

Screening zur Auswahl optimaler Verfahren

# Reinigung von kontaminiertem Grundwasser

Dr. Christoph BLÖCHER; Dirk WEISSENBERG; Henk DIJKMAN; Uwe HOFFMANN

Welches Verfahren bietet das größte Potenzial – sowohl unter Kostenaspekten als auch hinsichtlich der erfolgreichen Schadstoffentfernung?

Die Minderung der Umweltauswirkungen aus der Produktion war eine der wesentlichen Herausforderungen für die chemische und pharmazeutische Industrie in Europa während der letzten Jahrzehnte. Insbesondere die Vielzahl an Verunreinigungen in den Produktionsabwässern (organische Stoffe, Salze, Schwermetalle, toxische anorganische Stoffe usw.) erforderten die Beschäftigung mit einer eben solchen Vielzahl an physikalischen, chemischen oder biologischen Verfahren, z. T. auch die Entwicklung gänzlich neuer Verfahren.

## Umweltverfahrenstechnik aus der chemischen Industrie

Seit einigen Jahren kann die Bayer Technology Services GmbH (BTS) als technologisches Rückgrat der Bayer AG diese Erfahrungen auch in Projekte außerhalb des Bayer-Konzerns einbringen. Im Umweltbereich bietet BTS seinen Kunden technologische Lösungen und Dienstleistungen entlang des Lebenszyklus von Verfahren, Anlagen und Produkten. Bei der Grundwassersanie-

rung lässt sich die Erfahrung von BTS insbesondere einsetzen, wenn drei essentielle Kompetenzbereiche zusammen greifen können:

1. Erfahrung mit der Sanierung von Grundwasserkontaminationen
2. Nutzung der Methodik einer strukturierten Verfahrensauswahl (siehe unten)
3. Rückgriff auf die gesamte Palette physikalisch-chemischer oder biologischer Abwasserbehandlungsverfahren insbesondere für spezielle Sanierungsaufgaben.

## Verfahrensscreening als Teil einer strukturierten Verfahrensauswahl

Angesichts der Vielzahl der zur Verfügung stehenden Verfahren kommt der Auswahl des am besten geeigneten entscheidende Bedeutung zu. Die Auswahl muss dabei technologische Aspekte (z. B. Erfüllung der Reinigungsanforderungen, Betriebssicherheit usw.), Kosten (Betriebs-, Invest-) und Ressourceneffizienzfragen (Rückgewinnung von Wertstoffen, Einsatz von Hilfsstoffen) berücksichtigen.

Die Sicherheit, das bestgeeignete Verfahren zu finden, kann nur erreicht werden, wenn das Verfahrensscreening im Rahmen einer strukturierten Verfahrensauswahl erfolgt (Bild 1).

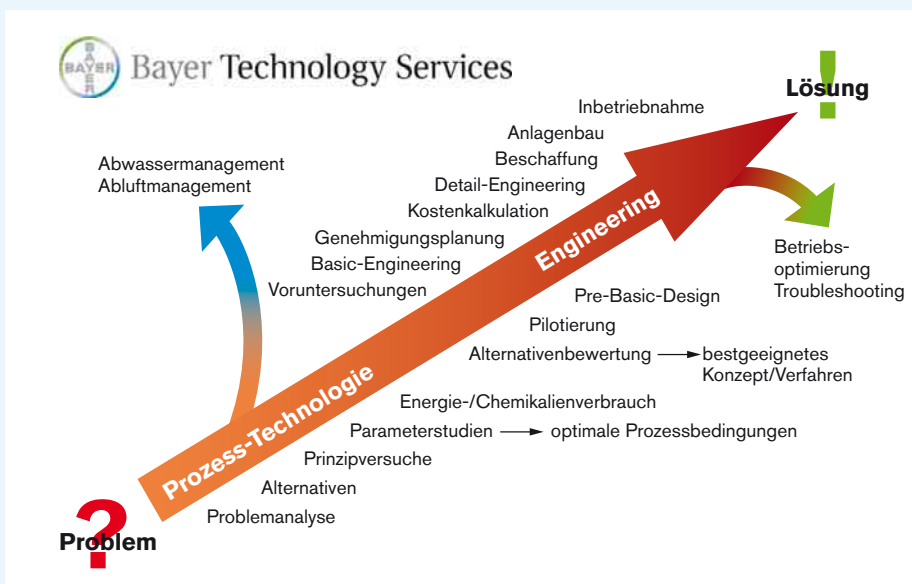
Leider kommt es in der Praxis häufig zu nicht optimaler Verfahrensauswahl, da Problemanalyse und Alternativenvergleich nicht oder nur unzureichend durchgeführt werden. Hier besteht aber das größte Potenzial, die Aufgabenstellung am Ende mit geringen Kosten und hoher Effizienz zu realisieren. BTS legt daher viel Wert auf ein fundiertes, ergebnisoffenes Verfahrensscreening als ersten Schritt.

