

Anaerobes Reinigungsverfahrens zur Behandlung von schwermetall- und sulfathaltigen Industrieabwässern

Waldemar Dinkel, Franz-Bernd Frechen, Wernfried Schier

Fachgebiet Siedlungswasserwirtschaft – FG SWW, Universität Kassel/D, Kurt-Wolters-Str. 3, 34125 Kassel

In verschiedenen Industriezweigen fallen hochkonzentrierte schwermetallhaltige Abwässer an, welche häufig zusätzlich hohe Sulfatkonzentrationen aufweisen. Bei dem in diesem Beitrag vorgestellten anaeroben biochemischen Reinigungsverfahren ist das Kernelement der Einsatz sulfatreduzierender Bakterien (SRB) für die Schwermetall- und Sulfatelimination. Durch die „Sulfat-Atmung“ der SRB lässt sich die Sulfatkonzentration verringern, und die Schwermetalle können mit dem Stoffwechselprodukt Sulfid gefällt werden. Dadurch wird eine bedarfsgerechte biologische Produktion von Sulfid (Biosulfid) und somit eine optimierte Sulfidfällung erreicht. Die Eliminationsrate von Zink (Zulaufkonzentration: 1.200 mg/l) betrug 99,9%, die Eliminationsrate von Sulfat (Zulaufkonzentration: 2.700 mg/l) betrug 64%. Mit konventionellen Reinigungsverfahren (chemische Fällung) ist eine derartige Sulfatelimination nicht zu erreichen.

Englische Fassung:

Some sectors of industry are producing wastewater streams containing high concentration of heavy metal and additionally high concentration of sulphate. This paper introduces an anaerobic biochemical treatment process featuring sulphate reducing bacteria (SRB) as a core element. SRB metabolize sulphate to hydrogen sulphide and sulphide. The latter is used to precipitate the content of heavy metals. Thus, a demand oriented biological sulphide production and therefore optimized heavy metal elimination by sulphide precipitation is achieved. The removal efficiency of zinc (influent concentration: 1,200 mg/l) was observed to 99.9%, the removal efficiency of sulphate (influent concentration: 2,700 mg/l) was observed to 64%. Similar removal rates of heavy metals are achievable by applying chemical sulphide precipitation, but no sulphate reduction.

1 Einführung

In verschiedenen Industriezweigen (metallverarbeitende Industrie, Erdölindustrie, Bergbauindustrie, u.a.m.) fallen hochkonzentrierte schwermetallhaltige Abwässer an, welche häufig zusätzlich hohe Sulfatkonzentrationen aufweisen. Die anaerobe Abwassertechnik für derartige schwermetallhaltige Industrieabwässer ist in erster Linie auf den CSB-Abbau ausgerichtet, und Erscheinungen wie die Sulfat-reduktion bzw. die H₂S-Bildung werden bisher als störende Faktoren angesehen und so weit wie möglich unterdrückt. Etablierte Technologien zur Schwermetallelimination sind gegenwärtig physikalisch-chemische Reinigungsverfahren, nämlich die Hydroxidfällung und die Sulfidfällung. Letztere wurde wegen der unangenehmen Randerscheinungen (Einsatz toxischer Stoffe, komplizierter Umgang (Lagerung, Transport, Geruchsemissionen,...), schlecht sedimentierbare und filtrierbare Schlämme, kostenintensiv) bislang stets kritisch beurteilt.

Im Rahmen eines von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Forschungsvorhabens wurde am Fachgebiet Siedlungswasserwirtschaft (FG SWW) der Universität Kassel ein Verfahren konzipiert und im labortechnischen Maßstab erprobt, um auf biochemischem Wege Sulfatkonzentrationen zu reduzieren und Schwermetallgehalte zu minimieren.

Das Forschungsvorhaben wurde in Kooperation mit dem Fachgebiet Abwasserentsorgung der Erdöletechnischen Universität Ufa/Russland durchgeführt. Die Region Ufa westlich vom Südural ist geprägt von der Erdölförderung sowie der Erdöl- und Bergbauindustrie (Zink, Kupfer, Gold, Silber).

Die Ziele dieses Kooperationsprojektes bestanden in der

- Selektion, Anreicherung und Isolierung geeigneter SRB-Kulturen zur Behandlung von hochkonzentrierten Industrieabwässern
- Untersuchung und Dokumentation der morphologischen, physiologischen und biochemischen Eigenschaften der selektierten SRB-Stämme
- Adaption angereicherter SRB-Kulturen an geeignete Substrate
- Untersuchung der für die Verfahrenstechnik relevanten Mechanismen der anaeroben Elimination von Zink und anderen Schwermetallen durch ausgewählte SRB
- Erarbeitung eines anaeroben Reinigungsverfahrens zur Behandlung von schwermetallhaltigen Industrieabwässern

2 Voruntersuchungen im Batch-Modus

2.1 Allgemeines

Für das zu konzipierende Reinigungsverfahren waren einige labormaßstäbliche Voruntersuchungen im Batch-Modus erforderlich. Das Verfahren findet bedient sich sog. "sulfatreduzierender Bakterien (SRB)". Es war demnach für die weiteren Untersuchungen notwendig, entsprechendes Impfmateriel (Inokulum) zu kultivieren bzw. zu beschaffen. Als Ausgangsmaterial zur Selektion der SRB-Stämme wurde Bodenschlamm aus einem Abwasserteich des Erdölverarbeitungswerkes in Ufa (siehe Abb. 1) verwendet.



