

Anlage: Maßnahmen zur Vor- und Sonderbehandlung

Inhaltsverzeichnis

1. BIOLOGISCHE VORBEHANDLUNG	1
2. NASSOXIDATION	2
2.1 HOCHDRUCKNAßOXIDATION	2
2.2 NIEDERDRUCKNAßOXIDATION MITTELS SAUERSTOFF	5
2.3 DRUCKLOSE OXIDATION MIT OZON ODER WASSERSTOFFPEROXID	6
2.4 OXIDATION MIT CHLOR	8
3. THERMISCHE ABFALLSCHWEFELSÄURESPALTUNG	9
4. ABWASSEREINDAMPFUNG	11
5. ABWASSERVERBRENNUNG/GASPHASENOXIDATION	13
6. DESTILLATION, REKTIFIKATION	15
7. STRIPPUNG	17
8. ADSORPTION	19
9. EXTRAKTION (FLÜSSIG/FLÜSSIG-TRENNUNG)	21
11. HYDROLYSE	25
12. MEMBRANVERFAHREN	27
13. IONENAUSTAUSCH	29

1. Biologische Vorbehandlung

Eine aerobe biologische Vorbehandlung von höher konzentrierten gut abbaubaren Teilströmen kann schon aus energetischen Gesichtspunkten sinnvoller sein als die gemeinsame Behandlung im Mischabwasser. Dies wird (vor allem) bei pharmazeutischen Betrieben praktiziert.

Die biologische Vorbehandlung von Abwasserteilströmen mit selektierten Bakterienstämmen wird in der Literatur zwar häufig beschrieben, in der Praxis bisher nicht eingesetzt. Hauptursache dafür ist, dass es sich beim Abwasser aus der chemischen Produktion, auch im Teilstrom am Ort des Anfalls, um komplexe Mischsubstrate handelt, die zu einer Verdrängung der hochspezialisierten Bakterienstämme führen.

Die anaerobe biologische Vorbehandlung (z. B. im Faulturm kommunaler Kläranlagen) hat sich in einigen Spezialfällen als vorteilhaft bewiesen. Dies betrifft z. B. die Vorbehandlung

hochkonzentrierter AOX-haltiger Teilströme aus der Herstellung pharmazeutischer Zwischenprodukte aber auch die Vorbehandlung Dimethylformamid (DMF)-haltigen Abwassers.

2. Nassoxidation

Um biologisch schwer abbaubare Stoffe rascher und gezielter zu zerstören, wird die bei der biologischen Reinigung durch Luft und Bakterien bewirkte Oxidation mit chemischen bzw. physikalischen Mitteln ersetzt. Geschieht dies bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes des Wassers, so spricht man von Naßoxidation (Abgrenzung gegenüber Abwasserverbrennung). Im Bereich der Abwasserbehandlung hinreichend bekannt sind die drucklosen chemischen Naßoxidationsverfahren bei Normaltemperatur mit oxidierenden Chemikalien wie Chlor, Ozon, H_2O_2 bzw. H_2O_2 /Eisensalzen (Fenton's Reagenz). Soll (Luft-)Sauerstoff als Oxidationsmittel eingesetzt werden, so sind erhöhte Temperaturen und ggf. erhöhter Druck (um den Siedepunkt des Wassers zu erhöhen) erforderlich. Je nach Druckbereich unterscheidet man Nieder- und Hochdrucknaßoxidation.

Ein besonders relevantes Problem ist, dass - wegen des Verlaufs der Reaktion zu einem beträchtlichen Teil über hochaktive Radikale - bei hohen Halogenidgehalten neben der Zerstörung unter Umständen auch halogenorganische Verbindungen neu gebildet werden, so dass ggf. nur eine unterproportionale Verminderung des AOX (verglichen mit TOC) stattfindet.

2.1 Hochdrucknaßoxidation

Verfahrensprinzip:

Abwasser wird durch eine Hochdruckpumpe und Luft über einen Kompressor einem Reaktor zugeführt. Druck bzw. Temperatur werden so eingestellt, dass das Wasser nicht vollständig, sondern nur teilweise verdampft. Nach Beendigung der Reaktion wird der Reaktorinhalt in einem Separator durch Druckentspannung in Gasphase und Flüssigphase getrennt. Die Reaktion findet in der Flüssigphase unterkatalytischer Wirkung von Kupfer statt. Durch Verweilzeit, Temperatur und Druck lassen sich TOC- Eliminationsgrade von 90 - 99 % einstellen, z. B. 95 % bei $280^\circ C$ und 120 bar. Die Reaktion erfolgt im pH-Bereich 1 - 4, vor allem wegen der TiO_2 -Passivschicht der Titan-Plattierung, die nur im Säuren beständig ist.

Randbedingungen:

Eine dominierende Rolle bei allen Überlegungen zum Betrieb einer Hochdrucknaßoxidationsanlage spielt der Wärmehaushalt. Die Aufheizung und insbesondere die Verdampfung bis zur Sättigung der Luft mit Wasser erforderlichen Energie muß im wesentlichen von den Abwasserinhaltsstoffen erbracht werden. Der CSB kann als zuverlässiges Maß für den Energieinhalt des Abwassergemisches benutzt werden (Korrelation zwischen CSB und Reaktionswärme).

Aus diesem Sachverhalt ergibt sich als Anwendungsbereich für die Hochdrucknaßoxidation eine untere Grenze von 20 g/l ("autotherme Untergrenze") und eine Obergrenze von etwa 150 g/l (das gesamte Wasser verdampft, Reaktor läuft trocken, der Prozess bremst sich selbst; "Austrocknungseffekt"). Die untere Grenze muß für viele Abwasserteilströme durch Vorkonzentration erreicht werden, unter Umständen durch Zugabe bestimmter Reststoffe, z. B. Abfall-Lösemittel (als Hilfsenergiequelle).

Neben den CSB-Gehalten sind weitere Begrenzungen im Einsatzbereich der Naßoxidation durch die Gefahr der Korrosion des eingesetzten Werkstoffes (Titan) bestimmt.

Der Chlorid- bzw. Bromidgehalt darf einige Prozent, der Fluorid-Gehalt einige ppm nicht übersteigen. Einige Kationen, insbesondere Calcium, Eisen, Aluminium können zu einer Verkrustung der Wärmetauscher führen, und sollten deshalb so gering wie möglich gehalten werden.

Einsatzbereich:

Der Einsatzbereich wird neben den o.g. physikalisch-chemischen Randbedingungen für einen autothermen Betrieb im wesentlichen durch die Wirtschaftlichkeit in Relation zu anderen Verfahren, insbesondere der biologischen Abwasserreinigung und der Abwasserverbrennung bestimmt. Die Naßoxidation findet ihren Einsatz im Bereich mittlerer Schadstoffkonzentrationen, natürlich bevorzugt bei biologisch schwer abbaubaren Abwasserinhaltsstoffen. Die verarbeitbaren Abwassermengen liegen zwischen 5 m³/h und 100 m³/h. Es handelt sich deshalb in der Regel um zentrale bzw. semizentrale Anlagen zur Behandlung von Abwassermischungen, die bevorzugt im Bereich der Herstellung organischer Farbstoffe und deren aromatischer Zwischenprodukte eingesetzt werden.

Wirkungen/Reaktionsprodukte:

Als Haupt-Reaktionsprodukte entstehen entsprechend dem TOC-Eliminationsgrad zu 90 - 99 % CO₂ und H₂O. Die in den organischen Abwasserinhaltsstoffen vorhandenen Heteroatome werden zu folgenden Substanzen abgebaut:

- Organische Schwefelverbindungen zu Sulfat
- Organische Chlorverbindungen zu Salzsäure
- Organische Stickstoffverbindungen mit hoher Oxidationsstufe (RNO₂) zu Stickstoff, organische Stickstoffverbindungen niedriger Oxidationsstufe (RNH₂, Heterozyklen) zu Ammoniak
- Organische Phosphorverbindungen zu Phosphat

Das Abgas des Prozesses ist frei von Staub, nitrosen Gasen und Schwefeldioxid. Das Prozessabgas enthält einige, bei diesen Reaktionsbedingungen stabile Hydrolyse- bzw. Oxidationsprodukte, wie z. B. Kohlenmonoxid, Methanol, Ethanol, Aceton, Pyridin, Formaldehyd, Ameisensäure; wobei die zuerst genannten Produkte dominieren.

