

# Ungewöhnliche Lösungskonzepte bei der biologischen Reinigung von Industrieabwässern

Dr. Manfred Morper

Biologisch abbaubare Abwasserinhaltsstoffe werden in anaeroben und aeroben Abwasseranlagen durch mikrobiellen Stoffwechsel eliminiert. Die eingesetzten biologischen Systeme verfügen jedoch noch über weitere, wenig beachtete Eigenschaften, die sich zur Elimination von toxischen und biologisch nicht abbaubaren Stoffen wie Cyanid, Schwermetallen und Lignin aus entsprechend belasteten Industrieabwässern nutzen lassen.

## 1. Biologische und chemische Abwasserbehandlung – Kombinationen statt Alternativen

Für biologisch abbaubare Abwasserinhaltsstoffe sind biologische Abwasserreinigungsverfahren selbstverständlich. Bei

toxischen und biologisch nicht abbaubaren Substanzen greift man zu physikalischen und chemischen Prozessen zu meist deutlich höheren Investitions- und Betriebskosten als bei biologischen Umsetzungen.

Eine solche alternative Verfahrenswahl liegt nahe. Man kennt die Wirkungsweise biologischer Systeme und die den anaeroben oder aeroben Stoffwechseln zugrunde liegenden Biokonversionen. Man weiß, welche Ergebnisse man bei den praktisch immer im nicht sterilen Milieu ablaufenden Umsetzungen in der Praxis erwarten kann.

Andererseits sind auch die meisten Problemstoffe industrieller Abwässer und ihr chemisches und biochemisches Reaktionsverhalten gut genug untersucht, um abschätzen zu können, wofür biologische Verfahren möglich und sinnvoll sind, und wofür nicht.

Man kann biologische und chemische Verfahrensstufen jedoch auch so kombinieren, daß sie sich gewissermaßen gegenseitig unterstützen und zusammen Reinigungsleistungen erbringen, die bei alternativer Verfahrensweise technisch und/oder wirtschaftlich nicht möglich sind.

Am Beispiel ausgewählter toxischer und biologisch nicht abbaubarer Schadstoffe, die häufig in Industrieabwässern vorkommen, soll nachfolgend demonstriert werden, welche gute Dienste biologische Verfahren selbst bei der Elimination solcher Substanzen leisten können, wenn man sich einige zwar allgemein bekannte, aber wenig beachtete Eigenschaften biologischer Systeme zu Nutze macht.

Stellt man die bei aeroben und anaeroben Abbauvorgängen ablaufenden biochemischen Umsetzungen den chemischen Reaktionen von Problemstoffen gegenüber, so entdeckt man vielfach Synergien,

die sich zu Lösungskonzepten entwickeln lassen. Ungewöhnlich, oder besser ungewohnt, daran sind nicht die einzelnen Verfahrensschritte an sich, sondern das Zusammenspiel von biologischen und chemischen Umsetzungen.

So kann man z. B. durch chemische Vorbehandlung eine ursprünglich nicht gegebene biologische Abbaubarkeit herbeiführen. Aber auch der umgekehrte Fall der biologischen Konditionierung für eine nachgeschaltete chemische Behandlung kann sinnvoll sein. Schließlich lassen sich auch Stoffwechselprodukte biologischer Umsetzungen als praktisch kostengünstige Behandlungskemikalien nutzen.

## 2. Cyanid

### 2.1 Schadstoffcharakteristik und Vorkommen

Blausäure (HCN) und ihr Anion, das Cyanid (CN<sup>-</sup>), sind extrem giftige Verbindungen und bereits in geringen Dosen toxisch, auch für Mikroorganismen in der Biozönose aerober Abwasseranlagen. Die Giftigkeit beruht auf der Blockierung eines Enzyms der Atmungskette, der Eisen-III-cytochromoxidase. Grenzwerte für die Einleitung cyanidhaltiger Abwässer in Gewässer und Kanalisationen verlangen daher immer eine praktisch vollständige Elimination von Cyanid. Ins Abwasser gelangen Cyanide als Chemikalienverluste in cyanidverarbeitenden Betrieben (Galvaniken) und chemischen Fabriken (Acrylnitrilherstellung), aber auch als unvermeidbare Nebenprodukte bei thermischen Umsetzungen kohlenstoff- und stickstoffhaltiger Verbindungen (Erdölraffinerien, Kokereien).

### 2.2 Herkömmliche Behandlungsverfahren und ihre Nachteile

Abgesehen von Strippverfahren mit anschließender Verbrennung, wie sie in großen Chemiekomplexen üblich sind, und der nur noch historisch interessanten Ausfällung als Berliner Blau (komplexes Eisencyanid)  $\text{Fe}^{\text{III}}_4 [(\text{Fe}^{\text{II}} (\text{CN})_6)_3]$ , sind Oxidationsverfahren [1] die üblichen Methoden der Cyanidentgiftung. Dabei wird Cyanid (CN<sup>-</sup>) chemisch zum weniger giftigen Cyanat (CNO<sup>-</sup>) oxidiert, das zu Ammoniak und Bicarbonat zerfällt. Vor allem in der Galvanotechnik war lange Zeit die Chlorbleichlaugung mit dem Wirkstoff Natriumhypochlorit (NaOCl) das übliche Oxidati-

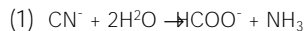
onsmittel [1], bis man feststellte, daß sich dabei in Nebenreaktionen mit organischen Abwasserinhaltsstoffen giftige Organochlorverbindungen (AOX) bilden [2].

Heute werden Oxidationen mit aktivierten Sauerstoffverbindungen wie z. B. Wasserstoffperoxid oder Ozon bevorzugt. Enthalten die jeweiligen Abwässer auch andere leicht oxidierbare Substanzen (z. B. Sulfid, Sulfit, Thiosulfat, Rhodanid, Nitrit, Eisen II, organische Hydroxyl- und Ketoverbindungen), verbrauchen diese ebenfalls Oxidationsmittel, so daß der Oxidationsmittelverbrauch ein Vielfaches des stöchiometrischen Bedarfs von Cyanid erreichen kann.