Ziel ist dabei, möglichst frühzeitig und mit begrenztem Aufwand zu belastbaren Daten für einen Verfahrensvergleich zu kommen. Dabei geht es in Bezug auf die Betriebskosten weniger um die absoluten Zahlen, als vielmehr um einen aussagekräftigen Vergleich zwischen den in Frage kommenden Verfahren. Bei der Kostenbetrachtung liegt der Fokus daher auf der sicheren Ermittlung der Verfahrensbestimmenden Kostenfaktoren. Kostenfaktoren, die entweder in der absoluten Höhe gering sind oder aber nur geringe Unterschiede bei den einzelnen Verfahren aufweisen, werden dagegen nicht berücksichtigt.

Im konkreten Fall des Rhenania-Sickerwassers mussten daher Chemikalien und Verbrauchsmittel sowie die Entsorgungskosten der Reststoffe berücksichtigt werden, nicht aber Energie- oder Personalkosten.

## Sanierungsfall Rhenania-Halde

Seit 1850 wurde in Stolberg bei Aachen durch die Chemische Fabrik Rhenania Schwefelsäure, Sulfat, Soda, Salzsäure, Ätznatron, Chlorkalk und Super- bzw. Rhenaniaphosphat hergestellt. Hauptprodukt war Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), das nach dem Leblanc-Verfahren hergestellt wurde. Wesentliche Reaktionsschritte bei diesem sind die Reduktion von Natriumsulfat zu Natriumsulfid und der anschließende Umsatz mit Kalkstein zu Rohsoda. In direkter Kopplung zum eigent-



STRUKTURIERTE VORGEHENSWEISE: zur Ermittlung und Umsetzung des bestgeeigneten Verfahrens

Bild 1



**TURMBIOLOGIE:**

**Bestandteile der Abwasseranlage in Leverkusen**

Foto: Bayer Technology Services GmbH Bild 2

lichen Produkt  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  fällt dabei eine äquimolare Menge Calciumsulfid ( $\text{CaS}$ ) als Abfallprodukt an. Dieses wurde gemeinsam mit weiteren Abfällen auf der so genannten Rhenania-Halde abgelagert, die heute ein Volumen von 2,6 Mio.  $\text{m}^3$  aufweist /1/. Gegen Ende der Betriebszeit wurde vorwiegend Kalk abgelagert, so dass das Calciumsulfid mit einer ca. 10 m dicken Kalkschicht bedeckt ist.

Der Betrieb der Chemischen Fabrik Rhenania – inzwischen in die Kali-Chemie übergegangen – wurde 1944 eingestellt. Seither kam es am abstromseitigen Fuß der Halde zum Austritt von schwefelhaltigem Sickerwasser. Dieses durchströmte einen längsseitigen Haldengraben und führte im weiteren Verlauf zur Kontamination von Grundwasser und Vorfluter – dem Saubach. Außerdem kam es im Umfeld des Haldengrabens zu erheblichen Geruchsbelastungen durch reduzierte Schwefelverbindungen.

Im Rahmen der Sanierung der Rhenania-Halde, die vom Altlastensanierungs- und Altlastenaufbereitungsverband NRW (AAV) und der Städteregion Aachen z. Zt. umgesetzt wird, soll der Anfall von Sickerwasser so weit wie möglich reduziert werden. Darüber hinaus soll eine kontrollierte Fassung und Behandlung des verbleibenden Sickerwassers erfolgen. Hierfür wurde BTS beauftragt, geeignete Verfahren zu erarbeiten und vergleichend zu bewerten, um eine fundierte

Verfahrensauswahl treffen zu können.

**Rahmenbedingungen**

Die Arbeiten von BTS waren eingebunden in das Gesamtprojekt der Sanierung der Rhenania-Halde, für das das Ingenieurbüro Heitfeld-Schetelig (IHS, Aachen) die Projektsteuerung im Auftrag des AAV übernommen hatte. Dabei waren für das Verfahrensscreening vor allem relevant:

- geologische/hydrogeologische Kartierung der Halde, des Untergrunds sowie des Zu- und Abstrombereichs.
- umfangreiche Beprobung von Grundwassermessstellen in der Halde und im Abstrombereich sowie des Haldengrabens, einschließlich Sicherung einer aussagekräftigen Analytik in Bezug auf die anspruchsvolle Bestimmung der Schwefelspezies.
- die hydrochemische Charakterisierung der Halde durch die Umwelt- und Ingenieurtechnik Dresden GmbH (UIT). Diese diente dazu, aus den anfänglich noch unzureichenden und z. T. widersprüchlichen Analysebefunden eine Spezifikation des Sickerwassers zu erstellen.
- Ermittlung der Sickerwasserneubildung durch hydrologische Modelle. Die zunächst auf 30.500  $\text{m}^3/\text{a}$  geschätzte Sickerwassermenge wurde so auf einen Auslegungswert von 10.000  $\text{m}^3/\text{a}$  gesenkt.
- Sanierung des Haldengrabens durch Schaf-