Vor- und Nachbehandlungsstufen /Rückstände:

Typische Vorbehandlungsoperationen sind:

- Einstellen des pH-Wertes
- Aufkonzentrieren und Einstellen der notwendigen Konzentration durch Mischen
- Elimination zu hoher Salzfrachten, die durch Ausfällungen unter Reaktionsbedingungen zu Verstopfungen führen würden.

Nachbehandlungsstufen sind für das Prozessabgas und das naßoxidierte Abwasser notwendig.

Insbesondere zur Entfernung von CO und o. g. niedermolekularen Kohlenwasserstoffen erfolgt in der Regel eine katalytische Abgasreinigung.

Aus dem naßoxidierten Abwasser müssen einige Abwasserinhaltsstoffe noch gezielt entfernt werden. Dies betrifft die Abtrennung des eingesetzten Katalysators (Kupfer), von Ammoniak und ggf. Phosphat.

Da das Abwasser noch leicht abbaubare Substanzen (hauptsächlich Methanol) enthält, ist eine abschließende biologische Reinigung erforderlich.

2.2 Niederdrucknaßoxidation mittels Sauerstoff

Verfahrensprinzip:

Organische und anorganische Abwasserinhaltsstoffe werden mittels Sauerstoff bei Temperaturen von 50 bis 200°C und einem Druckbereich von 4 bis 20 bar in ein- oder mehrstufigen Blasensäulenkolonnen bei Verweilzeiten von 0,5 bis 3 Stunden exotherm oxidiert. Unter Umständen erfolgt eine homogene Katalyse. Als Auskleidung kommen bis ca. 160°C Teflon oder Email in Frage, bei höheren Temperaturen oder Fluoridkonzentrationen Titan- oder Titanlegierungen.

Voraussetzungen:

Die CSB-Konzentration sollte im Bereich von 5 bis 50 g/l liegen. Ein autothermer Betrieb ist ab ca. 10 g/l möglich. Fluoridkonzentration darf 10 mg/l nicht übersteigen.

Wirkungen:

Anorganische Stoffe werden wie folgt abgebaut:

- Sulfid, Sulfit und Rhodanid zu Sulfat
- Nitrit zu Nitrat
- Hydrazin zu Stickstoff (N₂)

Organische Stoffe, insbesondere aromatische Verbindungen werden zu 60 - 90 % (TOC bzw. AOX) zu den bei der Hochdrucknaßoxidation genannten Substanzen mineralisiert. Für den Rest-TOC wird in der Regel eine Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit (Erhöhung des BSB/CSB-Verhältnisses) beobachtet.

Gefährliche Stoffe, wie z. B. Dioxine, können zerstört werden, bei Vorliegen von Vorläufer-substanzen, wie z. B. hochchlorierten Phenolen, können jedoch auch Dioxine gebildet werden.

Vor- und Nachbehandlung/Rückstände:

Im Vorfeld ist eine Sammlung und Vergleichmäßigung der Abwässer und Abtrennung von Fluorid erforderlich.

Je nach Abwasserzusammensetzung fallen unterschiedliche Mengen an Abgasen an, die als Hauptbestandteil z. B. Kohlenmonoxid (CO) enthalten können. Diese sind in der Regel zu behandeln, z. B. Oxidation von CO.

Entstandenes NH_3 muß durch Stripping entfernt und ggf. in die Produktion rückgeführt werden. Weitere nachgeordnete Abwasserbehandlungsstufen sind unter Umständen Schwermetallfällung oder die Abtrennung von ggf. entstandenen organischen oder anorganischen Feststoffen (z. B. Salze, Hydroxide oder organische Säuren).

Einsatzbereiche:

Das Verfahren kann eingesetzt werden zur Oxidation von anorganischen Stoffen, z. B. von

- Nitrit, einstufig ohne Katalyse bei 30 - 50°C, sauer
- Hydrazin, einstufig mit homogener Katalyse (z. B. durch $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) bei 50 - 120°C
- Sulfit, zweistufig mit homogener Katalyse (120 bis 140°C, alkalisch, Folgeoxidation des Thiosulfats zu Sulfat, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -katalysiert, sauer)

und zur Oxidation von organischen, insbesondere aromatischen Stoffen, z. B. von

- hydroxylierten oder aminierten Phenol- und Naphtholderivaten bei 120 - 150°C
- chlorierten Aromaten bei 120 - 190°C, Katalyse durch Kombination von Chinonverbindungen und $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, sauer
- Oxidation weiterer organischer Verbindungen bei 180 - 190°C.

Das Verfahren kommt sowohl zur Abwasserbehandlung als auch als verfahrensintegrierte Maßnahme (Katalysatorrückgewinnung bei der Cyclohexanonproduktion) zur Anwendung.

Medienübergreifende Bewertung:

Wegen der Bildung gefährlicher persistenter Verbindungen bei sehr hohen Chlorid- oder AOX-Gehalten sollten in einzelnen Fällen entsprechende Feststoffe abgetrennt und getrennt entsorgt werden, falls keine geeignete Behandlung (Verbrennung des Klärschlammes) erfolgt.

2.3 Drucklose Oxidation mit Ozon oder Wasserstoffperoxid

Ziel des Verfahrens ist die teilweise oder vollständige Oxidation von Abwasserinhaltsstoffen durch chemische Oxidationsmittel bei Normaltemperatur und Normaldruck bzw. geringem Druck bis max. 5 bar.

Verfahrensprinzip:

Bei der drucklosen Naßoxidation wird das vorbehandelte Rohabwasser mit einem Oxidationsmittel, überwiegend Wasserstoffperoxid oder Ozon, versetzt und ggf. zur Bildung von OH-Radikalen mit UV-Licht bestimmter Wellenlänge bestrahlt. Die Behandlungsdauer richtet sich nach dem Verfahrensziel. Durch Bestrahlung mit UV-Licht können der Oxidationsgrad erhöht und die Behandlungszeit verkürzt werden. Wasserstoffperoxid besitzt eine sehr hohe Löslichkeit in Wasser, so dass die erforderliche Menge an Oxidationsmittel einfach dosiert werden kann.

Dagegen ist die Löslichkeit von Ozon in Wasser begrenzt, so dass zweckmäßig mit bis zu 5 bar Druck gefahren wird. Dennoch muß im allgemeinen mit einer längeren Behandlungszeit als bei Wasserstoffperoxid gerechnet werden.

Zur Senkung der Kosten ist eine nur teilweise Oxidation der schwer abbaubaren Inhaltsstoffe zweckmäßig, die dadurch dem biologischen Abbau zugänglich werden.

Voraussetzungen:

- Einstellung des optimalen pH-Wertes (Vorversuche)
- geringe Carbonatkonzentration (Radikalfänger)
- Aktivierung des Oxidationsmittels zur Bildung der OH-Radikale

Periphere Maßnahmen:

Folgende Maßnahmen können erforderlich sein:

- Feststoffabtrennung zum Schutz der Oxidationsstufe
- Leichtstoffabscheidung zum Schutz der Oxidationsstufe
- Einstellung des optimalen pH-Wertes
- biologische Vorbehandlung zur Elimination leicht abbaubarer Stoffe
- biologische Nachbehandlung zur Elimination der anoxidierten Stoffe
- Ozonvernichtung

- Aktivkohlefilter zur Elimination von überschüssigem Wasserstoffperoxid

Einsatzbereiche:

Die Verfahren zur drucklosen Na₂O₂-Oxidation werden eingesetzt zur

- Entfärbung von Abwasser aus Herstellung organischer Farbstoffe
- Geruchsminderung
- Aufoxidation von Phosphit zu Phosphat
- Cyanidentgiftung
- Zerstörung langkettiger Kohlenwasserstoffe.

Die Anlagengrößen reichen von 0,5 m³/h bis 100 m³/h.

Medienübergreifende Bewertung:

Die drucklosen Na₂O₂-Oxidationsverfahren bewirken keine Problemverlagerungen auf den Abfall- oder Abluftpfad, bedeuten daher eine echte Schadstoffsinke. Durch pH-Wert-Einstellungen kann es zu einer Aufsatzung kommen. Der Einsatz von Fenton's Reagenz führt zu zusätzlichem Schlammfall.