Wenig beachtet bleibt auch die Tatsache, daß nach Oxidation und Hydrolyse noch Ammonium vorhanden ist. Da inzwischen auch meist der Stickstoffgehalt von Abwässern begrenzt ist, muß dieses ebenfalls beseitigt werden. Zwar ist dies in biologischen Systemen ohne weiteres durch Oxidation zu Nitrat (Nitrifikation) und anschließende Reduktion zu Stickstoff (Denitrifikation) möglich. Die Denitrifikation benötigt jedoch ein Reduktionsmittel, das, sofern das Abwasser selbst nicht ausreichend Elektronendonoren enthält, als Chemikalie (z. B. Methanol) extern zudosiert werden muß, und dann weitere Investitions- und Betriebskosten verursacht.

### 2.3 Synergien

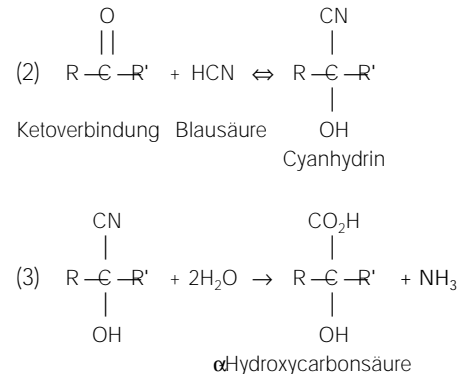
Geringe Cyanidkonzentrationen können in adaptierten aeroben, biologischen Abwasseranlagen durchaus abgebaut werden, wobei Cyanid zu Formiat hydrolysiert wird (1), eine Reaktion, die rein chemisch nur bei hohen Drücken und/oder Temperaturen abläuft [1].



Weniger bekannt ist, daß Cyanid organisch gebunden in der Natur vorkommt, z. B. im Amygdalin, einem Glykosid aus Bittermandeln und Steinobstkernen

(Bild 1), das bei hydrolytischer Zersetzung in Glukose, Benzaldehyd und Blausäure zerfällt, wobei der charakteristische Bittermandelgeruch der Blausäure auftritt.

Amygdalin ist ein Kondensationsprodukt aus Glukose und dem Cyanhydrin Mandelsäurenitril. Cyanhydrine sind in der organischen Chemie gut bekannte Substanzen [4], die sich leicht durch Umsetzung von Cyanid mit Ketoverbindungen (Aldehyde, Ketone) erhalten lassen. Man verwendet sie, um Kohlenstoffgerüste zu „verlängern“ (2) und verseift sie zu  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren (3).



Die einfachste Ketoverbindung ist der Formaldehyd (R, R' = H), aus dem sich auf diese Weise das Formaldehyd-Cyanhydrin oder Glykonitril gewinnen läßt [5]. Daraus entsteht durch Hydrolyse die Glykolsäure oder Hydroxyessigsäure, ein Naturstoff, der in Fruchtsäften und im Zuckerrohr vorkommt. In der Literatur für chemische Abwasserbehandlungsverfahren ist ein analoger Verfahrensweg durchaus beschrieben [1], allerdings werden als Reaktionsbedingungen pH-Werte > 10, Temperaturen > 50°C und die zusätzliche Zugabe von Wasserstoffperoxid genannt, also insgesamt eher prohibitive Voraussetzungen für eine praktische Anwendung.

Kombiniert mit einem biologischen System läßt sich jedoch eine vollständige Schadstoffelimination bei Umgebungsbedingungen formulieren:

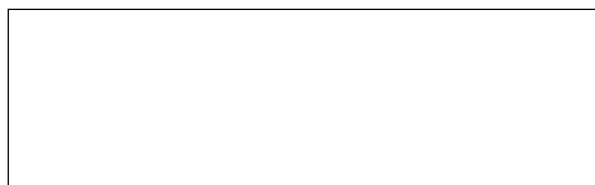
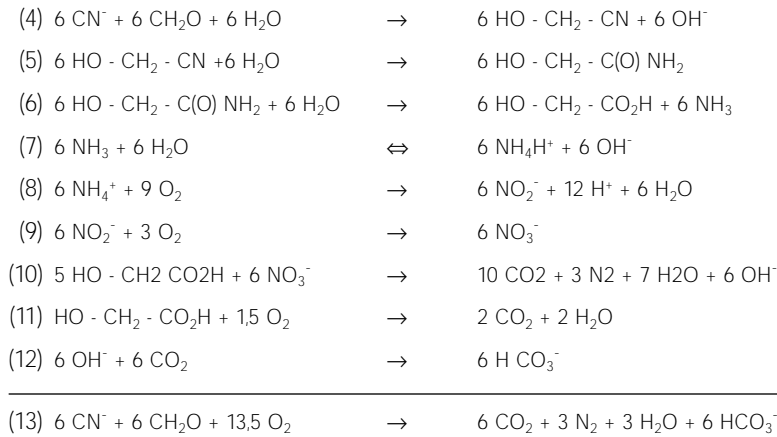


Bild 1 — Amygdalin, das  $\beta$ -Gentiobiosid des linksdrehenden Mandelsäurenitrils — eine natürlich vorkommende, ungiftige Cyanverbindung nach [3].



Gleichung (13), als Summe von (4) - (12), zeigt somit, wie durch Kombination von chemischen und biochemischen Umsetzungen aus zwei Schadstoffen ausschließlich mineralische Naturstoffe werden, ohne daß hierfür, außer Sauerstoff, noch andere Hilfsstoffe benötigt werden.

## 2.4 Praktische Anwendung

In einer Stahlwerkskokerei in Australien, für die Linde 1991/92 eine mehrstufige Abwasseraufbereitungsanlage errichtet hat [6] [7], fällt aus einer Koksgasverdichterstation ein Kondensat an, das, neben hoher

Bild 2a —  
Formaldehydvorratslager (rechts) und  
Entgiftungsreaktor für cyanidhaltiges  
Koksgaskondensat in einem australischen  
Stahlwerk.

