

Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Abwassersammlern durch Einsatz von Eisensalzen

Das Auftreten von Schwefelwasserstoff (H_2S) in Abwasserleitungen ist ein allgemein bekanntes Problem. Dieses übelriechende, saure Gas entsteht durch biogenen Abbau schwefelhaltiger organischer und anorganischer Abwasser-

inhaltsstoffe unter anaeroben Bedingungen. Insbesondere bei langen Fließzeiten, hohen Temperaturen und speziell in Druckrohrleitungen ist mit der Entstehung von Schwefelwasserstoff zu rechnen.



Schäden in einem Kanalschacht durch biogene Schwefelsäurekorrosion (BSK)

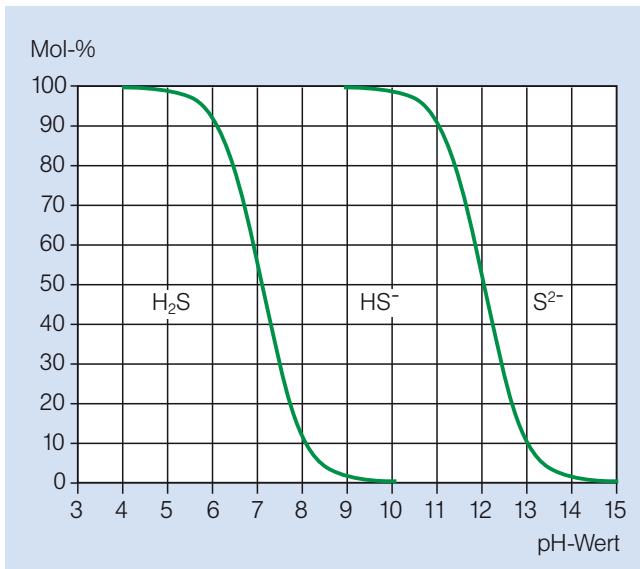


Abb. 1: Abhängigkeit des Gleichgewichtes Schwefelwasserstoff – Hydrogensulfid – Sulfid vom pH-Wert

| | |
|-----------------|--------------|
| Bier | 160 mg S/kg |
| Molke | 250 mg S/kg |
| Kartoffeln | 340 mg S/kg |
| Zwiebeln | 510 mg S/kg |
| Kaffee, instant | 600 mg S/kg |
| Mais | 800 mg S/kg |
| Reis | 1000 mg S/kg |
| Fisch | 2300 mg S/kg |
| Hefe | 3000 mg S/kg |

Tabelle 1: Schwefelgehalt einiger Nahrungsmittel

1. Wie kommt es zur Bildung von Schwefelwasserstoff?

Der Schwefelwasserstoff bzw. die Sulfide, liegen zunächst in gelöster – relativ harmloser – Form vor, und zwar abhängig vom pH-Wert des Abwassers als H_2S , HS^- oder S^{2-} (Abb. 1). Je saurer das Milieu ist, umso mehr verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung Schwefelwasserstoff (H_2S), der dann gasförmig aus der Wasserphase entweicht.

Grundsätzlich kann sich in jeder Art von Abwasser Schwefelwasserstoff bilden. Die wichtigste Schwefelquelle bei der Bildung von H_2S im anaeroben Milieu stellen Sulfationen dar, die in hohen Konzentrationen aus dem Trinkwasser in den kommunalen Abwasserstrom gelangen (Desulfurikation). Darüber hinaus neigen Abwässer mit hohem Eiweißgehalt, wie sie beispielsweise in der Nahrungsmittelindustrie anfallen, zur raschen Zersetzung und starker H_2S -Entwicklung (Desulfuration). In Tabelle 1 ist der typische Schwefelgehalt in einigen Nahrungsmitteln aufgelistet.

2. Warum ist Schwefelwasserstoff so gefährlich?

- Schon in geringsten Konzentrationen ($< 0,2$ ppm) ist H_2S als „Gestank nach faulen Eiern“ wahrnehmbar und führt zu starken Geruchsbelästigungen.
- Bei höheren Konzentrationen ist das Gas zunehmend gesundheitsschädlich, mit lebensbedrohender Wirkung ab ca. 300 ppm.
- Schwefelwasserstoff führt zu Korrosion im Kanalsystem und verursacht hohe Instandsetzungskosten (Titelbild). Die starke Korrosionswirkung – vor allem auf Beton – kommt dadurch zustande, dass der Schwefelwasserstoff an den Bauteilen, die der Kanalatmosphäre ausgesetzt sind, zu Schwefelsäure oxidiert wird.

