

# Absorptionsverfahren: kostengünstige Reinigung schwermetallbelasteter Sicker-, Grund- und Abwässer

FRANK SEITZ

Auf dem Gelände eines ehemaligen Automobilzulieferers wurden massive Kontaminationen an Schwermetallen und LHKW in Boden und Grundwasser erkundet. Neben Nickel und Zink wurde vor allem das problematische Chromat in sanierungsrelevanten Mengen gefunden. Mit Hilfe eines neuen Absorptionsverfahrens konnten die belasteten Sicker- und Schichtwässer auf Konzentrationen weit unter den Einleitgrenzwerten gereinigt werden. Die entscheidenden Vorteile dieses Verfahrens sind die einfache Handhabung, die geringen Kosten, die überzeugenden Reinigungsergebnisse sowie die universelle Einsatzmöglichkeit für schwermetallhaltige Wässer.

## Historie

In den 20er-Jahren des 20. Jahrhunderts entstand in der Nähe von Frankfurt am Main ein Werk, das vorwiegend Beschlagteile für die Lederwarenindustrie herstellte. In den 50er-Jahren wurde die Produktion umgestellt auf die Zulieferung von Karosserieteilen für die Automobilindustrie. 1999 hat man das Werk stillgelegt. Bis heute wurden Teilbereiche des Areal veräußert. In einigen Bereichen des verbleibenden Betriebsgeländes wurden bei Erkundungen im Untergrund massive LHKW-Kontaminationen gefunden, welche in nahe Schicht- und tiefere Grundwasserhorizonte eingedrungen sind. Im Rahmen der eingrenzenden Untersuchungen und Sanierung des Geländes ermittelte man außerdem erhebliche Schwermetallbelastungen in den Gebäuden der ehemaligen Galvanikanlagen (Bild 1).

## Veranlassung

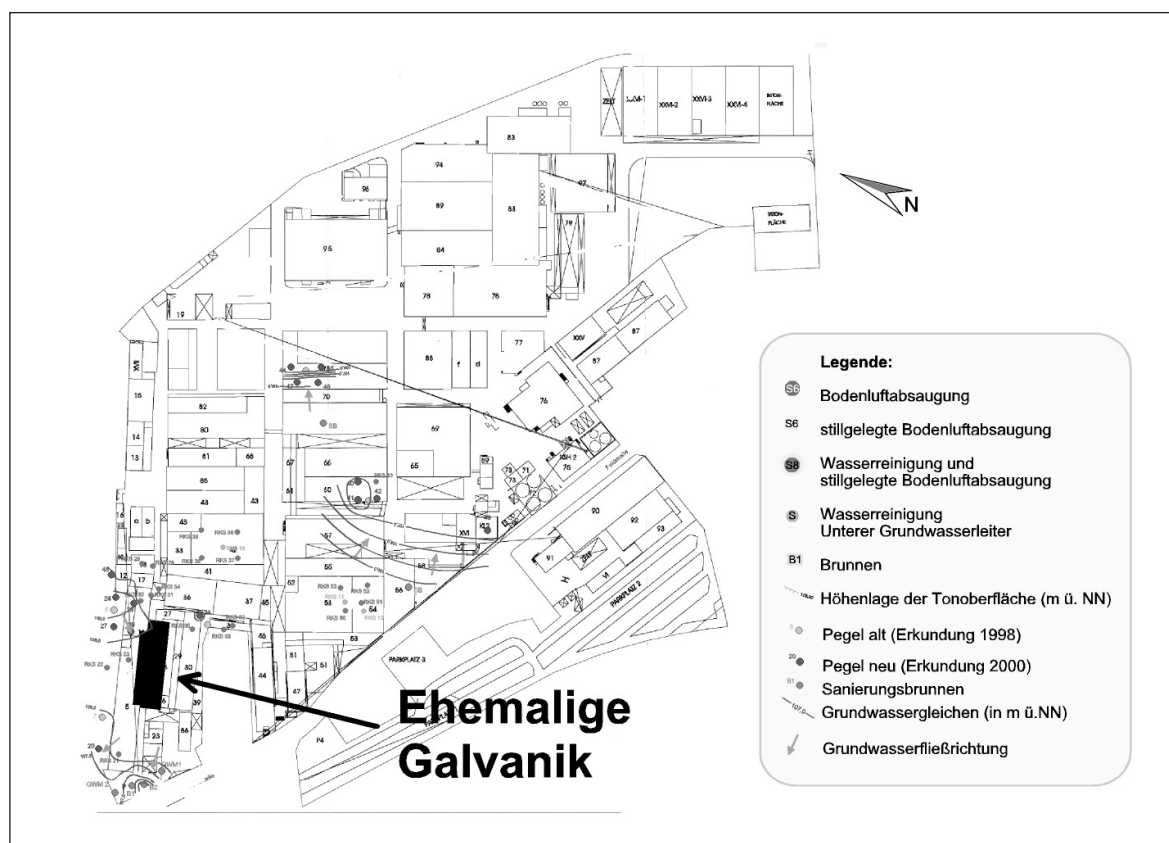
Zur Ableitung von chromat- und cyanidhaltigem Abwasser aus einer der stillgelegten Galvanikanlagen diente vormals ein weit- ausgedehntes Kanalsystem (Bild 2). Die