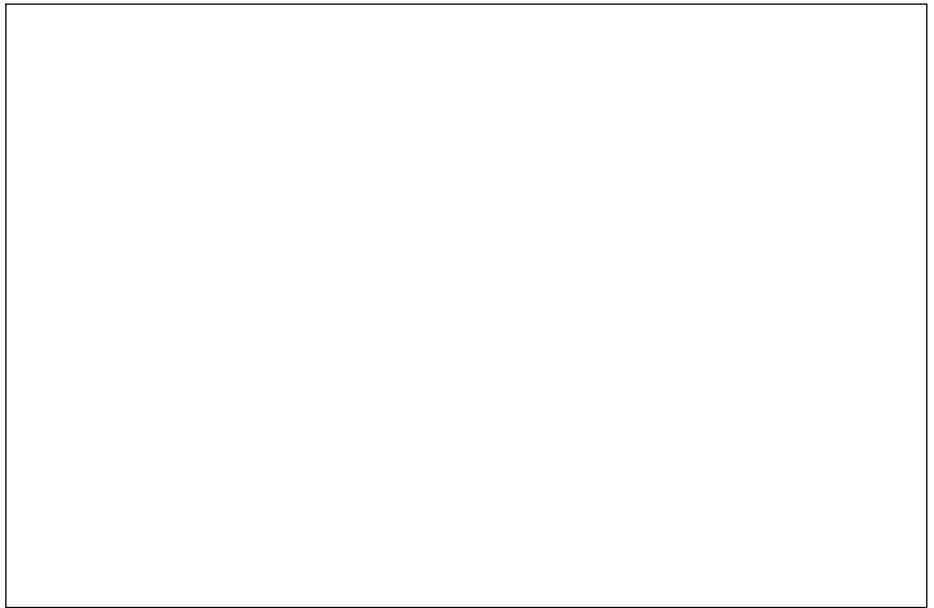
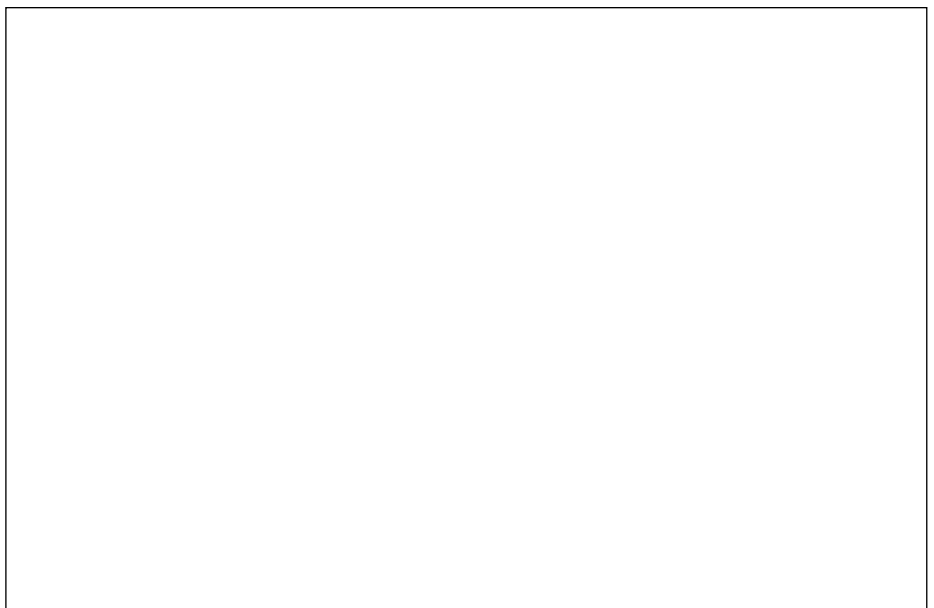


Bild 2b —  
Zweistufige biologische Behandlungsanlage  
für Kokereiabwasser in Australien, in  
dem zu Glykonitril umgesetztes Cyanid  
weiter abgebaut wird.



organischer Belastung, Cyanidgehalte bis > 1200 mg/l enthält. Zusammen mit den Cyanidgehalten des Hauptstroms ergäbe das im Zulauf zur Abwasseranlage Cyanidgehalte von deutlich mehr als 100 mg/l, und damit ein hohes Vergiftungsrisiko für die Biozönose. Durch Umsetzung dieses Teilstroms mit Formaldehyd wird dessen Cyanidgehalt unter die Nachweisgrenze gesenkt. Nach Vermischung mit dem Hauptstrom laufen die Reaktionen (5) - (12) im zweistufigen biologischen Teil der Anlage ab. Der Formaldehyd-Teilstromreaktor und der Biologische Anlagenteil sind in den Bildern 2a und 2b wiedergegeben.

## 3. Schwermetalle

### 3.1 Schadstoffcharakteristik und Vorkommen

Schwermetalle sind ubiquitäre Schadstoffe, deren toxische Auswirkung auf Lebewesen z. B. in der Wechselwirkung von gelösten Ionen mit biologisch aktivem Material unter Chelatbildung mit funktionellen Gruppen und daraus resultierender Blockierung reaktiver Zentren von Enzymen besteht. Metalle lassen sich nicht in andere Stoffe umwandeln, so daß die Abtrennung aus Abwässern ausschließlich in einer Aufkonzentrierung und Überführung in einen chemisch und biologisch möglichst inerten Zustand bestehen kann. Schwermetalle finden sich in vielen Industrieabwässern, so z. B. bei Betrieben, die Schwermetalle be- und verarbeiten (Hütten, Gießereien, Härtereien, Leiterplattenwerke, Galvaniken etc.), aber auch dort, wo schwermetallhaltige Hilfsstoffe (z. B. Katalysatoren) verwendet werden, und sogar in der Lebensmittelindustrie (z. B. Brennereien) [8]. Die Grenzwerte für die Einleitung in Kanalisationen und Gewässer liegen meist deutlich unter 1 mg/l, für besonders giftige (Hg) auch unter 0,1 mg/l.

### 3.2 Herkömmliche Behandlungsverfahren und ihre Nachteile

Traditionell überwiegen die Fällungsreaktionen, bei denen die gelösten Schwermetallionen durch Zugabe anionischer Reaktanten (z. B. Hydroxylionen, Sulfid, Carbonat, organische Fällmittel bzw. geeigneter Mischungen) in schwerlösliche Verbindungen überführt werden, die sich mechanisch (Sedimentation, Filtration) abtrennen lassen. Die Reagentien sind

Verbrauchsstoffe und stellen den Hauptkostenfaktor dieser Behandlungsverfahren dar. Enthalten die Abwässer auch andere Stoffe, die mit den Metallen in Wechselwirkung treten, z. B. organische Verbindungen, sind die Abscheidewirkungsgrade bei vernünftigem Chemikalienverbrauch oft unzureichend. Dazu kommt eine deutliche Aufsalzung der Abwässer, da in der Regel nur die anionische Komponente des Fällungsmittels genutzt wird, während die kationische (z. B. Alkalimetalle) im Abwasser verbleibt. Manche synthetischen organischen Fällungsmittel [1] sind ökologisch selbst nicht unbedenklich.

