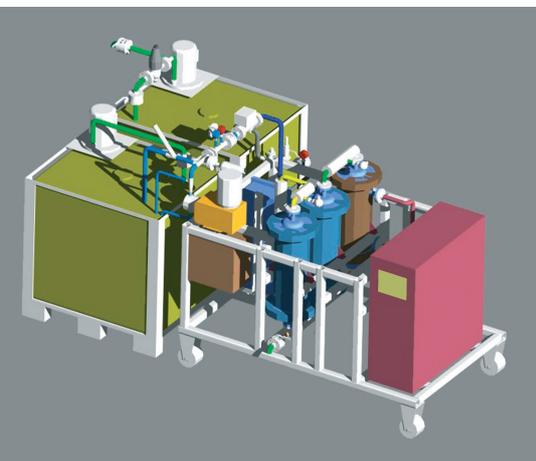


Deutliche Reduktion der CSB- und AOX-Werte

Nassoxidation reinigt verschiedenste mit organischen Schadstoffen belastete Wässer



Modell einer Anlage des Nassoxidationsverfahrens

Die Reinigung industrieller Abwässer und hoch kontaminierter Grundwässer stellt nach wie vor in vielen Fällen ein Problem dar. Unter dem öffentlichen Druck der ungelösten Grundwasserprobleme an den ehemaligen Industriestandorten in Ostdeutschland und den steigenden Abwasserkosten wurden im letzten Jahrzehnt die oxidativ-chemischen Technologien zu leistungsfähigen Verfahren weiterentwickelt. Die so genannten Advanced Oxidation Technologies (AOT) nutzen als Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid und/oder Ozon, wobei zu deren Aktivierung Katalysatoren oder UV-Strahlung eingesetzt werden.

Für die Behandlung von hoch mit organischen Schadstoffen belasteten Abwässern bestehen mit der Nassoxidation und der Verbrennung zwei Alternativen. Die Verbrennung ist jedoch nur dann wirtschaftlich, wenn die organische Fracht so hoch ist, dass durch die exotherme Verbrennungsreaktion die Energie für das Aufheizen und das Verdampfen aufgebracht wird. Das ist aber nur bei organischen Anteilen von zehn und mehr Prozent der Fall.

Bei geringeren Konzentrationen an organischen Inhaltsstoffen (CSB-Werte von 500–10 000 mg/l bzw. 0,5–10 g/l) lässt sich die Nassoxidation erfolgreich einsetzen. Als Oxidationsmittel können dabei Sauerstoff und Wasserstoffperoxid zur Anwendung kommen. Aufgrund des geringeren Oxidationspotenzials muss bei der Verwendung von Sauerstoff mit extrem hohen Temperaturen (> 250 °C) und Drücken (> 200 bar) gearbeitet werden. Die unter diesen Bedingungen auftretenden Korrosionsprobleme können nur schwer beherrscht werden. Die einzusetzende Steuer- und Regeltechnik ist anfällig und extrem teuer, sodass sich der Prozess nur schwer kontrollieren lässt.

Um diese Probleme zu vermeiden, wird beim „ABKAT®“-Verfahren Wasserstoffper-

oxid als Oxidationsmittel eingesetzt. Es hat den Vorteil, dass es in jedem beliebigen Verhältnis mit Wasser mischbar, leicht lager- und dosierbar ist und dass nach dem Oxidationsprozess keine organischen oder anorganischen Rückstände aus dem Oxidationsmittel das Abwasser belasten können. Aufgrund des höheren Oxidationspotenzials kann der Prozess unter moderaten Bedingungen – bei Temperaturen von 140–170 °C und Drücken bis maximal 30 bar – stattfinden.

Das Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid bietet viele Vorteile

Das für die Behandlung industrieller Abwässer entwickelte „Abkat“-Verfahren [1] ist auch zur Behandlung von Grundwasser und Deponiesickerwasser geeignet und setzt sowohl in puncto Prozesssicherheit als auch in der Breite der oxidativ abbaubaren Verbindungen neue Maßstäbe. Die Behandlungskosten können drastisch gesenkt werden. Im Folgenden sollen die Vorteile und neuen Möglichkeiten, die sich durch die Anwendung dieses Verfahrens ergeben, beschrieben werden.

In **Tabelle 1** sind die untersuchten Problemwässer, deren charakteristische Daten sowie die von den Anwendern vorgegebenen Abbauziele zusammengefasst.

