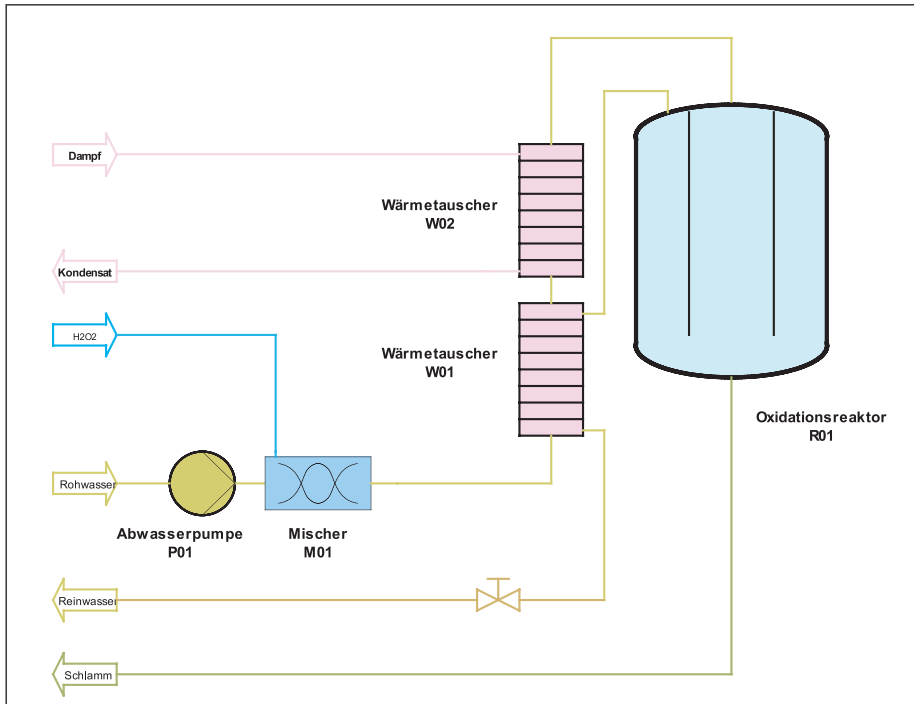


# Nassoxidation reinigt Grundwasser, Sickerwasser und Problemabwässer



**Bild 1:** Grundfließbild einstufiges „Abkat“-Verfahren

- **Reinigung**
  - Strippung mit nachgeschalteter TNV/KNV
  - Adsorption

bestehen. Bei kompliziertem Grundwasser müssen für die Reinigung oft kombinierte Verfahren gewählt werden, da viele Stoffe z. B. durch Strippung oder Adsorption nicht entfernt werden können. Das breite Schadstoffspektrum führt damit bei der Anwendung herkömmlicher Wasserbehandlungstechnologien sehr schnell zu enormen Kosten für den Reinigungsprozess. Diese Kosten können bis zu etwa 10 bis 30 €/m<sup>3</sup> gereinigtem Wasser betragen. Wird die Grundwasserreinigung über ein Betreibermodell realisiert, erhöhen sich diese Kosten infolge von Finanzierungskosten und Kosten für Personal und Analysen auf 20 bis 40 €/m<sup>3</sup>.

Vor allem mehrfach chlorierte Halogenkohlenwasserstoffe wie Tetrachlorethan können mit herkömmlichen Techniken aus dem Wasser nicht oder nur sehr schlecht entfernt werden. Chlorkohlenwasserstoffe können aufgrund der geringen Dampfdrücke nur sehr schlecht ausgestrippt werden. Die Adsorption kann aufgrund der ungünstigen Lage des Verteilungsgleichgewichts Aktivkohle/Wasser nicht effektiv angewendet werden. Bisher angewendete Oxidationsverfahren mit Wasserstoffperoxid und/oder Ozon als Oxidationsmittel sind bis heute nur bei geringen Schadstofffrachten von unter 100 mg/l eingesetzt worden und erprobt.

