

Neue Wege zur Behandlung und Reinigung von Farbdruckabwässern

Erste Ergebnisse und Betriebskosten eines neuen Verfahrenskonzeptes, bestehend aus einer kombinierten Elektro-Druck-Entspannungs-Flotation – EDEF

1. Einführung

Steigende Kosten infolge der gesetzlichen Vorgaben für die Einleitung nicht gereinigter Abwässer werden in Zukunft Betreiber von Kartonagenfabriken verpflichten, ihre Anlagen neuen Gegebenheiten anzupassen. Hierbei wird es wichtig sein, solche Techniken einzusetzen, die eine Anpassung an die eventuell wechselnden Volumenströme und Schadstofffrachten ermöglichen. Anlagen, die diesem Anspruch genügen, sind ein Garant dafür, auch langfristig die gesetzlichen Vorschriften einzuhalten.

2. Schadstofffrachten

Die Schadstofffrachten von Kartonagen-druckabwässern setzen sich im wesentlichen aus zwei Komponenten zusammen:

- Grob disperse Inhaltsstoffe: In diese Stoffgruppe fallen alle abfiltrierbaren Stoffe wie zum Beispiel Farbrückstände, Kartonagenpartikel etc.; sie stellen in der mechanischen Reinigungstechnik kein Problem dar.
- Fällbare und nicht fällbare Inhaltsstoffe: Durch die im Druckbereich verwendeten Flexofarben kommt es zu folgenden Belastungen:
 - ▷ Schwermetalle wie Zink, Nickel, Chrom und vor allem Kupfer, die zur Farbgebung eingesetzt werden;
 - ▷ Summenparameter – CSB, chemischer Sauerstoffbedarf.

Dazu zählen alle organischen Substanzen wie zum Beispiel Tenside und Lösungsmittel zu Reinigungszwecken; Komplexbildner aus den Flexofarben – AOX, adsorbierbare organische Halogene.

3. Nachteile und Probleme von herkömmlichen Reinigungsverfahren

Bezogen auf die nicht fällbaren Inhaltsstoffe zeigen herkömmliche Fällungs- und Flockungsverfahren im Verhältnis auf die Flockungsmittelzugabe nur unzureichende Eliminierungsraten. Sie ergeben sich aus den nur eingeschränkten Adsorptionseffekten, bezogen auf diese Stoffe. Zur Verdeutlichung der Problematik sei dieses Verfahren noch einmal kurz erläutert. Durch Zugabe von Metallsalzen in Form von FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ oder $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ bilden sich in wässrigem Milieu und bei entsprechenden pH-Werten Metallhydroxidflocken der Form $\text{Me}(\text{OH})_n$. Während des Flockenwachstums werden die Abwasserinhaltsstoffe eingelagert. Neben diesem Einlagerungsprozess ist die Adsorption der Schadstoffe an die Flockenoberfläche von entscheidender Bedeutung für den Reinigungserfolg. Da dieser Adsorptionsvorgang durch die Elementarladungen der Inhaltsstoffe unterstützt wird, können ungeladene gelöste Stoffe mit diesem Verfahren oft nur unter erheblichem Einsatz von Flockungsmitteln ausreichend ausgetragen werden.

Eine Reduzierung der CSB- und insbesondere der AOX-Verursacher ist daher nur in bestimmten Grenzen und erheblichem Schlammauftreten möglich. Daneben stellt sich bei herkömmlichen Verfahren, abgesehen von der zusätzlichen zur Deponierung anfallenden Schlammmenge, ein weiteres ökologisches Problem ein. Bedingt durch die Zugabe von Metallsalzen kommt es zu einer Aufsalzung des Abwassers durch die ungebundenen Cl^- , SO_4^{2-} -Ionen. Diese führen nicht nur „an sich schon“ zu einer weiteren Belastung des Abwassers, sondern stören oder verhindern sogar den biologischen Abbau in Belebungsanlagen und deren zugehörige Schlammfäulung.