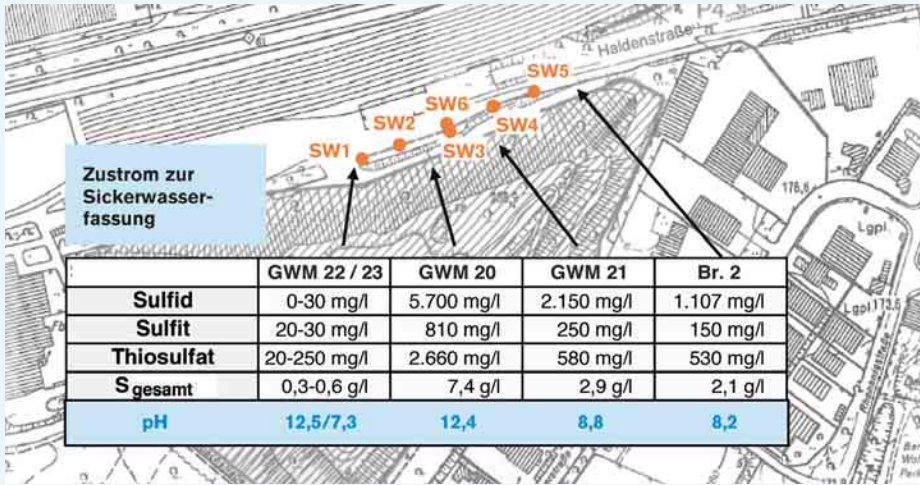
fung einer Drainage mit Sickerwassersammler am abstromseitigen Haldenfuß. Erst nach Installation von diesem ließ sich die bis dahin auf Basis von Grundwassermessstellen abgeschätzte Sickerwasserzusammensetzung eingrenzen.

- Bewertung der Kosten für eine (teilweise) Abdeckung der Halde und Bezug zu den Sickerwasserbehandlungskosten.

Eine Abdeckung der Halde erwies sich dabei als nicht wirtschaftlich.

**Sickerwasserzusammensetzung**

Wie oben erläutert, konnte die Sickerwasserzusammensetzung zunächst nur geschätzt werden, denn in den verschiedenen Grundwassermessstellen im Zustrom zum Haldengraben wurden vollkommen verschiedene Wassercharakteristika ermittelt (Bild 3). Eine enthielt die zu erwartenden hohen Mengen an Sulfid bei alkalischem pH-Wert und geringen Konzentrationen der Oxidationsprodukte Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), Sulfid ( $\text{SO}_3^{2-}$ ), und Thiosulfat ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ). Andere wiesen Sulfidkonzentrationen von unter 100  $\text{mg/l}$  auf, bei einem pH-Wert fast schon im Neutralbereich und Vorliegen der Schwefelfracht als Sulfat oder Thiosulfat. Für den Verfahrenvergleich mussten daher drei Fälle betrachtet werden, die in Tabelle 1 spezifiziert sind. Der Verfahrenvergleich wurde für eine Sickerwassermenge von 3,5  $\text{m}^3/\text{h}$  (30.500  $\text{m}^3/\text{a}$ )



**TYPISCHE MESSWERTE:** in den einzelnen Grundwassermessstellen Bild 3 im Abstrom der Halde/ Zustrom zur Sickerwasserfassung

Grafik: Kartenbasis durch IHS zur Verfügung gestellt

den für alle drei Fälle betrachtet, die Investkosten wurden einheitlich für alle Verfahren als Worst Case für das Szenario der Sickerwasserzusammensetzung „Max“ geschätzt. In der Betrachtung enthalten sind ausschließlich Kosten für benötigte Einsatzstoffe (Chemikalien) und die Entsorgung der Reststoffe (Filterkuchen).

**Verfahrensscreening**

Bei der Erarbeitung des Verfahrensvergleichs war die Frage der Einleitung des behandelten Sickerwassers noch offen. Es kamen die Direkteinleitung in den Saubach als Vorfluter oder die Indirekteinleitung in die nächstgelegene kommunale Kläranlage in Frage. Vorgaben zum Behandlungsziel standen deshalb noch nicht fest. In jedem Fall war die Entfernung des Sulfids bis auf unter 1 mg/l als Zielwert erforderlich, eine mögliche Einleitung der teiloxidierten Schwefelspezies war noch fraglich. Zur Entfernung von Sulfid aus Wasser stehen unterschiedliche Verfahren zur Auswahl. Es kommen sowohl chemische bzw. physikalisch-chemische als auch biologische Verfahren in Betracht. Zu den gängigsten Verfahren zählen verschiedene Oxidationsverfahren (diverse Oxidationsmittel, katalysiert

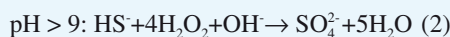
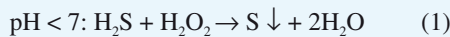
oder unkatalysiert) oder Fällung mit Eisensalzen. Folgende Verfahren wurden näher betrachtet:

- ! Oxidation mit Wasserstoffperoxid
- ! Oxidation mit Sauerstoff nach dem LOPROX®-Verfahren
- ! Fällung mit Eisen(II)- oder Eisen(III)-Salzen
- ! Strippung von Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S)
- ! Biologische Sulfidentfernung.