vom Main beeinflussten Grundwasserschwankungen und die Ausschwemmung von Schwermetallen über Niederschläge führen zur Lösung der Schwermetalle, die mit dem Wasser in das marode Kanalnetz und in leer stehende Keller von ehemaligen Betriebsgebäuden eindringen (Bild 3). Das anfallende, belastete Wasser muss aufgrund des Kontakts zum umgebenden Schichtwasser erfasst und auf Konzentrationen unterhalb der gesetzlich zulässigen Werte für eine Indirekteinleitung gereinigt werden.

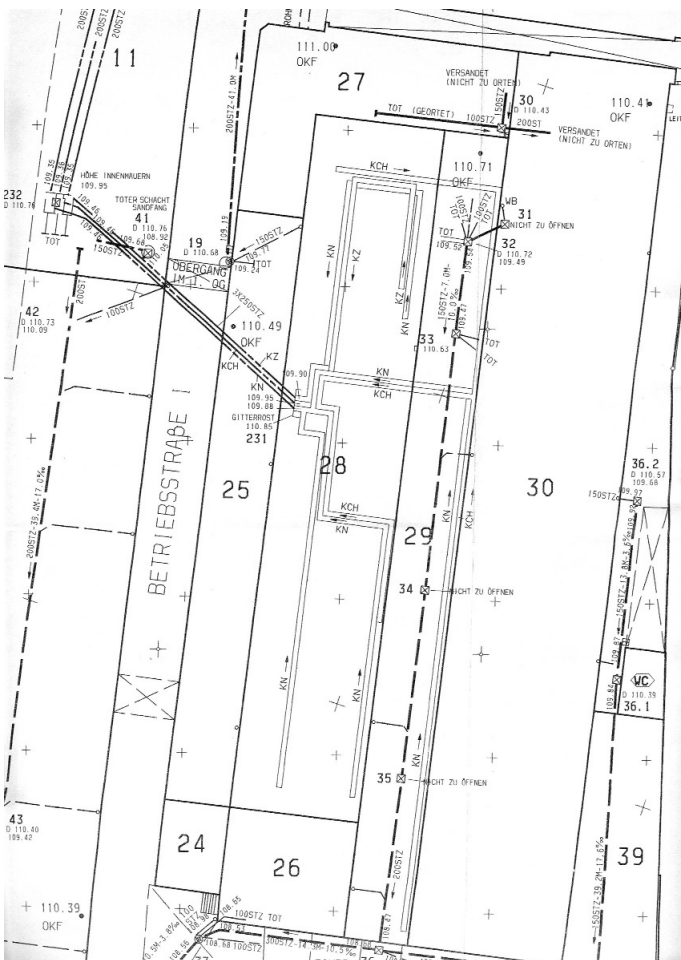
Das sich hier sammelnde Wasser weist erhebliche Gehalte an Chromat, Nickel und Zink auf (Tabelle 1). Chrom ist hier der kritischste Parameter, weil es in seiner sechswertigen Form (Chromat) toxisch und kanzerogen wirkt.

## Verfahrensauswahl und -beschreibung

Die Firma IBL Umwelt- und Biotechnik GmbH wurde mit der Aufgabe betraut, ein möglichst kostengünstiges und effizientes Reinigungsverfahren für das anfallende, belastete Wasser zu entwickeln und einzusetzen.