Mit dem von der Firma DGE GmbH entwickelten „ABKAT®“-Verfahren, dargestellt in **Bild 1**, werden über Nassoxidation die meisten organischen Schadstoffe abgebaut. Bei diesem Verfahren werden insbesondere Problemschadstoffe wie Aniline oder mehrfach chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit hohen Raum-Zeit-Ausbeuten abgebaut. Beim „Abkat“-Verfahren handelt es sich um eine technische Neuentwicklung, weil die Prozessführung für die Nassoxidation mit einem neuen, bisher nicht realisierten Ansatz arbeitet.

Bei der Realisierung des technischen Prozesses ist, solange der pH-Wert des zu reinigenden Abwassers im Bereich von 6–9 liegt, eine Neutralisation nicht notwendig. Darüber hinaus kann weiter auf die Vorbehandlungsstufen komplett verzichtet werden.

Lothar Günther,  
Jörg Hofmann, Mike Wecks

**Das zur Reinigung industrieller Abwässer entwickelte Verfahren ist auch für die Behandlung von Grundwasser, Deponiesickerwasser sowie anderen Problemabwässern geeignet. Insbesondere Problemschadstoffe wie beispielsweise Aniline oder mehrfach chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe werden effektiv abgebaut. Das nassoxidative Verfahren ist ein Prozess mit einfachem Apparateaufbau, es arbeitet robust ohne großen Regelungs- und Wartungsaufwand. Die Behandlungskosten können drastisch gesenkt werden.**

Industrielle Prozessabwässer aus der pharmazeutischen und chemischen Produktion oder von Reinigungsprozessen sind oft mit extrem hohen Beladungen an schwer biologisch abbaubaren organischen Substanzen, Salzen und Farbstoffen belastet.

Solche Belastungen weisen leider auch Grundwässer an den Standorten der großen Chemiebetriebe in den neuen Bundesländern oder denen der neuen EU-Mitgliedstaaten auf. Diese Problematik ist allgemein ein negativer Faktor für neue Investoren zum Aufbau neuer Betriebe. Selbst 15 Jahre nach der Wende haben noch viele ostdeutsche Standorte damit zu kämpfen. Daher wird es in den neuen EU-Mitgliedsländern mit Sicherheit mindestens bis zum Jahr 2020 ein Potenzial an konkreten Aufgabenstellungen und Projekten geben. Beispielhaft ist die an einem extrem belasteten Chemiestandort vorhandene Belastung des Grundwassers an unterschiedlichen Stellen in **Tabelle 1** angegeben.

Für die Reinigung von Grundwasser werden nach dem Stand der Technik allgemein mehrstufige Prozesse eingesetzt, die aus den Verfahrensstufen

- **Vorbehandlung**
  - Entfernung von Eisen und Mangan
  - Feststoffabscheidung

**Autoren:** Dr.-Ing. L. Günther, DGE GmbH, Wittenberg; Dr. J. Hofmann und Dr. M. Wecks, Universität Leipzig, Institut für Nichtklassische Chemie.

Die vorgenommenen Untersuchungen sowohl mit den in Tabelle 1 angegebenen Grundwässern als auch mit verschiedenen Abwässern haben gezeigt, dass durch Nassoxidation der CSB- und der AOX-Wert deutlich reduziert werden können.

Eine detaillierte kinetische Modellierung des Oxidationsprozesses ist aufgrund des komplexen Reaktionsgeschehens nicht möglich. Für eine vereinfachte kinetische Auswertung der Messdaten aus einem Abwassertest wurde der Abbau von CSB und AOX als eine Reaktion erster Ordnung betrachtet. Das ist unter Beachtung der Voraussetzungen in den betrachteten Grenzen zulässig. Die dabei ermittelten thermodynamischen Daten liegen in folgenden Bereichen:

präexponentieller Faktor $k_0$	Aktivierungsenergie $E_A$
[1/min]	[kJ/mol]
CSB-Abbau 1,5-3	10-20
AOX-Abbau $(4-8) \times 10^8$	60-100

Die sich daraus errechnenden theoretischen Umsätze zeigen, dass für den CSB-Abbau in moderaten Grenzen der Abbauprozess durch die Temperatur gesteuert werden kann. Letztendlich kann jedoch über die Verweilzeit auch ein gewünschter Abbau bei geringeren Temperaturen erreicht werden.