Die Betrachtung und Bewertung der Verfahren erfolgte in technischer Hinsicht und in Bezug auf die wesentlichen Betriebskosten, d. h. Kosten der Einsatzstoffe (Chemikalien) und Reststoffentsorgung (z. B. Feststoffe/ Filterkuchen).

**Oxidation mit Wasserstoffperoxid**

Die Oxidation von Sulfid mit Wasserstoffperoxid verläuft, abhängig vom pH-Wert der Reaktion, nach folgenden Reaktionsgleichungen ab:

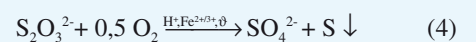
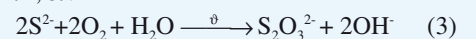


Aus den Reaktionsgleichungen geht hervor, dass bei pH-Werten < 7 elementarer Schwefel als Reaktionsprodukt gebildet wird. Der

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bedarf ist hier nur 1/4 so hoch wie bei pH-Werten > 9. Allerdings verläuft die Reaktion mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei pH-Werten < 7 sehr langsam ab, so dass sie durch Einsatz von Katalysatoren, UV-Licht oder erhöhter Temperatur beschleunigt werden muss. Durch die hohe Flüchtigkeit des H<sub>2</sub>S bei pH < 7 (pK<sub>S1</sub> = 7,0) ist der technische Aufwand dieser Variante außerdem als hoch einzuschätzen und die zuverlässige Elimination des Sulfids bis auf < 1 mg/l fraglich. Daher wurde die Oxidation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei pH > 9 hinsichtlich der zu erwartenden Behandlungskosten bewertet. In der Betrachtung enthalten sind ausschließlich Kosten für benötigte Einsatzstoffe (Chemikalien) und die Entsorgung der Reststoffe (Filterkuchen). Die spezifischen Behandlungskosten liegen bei der alkalischen Oxidation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei 21,5 €/m<sup>3</sup> ohne Entsorgungskosten und bei 26 €/m<sup>3</sup> mit Entsorgungskosten des entstehenden Gipses. Dieses Verfahren weist die mit Abstand höchsten Behandlungskosten aller näher betrachteten Verfahren aus und wurde daher nicht weiter in Betracht gezogen.

**Sulfid-Oxidation mit Sauerstoff nach dem LOPROX®-Verfahren**

Die Oxidation von Sulfid nach dem LOPROX®-Verfahren läuft in zwei Behandlungsstufen ab. Zunächst wird Sulfid im alkalischen Milieu mit Sauerstoff zu Thiosulfat oxidiert. In der 2. Behandlungsstufe wird das Thiosulfat unter LOPROX®-Bedingungen zu Sulfat oxidiert. Dabei fällt als Reaktionsprodukt auch elementarer Schwefel an. Die einzelnen Stufen laufen entsprechend den folgenden Reaktionsgleichungen ab /2, 3/:



Eine entsprechende Anlage wurde bei Bayer bereits 1982 in Betrieb genommen /4/. Für das Sickerwasser der Rhenania-Halde liegen die spezifischen Behandlungskosten für den Fall „Max“ bei 13 €/m<sup>3</sup> ohne Entsorgungskosten und 15,5 €/m<sup>3</sup> mit Entsorgungskosten der Reststoffe. Die technische Umsetzung ist im Fall des Rhenania-Sickerwassers wegen der Problematik der Gipsbildung in den Wärmetauschern jedoch kritisch. Das LOPROX®-Verfahren wird daher für diesen Anwendungsfall nicht empfohlen und wurde somit auch nicht weiter betrachtet.

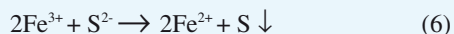
**Fällung mit Eisen(II)- oder Eisen(III)-Salzen**

Die Sulfid-Fällung mittels Eisensalzen ist ein etabliertes Verfahren zur Sulfidelimination. Als Standard kann man hier den Einsatz von Eisen(II)-Salzen bezeichnen. Die typische Eisensulfidfällung verläuft stöchiometrisch entsprechend folgender Reaktionsgleichung:

Abschätzung der Sickerwasserzusammensetzung				
Parameter	Einheit	Max	Mean	Min
pH	-	13,25	10,1	9,2
S gesamt	mg/l	8402	3601	1197
DIC	mg/l		0,2	0,5
Chlorid	mg/l	132	53	8
Sulfat	mg/l	880	1589	1280
Sulfit	mg/l	1210	480	24
Sulfid	mg/l	6200	2400	20
Thiosulfat	mg/l	2500	841	1300
Calcium	mg/l	5730	1428	979
Magnesium	mg/l		49	
Natrium	mg/l	345	345	44
Kalium	mg/l	40	39	11