Grundwasserbehandlung

Extrem hohe organische Belastungen weisen auch Grundwässer an den ehemaligen Standorten der chemischen Großbetriebe in den neuen Bundesländern und im EU-Beitrittsgebiet auf. Die Belastung des Bodens und des Grundwassers ist ein negativer Faktor bei der Ansiedlung neuer Investoren und beim Aufbau von neuen Produktionsstandorten. Die zwingend erforderliche Sanierung muss aus staatlichen

Lothar Günther, Jörg Hofmann, Mike Wecks

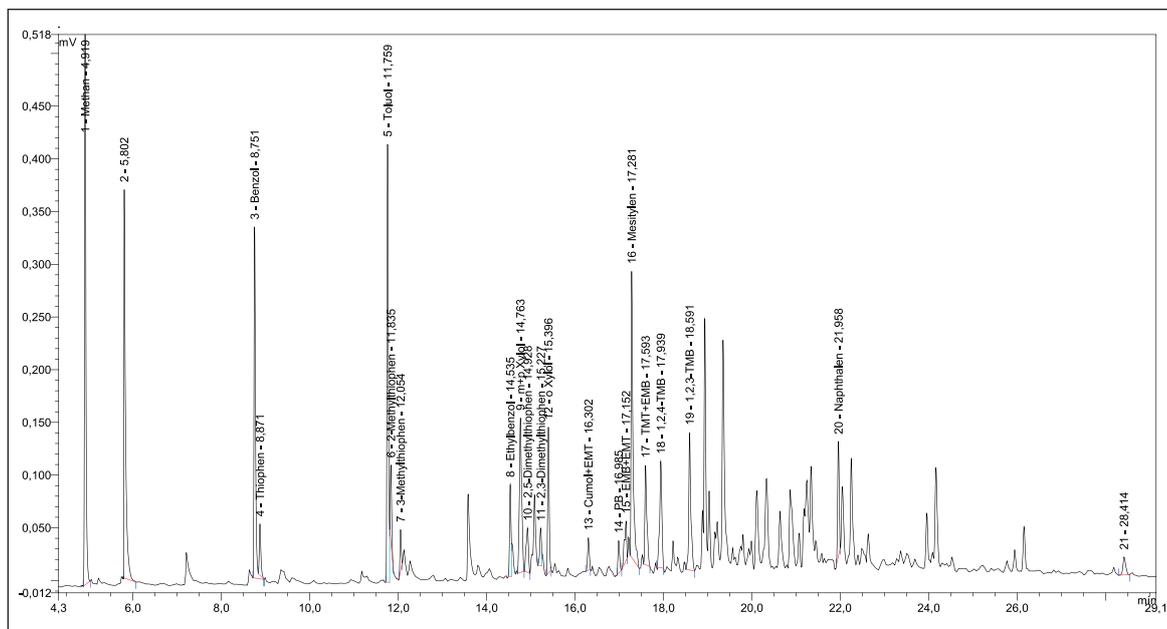
Das zur Behandlung industrieller Abwässer entwickelte Nassoxidationsverfahren eignet sich auch für die Reinigung von Grundwasser, Deponiesickerwasser und anderen Problemabwässern. Mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel kann der Abbauprozess bereits bei moderaten Prozessbedingungen von 140–180 °C und Drücken bis 30 bar durchgeführt werden. Der einfache und robuste Anlagenaufbau ermöglicht einen sicheren Betrieb ohne hohen Regelungs- und Wartungsaufwand. Die Behandlungskosten können mit diesem Verfahren deutlich gesenkt werden.

Autoren: Dr.-Ing. Lothar Günther, DGE Dr. Günther Engineering GmbH, Lutherstadt Wittenberg; Dr. Jörg Hofmann und Dr. Mike Wecks, Institut für Nichtklassische Chemie e. V. an der Universität Leipzig, Leipzig

Problemwasser	pH-Wert	CSB in mg/l	AOX in mg/l	TOC in mg/l	Behandlungsziel
Grundwasser 1	7	11 300	< 2 mg/l	n. b.	CSB < 2000 mg/l
Grundwasser 2	7	n. b.	< 2 mg/l	1548	TOC < 100 mg/l
Grundwasser 3	8	9300	1580	n. b.	AOX < 150 mg/l
Abwasser 1	11	6400	n. b.	n. b.	CSB < 1000 mg/l
Abwasser 2	11	17 700	51,5	n. b.	AOX < 2 mg/l

Tabelle 1: Problemwässer, deren Daten und die zu erreichenden Abbauziele

Bild 1: Headspace-Gaschromatogramm der Grundwasserprobe 2 vor der Behandlung



Mitteln und partiell über den Verkaufserlös realisiert werden.