Beim AOX-Abbau besteht gegenüber dem CSB-Abbau eine deutlich stärkere Temperaturabhängigkeit. Überraschend hat sich hier gezeigt, dass insbesondere solche Stoffe wie Hexachlorethan, Chlorbenzol, Chloroform usw. bereits nach sehr kurzer Reaktionszeit zersetzt sind. Dieser Zusammenhang kann bei der technischen Realisierung vorteilhaft für die Verfahrensführung umgesetzt werden. (Bild 3, Umsatzberechnung) Bei Abwässern mit extrem hohen AOX-Werten und geringem Carbonatpuffervermögen tritt infolge des schnellen Abbaus der Halogenkohlenwasserstoffe auch eine spontane Verschiebung des pH-Werts ein. In Bild 4 ist hier ein gemessener

	pH-Wert	TOC [mg/l]	CSB [mg/l]	AOX [mg/l]
Grundwasser 1	8	1548	5288	1580
Grundwasser 2	7	77	247	20
Grundwasser 3	10	16937	40968	890
Grundwasser 4	9-10	1813	3863	560

Tab. 1: Daten zu den unbehandelten Grundwasserproben

Eintritt		Austritt		Abbau	
CSB [mg/l]	AOX [mg/l]	CSB [mg/l]	AOX [mg/l]	CSB in %	AOX in %
2500	135	390	10	84,4	92,6

Tab. 2: Reduzierung von CSB- und AOX-Wert bei der Nassoxidation mit dem „Abkat“-Verfahren

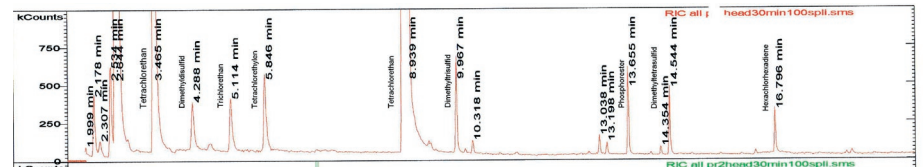


Bild 2: Chromatogramm eines Problemabwassers

Verlauf bei einem Ausgangswert von 8 für den pH-Wert angegeben.

Daraus lässt sich die Schaltung mehrerer Reaktoren in Reihe als deutlich vorteilhaft ableiten. Durch eine Neutralisation nach der ersten Stufe kann eine bevorzugte Korrosion im hohen Temperaturbereich vermieden werden. Man kann damit weiter eine gestufte Materialqualität für die einzelnen Reaktoren verwenden. Eine zusätzliche Beschleunigung des CSB-Abbaus im Neutralen stellt sich damit als weiterer Vorteil ein. Die bisher gewonnenen Erkenntnisse erlauben es, die erforderlichen Druck- und Temperaturbedingungen sowie die notwendige Reaktorgröße vorauszuberechnen und damit die sich einstellenden Betriebs- und Investitionskosten gut abzuschätzen. Zur Sicherheit für die Einhaltung von Garantien und Gewährleistungen sind jedoch Laboruntersuchungen und Tests mit unserer Pilotanlage vor Ort über einen Zeitraum von ein bis zwei Monaten von Vorteil.

Bei einem zu reinigenden Grundwasserstrom von 100 m<sup>3</sup>/h könnten mit dem „Ab-

kat“-Verfahren z. B. die in Tabelle 2 aufgeführten Werte erreicht werden.

Für die Reinigung sind nur folgende Betriebsmittel erforderlich:

Dampf	1600 kg/h, 20 bar
Elektroenergie	30 kW
Wasserstoffperoxid	0,7 m <sup>3</sup> /h 50%ige Lösung

Da die prozesstechnische Realisierung des Verfahrens keine Vorbehandlungsstufe erfordert, kann bei einer zu vereinbarenden Sofortreinigung das Grundwasser zu einem Preis von 3-4 €/m<sup>3</sup> problemlos behandelt werden. Damit lassen sich die Betriebskosten für die Reinigung um mindestens 50 % gegenüber konventionellen Verfahren reduzieren.