Der Reaktionsgleichung nach ist mit einem stöchiometrischen Verbrauch von Eisen(II) entsprechend der molaren Sulfidkonzentration zu rechnen (stöch. Faktor 1,0). Bei Fällungen im alkalischen Bereich kann sich aber auch ein Mehrverbrauch an Eisen(II) durch Bildung von Eisenhydroxid einstellen. Alternativ zur herkömmlichen Fällung mit Eisen(II)-Salzen besteht auch die Möglichkeit, die Fällung mit Eisen(III)-Salzen durchzuführen. Das Eisen(III) übernimmt in diesem Fall eine Doppelfunktion. Zunächst wirkt das Eisen(III) gegenüber Sulfid als Oxidationsmittel, wodurch Sulfid zu elementarem Schwefel oxidiert wird und ausfällt. Das Eisen(III) wird hierdurch zu Eisen(II) reduziert. Das gebildete Eisen(II) fällt Sulfidionen in der zuvor beschriebenen Weise als Eisensulfid aus der Lösung aus. Diese Reaktionsschritte sind in den beiden folgenden Reaktionsgleichungen dargestellt:



Aus den Reaktionsgleichungen geht hervor, dass mit 2 Eisenionen insgesamt 3 Sulfidionen aus der Lösung entfernen werden können. Hieraus ergibt sich ein theoretischer stöchiometrischer Eisenbedarf von 0,67 mol

Fe/ mol Sulfid. Gegenüber dem Einsatz von Eisen(II) besteht hiermit der Vorteil, dass eine geringere Fällmittelmenge erforderlich ist. Darüber hinaus ist ein geringerer Feststoffanfall zu erwarten, da nur 2/3 des Sulfides in Eisensulfid umgewandelt werden und 1/3 als elementarer Schwefel ausfällt.

Prinzipiell kommen als Fällmittel Eisenchlorid oder Eisensulfat in Frage. Erstere führen zu einer deutlichen Erhöhung der Chloridkonzentration im Sickerwasser, letztere zu Zusatzkosten durch Calciumsulfatbildung (Gips) und somit Reststoffanfall.

In Laboruntersuchungen wurde nachgewiesen, dass sowohl die Fällung mit Eisen(II)- als auch die mit Eisen(III)-Salzen weitgehend entsprechend der Stöchiometrie der Reaktionsgleichungen verlief. In Filtrationsversuchen zur Fällung und Entwässerung wurde gezeigt, dass eine Flockung erforderlich ist und dass der bezogene Kuchenwiderstand  $\alpha$  bei einer Druckdifferenz von 1 bar im Bereich von  $1,8 \times 10^{14} - 2,8 \times 10^{14} \text{ l/m}^2$  lag. Die gebildeten Filterkuchen waren von fester Beschaffenheit mit pastösem Charakter, erwiesen sich jedoch nicht als thixotrop. Im Fall von Fe(II) trat kein Trüblauf auf, im Fall Fe(III) allerdings schon, mit elementarem Schwefel im Filtrat.

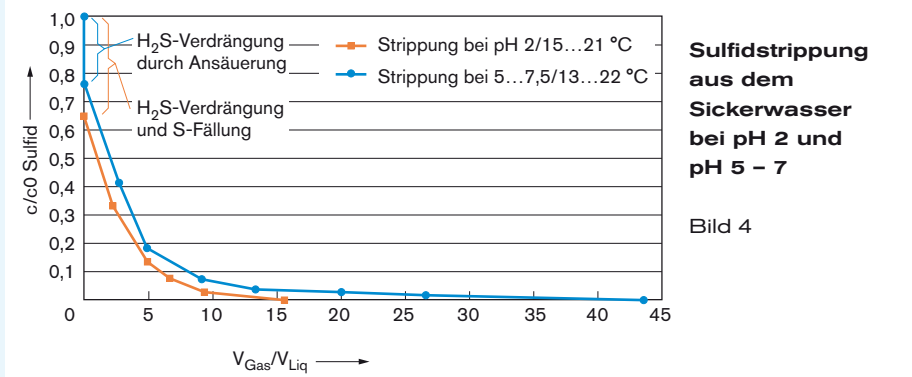
Unter Einbeziehung von Pressversuchen er-

gibt sich letztendlich für beide Verfahren die gleiche Tonnage zur Deponierung. Die geringere Feststoffmenge bei Eisen(III) lässt sich somit nicht in einen Kostenvorteil umsetzen, so dass empfohlen wurde, bei den Fällverfahren auf das etablierte Verfahren mit Eisen(II) zurückzugreifen.

Die Betriebskosten bei der Fällung sind maßgeblich bedingt durch das Fällmittel Eisenchlorid und Natronlauge zur Neutralisation sowie Entsorgung des Filterkuchens. Eine Entfernung von Sulfit und Thiosulfat ist durch Fällung nicht möglich, hier wäre eine zweite Verfahrensstufe (z. B. Oxidation) erforderlich.

