

Eine vollständige Umsetzung von Schwefelsäure mit im Abwasser enthaltendem Kalziumchlorid zur Herstellung von Gips und Salzsäure (DE-OS 3108444), erfordert erhebliche Aufwendungen für relativ teure Schwefelsäure bzw. den für die Salzsäuredestillation notwendigen Dampf.

Auch das in der DE-OS 2854649 beschriebene Verfahren zur Umwandlung von CaCl_2 durch KOH und CO_2 zu KCl und CaCO_3 kommt nicht ohne teure Chemikalien (KOH) bzw. energieintensive Verfahrensstufen (Eindampfung von KCl) aus.

Es ist daher nicht zu erwarten, daß diese Verfahren eine grundlegende Bedeutung für die Behandlung chloridhaltiger Abwässer gewinnen werden.

Es bleibt deshalb bei dem unbefriedigenden Stand der Technik wie er z.B. für den Sodaablaugeabstoß in die Vorfluter von Jørgensen (Industrial waste water management, Amsterdam 1979 S.238) beschrieben wird, daß es ungeachtet vieler Versuche schwer ist, das Abwasserproblem dieses Industriezweiges in einem größerem Ausmaß zu beseitigen bzw. zu reduzieren.

Die Autoren des Lehrbuches „Technische Anorganische Chemie“, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1981, S.161 gehen davon aus, daß eine Alternative zur Einleitung der chloridhaltigen Endlösungen „nur in der Einführung einer anderen Technologie zur Sodaherstellung zu sehen“ ist z.B. durch eine Carbonisierung von Natriumhydroxidlösungen.

Welch weitreichende Konsequenzen das für eine Schlüsselindustrie der Anorganischen Chemie (Sodaherstellung in der DDR von $\approx 900\,000\text{ t/Jahr}$) bedeutet, ist hier nicht weiter auszuführen. Der unbefriedigende Stand der Technik zur Behandlung von Sodaablaugen hat dazu geführt, daß diese bisher fast vollständig an die Gewässer abgestoßen werden. Die Sodaindustrie hat daher einen Hauptanteil an der Versalzung (insbesondere für CaCl_2) des jeweiligen Gewässers mit den daraus resultierenden negativen Auswirkungen für die Selbstreinigung des Vorfluters bzw. den Wassergebrauch.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die den Vorflutern durch Abwässer zugeführte Chloridfracht wirksam zu reduzieren. In Anbetracht der dabei zur Diskussion stehenden Abwassermengen von einigen Millionen m³/Jahr bestand eine weitere Zielstellung des erfindungsgemäßen Verfahrens, auf dem Einsatz von teuren Chemikalien bzw. energieaufwendigen Prozeßstufen zu verzichten.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren sollte insbesondere der Hauptnachteil des Solvay-Verfahrens zur Sodaherstellung, Verwerfung von nichtumgesetztem Natriumchlorid bzw. Ableitung des bei der Ammoniakrückgewinnung gebildeten Calciumchlorids in den Vorfluter und die damit gegebenen schädlichen Umweltbeeinflussungen vermieden bzw. gemindert werden.

Schließlich bildete die stoffwirtschaftliche Nutzung des in den Abwässern enthaltenden bzw. durch das erfindungsgemäße Verfahren gebildeten Natriumchlorids einschließlich der Wiederverwendung des Wassers ein Ziel des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zu entwickeln, durch das es gelingt, die durch die Einleitung von chloridhaltigen Abwässern bewirkte Erhöhung der Salzlast von Vorflutern zu reduzieren.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man die chloridhaltigen Abwässer, insbesondere Endlaugen der Sodaindustrie, die als Hauptkomponenten Calciumchlorid und Natriumchlorid enthalten, mit hydrogencarbonathaltigen Abwässern (die außerdem NaCl und Na₂CO₃ enthalten), insbesondere Quenchwasser aus der Hochtemperaturvergasung von salzhaltiger Braunkohle miteinander umsetzt, wobei Calciumkarbonat ausfällt und von der verbleibenden natriumchloridhaltigen Lösung durch Sedimentation bzw. Filtration getrennt wird. Die entstehende klare, im wesentlichen Natriumchlorid enthaltende Lösung, wird bis zur Sättigung konzentriert bzw. als solche evtl. nach erfolgter Reinigung genutzt. Die gesättigte oder verdünnte NaCl-Lösung wird der Sodaproduktion bzw. der Chloralkalielektrolyse zugeführt oder zur Regeneration von Ionenaustauschern verwendet.

Die Umsetzung der Salzkomponten erfolgt in Rührreaktoren bei Umgebungstemperatur bis Anfalltemperatur der Salzlösung.

Die Reaktionszeit beträgt 10...50 min., vorzugsweise jedoch 20 min.