### 3.3 Synergien

Manche Schwermetalle (z.B. Fe, Cu, Ni, Zn) sind lebenswichtige Spurenelemente für den Metabolismus von Organismen. Die Metallionen bilden hierzu stabile Verbindungen (sog. Chelate) mit organischen Molekülen. Auch zur Unterdrückung der Toxizität von Schwermetallen (Cd, Hg) haben sich Chelatbildungen als Mechanismus bewährt. So bilden z. B. Pflanzen und Pilze besondere Peptide, sog. Phytochelatine, deren Sulfhydrylgruppen gewissermaßen als organische Sulfide wirken und Schwermetalle in Form stabiler Mercaptidkomplexe binden [9].

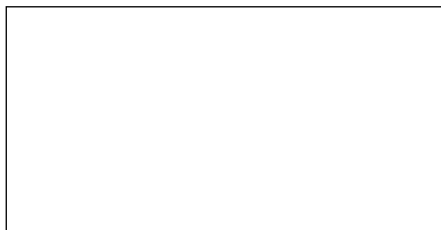


Bild 3 — Biosorptive Schwermetallfixierung durch spezifische sulfhydrylhaltige Peptide — Struktur eines Phytochelatin-Komplexes nach Zenk [9].

Bild 3 zeigt die schematische Struktur eines solchen Peptid-Schwermetallkomplexes. Manche Organismen können sich mit geradezu unglaublich hohen Konzentrationen von Schwermetallen arrangieren. So wurde bei einem Exemplar des auf der Nickelinsel Neukaledonien beheimateten Baumes *Sebartia Acuminata* in der Trockenmasse des Pflanzensaftes 18,5% Nickel gefunden [10].

Die Eigenschaft von Schwermetallen, sich an und in Biomasse anzureichern, bzw.

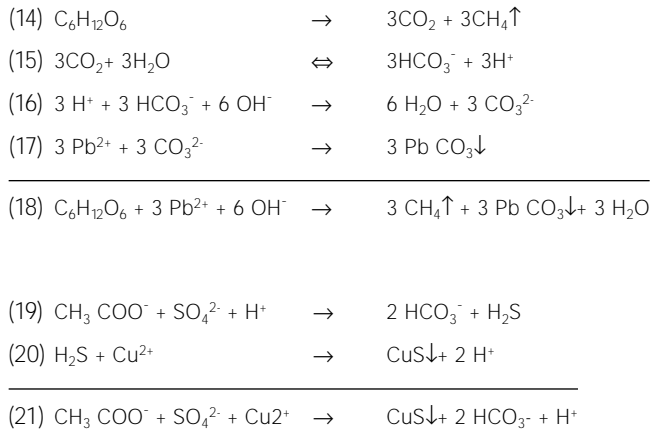
ihre Fähigkeit, sich mit Reaktionsprodukten von Biokonversionen zu schwerlöslichen Verbindungen umzusetzen, läßt sich dazu benutzen, Schwermetalle aus Abwässern ganz oder zumindest weitgehend chemikalienfrei abzutrennen. Voraussetzung ist, daß der Stoffwechsel der beteiligten aktiven Biomasse aufrecht erhalten bleibt, so daß sich einerseits die reaktiven Zentren für die Bioakkumulation ständig erneuern, und andererseits die für die Ausfällung schwerlöslicher Verbindungen erforderlichen Anionen ständig biogen nachgeliefert werden. Grundsätzlich sind sowohl aerobe wie anaerobe Biomassen zur Schwermetallabscheidung befähigt, wobei sich bei anaeroben Systemen gewisse praktische Vorteile abzeichnen.

Neben speziellen biogenen Schwermetallfängern wie den Phytochelatinen oder Metallothioneinen lassen sich die Zellwände von Mikroorganismen als Biopolymere (z. B. Proteine, Polysaccharide etc.) auffassen, deren monomere Ausgangsverbindungen über funktionelle Gruppen verfügen, die, sofern sie nicht an der Ausbildung der Polymergerüste beteiligt sind, über eine Restreaktivität verfügen, z. B. über die Fähigkeit, Protonen gegen Schwermetallionen auszutauschen (Ionen-austausch). Von funktionellen Gruppen mit Schwefel- und Stickstoffatomen können festere Bindungen in Form von Chelaten erwartet werden. Ein Überblick von Schwermetallbindungen an Biopolymere findet sich bei Hunt [11].

Daneben lassen sich jedoch auch biochemische und chemische Reaktionen kombinieren, um Schwermetalle in schwerlöslicher Form zu binden. So findet beim anaeroben Abbau organischer Stoffe eine Umwandlung in Biogas [12] statt, was chemisch einer Disproportionierung in Methan und Kohlendioxid entspricht (14). Letzteres verbleibt je nach pH-Wert z.T. gelöst als Carbonat und Hydrogencarbonat im Abwasser und kann mit gewissen Schwermetallionen (z. B. Blei) schwerlösliche Carbonate bilden (17).

Industrieabwässer enthalten in der Regel Sulfat, das von den in Anaerobkulturen vorhandenen sulfatreduzierenden Bakterien in Sulfid umgewandelt wird (19) und mit zahlreichen Schwermetallen unlösliche Sulfide bilden kann (20).

Ähnliche Beziehungen lassen sich für biogen induzierte Phosphatfällungen und Chromatredaktionen aufstellen.