4. Das Konzept Elektro-Druck-Entspannungs-Flotation – EDEF

Eine Alternative zur herkömmlichen Einsatztechnik stellt die neuentwickelte, kombinierte EDEF dar. Dabei handelt es sich einerseits um eine Elektroflotation mit Opferelektroden, andererseits um eine Druckentspannungsflotation, die in einem Reaktor überlagert zur Anwendung kommen. Diese spezielle Abwasserbehandlungstechnik wurde von der MUT-Anlagen GmbH in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl der mechanischen Verfahrenstechnik der Technischen Fachhochschule zu Bochum entwickelt [1]. Das Kernstück der Anlage bildet ein Rechteckbehälter, in den vertikal Plattenelektroden aus Eisen und oder Aluminium eingehängt sind. Der Abwasserzulauf erfolgt unterhalb des Plattenpaketes in der Art, so daß sich im Reaktor eine Zirkulationsströmung einstellt. Ein Teilstrom der Klarphase wird als Druckwasser rezirkuliert. Dem Rezirkulationswasser wird mit Hilfe einer speziellen Mehrphasengemischpumpe bei einem Druck von 6 bis 7 bar Luft zugesetzt, die gemäß dem Henry-Dalton-Gesetz in Lösung geht. Der Druckwasserstrom wird über Ventile unterhalb der Platten eingespeist. Durch Entspannung auf den Atmosphärendruck im Behälter kommt es zur Ausscheidung von Mikroblasen. Das Arbeitskonzept der EDEF besteht im wesentlichen aus den folgenden drei Behandlungsmechanismen, die innerhalb eines Zyklus zeitgleich erfolgen:

1. Fällung und Flockung.
2. Anodische Oxidation.
3. Oxidation durch den an den Elektroden gebildeten Sauerstoff.

4.1. Behandlung durch Fällung und Flockung

Durch den angelegten Gleichstrom an die Eisen- und/oder Aluminiumelektroden kommt es zur Auflösung der Metallplatten unter Bildung der Kationen – Fe^{2+} und Al^{3+} . Die Kationen müssen somit nicht mehr in Form von Metallsalzen in das Abwasser eingebracht werden. Eine Aufsalzung durch Anionen wie Cl^- und SO_4^{2-} findet also nicht statt.

4.2. Behandlung der Abwasserinhaltsstoffe durch die anodische Oxidation

Aufgrund der hohen Stromdichte erfolgt eine Stoffumwandlung durch direkten Elektro-

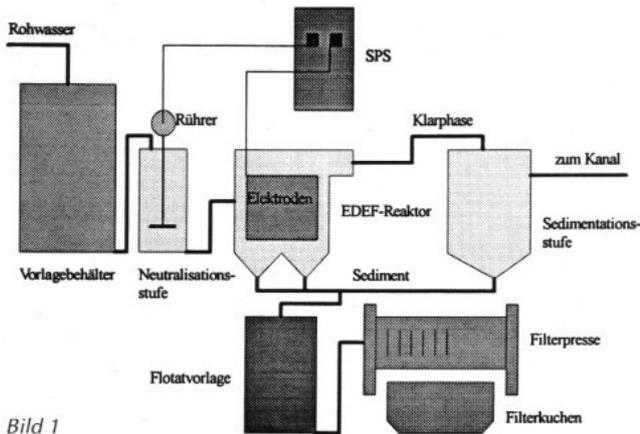


Bild 1

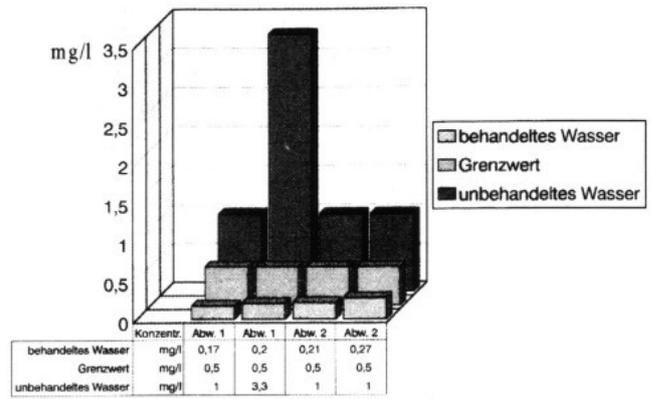


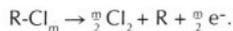
Bild 2: AOX-Abnahme bei 1000 l/h Rohwasserzulauf.

nenentzug an der Anode. Die treibende Kraft für diesen Prozeß ist die an den Elektroden angelegte Gleichspannung bis zu 15 Volt, durch die dem Elektrolyten ständig an der Anode Elektronen entzogen werden. Formelmäßig kann dies wie folgt ausgedrückt werden:

CSB-Eliminierung,

Organische Substanz → Oxidationsprodukt der organischen Substanz + ze,

AOX-Eliminierung, vereinfachte Betrachtung,



Dieser oxidative Prozeß ermöglicht somit auch eine Überführung der sonst schwer zu entfernenden Inhaltstoffe in eine unschädlichere höhere Oxidationsstufe.