2.4 Oxidation mit Chlor

Verfahrensprinzip, Wirkung:

Zur Oxidation von organischen und anorganischen Abwasserinhaltsstoffen werden Chlor oder Hypochlorit in korrosionsfesten Mischapparaturen (z. B. aus Titan) eingesetzt. Die Reaktion verläuft in alkalischer Lösung (pH 7 - 11) unter günstigen Umständen innerhalb von Minuten über die sauerstoffhaltige hypochlorige Säure (als Oxidationsmittel) zum Chlorid. Als Nebenreaktion (Addition von Chlor, Substitutionsreaktionen) kann es zu einer Bildung von chlorierten Verbindungen kommen (z. B. Bildung von Chloroform durch Haloformreaktion mit Ketonen). Umgekehrt können chlorierte Verbindungen oxidativ bis auf Restgehalte von wenigen mg/l zerstört werden.

Weitere Nebenreaktionen sind die Bildung von Chlorat oder die Zersetzung von Hypochlorit zu Chlorid und Sauerstoff.

Periphere Maßnahmen:

- Bereitstellung von Chlor
- Einstellung der optimalen Reaktionsbedingungen (pH-Wert, Temperatur, Druck)
- Zerstörung von überschüssigem freiem Chlor im Abwasser (z. B. mittels Zugabe von Sulfit) und ggf. im Abgas.

Anfallende Reststoffe:

Unter Umständen geringe Abgasmengen (Inertgas, Sauerstoff).

Einsatzbereiche/Beispiele:

- Cyanidentgiftung (bei anorganisch dominierten Abwasserströmen, Kleinstmengen-/Versuchsproduktionen, Technikumsentwicklungen)
- Oxidation von Thioverbindungen
- Elimination von TOC und AOX (Eliminationsraten > 90 %) im Abwasser der Epichlorhydrinproduktion (Verweilzeit mehrere Stunden)

Medienübergreifende Bewertung:

Der Einsatz von Chlor als Oxidationsmittel ist dann kritisch zu bewerten, wenn hierdurch der Gehalt an chlorierten Verbindungen im Abwasser insgesamt zunimmt oder in relevantem Maße schwer abbaubare toxische Verbindungen gebildet werden.

3. Thermische Abfallschwefelsäurespaltung

Verfahrensprinzip:

Die thermische Spaltanlage besteht aus Spaltöfen, Abhitzesystem und nachgeschalteten Gasreinigungsanlagen sowie einer Doppelkatalyseanlage zur Erzeugung von hochkonzentrierter Schwefelsäure. Im Spaltofen wird organisch verunreinigte Schwefelsäure in die Komponenten SO_2 , Wasserdampf und O_2 zerlegt, NH_4 zu N_2 oxidiert und die organischen Inhaltsstoffe mineralisiert.

In einer mehrstufigen Gasreinigungskette werden der Wasserdampf und weitere Stoffe aus dem gasförmigen Produktstrom entfernt.

Voraussetzungen:

- Ausreichende Säurekonzentration der zu spaltenden Abfallsäure, möglichst > 60 %, damit die Anlage energetisch sinnvoll gefahren werden kann, deshalb ggf. Aufkonzentrierung von Dünnsäuren.
- Die zu verarbeitenden Abfallsäuren müssen einen geringen Glührückstand aufweisen, weil die Asche der anorganischen Verunreinigungen im Spaltofen verbleibt.
- Abfallsäuren dürfen keine chlor- und chloridhaltigen Stoffe beinhalten, da Salzsäure im Abhitzesystem zur Korrosion führt.
- Alkali- und Erdalkalimetalle führen zur Zersetzung der Ausmauerung der Spaltöfen und verursachen Korrosion in den Abhitzekesseln und Belegungen an Rohrleitungen und Kesseln.

Wirkungen:

Aus dem Abwasser bzw. der Abfallsäure werden mit extrem hohen Eliminationsraten entfernt:

- CSB zu mehr als 99 %
- NH_4 zu mehr als 99 %
- SO_4 zu mehr als 97 %

Vor- und Nachbehandlungsmaßnahmen/Rückstände:

Prozessstörende Komponenten müssen durch Vorbehandlungsmaßnahmen entfernt werden. Aus der Spaltgasreinigung fallen anorganisch gering belastete Abwässer an.

Einsatzbereiche:

Bei monostrukturierten Produktionsbetrieben kann das Verfahren die Hauptstufe einer zentralen Abwasserbehandlungsanlage darstellen, z. B. bei der Herstellung von Methylacrylaten: 3 Spaltanlagen zur Verarbeitung von 57 %iger Abfallsäure aus der Synthese.

Medienübergreifende Bewertung:

Das Verfahren kann gleichzeitig Abwasserbehandlungsanlage und verfahrensintegrierte Maßnahme zur Rohstoffrückgewinnung sein.

4. Abwassereindampfung

Ziel des Verfahrens ist die Volumenreduzierung bzw. Einengung und Aufkonzentrierung von Abwasser.

Verfahrensprinzip:

Durch Energiezufuhr wird in meist mehrstufigen Verdampferapparaten bei unterschiedlichen Siedetemperaturen die Wasserphase als Brüden abgetrennt und kondensiert. Die organischen und anorganischen Inhaltsstoffe werden dabei aufkonzentriert. Die erforderliche Energie setzt sich zusammen aus der Temperaturerhöhungsenergie des Stoffgemisches und der Verdampfungsenthalpie.

Niedere Siedetemperaturen bewirken langsamere und damit geringere Stoffumwandlungen, so dass in einigen Fällen die Verwertbarkeit der Konzentrate günstig beeinflusst wird.

In Abhängigkeit des Anteils wasserdampfflüchtiger Inhaltsstoffe kann das Destillat im allgemeinen wieder im Prozess eingesetzt werden. Dies betrifft nicht nur organische Inhaltsstoffe, wie das Beispiel der Kochsäureaufbereitung in der Zellstoffindustrie zeigt. Hierbei fällt saures Brüdenkonzentrat an, das neutralisiert werden muß. Es können bis zu über 90 % des Abwassers als Brauchwasser rückgeführt werden.

Varianten:

Kernstück einer Anlage ist der Verdampfungsapparat, dessen Auswahl ausschließlich am Anwendungsfall orientiert ist. Vorversuche sind erforderlich. Es kommen unterschiedliche Typen zum Einsatz, die meist mit Zwangsumlauf kontinuierlich und diskontinuierlich, mit oder ohne Vakuum sowie ein oder mehrstufig betrieben werden:

- Blasenverdampfer für Kleinstmengen
- Fallfilmverdampfer
- Dünnschichtverdampfer
- Horizontal-Rieselfilmverdampfer
- Wirbelschichtverdampfer

Zur Minimierung des Energieeinsatzes werden daher häufig Vakuumverdampfer bei entsprechender Herabsetzung der Siedetemperatur eingesetzt.

Durch den Einsatz mehrerer Stufen kann die eingesetzte Energie optimal genutzt werden. Zusätzlich kann Prozesswärme bei der Eindampfung oder Abwärme aus dem Verdampfungsprozess zur Brauchwasser- oder Sanitärwasservorwärmung genutzt werden.

Wirkung:

Thermischer Stofftrennprozess von Lösungen zur Aufkonzentrierung der gelösten Stoffe bzw. zur Abtrennung des Lösemittels (hier: Wasser). In Abhängigkeit vom Temperaturniveau läuft die Eindampfung im allgemeinen ohne chemische Stoffumwandlung. Bei der Aufkonzentrierung können sich Phasen bilden, die eine weitere Stoffabtrennung begünstigen (z. B. Kristallisation). Die Destillation ist ebenfalls ein thermischer Stofftrennprozess, bei der durch Verdampfung die niedriger siedende Komponente abgetrennt wird. Sie bezieht sich auf die Trennung von Stoffgemischen. Die Übergänge sind fließend.

Anfallende Reststoffe:

Konzentrate zur Verwertung bzw. Entsorgung. Bei chlorid- und sulfathaltigen Abwässern entstehen relativ große Mengen anorganischer Reststoffe, die organisch verunreinigt sind.