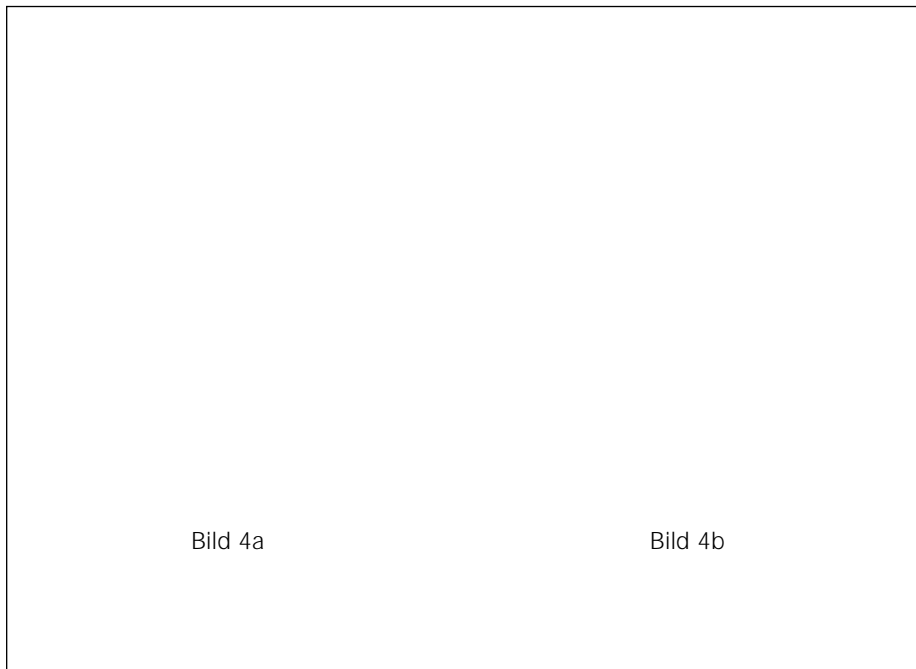


### 3.4 Praktische Anwendung

Ausgehend von der Erfahrung, daß anaerober Stoffwechsel und Schwermetallelimination bei geeigneten Reaktionsbedingungen zusammenspielen [8], wurde bei Linde ein Verfahren zur biologischen Schwermetallelimination entwickelt [13], bei dem das schwermetallhaltige Abwasser, ggf. mit anorganischen und organischen Nährstoffen versetzt, im Aufstrom durch ein anaerobes Schlammbett geleitet wird, wo die beschriebenen biochemischen und chemischen Umsetzungen simultan ablaufen.

Das Verfahren wird bei Abwässern unterschiedlicher Herkunft (Leiterplattenherstellung, Galvanik, Elektronikfertigung, Metalloberflächenbehandlung, Buntmetallgießerei, Wäscherei) unter dem Markennamen METEX® eingesetzt. Die biologisch aktiven anaeroben Schlammbetten erreichen mehrjährige Standzeiten und Schwermetallgehalte von über 50% in der Trockenmasse [14].

Daß die Schwermetallelimination und -akkumulation tatsächlich durch das Zusammenwirken biochemischer und chemischer Mechanismen zustande



Anteile der Bindungsformen der Schwermetalle Blei (Bild 4a) und Kupfer (Bild 4b) im anaeroben Schlammbett eines METEX®-Reaktors zur biologischen Schwermetallelimination aus Abwasser der Leiterplattenfertigung in Abhängigkeit von der Reaktorhöhe nach ca. 1 Jahr Laufzeit.

kommt, konnte in Untersuchungen [15] [16] bestätigt werden. Durch sequentielle Schwermetallextraktion wurden in Schlammproben aus einem technischen METEX®-Reaktor bei einem Leiterplattenhersteller mit mehr als einem Jahr Laufzeit die Bindungsmechanismen der akkumulierten Schwermetalle untersucht. Es fanden sich, je nach Metall und Entnahmestelle der jeweiligen Schlammproben, unterschiedliche Anteile der einzelnen Metallspezies. In allen Fällen wurden sowohl adsorbierte und organisch gebundene Schwermetallanteile als auch unlösliche Carbonate und Sulfide gefunden.

Die Anlage arbeitete 1996 noch immer mit dem bei der Inbetriebnahme 1991 eingefüllten Schlammbett. Außer Neutralisationsmittel werden keine Chemikalien benötigt.

## 4. Lignin

### 4.1 Schadstoffcharakteristik und Vorkommen

Lignin, nach der Zellulose das zweithäufigste Biopolymer der Natur, ist der Stoff, dem verholzte Pflanzen ihre mechanische Stabilität und ihre Widerstandsfähigkeit gegen mikrobielle Zersetzung verdanken. Chemisch handelt es sich um Propylphenolderivate, die über Kohlenstoffverknüpfungen, Ether- und Esterbindungen zusammenhängen.

Bild 6 gibt einen Ausschnitt eines Lignin-Makromoleküls wieder [17]. Bei der Zellstoffherstellung wird Lignin durch Sulfonierung oder Sulfidierung wasserlöslich und dadurch von der Zellulose abtrennbar. Während niedermolekulare Stoffe wie Kohlehydrate, Essigsäure oder Methanol, die beim Zellstoffaufschluß ebenfalls ins Abwasser gelangen, in biologischen Abwasserreinigungsanlagen gut abgebaut werden, widersteht sich das weitgehend intakt gebliebene Ligningerüst, wie zuvor in vivo, dem biologischen Abbau. Allenfalls partielle Oxidationen der Seitenketten und oxidative Kuppelungen der Phenolringe werden beobachtet, was zu Chromophorbildung durch konjugierte Doppelbindungen führt.

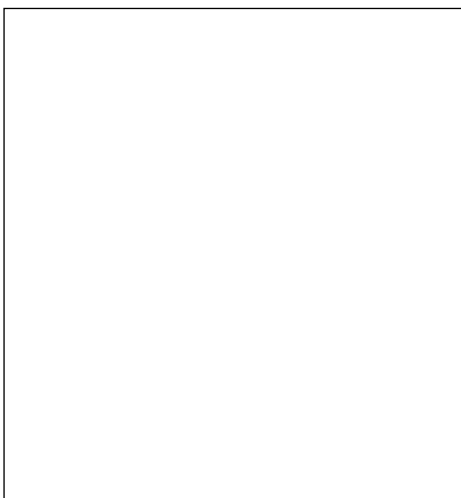
Zellstoffabwässer sind daher durch ein hohes CSB : BSB<sub>5</sub>-Verhältnis (3,5 - 4,5) und eine dementsprechend mäßige biologische Abbaubarkeit (CSB-Abbau ca. 50%), sowie eine auffallend dunkle Färbung gekennzeichnet. Die Dunkelfär-



Bild 5 — METEX®-Anlage zur biologischen Abtrennung von Schwermetallen (Kupfer, Nickel, Zink, Blei) aus Abwässern der Leiterplattenindustrie (Bioreaktoren und Mikrofiltration)

bung beeinträchtigt die Lebensverhältnisse der auf Lichteinstrahlung angewiesenen Gewässerorganismen und die Gewässernutzung durch Unterlieger. Da Lignin über lange Zeiträume allmählich doch biologisch abgebaut wird, tragen entsprechende Einleitungen zur Belastung des Sauerstoffhaushalts von Gewässern bei.