Das Reinigungsverfahren hat zusätzlich den Vorteil, dass durch einfache Modifikation der Prozessbedingungen für Betriebstemperatur und Oxidationsmittelmenge die Abbauleistung weiter gesteigert werden kann. Schwankungen im Grundwassereintritt können so durch sofortige Anpassung der Verfahrensbedingungen und ohne Re-

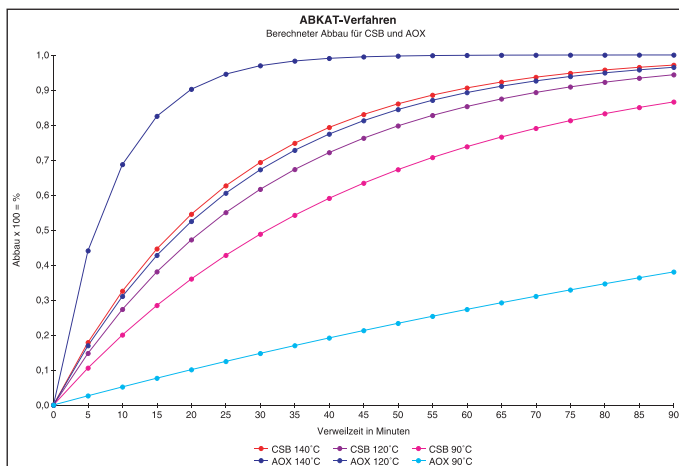
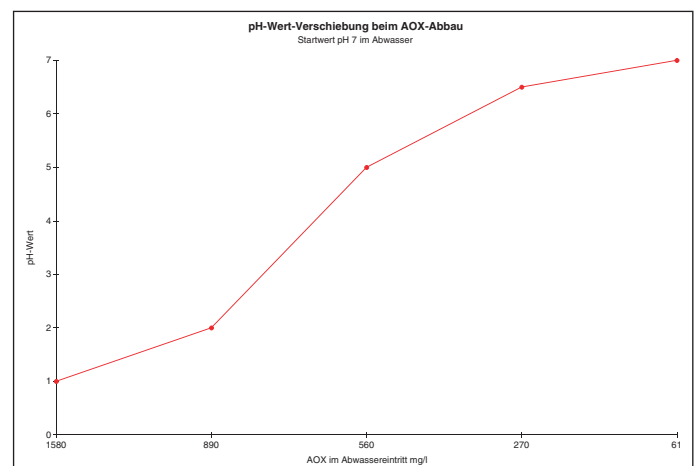


Bild 3 (links): Umsatzberechnung aus der entwickelten Reaktionskinetik; Bild 4 (rechts): Verlauf pH-Wert-Verschiebung





**Bild 5: Abwasserproben (links: vor der Behandlung, rechts: nach der Behandlung)**

duzierung der Abbauleistungen verarbeitet werden. Das neue Verfahren lässt sich auch als Teilstromanlage vorteilhaft einsetzen.

## Zusammenfassung

Das neue Verfahren zur Abwasserreinigung ist ein Prozess mit einfachem Apparateaufbau und arbeitet robust ohne großen Regelungs- und Wartungsaufwand. Andere be-

kannte Verfahren der elektrochemischen Abwasserbehandlung oder die Behandlung mit Ultraschall oder deren Kombination sind dagegen mit erheblichem Wartungsaufwand verbunden. Dies resultiert daraus, dass z. B. bei der elektrochemischen Abwasserbehandlung die Geschwindigkeit des Prozesses durch die Grenzschicht an der Elektrodenoberfläche limitiert wird. Zusätzlich erschweren Ablagerungen an den Elektroden den Prozess.

Über diese mit Sicherheit bei Realwässern auftretenden Probleme werden in Publikationen oft keine Angaben gemacht. Bei stark kontaminierten Abwässern, die zusätzlich noch Schwebstoffe enthalten, kann das Verfahren der elektrochemischen Abwasserbehandlung nicht eingesetzt werden. Das von DGE entwickelte „Abkat“-Verfahren ermöglicht somit eine breite Einsatzmöglichkeit von Deponiesickerwasser über Grundwasser bis hin zum stark belasteten Chemieabwasser.

Weitergehende Informationen zu diesem nassoxidativen Verfahren können über die Kennziffer angefordert werden.

DGE

313