Periphere Maßnahmen:

- Abtrennung von freien Phasen (z. B. Ölphasen aus ölhaltigen Waschlaugen und Spülwässern durch Separatoren)
- chemisch-physikalische Vorbehandlung z. B. zur Abtrennung von Schwermetallen und Feststoffen zur Ermöglichung einer Verwertung des Rückstandes
- Konzentratverwertung
- Konzentratbehandlung (z. B. Trocknung)
- Reststoffentsorgung

Voraussetzungen:

Hohe Konzentrationen der Inhaltsstoffe zur Vermeidung von Inkrustierungen, Schaumbildung, unerwünschten Ausgasungen, Korrosion, Erosion, Verschleiß bei salzhaltigen und organischen Abwässern durch geeignete Maßnahmen und Vermeidung von Anbacken, Festkochen organischer Bestandteile an den Heizflächen durch geeignete Auswahl des Verfahrens.

Unter Nutzung von Abwärme aus den Herstellprozessen sollen Verdampfungsverfahren möglichst so ausgelegt werden, dass lediglich elektrische Energie für die Pumpenantriebe

einzusetzen ist. Anreicherungsprozesse sollen prinzipiell nur dort eingesetzt werden, wo verwertbare Stoffe rückgewonnen werden können oder wo sie als Vorstufe für andere Behandlungs- oder Entsorgungsverfahren erforderlich sind.

Einsatzbereiche:

- Aufkonzentrierung von sauren Abwässern z. B. aus Nitrier- und Veresterungsprozessen
- Eindickung von schwefelsauren Abwässern als Vorstufe zur thermischen Schwefelsäurespaltung
- Eindampfung und Kristallisation bei salzhaltigen Abwässern (CaCl_2 , NaCl) mit Rückführung des Kondensats in den Prozess
- Eindampfung als Vorstufe zur Trocknung
- Eindampfung als Vorstufe zur thermischen Verwertung des Konzentrates (z. B. Aufkonzentrierung von Schwarzlauge in der Zellstoffindustrie) bzw. zur Abwasserverbrennung
- Eindampfung hochbelasteter Waschlaugen und Spülwässer aus Faßreinigungsbetrieben und Entsorgung des Konzentrates als Sonderabfall (abwasserfreier Betrieb)

5. Abwasserverbrennung/Gasphasenoxidation

Verfahrensprinzip:

Organische - unter Umständen auch anorganische - Abwasserinhaltsstoffe aus hochkonzentrierten Abwasserströmen werden mit Hilfe von Luftsauerstoff drucklos unter Verdampfung des Wasseranteils bei Temperaturen von ca. 730 - 1.200°C nahezu vollständig zu Kohlendioxid oxidiert (CSB-Elimination > 99 %).

Voraussetzungen:

Das Verfahren wird mit Durchsatzraten von im allgemeinen 2 - 30 m³/h zur kontinuierlichen Behandlung von Abwässern mit CSB-Gehalten ab 50 - 100 g/l angewandt.

Diese Konzentration an organischen Abwasserinhaltsstoffen reicht bei einer Reaktionswärme von ca. 13 kJ/g CSB aus, um den Wasseranteil selbstgänglich zu verdampfen und zu überhitzen (erforderlicher Heizwert 6.000 bis 12.000 kJ/kg). Ansonsten ist eine Stützfeuerung z. B. mit Heizöl, Erdgas oder Altöl erforderlich.

An die Werkstoffe (keramische Brennkammer, Wärmetauscher zur Abhitzenutzung) und die Prozesssteuerung werden insbesondere bei salz-, säure- oder alkalihaltigem Wasser und insbesondere bei hohen Verbrennungstemperaturen erhöhte Anforderungen gestellt.

Varianten:

Die Wahl der Art der Verbrennungsanlage für ein bestimmtes Abwasser bzw. Abwassergemisch hängt hauptsächlich von dessen Menge, Heizwert, Salz- und Feststoffgehalt, überschüssigen Säure- oder Alkalianteilen und der Kombinationsmöglichkeit mit anderen Reinigungs-, Beseitigungs- bzw. Rückgewinnungs- und Dampfgewinnungsprozessen ab.

Für die Verbrennung von Abwasser kommen einfache Brennkammern oder Wirbelschichtöfen in Betracht.

Abwasser mit geringem Brennwert kann - über Lanzen in Drehrohröfen eingedüst - gemeinsam mit Abfällen verbrannt werden.

Wirkung:

- Organische Stoffe werden vollständig oxidiert.
- CSB-Elimination > 99 %.

Periphere Maßnahmen:

- Neutralisation, Vergleichmäßigung
- Für niedriger konzentrierte Abwässer kommt die Verbrennung nur nach einer - evtl. mehrstufigen - Konzentrierung durch Voreindampfung in Frage (Aufkonzentrierung durch mehrstufige Entspannungseindampfung unter Nutzung von Abwärme). Durch die Aufkonzentrierung verringert sich oder entfällt die erforderliche Zusatzbrennstoffmenge.
- Nachverbrennung der Gasphase (Temperatur gemäß TA Luft i. d. R. > 800°C, bei Vorliegen von polychlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffen > 1.200°C).
- Dampfgewinnung (z. B. 38 bar, 10 t/h bei Verbrennung von 3 t/h ca. 50 - 60 %igem Konzentrat).
- Die Verbrennung halogen- oder schwefelorganischer Stoffe kann eine entsprechende Rauchgasreinigung erforderlich machen. Hinzu kommt die NO_x-Bildung, die mit der Verbrennungstemperatur zunimmt. Feststoffe und Salze können spezielle Abscheidesysteme für Stäube und Aerosole erforderlich machen (z. B. Elektrofilter, Zyklon, Gewebefilter, Hochdruckventuriwäscher - oft nach Quenchkühlung). Das dabei anfallende Abwasser ist unter Umständen zu behandeln (z. B. Neutralisation und Feststoffabscheidung).

Anfallende Reststoffe:

- Abwasser aus Tauchquenche oder Quenchwäsche und Rauchgaswäschen
- Unverbrennbare lösliche oder unlösliche anorganische Bestandteile wie z. B. Salze
- Rückgewinnung anorganischer Verbindungen (HCl, SO₂, MgO)

Einsatzbereiche/Beispiele:

Zentrale Abwasserverbrennungsanlagen der Werke Bayer-Brunsbüttel, Bayer-Leverkusen, BASF Ludwigshafen, Hoechst-Gersthofen, Hoechst-Offenbach und Mitverbrennung von Abwasser in Drehrohröfen in den Stammwerken von Hoechst, Bayer, BASF. Hier werden z. B. behandelt:

- wäßrige Rückstände aus bestimmten Farbstoffproduktionen,
- extrem salzbelastete Flüssigkeiten aus der Fertigung von Kautschukchemikalien,
- wäßrige Extrakte aus Wirkstoffproduktionen.

Medienübergreifende Bewertung:

- Nahezu vollständige Elimination der organischen Abwasserinhaltsstoffe, damit insbesondere vorteilhaft für die Entfernung schwer abbaubarer und toxischer Stoffe - auch bei hohen Salzgehalten.
- Unter Umständen Möglichkeit zur Abwärmenutzung oder Prozessdampfgewinnung.
- Zu entsorgen: feste Rückstände (z. B. Salzschlacke).

6. Destillation, Rektifikation

Verfahrensprinzip/Wirkung:

Unter Destillation versteht man die Trennung eines Flüssigkeitsgemisches in Kolonnen in eine leichter siedende und eine schwerer siedende Fraktion durch Verdampfung und anschließende Kondensation des leichter siedenden Anteils. Dabei werden die leichter siedenden Komponenten im Kondensat (Destillat, Kopfprodukt) und die schwer siedenden Komponente in der zurückbleibenden Flüssigkeit (Destillationsrückstand, Sumpfprodukt) angereichert. Durch wiederholtes Verdampfen und Kondensieren (Rektifikation) ist eine weitgehende Trennung der Komponenten eines Gemisches möglich, dabei ist auch ein Seitenabzug möglich.

Wird die Destillation zur Aufkonzentrierung einer wäßrigen Phase eingesetzt, spricht man von Eindampfung.

Varianten:

Bei azeotropen Gemischen wird eine weitere Auftrennung durch Zusatzmaßnahmen wie durch den Einsatz von Hilfsstoffen (Schleppmittel) oder durch Kombination mit anderen Verfahren (z. B. Pervaporation) erreicht.

