

# ABKAT<sup>®</sup>-Verfahren

Das zur Reinigung von industriellen Abwässern entwickelte Verfahren ist auch für die Reinigung von Grundwasser, Deponiesickerwasser und anderen Problemabwässern geeignet und setzt neue Maßstäbe. Die Behandlungskosten können drastisch gesenkt werden.



Dr.-Ing. Lothar Günther

Dr. Jörg Hofmann

Dr. Mike Wecks

Industrielle Prozessabwässer aus der Produktion in der Pharmazie und Chemie oder bei Reinigungsprozessen sind sehr oft mit extrem hohen Beladungen an schwer biologisch abbaubaren organischen Substanzen, Salzen oder Farbstoffen belastet.

Solche Belastungen weisen leider auch Grundwasser an den Standorten der großen Chemiebetriebe in den neuen Bundesländern oder denen der neuen EU-Mitgliedstaaten auf. Diese Belastung ist allgemein ein negativer Faktor für neue Investoren zum Aufbau für neue Betriebe. Selbst 15 Jahre nach der Wende haben auch viele ostdeutsche Standorte damit zu kämpfen. Daher wird dies in den neuen EU-Mitgliedsländern mit Sicherheit mindestens bis zum Jahr 2020 ein Potential 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.

	pH-Wert	TOC in mg/l	CSB in mg/l	AOX mg/l
Grundwasser 1	8	1.548	5.288	1.580
Grundwasser 2	7	77	247	20
Grundwasser 3	10	16.937	40.968	890
Grundwasser 4	9-10	1.813	3.863	560

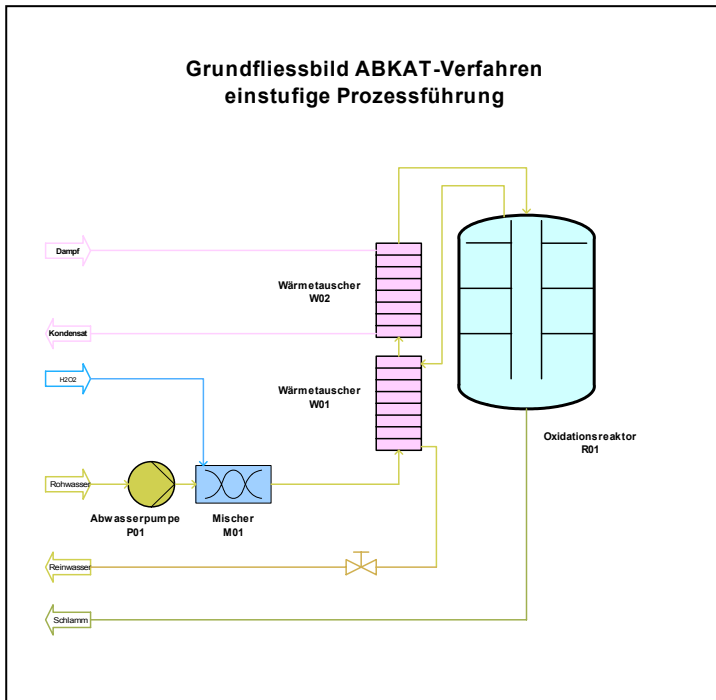
Tabelle 1: Daten zu den unbehandelten Grundwasserproben

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
Reinigung	Strippung mit nachgeschalteter TNV/KNV Adsorption

bestehen. Bei kompliziertem Grundwasser müssen oft für die Reinigung kombinierte Verfahren gewählt werden, da viele Stoffe so z.B. durch Strippung oder Adsorption nicht entfernt werden können. Das breite Schadstoffspektrum führt damit bei der Anwendung herkömmlicher Wasserbehandlungstechnologie 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 Verteilungsgleichgewichtes Aktivkohle/Wasser nicht effektiv angewendet werden. Bisher angewendete Oxidationsverfahren mit Wasserstoffperoxid und/oder Ozon als Oxidationsmittel sind bisher nur bei geringen Schadstofffrachten von unter 100 mg/l eingesetzt worden und erprobt.



Mit dem von der Firma DGE GmbH entwickelten ABKAT<sup>®</sup>-Verfahren, dargestellt in Abbildung 1, werden über Nassoxidation die meisten organischen Schadstoffe abgebaut. Bei dem entwickelten Verfahren werden insbesondere Problemschadstoffe, wie Aniline, hochchlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit hohen Raum-Zeit-Ausbeuten abgebaut. Bei dem ABKAT<sup>®</sup>-Verfahren handelt es sich um eine technische Neuentwicklung, weil an der Prozessführung für die Nassoxidation mit einem neuen, bisher nicht realisierten Ansatz gearbeitet wird.