1: Lageplan des Werks mit Erkundungen und Sanierungsaktivitäten



**2: Kanalisationsplan ehemalige Galvanik** (KN = Kanal mit neutralisiertem Wasser, KCH = Kanal mit chromhaltigem Wasser, KZ = Kanal mit cyanidhaltigem Wasser)



**3: Innenansicht ehemalige Galvanik**

Chrom(VI) ist traditionell bei der Abwasseraufbereitung in Betrieben der Metallveredelung anzutreffen und muss dort entgiftet werden. Da sich sechswertiges Chrom aus dem belasteten Wasser ohne großen Aufwand weder fällen noch geeignet immobilisieren lässt, ist eine Reduktion zu dreiwertigem Chrom erforderlich. Hierfür stehen verschiedene Reduktionsmittel wie Schwefeldioxid und Sulfite (Natriumbisulfite, Natriumdithionit, etc.), Eisen(II)-Verbindungen, Bariumsalze bzw. Verfahren mit kathodischer Reduktion zur Verfügung [1]. Die für eine Schwermetallentfernung allgemein geeigneten Ionenaustausch-Verfahren erfordern einen kostenintensiven apparativen Aufwand für die Harzregenerierung sowie die Behandlung und Entsorgung der Regenerate.

Für die vorliegende Problematik mit den gefundenen Schwermetallgehalten wurde ein zweistufiges Verfahren mit geringem Personal- und Apparateaufwand konzipiert

(Bild 4). Es besteht aus einer Reduktionsstufe mit anschließender Absorption. Die Reduktionsstufe umfasst einen Reaktionsbehälter mit Mischer und Trockengutdosierung. In diesem Fall bietet sich Natriumdithionit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) wegen seiner einfachen Handhabung beim Trockendosieren an. Der Reduktionsprozess wird über die Redoxspannung im Zu- und Ablauf gesteuert.

Traditionell wird in der Metall verarbeitenden Industrie das entstehende Chrom(III) anschließend als Chrom(III)-hydroxid gefällt [2]. Das hier anfallende Wasser weist nur wenige mg/l Schwermetall auf, weshalb eine Fällung/Flockung unverhältnismäßig aufwändig wäre. Hier hat sich die Verwendung eines neuartigen Absorptionsmittels mit angepasster Festbettfilter-Technologie bewährt, welche im vorliegenden Fall als zweite Stufe realisiert wurde.

Dieses als „Absorptionsmittel 3“ bezeichnete Produkt ist im Wesentlichen aus tonmineralähnlichen Mineralien aus

der Gruppe der AFM-Phasen aufgebaut. Diese Phasen bestehen hauptsächlich aus den Erdalkalitionen  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$ , den dreiwertigen Ionen  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  sowie  $\text{Si}^{4+}$  und Kristallwasser. Sie zeichnen sich durch eine sehr breite chemische Variabilität aus.