Mit dem Einsatz von Vakuum (etwa 16 hPa) bei der Destillation wird der Siedepunkte erniedrigt und damit die Abtrennung temperaturempfindlicher Stoffe ermöglicht. Die Wärmezuführung ist direkt und indirekt möglich. Die direkte Beheizung (häufig mittels Dampf) hat den Vorteil, dass keine Überhitzungen auftreten.

Periphere Maßnahmen:

Der Destillation/Rektifikation können andere physikalische und chemische Trennverfahren vorgeschaltet oder nachgeschaltet sein, die selektiver als die thermische Trennung auf einzelne Stoffe wirken, womit eine insgesamt bessere Stofftrennung möglich wird. Soweit die Kondensation nicht vollständig verläuft, sind Maßnahmen zur Abluftreinigung nachzuschalten (Biofilter, Gaswäscher, Verbrennung).

Anfallende Reststoffe:

Als Reststoffe fallen Destillate an, die wiederverwendet oder getrennt entsorgt werden.

Voraussetzungen:

- Hinreichend hohe Ausgangskonzentration.
- Hinreichend hohe Siedepunktdifferenz.

Einsatzbereiche:

Typisch ist die Anwendung der Destillation bei der Stoffrückgewinnung aus Mutterlaugen, wobei hier der Übergang von Abwasserbehandlungsmaßnahme zu verfahrensintegrierter Maßnahme fließend ist.

Erzielbare Minderungsraten zeigen die Beispiele:

phenolhaltiges Abwasser	von 5,0 %	auf 0,2 %
methanolhaltiges Abwasser	von 8,0 %	auf 0,2 %
epichlorhydrinhaltiges Abwasser	von 0,7 %	auf 0,07 %
anilinhaltiges Abwasser	von 0,4 %	auf 0,01 %
chlorbenzolhaltiges Abwasser	von 0,01 %	auf 0,001 %

Typische Anwendungsfälle sind

- Lösemittelrückgewinnung: Abtrennung von Alkoholen bei Methylcelluloseherstellung
- Behandlung von Ölemulsionen
- Vorstufe für die Verbrennung organischer Abfallstoffe

Medienübergreifende Bewertung:

Der Energieeinsatz bei der Destillation muß in einem sinnvollen Verhältnis zu dem Rückgewinnungs-/Reinigungseffekt stehen. Ein wichtiges Kriterium hierbei ist die erforderliche Energie für die Destillation als Abwasservorbehandlung im Vergleich zum erforderlichen Energieeinsatz in der biologischen Behandlung, sofern es sich um leicht abbaubare Stoffe handelt.

7. Strippung

Verfahrensprinzip:

Flüchtige Bestandteile werden mittels eines Inertgases oder Wasserdampf aus dem Abwasser ausgetrieben, ggf. auch unter Vakuum.

Die Behandlung erfolgt im Gegenstrom in Kolonnen, die zur Vergrößerung der wirksamen Phasengrenzfläche überwiegend mit Füllkörpern oder Packungen versehen sind.

Periphere Maßnahmen:

- Feststoffabtrennung zum Schutz der Kolonnen vor Verstopfung
- Anhebung des pH-Wertes auf über pH 8,5 zur Umwandlung von Ammonium (nicht strippbar) in Ammoniak (strippbar). Zur vollständigen Umwandlung muß der pH-Wert > 11,5 liegen.
- Anhebung der Arbeitstemperatur z. B. durch Nutzung von Prozessabwärme
- Kondensation der gestrippen Stoffe durch Indirektkühlung

- Adsorption z. B. an Aktivkohle oder Zeolithen und Desorption zur Stoffrückgewinnung oder anschließender Verbrennung
- Absorption z. B. von Ammoniak in verdünnter Schwefelsäure unter Bildung von Ammoniumsulfat
- Verbrennung der organischen Inhaltsstoffe

Voraussetzungen:

- niedriger Siedepunkt
- geringe Wasserlöslichkeit
- Leichtflüchtigkeit

Einsatzbereiche/Beispiele:

- Dampfstrippung zur Abtrennung chlorierter Methane, erzielbare Abreicherung von > 200 mg/l auf < 1 mg/l bei 6 m³/h Abwasservolumenstrom. Strippgasbehandlung durch Kondensation, Phasentrennung, Wertstoffrückführung und Rückführung der Wasserphase zum Stripperzulauf.
- Dampfstrippung zur Abtrennung von 1,2-Dichlorethan (Leitkomponente), Vorneutralisation (von pH 1 auf pH 6) mit CKW-haltiger Abfallauge, Alkalisierung auf pH 11 zur Umwandlung nicht strippbarer CKW in strippbare bei einem Abwasservolumenstrom 20 m³/h. Strippgasbehandlung durch Kondensation, Phasentrennung, Rückführung der CKW-Phase als Rohstoff und der CKW-gesättigten Wasserphase zum Stripper-Zulauf.
- Entfernung leichtflüchtiger Lösemittel aus Produktionsabwässern in einer zentralen Anlage bei einem Abwasservolumenstrom von 1 m³/h. Inhaltsstoffe sind CKW (Dichlormethan, Trichlormethan unter anderem), KW (Benzol, Toluol, Xylol), Ester und Ether. Wirkungsgrad 99 % bei einer Ausgangskonzentration von 2.000 mg/l. Abluftreinigung über Ölwäscher (Absorption), Desorption und schadlose Entsorgung der abgetrennten Stoffe.
- Dampfstrippung zur Abtrennung von Methanol aus Produktionsabwasser bei einem Volumenstrom von $3,4$ m³/h, erforderliche Treibdampfmenge $0,88$ t/h. Frachtverringerung um 97 % bei einer Ausgangskonzentration von $3,6$ Gew.%. Rückführung des Methanols in den Prozess.
- Dampfstrippung zur Abtrennung von Methylenchlorid und Methylal (Leitkomponenten) bei einem Abwasservolumenstrom von 4 m³/h. Wirkungsgrad von über 99 % bei einer Ausgangskonzentration von 5.000 mg/l Methylenchlorid und 30.000 mg/l Methylal. Strippgasbehandlung durch Kondensation, Phasentrennung, Rückführung der Wasserphase in den Prozess (Abwasservermeidung) und schadlose Entsorgung der organischen Phase.
- Dampf- oder Luftstrippung von Ammoniak bei pH 11 bis 12 bei einem Abwasservolumenstrom von $0,5$ bis 30 m³/h. Bei Ausgangskonzentrationen von bis zu 20.000 mg/l können je

nach Verfahrensziel 50 bis 200 mg/l unterschritten werden, bei geringeren Ausgangskonzentrationen und optimalen Randbedingungen bis unter 5 mg/l.

- Dampfstrippung von aromatischen Kohlenwasserstoffen bei einem Abwasservolumenstrom von 400 m³/h. Wirkungsgrad > 99,9 % bei einer Ausgangskonzentration von 500 bis 1.000 mg/l BTX.

Medienübergreifende Bewertung:

Durch Behandlung des beladenen Strippmediums entsteht ein Reststoff, der verwertet oder schadlos entsorgt wird. In vielen Fällen kann das Strippmedium, das behandelte Abwasser und/oder die abgetrennten Stoffe wieder im Prozess eingesetzt werden. Eine Restbelastung verbleibt in der Abluft.

Bei sauren ammoniumhaltigen Abwässern ist zu prüfen, ob durch die erforderliche pH-Wertverschiebung eine unzulässige Aufsalzung entsteht. Sofern verfügbar, sind alternative Verfahren zur Ammoniumentfernung einzusetzen.

Der Einsatz von Wasserdampf bewirkt eine meist erwünschte Temperaturerhöhung des Abwasser und minimiert die zu behandelnden Abluftströme, da für vergleichbare Trenneffekte mit Luft oder Inertgas sehr viel größere Gasmengen erforderlich sind.

8. Adsorption

Verfahrensprinzip:

Abwasser wird im allgemeinen über ein Filter geleitet, dessen Filterschicht aus einem Adsorptionsmittel besteht. Dort werden Abwasserinhaltsstoffe bis zur maximalen Beladung an der Oberfläche angereichert. Zur Vermeidung von unerwünschten Durchbrüchen und der Verdrängung von bereits adsorbierten Stoffen können sogenannte Rutschbettfilter mit kontinuierlicher Regenerierung eingesetzt oder mehrere Filter in Reihe geschaltet und geeignete Überwachungseinrichtungen installiert werden.