4.3. Oxidation durch den an den Elektroden gebildeten Sauerstoff

Bei der elektrolytischen Zersetzung des Wassers entsteht an der Anode hoch reaktiver Sauerstoff im „Status nascenti“, welcher nachfolgende Reaktionen bewirkt:

CSB-Eliminierung,

Organische Substanz + O → Oxidationsprodukt der organischen Substanz,

Bildung von sehr großporigen Eisen(III)-Hydroxidflocken gemäß



5. Konzeption der EDEF-Anlage zur Abwasserbehandlung

Die Abwasserbehandlungsanlage EDEF besteht im wesentlichen aus folgenden Teilkomponenten:

- Vorlagebehälter,
- Neutralisationsbehälter,
- EDEF-Reaktor,
- Gleichrichter mit Umpoler,
- Flotatorvorlage,
- Sedimentation,
- Filterpresse (Bild 1).

Je nach betrieblicher Gegebenheit bzw. Notwendigkeit kann der Abwasserbehandlungsanlage zusätzlich ein Konditionierungsbehälter zur Trübebevorzugung vorgeschaltet werden. Aus diesem gelangt das Abwasser in die Neutralisationsstufe, um auf den zur Behandlung erforderlichen pH-Wert eingestellt zu werden. Anschließend wird das Rohwasser in den EDEF-Reaktor gegeben; hier erfolgt die Trennung in Klarwasser und Flotat. Eventuell anfallendes Sediment wird durch die Konen der EDEF-Anlage von Zeit zu Zeit abgezogen und zusammen mit dem Flotat in der Filterpresse entwässert. Der Reaktorraum ist nach

oben abgeschlossen, so daß das Flotat ohne den Einsatz von mechanischen Räumern in eine separate Vorlage fließt. Der Klarlauf fließt in den nachgeschalteten Klärer, in dem eventuell noch vorhandene Reststoffe sedimentieren können. Ein Teilstrom des Überlaufes der Klärung wird zur Druckwassererzeugung genutzt und recycelt. Die Steuerung der Anlage erfolgt automatisch über eine speicherprogrammierbare Steuerung – SPS.

Die bei der Elektrolyse entstehenden Zersetzungsgase des Wassers wie Wasserstoff und Sauerstoff sowie eventuell aus den Abwasserinhaltsstoffen enthaltene Chlor werden über einen ex-geschützten Radialventilator abgesaugt. Dabei wird zur Verdünnung Umgebungsluft angesaugt, so daß kein explosionsfähiges Gemisch entstehen kann. Erste Versuchsergebnisse haben bereits gezeigt, daß selbst bei hohen AOX-Konzentrationen die Grenzwerte der TA Luft nicht erreicht bzw. überschritten werden. Durch den nach oben geschlossenen EDEF-Reaktor mit seiner Absaugung werden nicht nur die entstehenden Gase erfaßt, sondern auch die durch das Abwasser eventuell vorhandenen Gerüche können minimiert werden. Außerdem ergibt sich durch das geschlossene System eine Zwangsführung für die Schwimmschaumschicht. Bei einer sehr starken Flotatbildung erübrigt sich dadurch eine Schaumniederschlagseinrichtung; ein Vorteil hinsichtlich Wassereinsparung und den Verzicht auf einen Chemikalieneinsatz. →

Bild 3: CSB-Abnahme bei 1000 l/h Rohwasserzulauf.

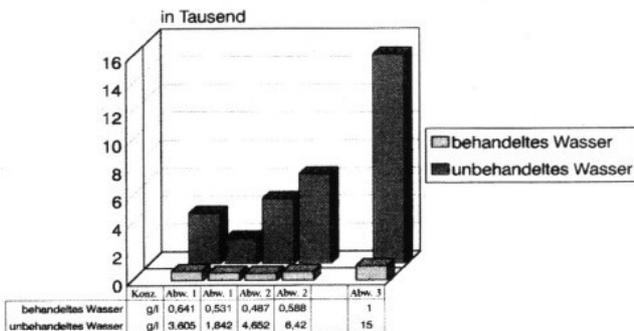
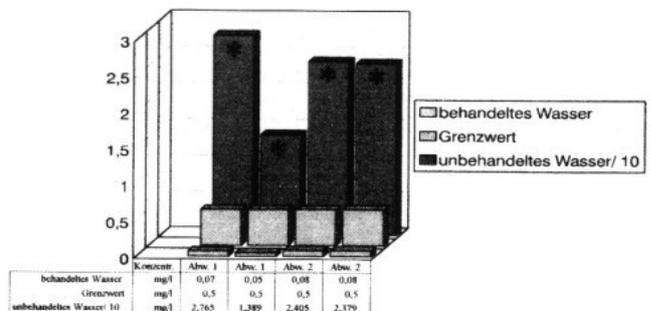


Bild 4: Abnahme der Kupferkonzentration bei 1000 l/h Rohwasserzulauf. * Die Kupferkonzentration im unbehandelten Wasser muß mit dem Faktor 10 multipliziert werden.