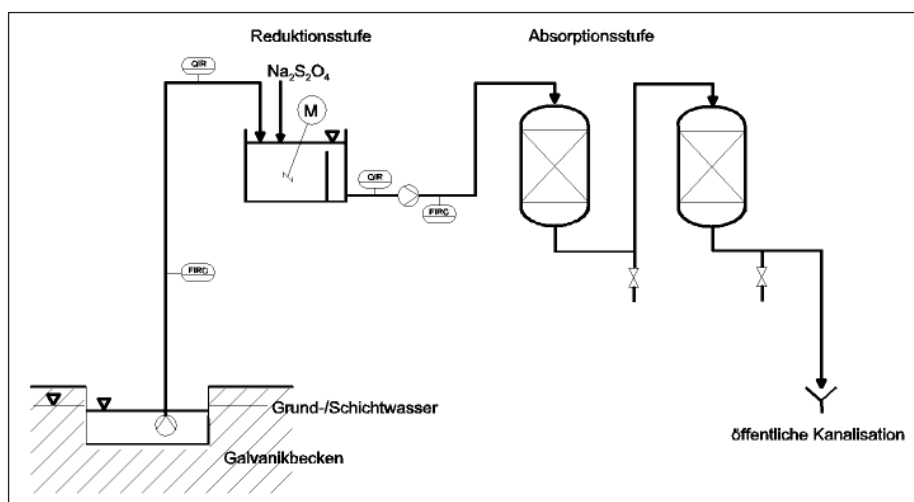
Durch ein besonderes Herstellungsverfahren erreicht man, dass sehr kleine, kristallographisch amorphe Minerale mit sehr hoher Reaktivität erzeugt werden. Das als Granulat hergestellte „Absorptionsmittel 3“ wirkt zum einen als Ionenaustauscher. Schwermetallionen wie  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  und  $\text{Cd}^{2+}$  werden gegen Erdalkalitionen ausgetauscht. Dreiwertige Ionen wie  $\text{Cr}^{3+}$  werden im Austausch gegen dreiwertige  $\text{Fe}^{3+}$ - oder  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen eingebunden. Es handelt sich demnach nicht um eine Anlagerungsbindung (Adsorption), sondern um eine Aufnahme in den Kristallverbund (Absorption). Auf diese Weise sind sehr geringe Ablaufkonzentrationen bei gleichzeitig hoher Beladungskapazität erreichbar. Durch die starke Affinität der Schwermetalle an das Absorptionsmittel ist sogar die Entfernung von Schwermetallen aus Lösungen, die Komplexbildner enthalten, möglich.

Beim Chromat sorgt weiterhin das Ineinandergreifen von zwei Wirkmechanismen für eine zuverlässige Reinigung des Wassers auf Gehalte, die deutlich unter den Einleitgrenzwerten liegen:

**1. Reduktion:** Chrom(VI) wird durch Zugabe eines Reduktionsmittels zu Chrom(III) reduziert. Das Reduktionsmittel wird dabei im leichten Überschuss zugegeben. Das überschüssige Reduktionsmittel führt auf der Schüttung mit dem Absorptionsmittel durch Reduktion von Teilen des im Absorptionsmittel enthaltenen Eisens zur Bildung von „Green Rust“, welcher seinerseits ein starkes Reduktionsmittel darstellt. Damit kann ausgeschlossen werden, dass eventuell nicht reduziertes Chrom(VI) die Schüttung passiert. Zugleich findet eine vollstän-

Parameter	Einheit	Konzentration vor Aufbereitung	Konzentration nach Aufbereitung	Schwellenwerte Indirekteinleiter-Verordnung (Hessen)
Arsen	mg/l	<0,005	–	0,1
Blei	mg/l	<0,01	–	0,2
Cadmium	mg/l	0,003	–	0,005
Chrom(VI)	mg/l	1,6	<0,005	0,05
Chrom gesamt	mg/l	2,3	<0,01	0,2
Cyanid gesamt	mg/l	<0,01	–	0,05
Kupfer	mg/l	0,19	–	0,2
Nickel	mg/l	2,5	<0,02	0,2
Quecksilber	mg/l	<0,001	–	0,005
Zink	mg/l	1,1	<0,01	0,5

**Tab. 1: Schwermetallanalytik Sickerwasser aus Galvanik**



4: Verfahrensschema der Anlage

dige Ausnutzung des Reduktionsmittels statt.

**2. Absorption:** Chrom(III) wird von dem Absorptionsmittel absorbiert, sodass nicht nur der Chrom(VI)-Gehalt sondern auch der Gehalt an Gesamtchrom im Ablauf des Filters die Grenzwerte für Indirekt- oder Direktleitung zuverlässig unterschreitet.

## Ergebnisse und Kosten

Die vorhandenen Schadstoffgehalte wurden mit diesem Verfahren dauerhaft auf Konzentrationen kleiner der gesetzlichen Einleitgrenzwerte, über weite Strecken sogar unter die Nachweisgrenzen gereinigt. Die erreichten Massenbelastungen sind aufgrund der Abhängigkeiten von der Schadstoffzusammensetzung und den Milieuparametern des Einzelfalls spezifisch. Die Standzeiten und Beladepazitäten des eingesetzten Mittels gehen bei vergleichenden Untersuchungen deutlich über die vergleichbarer Adsorptionsmittel hinaus.