Abbildung 1:  
Grundfließbild 1 stufiges ABKAT<sup>®</sup>-Verfahren

Bei der Realisierung des technischen Prozesses ist, so lange 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.

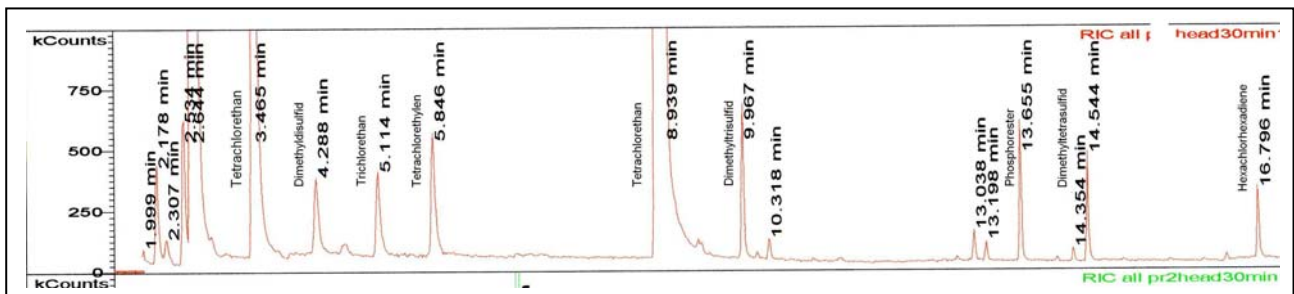


Abb.2: Chromatogramm eines Problemabwassers

Die vorgenommenen Untersuchungen sowohl mit den in Tabelle 1 angegebenen Grundwässern als auch mit verschiedenen Abwässern haben gezeigt, dass durch Nassoxidation der CSB- und AOX-Wert deutlich reduziert werden kann. 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 EA
	1/min	kJ/mol
CSB-Abbau	1,5 bis 3	10 bis 20
AOX-Abbau	(4-8) $10^8$	60 bis 100

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

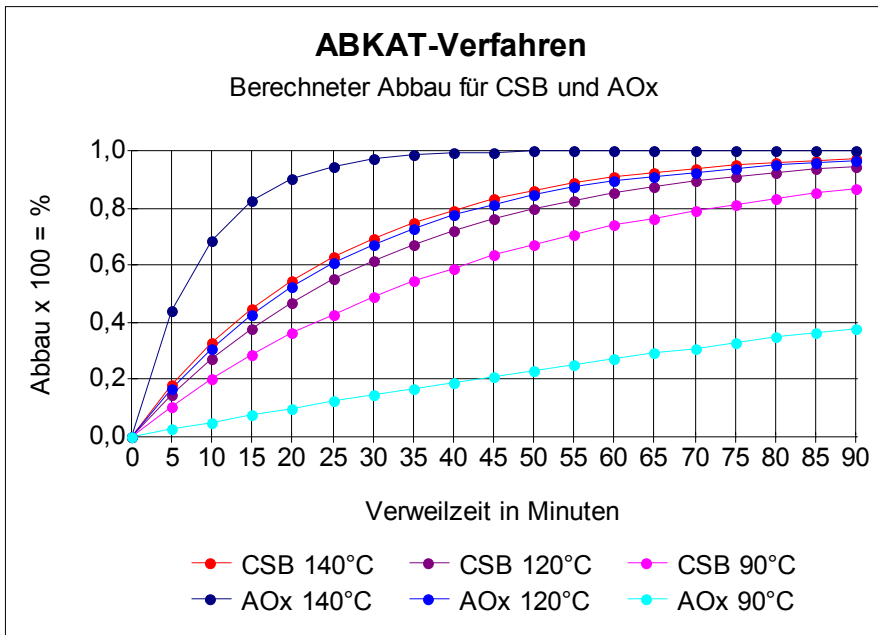


Abb. 3: Umsatzberechnung aus der entwickelten Reaktionskinetik

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. (Abb.3 Umsatzberechnung) Bei Abwässern mit extrem hohen AOx-Werten und geringen Karbonatpuffervermögen tritt infolge des schnellen Abbaus der Halogenkohlenwasserstoffe auch eine spontane Verschiebung des pH-Wertes ein. In Abb. 4 ist hier ein gemessener Verlauf bei einem Ausgangswert von 8 für den pH-Wert angegeben.