Bild 6 — Strukturelement des Lignins nach Freudenberg [17]



Nachbehandlung, z. B. die Fällung mit Aluminiumsalzen wird offenbar vereinzelt [18], [19] angewandt, hat sich aber wegen der hohen Betriebskosten (Beschaffung der Fällungsschemikalien, Entsorgung der Fällungsschlämme) nicht allgemein durchgesetzt. Die dabei unvermeidbare Abwasseraufsalzung ist ein Nachteil für eine evtl. Wasserwiederverwendung. Eine Zusammenstellung möglicher chemischer Behandlungsverfahren findet sich bei Hilleke [20].

#### 4.3 Synergien

Die nur partiell erfolgreiche aerobe Behandlung von Zellstoffabwässern läßt sich als Reaktionsgleichung in Form einer modifizierten Verbrennung (24) darstellen.

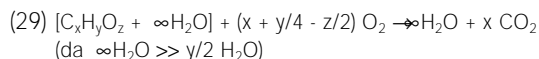
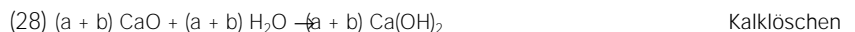
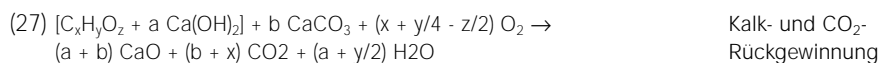
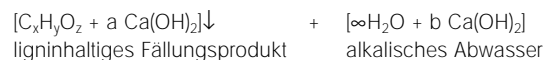
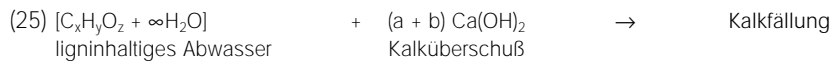
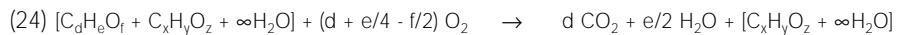
Dabei steht  $C_dH_eO_f$  für die abbaubare (Saccharide, organische Säuren) und  $C_xH_yO_z$  für die nicht abbaubare (Lignin) organische Schmutzfracht, denen bei typischen Zellstoffwerken jeweils zwei bis dreistellige Tagestonnen entsprechen. Dementsprechend groß sind auch die Mengen an anfallendem Kohlendioxid.

Betrachtet man das Ligningerüst in Bild 6, so fallen u.a. an den Seitenketten zahlreiche endständige Hydroxymethylgruppen auf, die sich chemisch als primäre Alkohole verstehen lassen.

Es ist bekannt, z. B. aus der Fermentationstechnologie, daß sich solche primären Alkohole mikrobiell leicht zu Carbonsäuren oxidieren lassen. Von höhermolekula-

#### 4.2 Herkömmliche Verfahren und ihre Nachteile

Moderne Zellstoffwerke versuchen durch möglichst hohe Kreislaufschließung sowie Eindampfung und Verbrennung die Abgabe ligninhaltiger Ablaugen ins Abwasser so gering wie möglich zu halten. Dem sind jedoch technische und wirtschaftliche Grenzen gesetzt. Eine chemische



a = mol ungelöstes  $Ca(OH)_2$

b = mol gelöstes  $Ca(OH)_2$

x = mol Ligninkohlenstoff

y = mol Ligninwasserstoff

z = mol Ligninsauerstoff

$\infty$  = Abwassermenge

ren Carbonsäuren ist wiederum bekannt, daß sie sowohl zur Ausbildung schwerlöslicher Calciumsalze neigen, als auch im alkalischen Milieu durch die negativen Carboxylatgruppen eine Affinität zu positiv geladenen Feststoffoberflächen haben und somit dort adsorbiert werden können.

Auf der Grundlage dieser Erkenntnisse lassen sich Reaktionsgleichungen für ein Verfahren zur kombiniert biologischen und chemischen Reinigung und Entfärbung von ligninhaltigen Zellstoffabwässern entwickeln:

Gleichung (29), als Summe von (25) - (28), entspricht somit einer Verbrennung des Lignins. Der Kalk-Kohlensäure-Kreislauf tritt in der Summengleichung nicht in Erscheinung, da Kalk und Kohlendioxid zurückgewonnen werden. Kohlendioxid entsteht demnach sowohl biogen nach Gleichung (24) als auch durch thermische Oxidation und Carbonatspaltung nach Gleichung (27). Abgesehen von den verlust- und ausschleusungsbedingten Nachschärfungen arbeitet ein solches Verfahren nahezu chemikalienfrei.

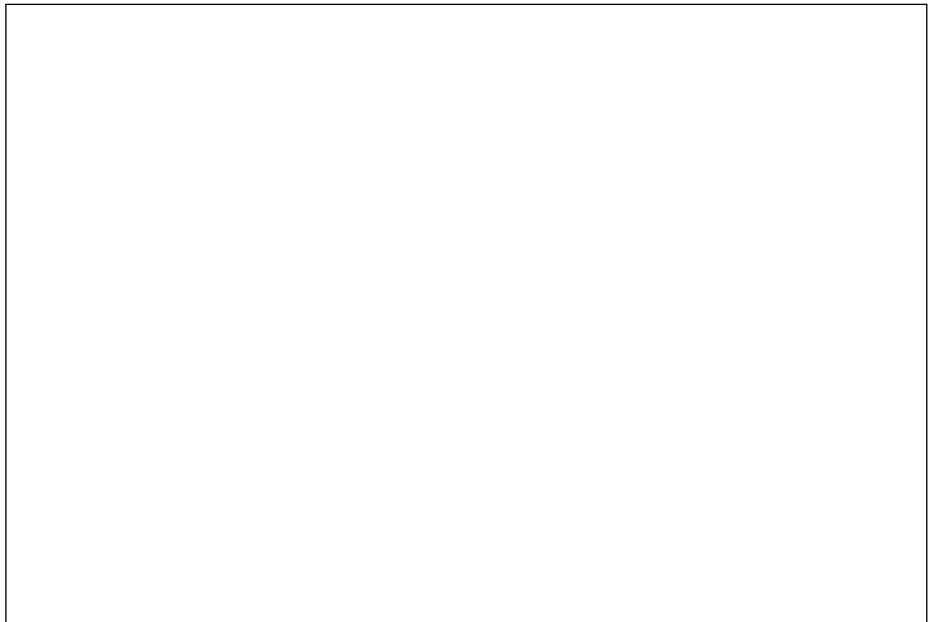


Bild 7 — Sauerstoffbegaste Belebungsanlage zur biologischen Reinigung von Zellstoffabwasser in den USA — Im Vordergrund das Abgasventil über den ein Teil des biogen erzeugten CO<sub>2</sub> in die Atmosphäre entweicht. Im Hintergrund die Sauerstofferzeugungsanlage.