Varianten:

- Filterverfahren (Perkolationsverfahren)
- Einrührverfahren (Zugabe des Adsorbens in Pulverform)

Als Adsorbentien werden insbesondere Aktivkohle, Aluminiumoxid, Zeolithe und Adsorberharze eingesetzt.

Periphere Maßnahmen:

- Feststoffabtrennung und Leichtstoffabscheidung zum Schutz der Adsorptionsfilter vor Verstopfung
- Absenkung der Arbeitstemperatur zur Optimierung der Adsorptionsfähigkeit
- Desorption des Adsorbats zur Stoffrückgewinnung oder schadlosen Entsorgung
- thermische Regeneration des Adsorbens mit anschließender Pyrolyse oder Verbrennung des Adsorbats
- teilweise oder vollständige Verbrennung der beladenen Aktivkohle
- Dampfregenerierung bei Adsorberharzen und wasserdampfvlüchtigem Adsorbat
- Lösemittelregeneration (z. B. Methanol, Aceton) bei Adsorberharzen

Voraussetzungen:

- niedrige Schadstoffkonzentration
- niedrige Arbeitstemperatur
- geringer Anteil hochmolekularer Inhaltsstoffe (irreversible Adsorption)
- Adsorbierbarkeit (Hydrophobie/Polarität) der Inhaltsstoffe. Gut wasserlösliche polare Inhaltsstoffe werden schlecht adsorbiert.
- Einstellung des optimalen pH-Wertes

Einsatzbereiche:

- Adsorption von 1,2-Dichlorethan an XAD-Adsorberharz. Abwassrevolumenstrom 6 m³/h.
- Adsorption von BTX aus der Teerverarbeitung an Adsorberharz.
- Adsorption von AOX an XAD-Harz, Dichlorpropionphenon und Trimethylpropionphenon als Leitsubstanzen, Abwasservolumenstrom 30 m³/Tag, Wirkungsgrad ca. 80 % bei einer Ausgangskonzentration von 60 bis 600 mg/l AOX, Regeneration mit Methanol.
- Zentrale Adsorption von organischen Inhaltsstoffen an Aktivkohle im Rutschbettadsorber bei einem Abwasservolumenstrom von 200 m³/h, Wirkungsgrad ca. 50 % für den CSB, ca. 75 % für Phenole und > 90 % für AOX bei einer Ausgangskonzentration von 5.000 mg/l CSB, 70 mg/l für Phenole und 60 mg/l für AOX. Regeneration der Aktivkohle nach Entwässerung durch Hochtemperaturbehandlung in der Wirbelschicht.

Medienübergreifende Bewertung:

Durch die Regeneration des Adsorbens erfolgt im allgemeinen eine Verlagerung der Schadstoffe auf den Abluftpfad. Durch nachgeschaltete Verfahrensschritte der Abluftbehandlung entstehen Reststoffe. Es gelingt in wenigen Anwendungsfällen, die abgetrennten Stoffe oder das behandelte Abwasser wieder im Prozess einzusetzen.

9. Extraktion (Flüssig/Flüssig-Trennung)

Verfahrensprinzip:

Aus einem Stoffgemisch werden eine oder mehrere Komponenten durch ein selektiv wirkendes Lösemittel (Extraktionsmittel) herausgelöst. Die Flüssig/Flüssig-Extraktion basiert auf dem Verteilungsgleichgewicht zwischen zwei nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten. Die zu extrahierende Komponente wird als Extraktstoff bezeichnet, die abgereicherte Trägerflüssigkeit (hier Wasser) als Raffinat und das Lösemittel mit dem Extraktstoff als Extrakt.

Normalerweise sind mehrere hintereinandergeschaltete Trennstufen für die gewünschte An- bzw. Abreicherung nötig (mehrstufige Gleichgewichtseinstellung).

Varianten:

Die feine gegenseitige Durchmischung von Extraktionsmittel und wässriger Phase und die wiederholte Gleichgewichtseinstellung kann verfahrenstechnisch auf verschiedenen Wegen

bewerkstelligt werden:

- Gegenstrom/Gleichstrom
- Gegenstromkaskaden
- Extraktion nach dem Mixer-Settler-Prinzip
- Extraktionskolonnen mit Siebböden
- Extraktionskolonnen mit Füllkörpern
- Sprühkolonnen
- pulsierende Kolonnen
- Rotationskolonnen
- Extraktionszentrifugen

Periphere Maßnahmen:

- Unter Umständen Entfernung von Feststoffen durch Filtration.
- Abtrennung des gelösten Extraktionsmittels aus der wässrigen Phase nach Phasenseparation, z. B. durch Strippen, vor der abschließenden biologischen Behandlung.
- Aufarbeitung des Extraktionsmittels durch Destillation/Rektifikation. Unter Umständen können aus dem verbleibenden Destillationssumpf Wertstoffe (Produkte) abgetrennt werden, bevor er - im allgemeinen durch Verbrennung - entsorgt wird.

Voraussetzungen:

Voraussetzung für das Verfahren ist die Wahl eines geeigneten Extraktionsmittels (Kriterien z. B. schlechte Löslichkeit in Wasser, günstiges Verteilungsgleichgewicht, hohe Dichtedifferenz zu Wasser, niedrige Verdampfungsenthalpie für die thermische Aufarbeitung, thermische Stabilität).

Häufig werden Lösemittel eingesetzt, die bereits in vorangegangenen Synthesestufen verwandt wurden, z. B. Toluol.

Anfallende Reststoffe:

Als Reststoff fällt im allgemeinen der Destillationssumpf aus der Regeneration an. Dieser enthält den ausgeschleusten, mit den abgetrennten Stoffen beladenen Teil des Extraktionsmittels sowie unter Umständen mitgeschlepptes Wasser.

Einsatzbereiche:

Die Abwasserbehandlung konzentriert sich auf einen mittleren Konzentrationsbereich zwischen den Einsatzbereichen von Adsorptionsverfahren (im allgemeinen niedrigere Konzentration) und thermischen und oxidativen Verfahren wie Destillation, Naßoxidation mit Sauerstoff und Abwasserverbrennung. Die Extraktion wird auch verfahrensintegriert zur Produktabtrennung oder zur Reinigung von Einsatzstoffen oder Produkten eingesetzt.

Beispiele für die **Abwasserbehandlung** sind:

- Entphenolung (Phenosolvanverfahren, Benzol-Lauge-Verfahren; Wirkungsgrad z. B. > 99 %)
- Rückgewinnung von Metallen (z. B. Zn)
- Aufarbeitung von Mutterlaugen zur Stoffrückgewinnung:
 - Rückgewinnung von Lösemitteln, z. B. chlorierte Lösemittel

- Rückgewinnung von Essigsäure (mit Ethylacetat oder MTBE)
- Rückgewinnung von chlorierten Alkanen, z. B. mit n-Butylchlorid
- Entfernung von Phosphorsäureestern, z. B. mit Toluol (Wirkungsgrad z. B. > 95 %), Dichlorethan oder Butylchlorid
- Entfernung von Chloraromaten, z. B. chlorierte Phenole, Chlornitrobenzol, Chlorkresol
- Aufkonzentrierung von aromatischen Sulfonsäuren durch Extraktion mit Trioctylamin und alkalische Rückextraktion (NaOH-Spaltung) zur anschließenden Behandlung des wäßrigen Extraktes, z. B. durch Hochdrucknaßoxidation

Als **verfahrensintegrierte Maßnahme** ist die Extraktion allgemein sehr verbreitet zur Produktrückgewinnung aus flüssigen Phasen.

Medienübergreifende Bewertung:

Die Bewertung des Verfahrens wird maßgeblich bestimmt durch folgende Aspekte:

- gezielte Entfernung von toxischen Stoffen,
- Energieaufwand bei Lösemittelrückgewinnung,
- in der Regel thermische Entsorgung von Destillationsrückständen.

10. Fällung, Flockung, Feststoffabtrennung

Verfahrensprinzip:

Fällung und Flockung laufen meist nebeneinander ab, es wird daher für derartige Reaktionen oft der Sammelbegriff "Fällung/Flockung" verwendet.