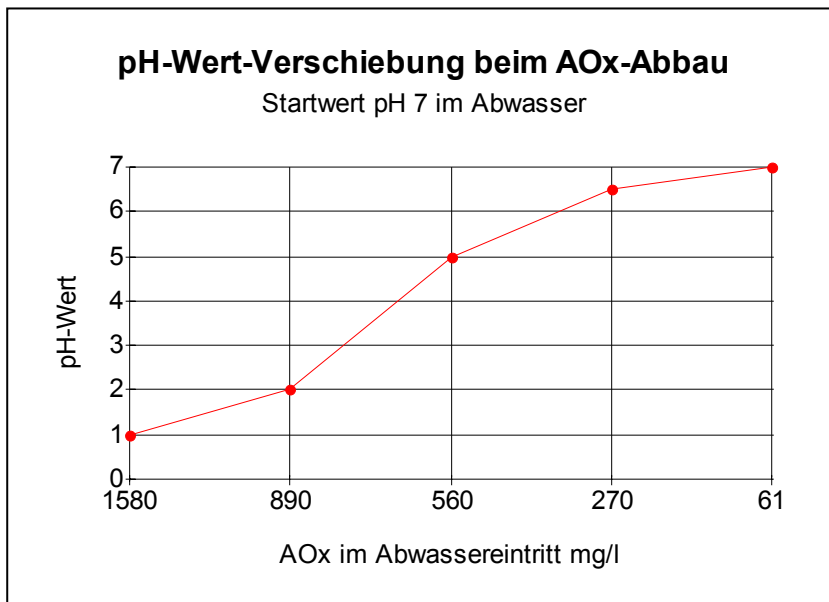


Abb. 4: Verlauf pH-Wert-Verschiebung

Daraus kann die Schaltung mehrerer Reaktoren in Reihe als deutlich vorteilhaft abgeleitet werden. Durch eine Neutralisation nach der ersten Stufe kann eine bevorzugte Korrosion im hohen Temperaturbereich vermieden werden. Es kann damit weiter eine gestufte Materialqualität für die einzelnen Reaktoren verwendet werden. Eine zusätzliche Beschleunigung des CSB-Abbaus im neutralen stellt sich damit als weiterer Vorteil ein. Die bisher gewonnenen Erkenntnisse erlauben uns die erforderlichen Druck- und Temperaturbedingungen sowie die notwendige Reaktorgröße vorzuberechnen 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 1-2 Monaten von Vorteil.

Bei einem zu reinigendem Grundwasserstrom von 100 m<sup>3</sup>/h könnten mit dem ABKAT<sup>®</sup>-Verfahren z.B. die in Tabelle 2 zusammengestellten Werte erreicht werden.

Eintritt		Austritt		Abbau	
CSB in mg/l	AOX in mg/l	CSB in mg/l	AOX in mg/l	CSB in %	AOX in %
2.500	135	390	10	84,4	92,6

Tabelle 2: Reduzierung von CSB- und AOX-Wert bei der Nassoxidation mit dem ABKAT<sup>®</sup>-Verfahren



Abb. 5: Abwasserproben  
links: vor der Behandlung  
rechts: nach der Behandlung

Für die Reinigung sind nur folgende Betriebsmittel erforderlich:

Dampf	1.600	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 weiter den Vorteil, dass durch einfache Modifikation der Prozessbedingungen für Betriebstemperatur und Oxidationsmittelmenge die Abbauleistung weiter gesteigert werden kann. Schwankungen im Grundwassereintritt können so je nach Anlagenauslegung im Bereich von 1 bis 50 durch sofort Anpassung der Verfahrensbedingungen und ohne Reduzierung der Abbauleistungen verarbeitet werden.

Ein Einsatz des neuen Verfahrens kann auch als Teilstromanlage vorteilhaft eingesetzt werden.

## Zusammenfassung

Das neue Verfahren zur Abwasserreinigung ist ein Prozess mit einfachem Apparateaufbau und arbeitet robust ohne großen Regelungs- und Wartungsaufwand. Andere bekannten 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 oft in Publikationen keine Angaben gemacht. Bei stark kontaminierten Abwässern, die zusätzlich noch Schwebstoffe enthalten, kann das Verfahren der elektrochemischen Abwasserbehandlung nicht eingesetzt werden. Das von uns entwickelte ABKAT-Verfahren ermöglicht somit eine breite Einsatzmöglichkeit von Deponiesickerwasser über Grundwasser bis hin zum stark belasteten Chemieabwasser.