Bild 8 —  
Kombinierte biologische und chemische Behandlung zur weitergehenden Reinigung von Zellstoffabwasser

- A Luftzerleger
- B Belebungsbecken (LINDOX®-System)
- C Nachklärbecken
- D Alkalischer Mischer
- E Absetzbehälter
- F Neutraler Mischer
- G Neutraler Absetzbehälter
- H Kammerfilterpresse
- I Brennofen (Calcinierleinrichtung)
- J Kalklösestation
- K Silo für Kalkstein

Die biologische Stufe (24) eliminiert den biologisch abbaubaren Teil der organischen Schmutzfracht, macht das Ligningerüst durch Partialoxidation fäll- und adsorbierbar und erzeugt mit CO<sub>2</sub> ein Neutralisationsmittel. Die chemischen Stufen (25) - (28), die sich stark an einen in Sulfatzellstoffwerken üblichen Kreislaufprozeß zur Rückgewinnung der Aufschlußchemikalien anlehnen, nutzen diese biologische Konditionierung und Reagensgewinnung, so daß letztlich für die Gesamtreaktion nur Sauerstoff als Verbrauchskemikalie anzusetzen ist.

#### 4.4 Praktische Anwendung

Ein Grund, warum das einfache Verfahrensprinzip nach den Gleichungen (24) - (28) bisher technisch nicht realisiert wurde, dürfte dem Umstand zu verdanken sein, daß sich eine klassische Neutralisation des alkalischen Abwassers nach der Kalkfällung (26) mit Mineralsäuren angesichts der großen Abwassermengen von Zellstoffwerken aus wirtschaftlichen Gründen verbietet. Biogen erzeugtes CO<sub>2</sub> nach Gleichung (24) steht in klassischen Belebungsanlagen für eine nachgeschaltete Nutzung jedoch nicht zur Verfügung, da es bei den offenen, luftbegasten Belebungsbecken in dem gewaltigen Abgasstrom nur in sehr geringer Konzentration enthalten ist und mit ihm in die Atmosphäre entweicht.

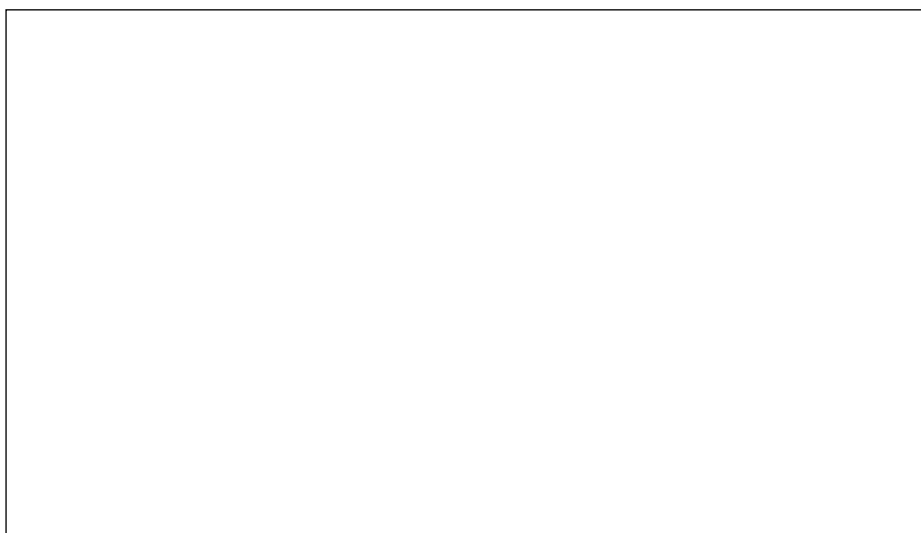
Es gibt jedoch ein Belebungsverfahren, bei dem das biogen erzeugte CO<sub>2</sub> prak-

**Bild 9 —**  
Chemische  
Behandlung eines  
in einer sauerstoff-  
begasten Belebungs-  
biologisch vorge-  
reinigten Sulfitzell-  
stoffabwassers  
nach Gleichung  
(25) und (26) —  
CSB-Elimination  
und Entfärbung



tisch vollständig erfaßt werden kann. Dabei handelt es sich um die sauerstoffbegaste Belebungs in geschlossenen Reaktoren. Weltweit gibt es wohl über 300

solche Anlagen, darunter schon mehr als 30 für Zellstoffabwässer, die von der Linde AG unter dem Markennamen LINDOX® errichtet werden [22].



**Bild 10 —** Entfärbung von biologisch vorgereinigtem Zellstoffabwasser mit einem Kalk-Kohlensäure-Verfahren nach Gleichung (25) und (26)

Bild 7 zeigt eine solche Anlage in einem amerikanischen Zellstoffwerk: Man erkennt den geschlossenen, mit Sauerstoff begasten Bioreaktor. Der vor Ort erzeugte Sauerstoff wird zu mehr als 90% verbraucht. Das dabei entstehende CO<sub>2</sub> findet sich konzentriert in einem kleinen Abgasstrom und gelöst im Abwasser. Auch in den LINDOX®-Anlagen gelangt es bisher letztlich ungenutzt in die Atmosphäre. Wegen der schlechten Abbaubarkeit des Lignins erreichen auch die LINDOX®-Anlagen in den Zellstoffabriken allein meist nur CSB-Abbaugrade um 50%. Da das erzeugte CO<sub>2</sub> jedoch erfaßbar vorliegt, läßt sich der zuvor beschriebene Kalk-Kohlensäure-Kreislauf als chemische Behandlungsstufe im Verbund mit der biologischen Stufe betreiben [23], [24].