Selbst 15 Jahre nach der Wende haben noch viele ostdeutsche Standorte damit zu kämpfen. Es ist mit hoher Wahrscheinlichkeit noch bis zum Jahr 2020 ein umfangreiches Potenzial an konkreten Aufgabenstellungen und Projekten zu erwarten.

Die in Tabelle 1 angegebenen Daten der kontaminierten Grundwässer stammen von einem Standort der ehemaligen Großchemie. Dieser Standort ist dadurch gekennzeichnet, dass, in Abhängigkeit vom Ort und von der Tiefe, die Art der Schadstoffe und deren Konzentrationen extrem stark variieren. Für die Reinigung dieser Grundwässer werden nach dem gegenwärtigen Stand der Technik im Allgemeinen mehrstufige Prozesse eingesetzt. Sie bestehen meist aus den folgenden Verfahrensstufen:

■ Vorbehandlung:

- Eisen- und Manganfällung
- Feststoffabscheidung durch Flockung/Fällung

■ Reinigungsstufen:

- Strippung mit nachgeschalteter thermischer oder katalytischer Nachverbrennung
- Adsorption

■ Nachbehandlung:

- aerobe Biologie

Bei komplizierten Grundwässern mit hohen Schadstoffmengen und z. T. toxischen Inhaltsstoffen sind zusätzliche Verfahrensstufen notwendig, da die Inhaltstoffe durch die herkömmlichen Methoden nicht oder nur mit extrem hohem technischen Aufwand entfernt werden können.

Vor allem mehrfach chlorierte Halogenkohlenwasserstoffe wie Tetrachlorethan und Chlorphenole können mit herkömmlichen Techniken aus dem Wasser nicht oder nur sehr schlecht entfernt werden. Chlorkohlenwasserstoffe können aufgrund der geringen Dampfdrücke nur schlecht ausgestrippt werden. Die Adsorption kann auf-

grund der ungünstigen Lage des Verteilungsgleichgewichts Aktivkohle/Wasser nicht effektiv angewendet werden. Bisher angewandte Oxidationsverfahren mit Wasserstoffperoxid und/oder Ozon als Oxidationsmittel sind bis jetzt nur bei geringen Schadstofffrachten von unter 100 mg/l eingesetzt worden und erprobt.

Das breite Schadstoffspektrum in solchem Grundwasser, wie es anhand des in **Bild 1** dargestellten Gaschromatogramms deutlich wird, führt damit bei der Anwendung herkömmlicher Wasserbehandlungstechnologien sehr schnell zu enormen Kosten für den Reinigungsprozess. Diese Kosten können bis zu 30 €/m³ gereinigtem Wasser betragen. Wird die Grundwasserreinigung über ein Betreibermodell realisiert, erhöhen sich diese Kosten infolge von Finanzierungskosten und Kosten für Personal und Analysen auf 40 €/m³.

Die Lösung des Problems besteht in der Teilstrombehandlung. Dabei werden die hoch belasteten Abwässer durch die Nassoxidation behandelt und dadurch die enthaltenen Schadstoffmengen um eine bis zwei Zehnerpotenzen reduziert. Die so vorbehandelten Wässer können dann mit den geringer belasteten Wässern zusammenge-

führt oder direkt in die biologische Nachbehandlung eingeleitet werden. Im Folgenden werden die bei der oxidativen Behandlung von drei unterschiedlichen Grundwässern erzielten Abbauergebnisse diskutiert:

Bei den Tests wurden die Temperatur, die Reaktionszeit und die Menge an zudosiertem Oxidationsmittel variiert. Ziel der Optimierung war die Ermittlung der höchsten Raum-Zeit-Ausbeute für die Oxidationstechnologie. Die Ergebnisse zum CSB-Abbau der Grundwässer 1 und 3 zeigen, dass für die optimale Nutzung des Oxidationsmittels eine Reaktionstemperatur von 140 °C und Verweilzeiten von 20 min notwendig sind. Höhere Temperaturen und Reaktionszeiten steigern die Abbauwirkung nicht signifikant. Bei niedrigeren Temperaturen wird das Oxidationsmittel nicht vollständig umgesetzt. Der verbleibende Rest geht durch Zersetzungsprozesse verloren, was zu einer deutlichen Verringerung der Abbaurate führt.