- Schwefelwasserstoff bzw. die Sulfidionen können einen negativen Einfluss auf den Prozess der biologischen Abwasserreinigung haben.

3. Welche Möglichkeiten gibt es, die Entstehung von Schwefelwasserstoff zu unterbinden?

Aufgrund der Tatsache, dass die Bildung von Schwefelwasserstoff nur bei streng anaeroben Verhältnissen erfolgt, ist prinzipiell eine Milieuveränderung durch jede Art der Sauerstoffzufuhr eine Methode zur Verhinderung der Sulfidbildung. Allerdings ist in diesen Fällen stets sicherzustellen, dass auch am Ende der Fließstrecke eine hinreichende Sauerstoffversorgung gewährleistet ist.

Da sich eine biogene Bildung von H_2S – auch bei Einsatz von oxidativen Bekämpfungsmethoden – oftmals nicht verhindern lässt, ist die Anwendung von Eliminationsverfahren notwendig. Hierzu zählt die gezielte Ausfällung der Sulfide unter Verwendung von Eisensalzen.

4. Warum eignen sich Eisensalze so gut zur Eliminierung von Schwefelwasserstoff?

Grundlage der H_2S -Bindung mittels Eisensalzen ist die hohe Affinität von Eisen gegenüber Sulfiden. Unabhängig davon in welcher Bindungs- oder Wertigkeitsform das Eisen vorliegt, erfolgt bei Anwesenheit von Sulfiden immer die Bildung von Eisensulfid (FeS ; Tabelle 2). Aufgrund der extrem geringen Löslichkeit von FeS können Konkurrenzreaktionen mit anderen Wasserinhaltsstoffen ausgeschlossen werden.

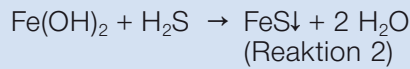
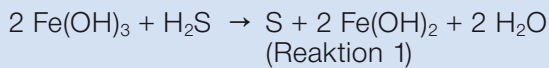
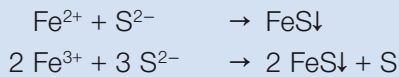


Tabelle 2: Reaktionsgleichungen zur Sulfidfällung

5. Welche KRONOS Produkte sind am besten geeignet?

Grundsätzlich sind alle KRONOS Eisensalze zur Schwefelwasserstoffelimination geeignet. Welchem Produkt der Vorzug zu geben ist, richtet sich vor allem nach den örtlichen Bedingungen in Bezug auf Logistik- und Handhabungsfragen.

In erster Linie zu nennen sind:

1. KRONOFLOC Eisen-II-chlorid-Lösung als dosierfertiges Flüssigfällmittel mit 8,7 % Fe²⁺.

Die Anlieferung erfolgt in 60 l-Kannen, 200 l-Fässern, 1 m³-Containern oder lose im Tankfahrzeug. Bei kleinen Bedarfsmengen kann die Dosierung direkt aus dem Liefergebinde vorgenommen werden. Angaben zum Transport, Lagerung und Dosierung von lose geliefertem KRONOFLOC sind in der TI 2.03 enthalten.

2. FERRIFLOC Eisen-III-chloridsulfat-Lösung mit 12,3 % Fe³⁺.

Die Angaben zur Lieferung und Lagerung entsprechen KRONOFLOC.

3. QUICKFLOC Eisen-II-sulfat als festes Fällmittel mit 17,8 % Fe²⁺.

Die Anlieferung erfolgt lose oder in 25 kg-Säcken zu 1 t-Paletten. Zur Bevorratung, Auflösung und Dosierung steht eine geeignete Vorrichtung, die QUICKSOLV Dosierstation zur Verfügung. In TI 2.01.1 ist diese Anlage ausführlich dargestellt.

Gelegentlich wird behauptet, dass die Schwefelwasserstoffentfernung mit sulfathaltigen Eisensalzen gar nicht möglich ist. Dieses Argument scheint auf den ersten Blick plausibel, ist aber natürlich falsch. Grund dafür ist, dass die Sulfatkonzentration des Abwassers nicht der minimierende Faktor bei der biogenen H₂S-Bildung ist.