Grundprinzip ist die Herabsetzung der Löslichkeit von anorganischen oder organischen Abwasserinhaltsstoffen. Durch eine Fällungsreaktion werden gelöste Stoffe in ungelöste übergeführt, bei der Flockung wird in einem ersten Schritt die Oberflächenladung von feindispersen Stoffen destabilisiert. Daran schließt sich die Koagulation an, die über eine Mikro- zur Makroflockenbildung führt, deren Abscheidung im wesentlichen über die Varianten Sedimentation, Flotation oder Filtration erfolgen kann.

Voraussetzungen:

- Bei der chemischen Fällung müssen Verbindungen mit entsprechend niedrigem Löslichkeitsprodukt entstehen.
- In der Abwassermatrix vorhandene Komplexbildner stören bzw. verhindern Fällungsreaktionen.
- Bei der Kolloidfällung steigt die Effektivität mit höherer Wertigkeit der zugegebenen Metallkationen, wes halb meist die dreiwertigen Eisen- oder Aluminiumsalze Verwendung finden.
- Die Voraussetzung für eine wirkungsvolle Flockung ist eine möglichst rasche gleichmäßige Verteilung der zugesetzten Hilfsstoffe (SiO₂, Stärke, Alginat, Acrylsäurederivate, Polyacrylamid, Acrylamid-Copolymere).

Wirkung:

Bei der Fällung werden ursprünglich gelöste Inhaltsstoffe gemäß dem bei der Reaktion resultierenden Löslichkeitsprodukt abgeschieden. Dabei sind Metallrestkonzentrationen von deutlich unter 0,5 mg/l erreichbar.

Die Flockung höhermolekularer Verbindungen, Kolloiden, Emulsionen, Farbstoffen oder pathogenen Stoffen führt zu deren Elimination aus der wässrigen Phase, wobei, bezogen auf die Summenparameter CSB und BSB₅, z. B. vorgeschaltet vor einer biologischen Abwasserbehandlungsanlage, Eliminationsraten zwischen 30 und 70 % erreicht werden können.

Vorgeschaltete Maßnahmen:

Zur Sicherstellung der optimalen Fällung/Flockungsbedingungen ist ggf. eine Leichtstoffabscheidung, Komplexzerstörung bzw. generell eine gezielte Entfernung von Stoffen, die die Reaktion oder eine anschließende Feststoffabtrennung stören, erforderlich.

Nachgeschaltete Maßnahmen:

Die effektive Abtrennung von Mikrofloken ist in gewissen Fällen erforderlich und kann z. B. durch Tuchfilter, Sandfilter oder Kammerfilterpressen erreicht werden. Durch Teilrückführung der Fällungsprodukte kann eine bessere Flokkenstruktur und optimale Ausnutzung der Reagenzien (Kontaktschlammverfahren) erzielt werden.

Reststoffe:

Schlämme in Form von Carbonaten, Fluoriden, Hydroxiden, Phosphaten, Sulfaten, Sulfiden bzw. verschiedenartigste organische Fällungs-/Flockungsprodukte.

Anwendungsgebiete:

Beispiele sind aus folgender Aufstellung ersichtlich.

Fällungs-/Flockungsmittel	Haupteinsatzgebiet Elimination von	Einsatz- pH-Wert
Aluminiumsulfat Aluminiumchlorid Polyaluminiumchlorid	Phosphaten, Schwermetallen, organischen und anorganischen Schwebstoffen	4,5 - 8 5,5 - 8
Natriumaluminat	Schwermetallen	6 - 9
Eisen-III-Sulfat Eisenchlorid Eisenchloridsulfat	Phosphaten, Schwermetallen, organischen und anorganischen Schwebstoffen, Sulfidfällung	6 - 9
Eisen-II-Sulfat	Phosphaten, Entgiftung von CN, Sulfidfällung, Entfärbung	> 10
Kalk	Phosphaten, Sulfat, (Gipsfällung), Carbonathärte, Neutralisation	8,3 - 10,5
Calciumaluminat	Sulfat (Gips- und Ettringitfällung), Schwermetallen	> 13
Polysulfid	Schwermetallen	< 7
Polysulfid, thioschwefelhaltig	Schwermetallen	≤ 14

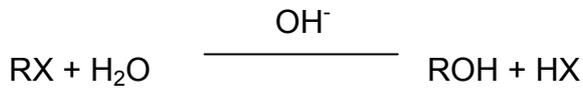
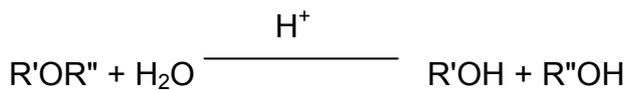
Medienübergreifende Bewertung:

Bei Fällungs-/Flockungsprozessen erfolgt möglicherweise die Problemverlagerung vom Abwasser auf den Abfallbereich und damit die Entstehung des Entsorgungsproblems dort. Der Einsatz dieses Verfahrens zur reinen Schadstoffelimination im Sinne eines additiven Umweltschutzes ist zu minimieren. Zielsetzung muß die verfahrensintegrierte, regenerative Anwendung sein.

11. Hydrolyse

Verfahrensprinzip:

Bestimmte schwer abbaubare organische, unter anderem auch chlororganische Verbindungen sind einer sauer oder alkalisch katalysierten Spaltung (Hydrolyse) zugänglich:



und können so in besser abbaubare Verbindungen überführt werden.

Die Hydrolyse verläuft in Reaktoren bei erhöhten Temperaturen von bis zu 100°C oder knapp darüber. Um die ggf. erforderlichen erhöhten Temperaturen zu erreichen, werden Hydrolyseanlagen mit Überdruck betrieben.

Voraussetzungen:

Die entsprechenden Verbindungen müssen hydrolytischer Spaltung zugänglich sein (Ester, Ketale, Halogenverbindungen).

Wärmetauscher und Reaktoren müssen aus hochwertigen Edelstahllegierungen bestehen oder mit Teflon ausgekleidet sein.

Wirkungen/Reaktionsprodukte:

Zumeist Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit durch Spaltung von Sauerstoffbrücken (R'-O-R'') oder Halogen-C-Verbindungen (RX) und damit Minderung des AOX. Reaktionsprodukte sind dementsprechend Alkohole, Ketone, Carbonsäuren oder sonstige Säuren.

Vor-/Nachbehandlungsstufen, Rückstände:

Bei saurer Hydrolyse ist eine pH-Einstellung (1 - 2) z. B. mittels HCl oder H₂SO₄ erforderlich. Bei alkalischer Hydrolyse erfolgt pH-Einstellung (10 - 12) z. B. mittels NaOH oder Kalkmilch.

Das in seiner Abbaubarkeit verbesserte Abwasser wird der biologischen Kläranlage zugeführt.

Durch Neutralisation hat der behandelte Abwasserteilstrom erhöhte Salzgehalte, durch hydrolytische Spaltung können relativ hohe Gehalte der Reaktionsprodukte (Alkohole, Ketone usw.) entstehen.

Beispiele:

- Heiße alkalische Verseifung des mit CSB und AOX hochbelasteten Abwassers aus der Herstellung bzw. Aufarbeitung von Acetaldehyd nach dem Wacker-Verfahren. Die Hydrolyse erfolgt unter Rühren bei einem pH zwischen 11 - 12 und einer Temperatur von ca. 97 - 99°C und leichtem Überdruck (20 - 30 mbar). Die Verweilzeit beträgt ca. 30 - 60 Minuten. AOX wird von 2.500 mg/l auf 100 mg/l vermindert, CSB (26.000 mg/l) steigt leicht an.
- Saure Hydrolyse der Mutterlauge aus der Herstellung des Vitamin-C- Zwischenproduktes. Als Schutzgruppen eingeführte Acetonmoleküle werden aus den Ketalfunktionen wieder abgespalten.
In einem Fall wird (pH-Einstellung mit Schwefelsäure, Aufenthaltszeit über 6 Stunden) eine hydrolytische Umsetzung von über 99 % erreicht. In einem anderen Fall (pH-Wert Einstellung mittels Salzsäure auf 1 - 2, Temperatur von 125°C, Verweilzeit von mindestens 30 Minuten, Überdruck von 4 - 5 bar), wird die biologische Eliminierbarkeit nach Zahn-Wellens-Test auf Werte über 90 % erhöht.
- Elimination von AOX im Abwasser der Epichlorhydrinproduktion: AOX-Ausgangskonzentration ca. 30 - 90 mg/l, hauptsächlich chlorierte Ether und Alkohole, Elimination ca. 30 % bei 95 C, ca. 60 % bei 120°C, pH = 12, Verweilzeit ca. 7 h.