Bei Grundwasser 3 lag eine hohe Belastung an Chlorkohlenwasserstoffen vor. Aus dem organisch gebundenen Chlor entsteht durch die Nassoxidation Salzsäure (HCl), die zu einer deutlichen Erniedrigung des pH-Wertes führt. Um Korrosionseffekte

Grundwasser	Temperatur	H ₂ O ₂	Zeit	CSB (nach Oxidation)	AOX (nach Oxidation)	TOC (nach Oxidation)	Ergebnis
1	140 °C	20 ml	20 min	1200 mg/l	n. b.	n. b.	ca. 90 % CSB-Abbau
1	140 °C	20 ml	1 h	1150 mg/l	n. b.	n. b.	ca. 90 % CSB-Abbau
2	140 °C	20 ml	20 min	n. b.	n. b.	80 mg/l	ca. 95 % TOC-Abbau
3	140 °C	20 ml	20 min	350 mg/l	148 mg/l	n. b.	ca. 90 % AOX- bzw. 96 % CSB-Abbau*
3	170 °C	20 ml	20 min	350 mg/l	98 mg/l	n. b.	ca. 94 % AOX- bzw. 96 % CSB-Abbau*

*Der pH-Wert nach der Nassoxidation ist mit ca. 1 extrem niedrig (HCl-Bildung)

Tabelle 2: Abbauergebnisse bei der Nassoxidation von Grundwässern

Abwasser	Temperatur [°C]	H ₂ O ₂	CSB vorher [mg/l]	CSB nach Oxidation [mg/l]	AOX vorher [mg/l]	AOX nach Oxidation [mg/l]
1	140	10 ml	6400	2270	n. b.	n. b.
1	180	10 ml	6400	1760	n. b.	n. b.
1	140	10 ml	6400	2170	n. b.	n. b.
1	140	20 ml	6400	1160	n. b.	n. b.
1	140	2 × 10 ml	6400	700	n. b.	n. b.
2	140	20 ml	17700	9600	51,5	5,0
2	170	20 ml	17700	8200	51,5	4,3
2	140	2 × 10 ml	17700	6960	51,5	1,6

Tabelle 3: Abbauergebnisse mit Abwasser 1 und 2 bei unterschiedlichen Bedingungen

Bild 2: Abwasserproben – links: vor der Behandlung, rechts: nach der Behandlung



durch das saure Medium zu vermeiden, ist der Oxidationsprozess schrittweise durchzuführen. Der in den einzelnen Stufen zu erreichende Oxidationsgrad wird durch die Menge an dosiertem Wasserstoffperoxid vorgegeben. Zwischen den einzelnen Oxidationsstufen erfolgt eine Neutralisation und die Zugabe des Oxidationsmittels für die nächste Stufe. Die Ansatzgrößen und die erzielten Abbauergebnisse sind in **Tabelle 2** zusammengefasst.

Abwasserbehandlung

Industrielle Prozessabwässer aus der Pharmazie- und Chemieproduktion oder von Reinigungsprozessen sind sehr oft mit extrem hohen Beladungen an schwer biologisch abbaubaren organischen Substanzen, Salzen oder Farbstoffen belastet.

Die untersuchten Abwässer stammen aus zwei Chemiefirmen. Die Zielstellung bei Abwasser 1 bestand darin, die organischen Inhaltstoffe, gemessen mithilfe des CSB-

Wertes (chemischer Sauerstoffbedarf), von ca. 6,5 auf < 1 g/l zu reduzieren. Das entspricht einem Abbau von etwa 85 %. Dabei sollten auch die toxischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in biologisch abbaubare Verbindungen überführt werden. Bei Abwasser 2 bestand das Hauptziel darin, den AOX-Wert (Adsorbierbare Organische Halogenkohlenwasserstoffe) von 50 auf < 2 mg/l abzusenken. Der hohe CSB-Wert von 17000 mg/l sollte auch so weit wie möglich reduziert werden.

Entsprechend den beiden unterschiedlichen Aufgabenstellungen hat man Vorversuche im Labormaßstab durchgeführt. Bei den Tests wurden die Temperatur und die Prozessführung variiert. Dafür erfolgte die Zugabe des Oxidationsmittels einmal so, dass die gesamte Menge vor dem Aufheizen zugegeben wurde, und im zweiten Fall 50 % vor dem Aufheizen und die restlichen 50 % nach 20 min Reaktionszeit. Ziel der Optimierung waren die Ermittlung der notwendigen Reaktionstemperatur und die effektive Nutzung des Oxidationsmittels. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 3** zusammengefasst.