Das bedeutet, dass praktisch in jedem Abwasser ein großer Überschuss an Sulfaten vorhanden ist, um Schwefelwasserstoff bilden zu können und ein zusätzlicher Eintrag aus dem Fällmittel keine Rolle spielt. Wie viel Sulfide in einem Abwasser entstehen können, wird im Wesentlichen durch die Temperatur, die Abwassermenge, hydraulische und konstruktive Parameter sowie die Konzentration an einfachen organischen Verbindungen wie z. B. organische Säuren und Alkohole (ähnlich wie bei der Denitrifikation) bestimmt.

6. Wo soll das Fällungsmittel zugegeben werden?

Die Wirkung der Eisensalze beruht auf der Ausfällung der gelösten Sulfide in der Wasserphase. Dies muss frühzeitig erfolgen, und zwar noch bevor der Schwefelwasserstoff in die Gasphase übergeht und wahrnehmbar ist. Als Zugabestellen im Kanalnetz eignen sich insbesondere Orte, an denen folgende Voraussetzungen erfüllt werden können:

- Anlieferung im Tankfahrzeug
- Sichere Bevorratung (WHG konform) (Abb. 2 und Abb. 3)
- Gefahrloser Umgang mit den Chemikalien



Abb. 2: Unterirdischer Tank am Pumpwerk mit WHG-konformer Auffangwanne



Abb. 3: Dosieranlage im Domschacht

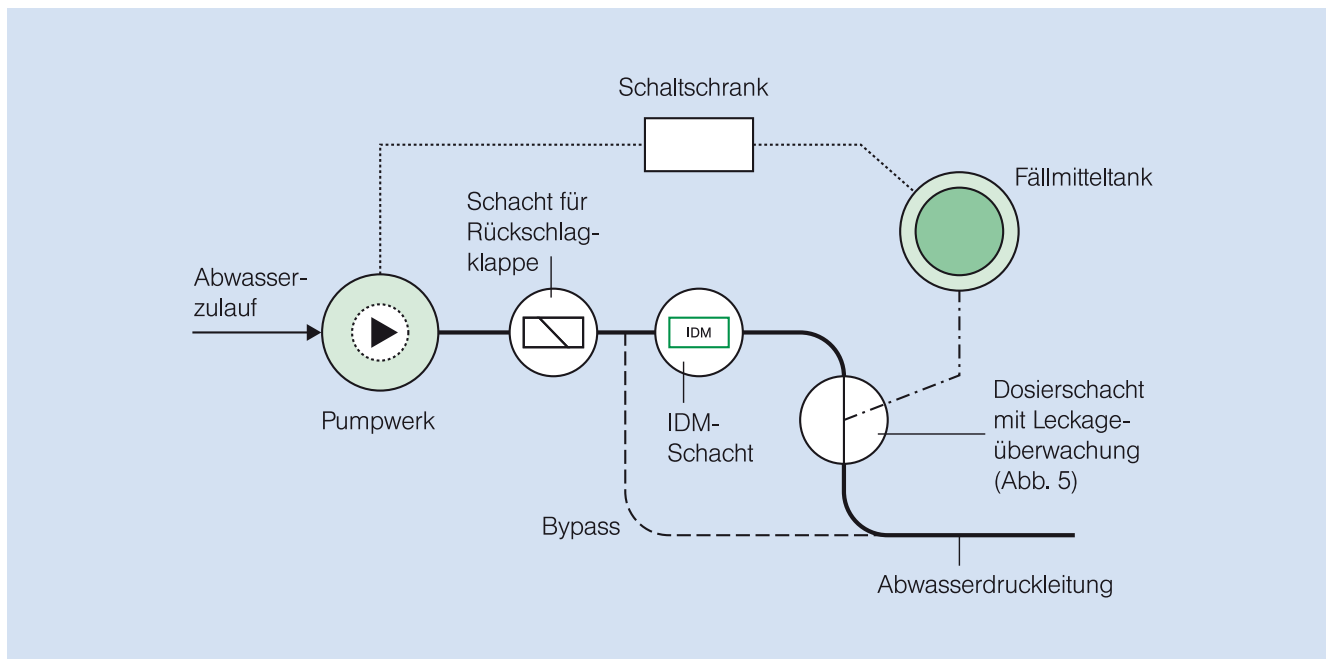


Abb. 4: Anordnung bei präventiver Dosierung

Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit der Sulfidfällung mit Eisensalzen erlaubt zwei Dosieroptionen:

a) Präventive Dosierung (Abb. 4):