Die entstehende Trübe wird in einen Klärbehälter gefördert, wobei eine Verweilzeit von 0,5...3 Stunden einzuhalten ist. Zur Vermeidung von Übersättigungen an Karbonat bzw. Sulfat in den Rührreaktoren kann ein Teil des ausfallenden Schlammes als Schlamm zurückgeführt werden.

Für Verbesserung der Absetzeigenschaften des Karbonates im Klärbehälter ist der Einsatz von insbesondere makromolekularen Flockungsmitteln möglich.

Die aus dem Klärbehälter austretende Flüssigkeit wird für spezielle Verwendungsfälle noch von verbliebenen HCO₃⁻/CO₃²⁻-Ionen z. B. durch Salzsäureimpfung befreit.

Mit der Nutzung des unkomplizierten erfindungsgemäßen Verfahrens sind eine Reihe von Effekten verbunden.

- wirksame Reduzierung der an Vorfluter abzustoßenden Salzfrachten durch industrielle Abwässer ohne Umstellung der vorhandenen Produktionsverfahren;
- Ermöglichung des Ausbaus von Produktionskapazitäten, die einen zusätzlichen Salzabstoß verursachen;
- gegenseitiger Umsatz von flüssigen für sich schwierig zu behandelnden Abprodukten bei gleichzeitiger Gewinnung von Produkten (CaCO₃ bzw. NaCl-Lösung);
- Reduzierung des Aufwandes zur Vorreinigung von Kohlevergasungsabwasser insbesondere für die Komponenten Sulfid und Ammoniak;
- Wiederverwendung von Abwasser für einen Produktionsprozeß.

Das erfindungsgemäße Verfahren stellt somit einen Beitrag zur Schaffung abproduktarmer Technologien dar.

Ausführungsbeispiel

Das erfindungsgemäße Verfahren soll nachstehend anhand des beigefügten Fließschemas (Figur 1) näher erläutert werden.

Zum Einsatz kommt eine von suspendierten Feststoffen befreite klare Sodaablauge 1 mit einem Gehalt von ≈110g CaCl₂/l und ≈60g NaCl/l bei einem pH ≈ 11.

Der Teilstrom 2 kommt aus der Hochtemperaturvergasung von salzhaltigen Brennstoffen.

Das Abwasser wurde in einer vorangegangenen Vorreinigung weitestgehend von den mechanischen Verunreinigungen (Asche, Restkoks usw.) bzw. teilweise von gelösten Ammonium- und Schwefelverbindungen befreit.

Die beiden Abwasserströme werden in einem Misch- und Reaktionsbehälter 3 vermischt.

Die Verweilzeit im Misch- und Reaktionsbehälter beträgt ≈20 min. bei Umgebungstemperatur bis Anfalltemperatur der Reaktionsmedien. Das bei der Reaktion im Mischbehälter 3 entstehende Kohlendioxid 4 wird zur Behandlung von überschüssiger Sodaablauge verwendet oder in die Atmosphäre abgelassen. Das entstandene Abwasser-Schlamm-Gemisch 5 wird einem Klärbehälter 6 zugeführt, wo der im wesentlichen CaCO₃ enthaltende Schlamm zur Absetzung gelangt. Ein geringer Anteil dieses Schlammes 7 wird zurück in den Reaktionsbehälter 3 geführt, um auftretende Übersättigungen zu vermeiden. Der Hauptteil des Schlammes wird jedoch nach evtl. noch vorangehender Filtration einem Trockner 8 zugeführt. Der getrocknete Kalkstein 13 kann im Ammoniak-Soda-Prozeß zur Kalkbrennung bzw. zur Entschwefelung von Rauchgasen in einem Industriekraftwerk verwendet werden. Soll der Calciumkarbonatschlamm nicht verwertet werden, erfolgt die Deponie in einem Tagebaurestloch.

Das geklärte Abwasser 9, das hauptsächlich NaCl gelöst enthält, kann ggf. noch von Restkarbonat, z. B. durch eine Entkarbonisierungsstufe 10, befreit werden.

Dazu werden dem Abwasser über die Rohrleitung 11 entsprechende Mengen an Salzsäure zudosiert.

Die NaCl-Lösung 9 wird nun als Solwasser zur Steinsalzgewinnung verwertet, die als aufkonzentrierte Lösung insbesondere dem Solvay-Prozeß zugeführt wird.

Die Lösung 12 kann für solche Anwendungsfälle verwendet werden, wo vorhandene Resthydrogencarbonatgehalte noch störend wirken. Eine so beschriebene Kombination einer Sodafabrik mit einem Vergasungswerk bewirkt z. B. eine Reduzierung des Salzabstoßes von 1000t Gesamtsalz/Tag.

Figur 1