Der Vergleich von Versuch 1 und 3 mit Abwasser 1 zeigt die gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse: Es wurden unter identischen Prozessbedingungen 65 bzw. 66 % Abbau erzielt. Durch Erhöhen der Reaktionstemperatur von 140 auf 180 °C kann der Umsatz bei gleicher Oxidationsmittelmenge um 10 % gesteigert werden (vgl. Ver-

such 1 und 2). Das tiefbraune Wasser hat sich nach der oxidativen Behandlung deutlich entfärbt, ist aber immer noch gelblich. Das Abbauziel, ein CSB-Wert < 1 g/l, konnte jedoch noch nicht erreicht werden. Erst durch die Verdopplung der Wasserstoffperoxid-Menge wird ein CSB-Wert von 1,1 g/l erzielt.

Dosiert man das Oxidationsmittel in zwei Stufen – 50 % vor der Reaktion und 50 % nach 20 min Reaktionszeit – kann bei gleichem Oxidationsmitteleinsatz dessen Wirkung deutlich erhöht und mit einem CSB-Wert von 0,7 g/l das Abbauziel erreicht werden. Als Produkt fällt schwebstofffreies, klares Wasser an (**Bild 2**). Die Verringerung des CSB-Wertes des Abwassers nach der Nassoxidation zeigt **Bild 3**.

Bei Abwasser 2 bestand das Hauptziel in der Reduzierung des AOX-Wertes auf < 2 mg/l. Dabei mussten aufgrund der geringen Selektivität des Oxidationsprozesses nicht nur die halogenierten organischen Inhaltstoffe oxidiert, sondern auch die im Überschuss vorhandenen Kohlenwasserstoffe abgebaut werden. Der Ausgangs-CSB lag mit 17,7 g/l vergleichsweise hoch. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit zeigte wie bei Abwasser 1, dass durch die Temperaturerhöhung von 140 auf 170 °C der CSB-Abbaugrad um ca. 20 % erhöht wird. Beim AOX-Wert ist der Effekt weniger deutlich. Da der Schwerpunkt auf dem AOX-Abbau liegt, könnte bei der niedrigeren Prozesstemperatur von 140 °C gearbeitet werden.

Vergleicht man den AOX-Abbau bei einmaliger bzw. zweistufiger Dosierung des Oxidationsmittels bestätigen sich die mit Abwasser 1 erzielten Ergebnisse: Die Zugabe des Wasserstoffperoxids in zwei Stufen ist wesentlich effektiver. Bei einmaliger Zugabe wird mit einem AOX-Wert von 4,3 mg/l das Abbauziel nicht erreicht, wenn man jedoch in zwei Stufen – 50 % vor der Reaktion und 50 % nach 20 min Reaktionszeit – dosiert, wird mit 1,6 mg/l der Zielwert von 2,0 mg/l deutlich unterschritten (vgl. **Bild 4**). Eine dreistufige Dosierung des Oxi-