Die Zugabe des Eisensalzes erfolgt am Beginn einer Problemstrecke, also an einer Stelle, an der noch keine Faulprozesse eingetreten sind. Bei Abwasserdruckleitungen hat es sich bewährt, das Eisensalz über eine Impfstelle (z. B. Anbohrschelle Abb. 5) direkt in die Druckleitung zu dosieren. Die Dosierung erfolgt mittels säurefester Membranpumpen (TI 2.3). Zur Anpassung der Dosiermengen an die Sulfidentwicklung empfiehlt es sich, über die Rohrleitungsdimensionen und den Abwasseranfall die Verweilzeit des Abwassers vom Eintritt bis zum Austritt zu ermitteln. Die Anpassung der Eisensalzzugabe an die zu erwartende Sulfidkonzentration erfolgt vorzugsweise über eine Gangliniensteuerung (z. B. SPS). Eine Berücksichtigung von Regenereignissen ist ggf. vorzusehen.



Abb. 5: Dosierung über Anbohrschelle direkt auf die Druckleitung

Eine zu frühe Dosierung muss nicht befürchtet werden, da auch die Hydrolyseprodukte (Hydroxide) des Eisens den Schwefelwasserstoff binden können (Tabelle 2, letzte Zeile).

b) Dosierung vor dem Emissionspunkt:

Die spontane Reaktion des gelösten Eisens mit gelösten Sulfiden ist innerhalb weniger Sekunden abgeschlossen und lässt sich anhand der raschen Schwarzfärbung des Abwassers sogar optisch verfolgen. Deshalb ist auch eine Zugabe von Eisensalzen kurz vor dem Emissionspunkt – also bei bereits angefaultem Abwasser – wirksam. Grundsätzlich sollte berücksichtigt werden, dass am Endpunkt von z. B. Druckleitungen ein turbulenter Austritt von anaerobem Abwasser vermieden wird. In der Praxis hilft man sich durch eine Verlegung des Druckleitungsaustrittes unterhalb des Wasserspiegels bei gleichzeitiger Dosierung von Eisensalz kurz vor dem Ende der Abwasserleitung oder in das Abwasserpumpwerk (siehe Merkblatt ATV-DVWK-M 154, Oktober 2003).

Eine Anordnung dieser Art ermöglicht den Aufbau einer Regelstrecke zur Sulfidfällung analog zur online geführten Phosphatfällung. Dabei sorgt eine kontinuierliche Überwachung der H_2S -Emission durch Verknüpfung eines H_2S -online-Sensors mit der Dosierpumpe für ein sicheres Einhalten von Zielwerten, z. B. der max. Arbeitsplatzkonzentration, MAK im Rechengebäude von 10 ppm (Abb. 6).

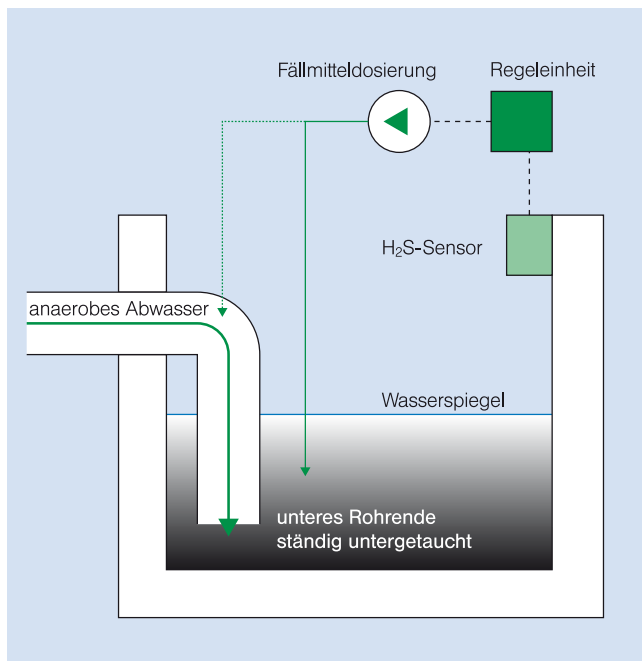


Abb. 6: Online-geführte Dosierung vor dem Emissionspunkt

| | |
|--|--|
| Vorhandene oder zu erwartende Sulfidkonzentration im Problembereich des Sammlers | 4 mg S ²⁻ /l ≅ 4 g S ²⁻ /m ³ |
| Abwasserzulauf (z. B. Abwasserpumpenleistung) | 50 m ³ /h |
| Eisenkonzentration im Fällungsmittel (KRONOFLOC) | 8,7 % Fe ²⁺ |
| Dichte von KRONOFLOC | 1,37 g/cm ³ |
| mol-Gewicht Schwefel | 32,06 |
| mol-Gewicht Eisen | 55,85 |