Zusammen mit dem durch Carbonatspaltung rückgewonnenen CO<sub>2</sub> garantieren

die biogen (24) und chemisch (27) erzeugten CO<sub>2</sub>-Mengen eine für die Neutralisation und Kalkrückgewinnung mehr als ausreichenden CO<sub>2</sub>-Vorrat. Bild 8 zeigt ein vereinfachtes Verfahrensfießbild einer solchen kombinierten biologisch-chemischen Behandlungsanlage. Daß sich auf diese Weise bei Zellstoffabwässern bisher nicht erreichbare CSB-Abbaugrade und eine vollständige Entfärbung erreichen lassen, ergibt sich aus den Bildern 9 und 10. Am Beispiel eines in einer LINDOX®-Anlage vorgereinigten (CSB-Abbaugrad ca. 50%) Sulfitzellstoffabwassers [25] sind in Bild 9 die Abnahme von CSB und Farbe in Abhängigkeit von der Kalkzugabe aufgetragen. Der CSB nimmt mit einem Wirkungsgrad von ca. 90% von über 700 auf deutlich unter 100 mg/l ab, so daß sich, zusammen mit dem biologischen Abbau, CSB-Abbaugrade von insgesamt > 95% ergeben.

Die Extinktion bei 435 nm verringert sich um 99,98%, was einer vollständigen Entfärbung (s. Bild 10) entspricht. Calcinierversuche ergaben, daß die Kalkwiedergewinnung problemlos möglich ist, wobei der graduellen Anreicherung von MgO infolge der Mitfällung von MgCO<sub>3</sub> durch entsprechende Ausschleusung und Nachschärfung Rechnung zu tragen ist, um einen Kalk von genügender Aktivität im System zu halten. Eine erste Anwendung ist für ein Zellstoffwerk an einem leistungsschwachen Vorfluter in Südindien vorgesehen. Die zugehörige LINDOX®-Anlage, eine der größten in ihrer Art in der Welt, wurde auf diese kombinierte Lösung hin konzipiert, und ist im Sommer 1996 erfolgreich in Betrieb gegangen.

## Literatur

- [1] L. Hartinger: Handbuch der Abwasser- und Recycling-Technik, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1991, ISBN 3-446-15615-1
- [2] K. Held: gwf Wasser-Abwasser 136 (1995), Nr. 9, 471-473
- [3] ABC CHEMIE, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt/Main und Zürich.
- [4] Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970, S. 495.
- [5] R. Gaudry: Org. Synth. Coll. Vol. III, 436 (1955)
- [6] M. Morper, A. Jell: Behandlung von Kokereiabwässern am Beispiel einer Technischen Anlage in Australien, Kurzfassungen der Vortragsgruppen Umweltschutztechnik, AICHEM 94 (1994)
- [7] M. Morper: Advanced Treatment of Industrial Wastewater by Combined Biological Processes, Tech. Seminar 6 Environm. Protection AICHEMASIA '95, DECHEMA Reports 1-13 (1995)
- [8] M. Morper: Anaerober Abbau von Weinschlempe, Energie durch Biotechnologie, Verlag Versuchs- und Lehranstalt für Spiritusfabrikation und Fermentationstechnologie im Institut für Gärungsgewerbe und Biotechnologie, Seestr. 13, Berlin 65, S. 167-176 (1982)
- [9] M. H. Zenk: Heavy Metal Detoxification in Higher Plants — a review to be published in „Gene“, 1996
- [10] Persönliche Mitteilung von Prof. M. H. Zenk, Institut für pharmazeutische Biologie, Universität München
- [11] S. Hunt: Diversity of Biopolymer Structure and its Potential for Ion-Binding Applications aus Immobilisation of Ions by Biosorption, Ellis Horwood Limited Publishers Chichester 1986, S. 15-46, ISBN 0-7458-0003-3
- [12] H. Buswell, H. F. Müller: Mechanism of methane fermentation, Ind. Eng. Chem. 44, 550 - 552 (1952)
- [13] M. Morper: Anaerobic Sludge — A Powerful and Low Cost Sorbent for Heavy Metals aus Immobilisation of Ions by Biosorption, 91-104, Ellis Horwood Limited Publishers Chichester 1986, ISBN 0-7458-0003-3
- [14] M. Morper, P. Fürst: Biologische Schwermetallentfernung aus Abwässern der Leiterplatten- und Galvanikindustrie in Anlagen nach dem METEX®-Verfahren, Linde-Berichte aus Technik und Wissenschaft 66/1991 (40-42)
- [15] O. Christoph: Diplomarbeit TU Berlin, Fachbereich 10, Energie- und Verfahrenstechnik, Oktober 1992
- [16] M. Gillner: Diplomarbeit Universität Erlangen, Mai 1993
- [17] K. Freudenberg: Science 148, 595 (1965)
- [18] Degrémont Mememto Technique de l'Eau, Edition du Cinquantenaire 1989, Neuvième Edition, S. 1406.
- [19] A. Wong: Pulp and Paper Research Institute of Canada. Proceedings of Seminars on Water Pollution Abatement in the Pulp and Paper Industry, Economical and Technical Review Report EPS3-WP-76-4, S. 125-169
- [20] J. Hilleke: Overview of Color and Organochloride Removal and Destruction Techniques, Industrial Environmental Control, Springer-Verlag 1993, 305-343.
- [21] H. Reimann, M. Morper, C. Gregor: Reinigung industrieller Abwässer unter Einsatz von technischem Sauerstoff, Chemie-Technik 1/82
- [22] M. Morper: Langzeiterfahrungen mit sauerstoffbegasteten Belebungsanlagen in der Papier- und Zellstoffindustrie, Allgemeine Papierrundschau 05.09.1991, pp. 986-992, ISSN 0002-5917
- [23] M. Morper, W. Reiser: Effektiv Vattenrening för det Slutna Bruket, Svenska Papperstidning Nordisk Cellulosa 98, Nr. 8, 20. Sept. 1995, pp. 66-68, SVPAAE 98/8, 1-84 (1995)
- [24] M. Morper: Biologische Behandlung und Entfärbung von Zellstoffabwasser, DECHEMA/Frankfurt, Arbeitsausschuß Umweltbiotechnologie Vortragszusammenfassungen 1996.
- [25] K. Klapper: Interner Bericht der LINDE AG, Werksgruppe Verfahrenstechnik und Anlagenbau vom 28.05.1996