Die maximalen Beladepazitäten für verschiedene Schwermetalle unter konstanten Einsatzbedingungen (Filtergeschwindigkeiten, Leerbett-Aufenthaltszeiten) sind in **Tabelle 2** zusammengefasst. Die Werte gelten für mittelharte Wasser mit mittlerer Leitfähigkeit bei Abwesenheit von Komplexbildnern und Zulaufkonzentrationen von 50 mg Schwermetall pro Liter. Als maximale Beladung ist der Wert definiert, bei dem die Ablaufkonzentration den jeweiligen Einleitgrenzwert für Abwasser bei Indirektleitung (Hessen) erreicht. Demnach resultieren aus höheren Einleitgrenzwerten aus Verordnungen anderer Länder auch höhere maximale Beladungswerte.

Ein weiterer entscheidender Vorteil des vorgestellten Verfahrens ist, dass kein Chromhydroxid-Schlamm anfällt, welcher zu einer Aufwendungen für Filterrückspülungen nach sich zöge und zum anderen Entsorgungskosten für Schlammbehandlung und -entsorgung erzeugen würde.

Die Handhabung des Verfahrens wird weiterhin dadurch erleichtert, dass der Durchbruch von Schadstoffen nicht schlagartig erfolgt, sondern die Ablaufwerte langsam ansteigen und somit frühzeitig für den

Betreiber erkennbar sind. Dies führt zu erheblichen Einsparungen bei den Aufwendungen für die Reinwasseranalytik.

Die Ergebnisse aus einem Pilotversuch mit diesem Verfahren waren so überzeugend, dass diese Technologie an weiteren Stellen des stillgelegten Werks eingesetzt wurde.

Im vorliegenden Fall beliefen sich die Behandlungskosten inklusive Anlagenabschreibung auf umgerechnet 1,62 Euro pro m<sup>3</sup> aufbereiteten Wassers. Unter Berücksichtigung anderer Randbedingungen muss mit Gesamtkosten zwischen 0,50 und 2,00 Euro pro m<sup>3</sup> aufbereiteten Wassers gerechnet werden.

## Weitere Anwendungsmöglichkeiten

Das geschilderte neuartige Absorptionsverfahren findet zu einer Anwendung bei **„Pump+Treat“-Verfahren**. Das eingesetzte Absorptionsmittel eignet sich als Filterschüttung für handelsübliche Adsorberbehälter. Der Korngrößenbereich (1 bis 4 mm) des Materials sorgt für einen geringen hydraulischen Widerstand. Nach der Beladung des Granulates kann dieses jederzeit einfach und ohne großen technischen Aufwand ausgetauscht werden. Da es sich um ein rein anorganisches Material handelt, ist die Entsorgung unproblematisch und gesichert.

Der Einsatz als **Suspensionsverfahren** in Fällen, wo die herkömmliche Fällung/Flockung an ihre technischen und wirtschaftlichen Grenzen stößt, ist ebenfalls möglich.

Das Verfahren hat sich bereits bei der Aufbereitung von Industrieabwasser, bei der Grundwasseranreicherung und bei der Reinigung von Deponiesickerwässern bewährt. Sogar in Anwesenheit problematischer Komplexbildner beweist sich die Leistungsfähigkeit dieser Technik.

Durch seine bereits im großskaligen Versuch getestete Langzeitstabilität bei der Immobilisierung von As(III)/As(V)-Verbindungen im Grundwasser unter reduzierenden und oxidierenden Verhältnissen bietet sich dieses Material z. B. zum Einsatz bei **„Funnel+Gate“-Techniken** an.

Parameter	maximale Beladung bei Schwellenwert	Schwellenwerte Indirektleitung-Verordnung (Hessen)
Arsen	[Gew.-%] >0,5	[mg/l] 0,1
Blei	>4,0	0,2
Cadmium	>2,5	0,005
Chrom gesamt	>0,5	0,2
Kupfer	>9,0	0,2
Nickel	>2,5	0,2
Zink	>9,0	0,5

Tab. 2: Maximale Massenbelastungen für verschiedene Schwermetalle

### Literaturhinweise:

[1] Hartinger, L.: „Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik“, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag, München 1991.

[2] Winkel, P.: „Wasser und Abwasser, Behandlung und Kreislaufführung in der Galvanotechnik und Metallindustrie“, 2. Auflage, Leuze Verlag, Bad Saulgau 1992.