$$\frac{0,004 \cdot 55,85 \cdot 50}{32,06 \cdot 0,087 \cdot 1,37} = 3,0 \text{ l KRONOFLOC/h}$$

Tabelle 3: Berechnungsbeispiel zur Dosiermengenermittlung

7. Wie viel muss dosiert werden?

a) Theorie:

Die analytische Bestimmung der im Abwasser gelösten Sulfide als S²⁻ kann nach DIN 38 405 erfolgen.

Liegen Konzentrationsangaben über den Gehalt an gelösten Sulfiden im Abwasser vor und ist die Abwasserdurchflussmenge bekannt, so ist eine einfache Dosiermengenermittlung möglich (Tabelle 3).

b) Praxis:

In der Praxis liegen i.d.R. nur Messergebnisse über die Schwefelwasserstoffkonzentration in der Gasphase vor. Diese Werte erlauben bereits eine gute Bedarfsmengenabschätzung. Die Ermittlung der tatsächlich erforderlichen Dosiermengen erfolgt anschließend empirisch.

In der Anwendung hat sich folgende pragmatische Vorgehensweise bewährt:

1. Messung des H₂S-Gehaltes über mehrere Tage in der Sammlerluft an den neuralgischen Belastungsstellen.
2. Zugabe der Eisensalz-Lösung an den in Frage kommenden Dosierstellen „kanaloberhalb“ der Messpunkte mit einer typischen Startdosierung von 15 g Fe/m³ Abwasser.
3. Anpassung der Dosiermenge entsprechend den Ergebnissen der Gasanalysen über den Restgehalt an H₂S in der Sammlerluft. Dabei sind die Fließ- und Aufenthaltszeiten im Kanalsystem durch zeitversetzte Dosiermengenanpassung zu berücksichtigen.

4. Bei einer online-geführten Dosierung sind Anpassungen von Ein- und Ausschaltwerten der Dosierpumpen sowie von der Steilheit der Dosierkennlinie an den Zielwert vorzunehmen.

8. Was passiert mit den ausgefällten Sulfiden?

Bei dem schwer löslichen Eisensulfid handelt es sich um einen sehr feinen Feststoff mit schlechten Absetzeigenschaften, d. h. Eisensulfid sedimentiert nicht im Kanal, sondern gelangt mit dem Abwasserstrom in die Kläranlage. In der Regel durchläuft dieses intensiv schwarz gefärbte Abwasser auch die Vorklärung und wird erst im biologischen Teil der Kläranlage oxidiert und steht damit zur simultanen Phosphatfällung zur Verfügung. Dieser doppelte Fällungseffekt ist in Abb. 7 schematisch dargestellt.

Die Schwarzfärbung des behandelten Abwasserzulaufs ist ein optisch eindeutiger Nachweis für die erfolgte H₂S-Elimination. Falls die aufnehmende Kläranlage keine biologische Reinigungsstufe besitzt, d. h. keine oxidative Entfärbung erfolgt, findet die Eisenmethode praktisch keine Akzeptanz. Der im Schwefeleisen gebundene Schwefelwasserstoff wird wieder freigesetzt, wenn der pH-Wert des Abwassers deutlich unter pH 6 sinkt.

Aufgrund des hohen Puffervermögens im Rohabwasser wird dieser Zustand bei üblichen Dosiermengen i.d.R. nie erreicht.