Medienübergreifende Bewertung:

Im allgemeinen erfolgt keine Verlagerung der Schadstoffe in andere Medien (Abluft, Abfall). Mit der Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit hinsichtlich CSB und AOX geht oft eine verringerte toxische und hemmende Wirkung der behandelnden Teilströme und damit eine insgesamt optimierte Behandlung der Schadstoffe einher.

12. Membranverfahren

Verfahrensprinzip:

Bei den Membranverfahren wird ein flüssiges Stoffgemisch durch die Trennwirkung einer semipermeablen Membran in einen aufkonzentrierten Strom (Retentat oder Konzentrat) und einen abgereicherten Strom (Permeat) aufgeteilt. Treibende Kraft ist dabei eine Druckdifferenz, eine elektrische Potentialdifferenz (bei der Elektrodialyse) oder eine Konzentrationsdifferenz (bei der Dialyse).

Folgende Verfahren werden unterschieden:

Verfahren	Trenngrenze (μm)	Verfahrensdruck (bar)
Umkehrosmose	$5 \times 10^{-7} - 10^{-5}$	10 - 80
Nanofiltration	$10^{-6} - 10^{-4}$	10 - 40
Ultrafiltration	$2 \times 10^{-5} - 10^{-2}$	2 - 10
Mikrofiltration	$2 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-1}$	1 - 4

Varianten ergeben sich insbesondere hinsichtlich Membranmaterial, Modulaufbau und Anordnung der Module (Ein- und Mehrstufigkeit).

Periphere Maßnahmen:

- Schwerkraftabtrennung (Flotation, Sedimentation)
- Filtration zur Feststoffabtrennung
- pH-Wert-Regulierung (zum Schutz der Membrane)
- weitere Aufkonzentrierung des Retentats zur Entsorgung, evtl. Wiederverwertung (Destillation, Eindampfung)
- Nachbehandlung des Permeats

Voraussetzungen:

- möglichst kontinuierlicher Anfall, geringe Schwankungen in Konzentration und Zusammensetzung des zu behandelnden Stoffgemisches
- Art des zu behandelnden Mediums muß ausreichende Standzeiten der Membrane zulassen. Scaling-Effekte, Fouling und Biofouling müssen beherrschbar bleiben, die Widerstandsfähigkeit gegen chemischen Angriff (Hydrolyse) muß gewährleistet sein.

Wirkung:

Aufkonzentrierung von nicht membrangängigen Abwasserinhaltsstoffen zum Zwecke einer spezifischen weiteren Behandlung oder Rückgewinnung nicht membrangängiger Inhaltsstoffe (Retentat) und/oder des Lösemittels (Permeat)

Einsatzbereiche:

Umkehrosmose/Nanofiltration:

- Aufkonzentration kritischer, organisch hochbelasteter Abwasserströme zur getrennten Entsorgung (z. B. Naßoxidation)

- Trennung zwischen organischen und anorganischen Inhaltsstoffen, z. B. Abtrennung von Tensiden (Alkansulfonaten) von Salzen, Rückführung des Konzentrates in den Produktionsprozess

Ultrafiltration und Mikrofiltration:

- Abtrennung feindisperser Stoffe, z. B. Antimonsulfid oder PVC
- Trennen von Ölemulsionen (mit Ultrafiltration)

Medienübergreifende Bewertung:

- Da außer zur evtl. erforderlichen pH-Wert-Einstellung keine zusätzlichen Hilfsstoffe oder Prozesschemikalien nötig sind, fallen insoweit keine zusätzlichen Reststoffe an.
- In der Abwasserbehandlung nur einsetzbar, wenn die Konzentrate wiederverwertet bzw. getrennt entsorgt werden können.
- Als verfahrensintegrierte Maßnahme zur Rückgewinnung von Stoffen gut geeignet, da keine thermische, chemische oder biologische Veränderung der Stoffe erfolgt.

13. Ionenaustausch

Verfahrensprinzip:

Beim Ionenaustauschverfahren werden bestimmte Ionen aus dem Wasser aufgenommen und dafür eine äquivalente Menge anderer gleichsinnig geladener Ionen abgegeben.

Bei den Ionenaustauschern handelt es sich in der Regel um Kunstharze, an denen ionenaktive Gruppen verankert sind, die ein entsprechendes austauschbares Gegenion besitzen. Die Ionenaustauscher sind unter Wasseraufnahme quellbar und in der Regel makroporös.

Die Ionen gelangen durch Diffusion an die austauschaktiven Stellen im Harzinnern und die ausgetauschten Ionen wieder in die wäßrige Phase.

Neben dem Ionenaustausch finden auch Adsorptionsvorgänge statt.

Varianten:

Die eingesetzten Verfahren variieren in bezug auf

- die eingesetzten Kationen- und Anionenaustauscher (stark saure/basische Austauscher, schwach saure/basische Austauscher),
- das Funktionsprinzip (z. B. Bindung von Metallionen oder geladenen Komplexen, Komplexbildung mit chelatbildenden Harzen, unter Umständen zusätzlich oder dominierend Adsorptionsprozesse),
- verfahrenstechnische Merkmale (Straßen-/Parallel-/Reihenschaltung, Gleichstrom-/Gegenstrom-/Schwebebettverfahren) und
- den Ort des Einsatzes (Prozessintegriert oder als nachgeschaltete Maßnahme).

Periphere Maßnahmen:

- Ggf. eingesetzte Sedimentation, Filtration, Aktivkohlebehandlung, Oxidation, Reduktion oder Fällung bezwecken die Verhinderung von Verstopfungen durch Feststoffe, die Verhinderung von Belagsbildung oder von chemischem Angriff des Ionenauschermaterials oder auch die Überführung von Abwasserinhaltsstoffen in eine durch Ionentausch separierbare Form.
- Als nachgelagerte Maßnahme ist lediglich die unter Umständen erforderliche Neutralisation aufzuführen.
- Ionenaustauscher müssen periodisch mit Säuren oder Laugen (meist wässrige Lösungen von HCl, NaOH, aber auch NaCl oder CO₂) regeneriert werden. Das Regenerat enthält in konzentrierter Form die abgetrennten Abwasserinhaltsstoffe und bedarf einer weiteren Aufarbeitung z. B. durch Oxidation, Reduktion, Eindampfung oder Fällung/Flockung.

Voraussetzungen/Randbedingungen:

Unter Umständen Entfernung von Störstoffen durch vorgelagerte Maßnahmen.

Das Verfahren wird eingesetzt bei

- niedrigen Ausgangskonzentrationen, da ansonsten häufig Alternativverfahren günstiger sind,
- entsprechenden Wiederverwertungsmöglichkeiten für die abgetrennten Stoffe.

Wirkung:

Bei der Metallentfernung können Eliminationsraten von > 99 % erreicht werden.

Anfallende Reststoffe:

Als Reststoffe fallen im allgemeinen das aufgearbeitete Regenerat und/oder feste Rückstände aus der Regenerataufarbeitung (z. B. metallhaltige Schlämme) an.

Einsatzbereiche/Beispiele:

- Das Haupteinsatzfeld liegt bei Konzentrationen < 3 g/l, vorzugsweise < 0,5 g/l.
- Entfernung von Restschwermetallgehalten, insbesondere Hg
- Entfernung von Metallkomplexen
- Entfernung von Chromat aus dem Abschlammwasser von Kühlkreisläufen
- Abtrennung von Ammonium

Medienübergreifende Bewertung:

Fallen feste Rückstände an, bei denen eine Verwertung nicht möglich ist, erfolgt eine Problemverlagerung auf den Abfallpfad.

Die Regeneration der Ionentauscher ist im allgemeinen mit entsprechenden Salzbelastungen des Abwassers verbunden.

Nur für den Dienstgebrauch