6. Erste Untersuchungsergebnisse mit der EDEF

Die Untersuchungen zur Abwasserreinigung unter Einsatz der kombinierten EDEF wurden im Technikum für mechanische Verfahrenstechnik an der Technischen Fachhochschule zu Bochum durchgeführt. Es wurden verschiedene Farbdruckabwässer aus der Wellpappenindustrie behandelt. Der Schwerpunkt der Untersuchungen galt den relevanten Inhaltsstoffen Kupfer, CSB und AOX. Im folgenden sind die Versuchsergebnisse dargestellt:

Bei den verschiedenen Abwässern handelt es sich um zur Behandlung erforderliche Waschabwässer aus der Leimverarbeitung und dem Farbdruckbereich. Die Bilder 2 bis 4 zeigen den Reinigungserfolg anhand der Reduzierung von AOX, CSB und Kupfer. Sämtliche Ergebnisse sind ohne den Einsatz von weitergehenden Abwasserbehandlungstechniken wie zum Beispiel Mikrofiltration oder einer Adsorptionsstufe erzielt worden. Die Reinigungsleistung hinsichtlich des Kupfers steht stellvertretend für die anderen Schwermetalle, welche als schädliche Abwasserinhaltsstoffe auftreten können.

7. Anpassung der EDEF-Anlage an den jeweiligen Abwasserstrom und Schadstofffrachten

Derzeit stehen sieben verschiedene Anlagentypen zur Auswahl. Mit ihnen können Abwassermengen zwischen 0,5 und 4 m³/h behandelt werden. Der Reaktor kann durch Einhängen oder Herausnehmen von Platten optimal an sich ändernde Abwassermengen oder Qualitäten angepaßt werden.

8. Kosteneinsparungen mit der EDEF

8.1. Entsorgungskosten

Aufgrund der Tatsache, daß ein Großteil der CSB-Verursacher direkt durch anodische Oxidation eliminiert wird, entfällt der Einschluß und Austrag in einer Flocke. Somit gelingt es, mit weniger Flocken hohe Abbauleistungen zu erzielen. Weniger Flocken bilden zu müssen hat zunächst den Vorteil, den Einsatz von Flockungsmitteln – hier durch die Auflösung der Platten – reduzieren zu können. Dies führt letztendlich dazu, daß weniger Schlamm entsteht. Erste Versuchsreihen mit Farbdruckabwässern zeigten eine Verringerung des Schlammvolumens von circa 20 bis 40 Prozent. Die Kosten für die Entsorgung betragen somit etwa ein Drittel im Vergleich zu herkömmlichen Behandlungsanlagen.

8.2. Betriebskosten

Für den angestrebten Feststoffgehalt im Ablauf benötigt jede Flotation ein bestimmtes Luft-Feststoff-Verhältnis. Während der Inbetriebnahme der EDEF wird die zur Reinigung des Abwassers optimale Menge an einzubringenden Metallkationen, das heißt die optimale Stromstärke, versuchsmäßig ermittelt. Da die elektrolytische Blasenbildung ebenfalls von der angelegten Stromstärke abhängig ist, wird das angestrebte Luft-Feststoff-Verhältnis oftmals nicht erreicht. Im Gegensatz zu reinen Elektroflotationen erfolgt bei der EDEF eine weitere Mikroblasenbildung zur Erlangung des spezifischen Luftertragwertes über die Druckentspannung.

8.3. Gesamtkosten

8.3.1. Wasser- und Stromkosten

Die Abwasserbehandlung durch die EDEF-Anlage benötigt keine Lösestationen für die Metallsalze beziehungsweise Polyelektrolyte. Daher kommt es im Gegensatz zu herkömmlichen Behandlungsverfahren zu keinem Einsatz von Stadtwasser. Bei den ersten Versuchen hinsichtlich der Reinigungsleistung im Bereich der Abwässer aus der Kartonagenindustrie, ergab sich ein durchschnittlicher Stromverbrauch von 11,8 kW/m³ Abwasser.

8.3.2. Materialkosten

Erhebliche Einsparungen ergeben sich vor allem dadurch, daß auf die Zugabe von Metallsalzen als Flockungsmittel verzichtet werden kann, da die Metallkationen durch die sich auflösenden Plattenelektroden eingebracht werden. Die einfache Geometrie der Platten erlaubt es, sie preisgünstig vor Ort zu beziehen.

8.3.3. Personalkosten

Der Personalaufwand reduziert sich auf ein Minimum, da aufgrund der automatischen Steuerung nur intervallmäßig Wartungsarbeiten anfallen. Über die Ablöseigenschaften des Filterkuchens von den Platten der Filterpresse liegen noch keine Ergebnisse vor. Erfahrungsgemäß wird zur Bedienung der Filterpresse zeitweise eine Person bereitgestellt. □

Literatur:

- [1] Diplomarbeiten (unveröffentlicht) K. Tennie, 1994; D. Schneidereit, 1995.