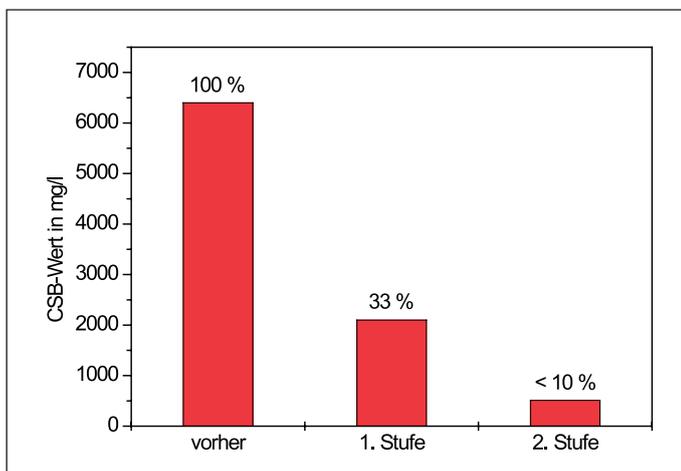


Bild 3: CSB-Abbau in Abwasser 1

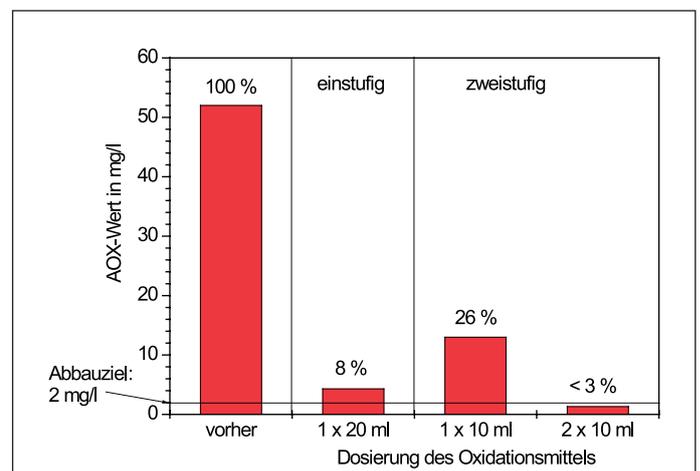


Bild 4: AOX-Abbau in Abwasser 2 bei unterschiedlicher Oxidationsmitteldosierung

dationsmittels führt im Vergleich zur zweistufigen Fahrweise zu keiner Verbesserung der Abbauergebnisse.

Das Scale-up

Mit dem von der Firma DGE GmbH entwickelten „Abkat“-Verfahren werden über Nassoxidation die meisten organischen Schadstoffe abgebaut. Es werden insbesondere Problemschadstoffe wie Aniline oder hochchlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit hohen Raum-Zeit-Ausbeuten oxidiert. Bei diesem Verfahren handelt es sich um eine technische Neuentwicklung, weil an der Prozessführung für die Nassoxidation mit einem neuen, bisher nicht realisierten Ansatz gearbeitet wird.

Die bisher gewonnenen Erkenntnisse ermöglichen, die erforderlichen Druck- und Temperaturbedingungen sowie die notwendige Reaktorgröße vorzuberechnen und damit die sich einstellenden Betriebs- und Investitionskosten gut abzuschätzen. Bei einem zu reinigendem Abwasserstrom in der Größenordnung von 10–100 m³/h könnten mit dem „Abkat“-Verfahren die in den **Tabellen 2** und **3** zusammengestellten Werte erreicht werden.

Zusammenfassung

Die hier vorgestellten Laboruntersuchungen – sowohl mit den Grundwässern als auch mit den verschiedenen Abwässern – haben gezeigt, dass durch Nassoxidation die CSB- und AOX-Werte deutlich reduziert werden können. Durch die Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel kann der Abbauprozess bereits bei moderaten Prozessbedingungen von 140–180 °C und Drücken bis 30 bar durchgeführt werden.

Das neue Verfahren lässt sich zur Grund- und Sickerwasserbehandlung sowie zur Abwasserreinigung einsetzen. Der einfache und robuste Anlagenaufbau ermöglicht einen sicheren Betrieb ohne hohen Regelungs- und Wartungsaufwand. Auch schwebstoffreiche und dunkel gefärbte Abwässer, die elektrochemische Verfahren und UV-Oxidationstechnologien stark limitieren, können mit der Nassoxidation mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel erfolgreich behandelt werden.

Bei der Reinigung gering belasteter Abwasser kann eine Reduktion an AOX/CSB von 90 % erreicht werden. Sind keine anderen schädlichen Komponenten im Abwas-

ser enthalten, kann das behandelte Abwasser problemlos als Brauchwasser recirculiert werden. Im Abwasser werden mit dem „Abkat“-Verfahren gleichzeitig Keime abgetötet und das Abwasser entfärbt. Damit wird eine einfache Möglichkeit zum Abwasserrecycling für bisher ungenutzte Problemabwässer geschaffen.

Der einfache und robuste Anlagenaufbau ermöglicht einen sicheren Betrieb

Zur Sicherheit für die Einhaltung von Garantien und Gewährleistungen sind jedoch Laboruntersuchungen und Tests mit der DGE-Pilotanlage vor Ort über einen Zeitraum von 1–2 Monaten von Vorteil.

DGE

306

Literaturhinweis:

[1] Günther, L.; Hofmann, J.; Wecks, M.: „Nassoxidation reinigt Grundwasser, Sickerwasser und Problemabwässer“, *wlb Wasser, Luft und Boden* 48, Nr. 9/2004, S. 32–34.