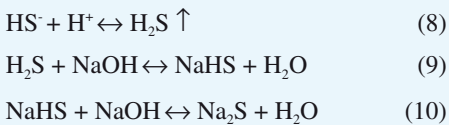
### Strippung

Durch Ansäuerung des Sickerwassers wird Schwefelwasserstoff gebildet, welcher sehr gut mit Hilfe eines Trägergases aus der wässrigen Phase entfernt werden kann. Durch Absorption in Natronlauge kann der Schwefelwasserstoff in einem nachgeschalteten Prozessschritt wieder aus der Gasphase entfernt werden. Abhängig vom pH-Wert der Absorptionslösung liegt dort Natriumhydrogensulfid oder Natriumsulfid vor. Die Reaktionsschritte Strippung (Ansäuerung) und Absorption sind in den folgenden Reaktionsgleichungen wiedergegeben.



**Sulfidstrippung aus dem Sickerwasser bei pH 2 und pH 5 - 7**

Bild 4



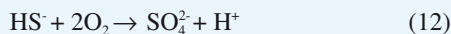
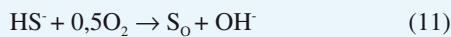
Prinzipiell besteht durch dieses Verfahren die Möglichkeit einer Stoffrückgewinnung, und auch nur dann ist dieses Verfahren sinnvoll einsetzbar. Bei entsprechender Reinheit der erzeugten Lösung kann diese wieder als Wertstoff eingesetzt werden. Je nach Qualität lassen sich sogar Erlöse erzielen. Die Strippung wurde im Labor bei zwei verschiedenen pH-Werten untersucht. Die jeweilige Sulfid-Abreicherung ist in Bild 4 über den auf die eingesetzte Flüssigkeitsmenge bezogenen Gasdurchsatz dargestellt. Durch Strippung kann die Sulfidkonzentration im Sickerwasser ohne Problem zuverlässig auf < 1 mg/l gesenkt werden. Es sind allerdings verschiedene Nebenreaktionen zu beachten, insbesondere die Bildung von elementarem Schwefel durch Zersetzung von Polysulfiden und Thiosulfat mit einhergehender Feststoffbildung. Durch Absorption wurde das Sulfid quantitativ aufgenommen (Wiederfindungsrate 98 %), es wurden aber auch Störkomponenten wie z. B. Sulfit in signifikanten Konzentrationen nachgewiesen.

Die Betriebskosten bei der Strippung sind unter der Annahme einer kostenfreien Abgabe der Natriumsulfid-Lösung maßgeblich bedingt durch den Einsatz von Säure und Lauge. Eine Entfernung von Sulfit und Thio-

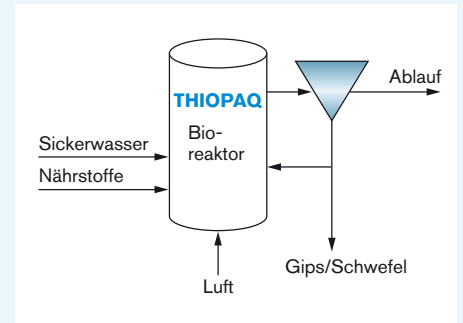
sulfat ist durch Strippung nicht möglich, hier wäre eine zweite Verfahrensstufe (z. B. Oxidation) erforderlich. Eine Abluftbehandlung wäre ebenfalls erforderlich.

**Biologische Sulfidentfernung**

Ein biologisches Verfahren für die Behandlung von mit Sulfid kontaminierten Laugen wurde durch Rajganesh, Sublette, Camp and Richardson beschrieben /5/. Damit werden Sulfide vollständig zu Sulfat durch Thiobacillus denitrificans oxidiert. In einer Weiterentwicklung ist es der Fa. Paques B. V. (Balk, NL) gelungen, den Prozess soweit zu kontrollieren, dass neben Sulfat auch teilweise oder vorherrschend elementarer Schwefel gebildet wird /6/. Diese Umsetzung durch aerobe Thiobacilli kann durch die folgenden Gleichungen dargestellt werden:



Das in der Reaktion produzierte Sulfat bildet mit den im Sickerwasser vorhandenen Calcium-Ionen Calciumsulfat (Gips) und fällt im Bioreaktor zusammen mit dem gebildeten elementaren Schwefel aus. Finden die beschriebenen Reaktionen im ausgewogenen Verhältnis statt, so ist praktisch keine Zugabe von Säuren oder Laugen zur pH-Korrektur notwendig. Für das Rhenania-Sickerwasser hat dies neben der Kostenersparnis auch den Vorteil, dass es die Chloridkonzentration im gereinigten Sickerwas-



**Verfahrensschema der biologischen Sulfidelimination** Bild 5

ser begrenzt. Ein Prinzip-Verfahrensschema der biologischen Sulfidelimination ist in Bild 5 dargestellt.

Im Gegensatz zu Fällung und Strippung kann durch das biologische Verfahren in bestimmten Grenzen auch Thiosulfat und Sulfit entfernt werden. Das Verfahren ist in dieser Form für ein Gips bildendes Abwasser noch nicht umgesetzt worden. Daher wurde in einem vierwöchigen Laborversuch die prinzipielle Machbarkeit untersucht. In Tabelle 2 sind die Zu- und Ablaufwerte dargestellt. Zusätzlich zu den von der Fa. Paques durchgeführten Analysen wurden zum Abgleich der Analysenmethoden auch Analysen von BTS durchgeführt.