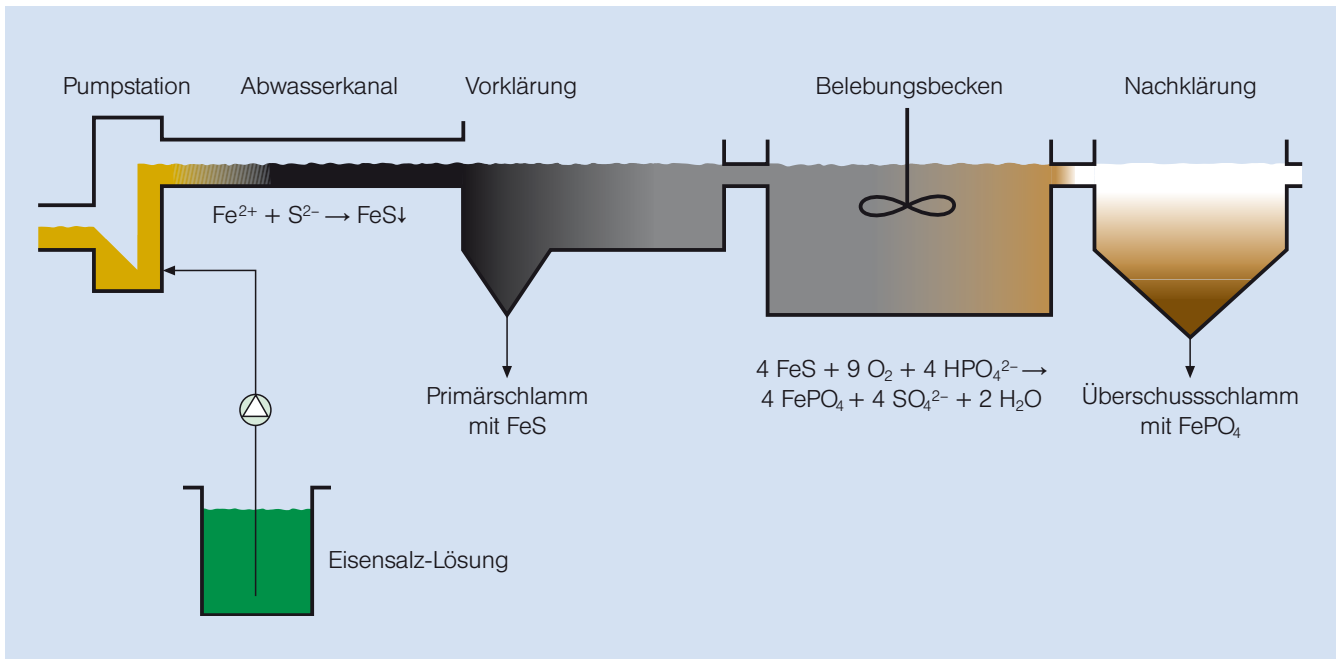


Abb. 7: Schwefelwasserstoffentfernung mit Sulfid- und Phosphatfällung

9. Was ist zur erfolgreichen Umsetzung der Schwefelwasserstoffentfernung noch zu beachten?

Das Ausfällen der im Abwasser gelösten Sulfide mit Eisensalzen stellt einen sehr sicheren Eliminationsprozess dar. Die Besonderheit des Verfahrens besteht darin, dass die Eisensalzzugabe an einer Stelle erfolgen muss, an welcher noch kein Schwefelwasserstoff vorliegt. Die Auswahl einer geeigneten Dosierstelle ist deshalb von grundlegender Bedeutung für die Anwendbarkeit und den Erfolg der Methode.

Der Dosierort muss neben der Anforderung, dass er kanaloberhalb des Faulbereichs liegt, auch die technischen Möglichkeiten zur sicheren Lagerung und Handhabung der Fällmittel bieten. Abhängig vom Aufbau des Sammlersystems und den belasteten Kanalabschnitten sind oftmals mehrere Dosierstellen erforderlich.

Der Wirkungsgrad des Verfahrens ist letztendlich davon abhängig, wie gut es gelingt, die Eisensalzdosiermenge an die unterschiedlichen Sulfidfrachten anzupassen.

10. Welche Ergebnisse liegen vor?

Anhand von zwei Beispielen aus der Praxis soll die Effektivität der H₂S-Elimination mit Eisensalzen verdeutlicht werden.

1. Einsatz von KRONOFLOC in einer 5 km langen Druckrohrleitung.

Zur Vermeidung von H₂S-Emissionen wird KRONOFLOC als Präventivmaßnahme am Anfang einer Druckleitung dosiert (Abb. 9).