Aus der Analysenübersicht ist zunächst ersichtlich, dass die Zusammensetzung der Probe aus der ausgewählten Grundwassermeßstelle (GMW 20) gegenüber den vorherigen Beprobungskampagnen und der Spezifikation (siehe Tabelle 1) Änderungen aufweist. Insbesondere ist die Thiosulfatkonzentration doppelt so hoch wie die bisher angenommene Höchstkonzentration.

Aus den Abbauergebnissen ist ersichtlich, dass der Nachweis der biologischen Funktionstüchtigkeit erbracht werden konnte. Neben der vollständigen Elimination von Sulfid gelang eine signifikante Reduktion von Sulfit und Thiosulfat.

Der Problematik der Gipsausfällungen muss bei der technischen Umsetzung des biologischen Verfahrens Rechnung getragen werden. Eine Abluftbehandlung wäre erforderlich.

Analysenergebnisse der biologischen Behandlung					Tab. 2
	Zulauf Biologie (GWM 20)		Ablauf Biologie		Abbaugrad
	Paques	BTS	Paques	BTS unfiltriert/filtriert 1 µm	
pH-Wert	12	12,6	6 - 7	3,6	
CSB		19.400 mg/l		640 mg/l   502 mg/l	ca. 97 %
Sulfid	7.000 - 8.000 mg/l	8.730 mg/l	0 mg/l	< 0,1 mg/l	100 %
Polysulfide	230 - 246 mg/l	-	0 mg/l	-	100 %
Sulfat	1.000 - 2.500 mg/l	1.400 mg/l	3.000 - 4.000 mg/l	2.300 mg/l	
Sulfit	500 - 1.500 mg/l	1.800 mg/l	0 - 200 mg/l	100 mg/l	60 - 94 %
Thiosulfat	4.500 - 5.500 mg/l	4.700 mg/l	1.000 mg/l	410 mg/l	ca. 80 %
S gesamt	8,0 - 10,0 g/l	9,3 g/l	-	1.300 mg/l   1.400 mg/l	ca. 85 %
Ca	6,0 - 7,0 g/l	7,6 g/l	1.000 - 1.500 mg/l	840 mg/l	
Leitfähigkeit	28 - 30 mS/cm	-	4,5 - 5,5 mS/cm	-	
Chlorid				277 mg/l	

Bandbreite der Betriebskosten: Min – Max / 10.000 m³/a – 30.500 m³/a

Tab. 3

Verfahren	Spezifische Betriebskosten Chemikalien- und Entsorgungskosten		Jährliche Betriebskosten Chemikalien- und Entsorgungskosten	
			10.000 m³/a	30.500 m³/a
Fällung (Fe <sup>2+</sup> )	MIN	0,1 €/m³	1.000 €	3.050 €
	MEAN	6,0 €/m³	60.000 €	183.000 €
	MAX	15,6 €/m³	1 56.000 €	475.800 €
Strippung <sup>1)</sup>	MIN	2)	–	–
	MEAN	4,0 €/m³	40.000 €	122.000 €
	MAX	10,1 €/m³	101.000 €	308.050 €
Biologisches Verfahren	MIN	2)	–	–
	MEAN	1,8 €/m³	18.000	€ 54.900 €
	MAX	7,1 €/m³	71.000 €	216.550 €

1) kostenlose Abgabe der Ablauge aus Absorption vorausgesetzt

2) theoretischer Wert, Verfahren wird unter diesen Randbedingungen nicht empfohlen

Die Betriebskosten bei der biologischen Behandlung sind maßgeblich bedingt durch die Entsorgung des Feststoffs und die Kosten für die erforderlichen Nährstoffe.

### Kostenvergleich für Fällung, Strippung und biologisches Verfahren

Mit den aus der Verfahrensbetrachtung ermittelten Daten und Kennzahlen für die drei verbleibenden Verfahren wurde jeweils ein grobes Verfahrensschema und Massenbilanz ausgearbeitet. Daraus wurden die Kosten für

Chemikalien und Hilfsstoffe sowie Reststoffentsorgung als wesentliche Betriebskosten ermittelt. Andere Betriebskosten wie Energie oder Personalbedarf sind demgegenüber gering oder nicht geeignet, zwischen den Verfahren zu differenzieren. Chemikalienkosten wurden auf Basis von marktüblichen Preisen ermittelt. Als Entsorgungskosten für die wasserunlöslichen Reststoffe wurde 100 €/t (feucht) zur Deponierung (incl. Transport) angesetzt. Der teilweise wasserlösliche Filterkuchen aus der biologischen Behandlung wurde mit Entsorgungskosten

von 130 €/t (feucht) berechnet. Die sich daraus ergebenden spezifischen Behandlungskosten der einzelnen Verfahren sind in Tabelle 3 angegeben.

Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, dass für die Sickerwasserzusammensetzungen „Max“ und „Mean“ die biologische Behandlung von allen betrachteten Verfahren die geringsten spezifischen Kosten für Betriebsmittel und Reststoffentsorgung verursacht. Die spezifischen Kosten der Strippung liegen für alle 3 Sickerwasserzusammensetzungen im mittleren Bereich. Hierbei ist jedoch zu beach-

**Grobinvestitionskosten +/- 30 % für die Verfahren  
Fällung, Strippung und biologische Behandlung** Tab 4

	Fällung	Strippung	Biologische Behandlung
Investitionskosten	1.220 T€	590 T€	1.380 T€

ten, dass Kosten für eine eventuell notwendige Entsorgung der hergestellten NaHS-Lösung nicht berücksichtigt sind. In Tabelle 4 sind die Investitionskosten für die drei relevanten Verfahren ohne Baumaßnahmen und Infrastruktur dargestellt. Die Strippung ist das Verfahren mit den geringsten Investitionskosten, Fällung und biologische Behandlung unterscheiden sich nicht signifikant.

### Bewertung der Ergebnisse und Verfahrensauswahl

Die Fällung wäre ein geeignetes Verfahren für die Sulfidentfernung aus dem Rhenania-Sickerwasser. Sie ist ein einfaches und robustes Verfahren und wäre bei allen 3 Sickerwasserspezifikationen anwendbar. Sie weist jedoch mit Abstand die höchsten Kos-

ten für Chemikalien und Reststoffentsorgung auf. Zudem können weder Thiosulfat noch Sulfid entfernt werden, wodurch dann ggf. eine Nachbehandlung (Oxidation + Fällung) erforderlich würde.

Die Strippung stellt aufgrund einer möglichen Wertstoffrückgewinnung eine interessante Behandlungsoption dar. Zudem wäre die Investition vergleichsweise niedrig. Allerdings besteht ein erhebliches Kostenrisiko, wenn die kostenlose Abgabe der hergestellten NaHS-Lösung in Zukunft wegfällt. Aus diesem Grund wurde die Strippung letztendlich ausgeschlossen.

Die biologische Behandlung erwies sich als das Verfahren mit dem größten Potenzial sowohl unter Kostenaspekten als auch im Hinblick auf die Entfernbarkeit von Sulfid und Thiosulfat. Letzteres ist insbesondere von

Bedeutung, da die aktuellen Analysen Thiosulfat-Konzentrationen im Bereich von 5.000 mg/l und damit noch über der „Max“-Spezifikation zeigen. Darüber hinaus ist die biologische Behandlung das Verfahren mit dem geringsten Chemikalieneinsatz. Die biologische Sulfidelimination wurde daher für die Behandlung des Rhenania-Sickerwassers ausgewählt. Da es noch kein erprobtes Verfahren in dieser Anwendung ist, erfolgt eine stufenweise weitere Erprobung, mit der Möglichkeit, im Notfall auf die Fällung mit Nachbehandlung zurückgreifen zu können.

### Fazit und weiteres Vorgehen

Das dargestellte Beispiel des Rhenania-Sickerwassers zeigt, dass mit einer strukturierteren Verfahrensauswahl und einer ergebnisoffenen Vorgehensweise Lösungen gefunden werden können, die in technischer und wirtschaftlicher Hinsicht optimal sind. Im konkreten Fall erfolgt zurzeit die weitere Untersuchung des ausgewählten Verfahrens sowie die Klärung des Standorts und der Einleitung des behandelten Sickerwassers (direkt/indirekt).

### LITERATUR

- |   |  |
|---|--|
| <p>/1/ Hoffmann, U.: Sanierung Rhenania-Halde – Sanierungskonzept und Stand der Arbeiten. Vortrag auf dem BEW-Forum Altlasten/Bodenschutz 23./24. 9. 2009</p> <p>/2/ Römpp Lexikon Chemie Version 2.0</p> <p>/3/ Holzer, K. et al: LOPROX®: A flexible way to pretreat poorly biodegradable effluents. 46th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, 1990, 521-530</p> | <p>/4/ Abwassertechnische Vereinigung: ATV-Handbuch. Industrieabwasser: Grundlagen. 4. Aufl., 1999, 185ff</p> <p>/5/ Rajganes, B. et al.: Biotreatment of Refinery Spent Sulfidic Caustics. Biotechnol. Prog., 1995, 11, (2), S. 228 – 230</p> <p>/6/ Janssen J. A., et al.: Biologische Behandlung von gebrauchten kaustischen Laugen, DE69716647T2. 1997</p> |
|---|--|

### KONTAKT

**Bayer Technology Services GmbH**  
**Dr. Torsten ERWE**  
 Gebäude K 9, 51368 Leverkusen  
 E-Mail: [EPI-Info@bayertechnology.com](mailto:EPI-Info@bayertechnology.com)  
[www.bayertechnology.com](http://www.bayertechnology.com)