2. Einsatz von KRONOFLOC zur Einhaltung des MAK-Wertes in einem Sandfanggebäude.

Das Signal eines H₂S-Sensors erlaubt den Aufbau einer Regelstrecke und steuert bedarfsgerecht die Dosierpumpen an (Abb. 8). Die Steilheit des Anstieges oder Abfalls der H₂S-Konzentration bestimmt die Dosiermenge.

Phasen mit geringen H₂S-Belastungen (z. B. Regenwetter) werden erfasst und der Fällmittelbedarf wird automatisch reduziert (Abb. 10).



Abb. 8: Kontinuierliche Messwerterfassung mittels eines H₂S-Sensors im Sandfanggebäude. Verarbeitung des Messsignals und Ansteuerung der KRONOFLOC Dosierpumpen. Die Ergebnisse sind in der Abb. 10 grafisch dargestellt.

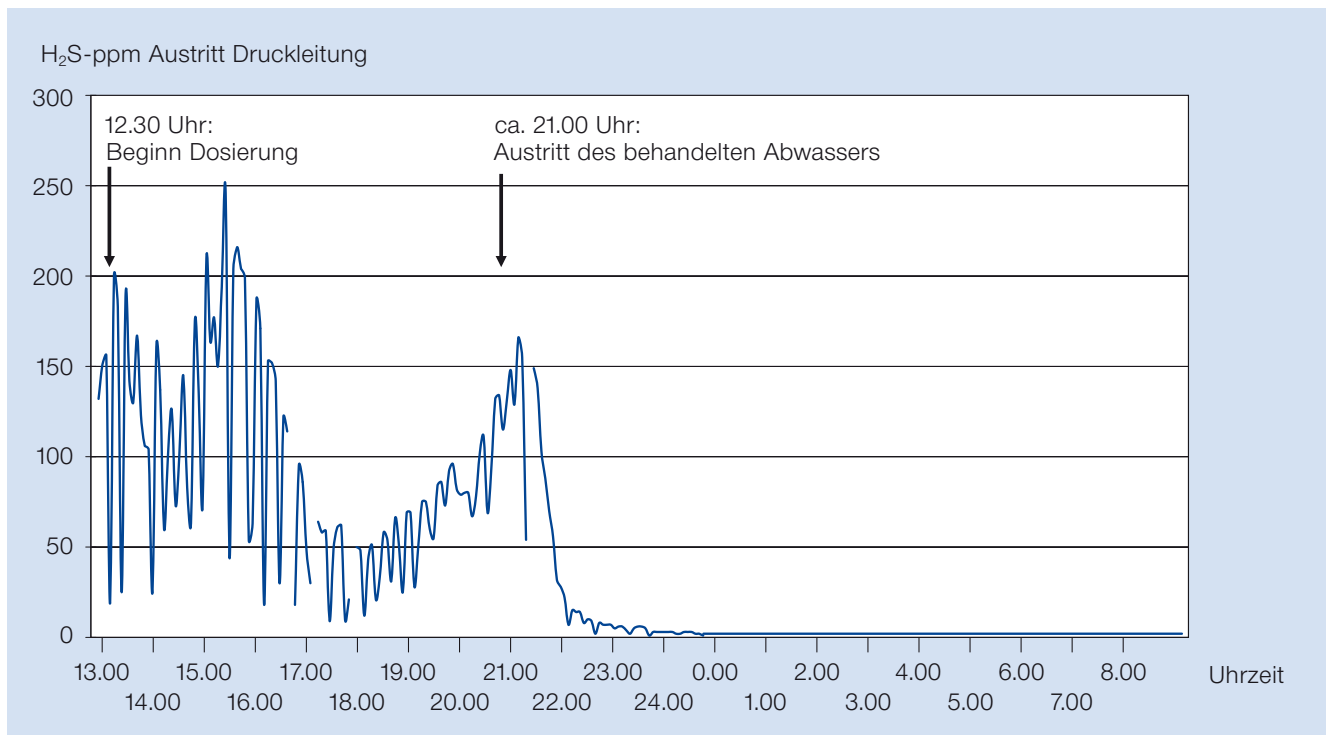


Abb. 9: Wirkung einer KRONOFLOC-Dosierung als Präventivmaßnahme

| Daten zur Druckrohrleitung (Abb. 9) | |
|---|---------------------------------------|
| Dimension | DN 250 |
| Volumen | ca. 245 m ³ |
| Abwasseranfall, Q _{TW} | ca. 570 m ³ /Tag |
| Aufenthaltszeit des Abwassers in der Druckrohrleitung | 9 – 14 Stunden |
| durchschnittliche Dosiermenge | 30 g Fe ^{II} /m ³ |

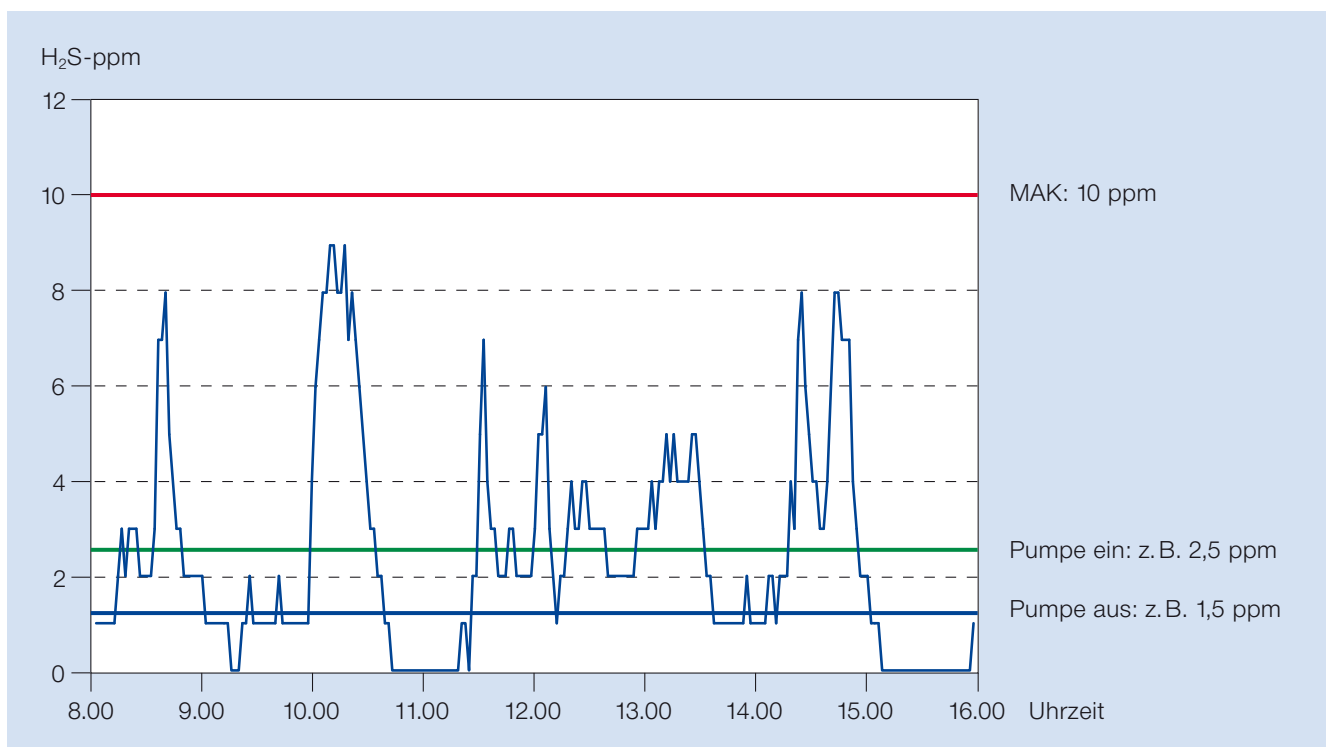


Abb. 10: Typischer H₂S-Konzentrationsverlauf einer online-geregelten Eisensalzzugabe zur Einhaltung des MAK-Wertes in einem Sandfanggebäude

Diese Ausführungen sollen dem Verbraucher Hinweise und Anregungen geben; sie erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit und sind unverbindlich. Gesetzliche Bestimmungen, auch hinsichtlich etwaiger Schutzrechte Dritter, müssen in jedem Fall beachtet werden. Vor Gebrauch unserer Produkte bitte die Hinweise in den Sicherheitsdatenblättern beachten.

KRONOS INTERNATIONAL, Inc.

KRONOS ecochem

Peschstr. 5 · D-51373 Leverkusen

Telefon (+49 214) 356-0 · Telefax (+49 214) 44117

E-Mail: kronos.ecochem@kronosww.com

www.kronosecochem.com

© KRONOS 2007