Abb. 1: Abwasserteich des Erdölverarbeitungswerks Ufa, ein passiver anaerober Bioreaktor

Zum Abwasserteich ist anzumerken, dass es sich um einen künstlichen Teich handelt, der bereits seit 55 Jahren existiert. Das Abwasser in diesem Teich ist permanent mit einer dünnen Erdölschicht überzogen, was zu anaeroben Bedingungen führt. Dieser Teich kann als passiver anaerober Bioreaktor betrachtet werden. Die aus diesem Bodenschlamm isolierte SRB-Mischkultur wurde an Glycerin als Kohlenstoffsubstrat adaptiert und als Ausgangsmaterial für alle weiteren Untersuchungen verwendet (Impfmateriel).

2.2 Kinetische Untersuchungen

In umfangreichen labormaßstäblichen Voruntersuchungen (Batch-Versuche; geschlossenes System) wurden die isolierten SRB-Stämme hinsichtlich ihrer morphologischen, physiologischen und biochemischen Eigenschaften sowie zur Beschreibung der Stoffwechselmechanismen hinsichtlich einiger kinetischer Parameter (relative Wachstumsrate μ , die Generationszeit t_d , maximale Stoffumsatzrate, Halbwertkonstante k_s sowie ausgesuchte Proportionalitätskonstanten, wie z. B. der Ertragskoeffizient Y) untersucht.

Zusammenfassend kann an diesbezüglich gesagt werden:

- die SRB sind relativ langsam wachsende Mikroorganismen (Verdopplungszeit $t_d=1$ d bei $t=28^\circ\text{C}$), was eine lange Verweilzeit im „sulfatreduzierenden“ Bioreaktor erforderlich macht
- das Wachstum der SRB ist stark temperaturabhängig (mesophiler Temperaturbereich)
- Die H_2S -Anfangskonzentration darf 100 mg/l nicht übersteigen (hemmender Einfluss auf das Wachstum der SRB)

2.3 Untersuchungen zur Schwermetallelimination

In weiteren Batch-Untersuchungen wurde der Zinkeliminationsmechanismus unter anaeroben Bedingungen betrachtet. Eine effektive Zinkeliminierung kann durch folgende, voneinander abhängige Teilprozesse beschrieben werden:

- Ausfällung als schwerlösliches Zinksulfid
- Adsorption auf der Oberfläche der Biomasse

Im Ergebnis zeigte sich, dass die Adsorptionsfähigkeit der SRB mit steigender Zinkkonzentration zunimmt und ihr Maximum von 45% bei einer Zinkkonzentration von 700 mg/l erreichte. Gleichzeitig verringerte sich die metabolische Leistungsfähigkeit der SRB hinsichtlich der Sulfatreduktion und somit der Ertrag hinsichtlich der „Fällmittelproduktion“ (Sulfidproduktion). Daraus resultierte eine unvollständige Schwermetallelimination. Eine vollständige Schwermetallelimination wurde bis zu Zink-Zulaufkonzentrationen von 400 mg/l bei einer H_2S -Anfangskonzentration von 4,75 mmol/l erreicht.

3 Voruntersuchungen im kontinuierlichen Betrieb

3.1 Anlagenkonzept

In Abb. 2 ist der Aufbau der Laborversuchsanlage, die der Untersuchung der Sulfatreduktion im kontinuierlich beschickten Bioreaktor dient, schematisch dargestellt.

Die Nährlösung mit Zinkzusatz wird mit einer Magnetdosierpumpe (P1) in den Bioreaktor (BioR – Nutzvolumen: 1 Liter) gepumpt. Das Redoxpotenzial E, der pH-Wert und die Spannung der Sulfid-Elektrode U_s werden im Bypass (Schleife) kontinuierlich gemessen und aufgezeichnet.

Der Bioreaktor wird als Festbettsystem betrieben. Eingesetzt wurde die Trägersubstanz KALDNES der Fa. Purac (Abb. 3). Dieses Trägermaterial wird häufig für die Ansiedlung bzw. Fixierung aerober Biomasse verwendet. Es besteht aus reinem Polyethylen (PE) und verfügt über eine spezifische Oberfläche von 750 m²/m³.

In den Untersuchungen wurden folgende Parameter variiert:

- Substratkonzentration (Glycerin)
- Schwermetallkonzentration (Zink)
- Sulfatkonzentration
- Durchflussrate

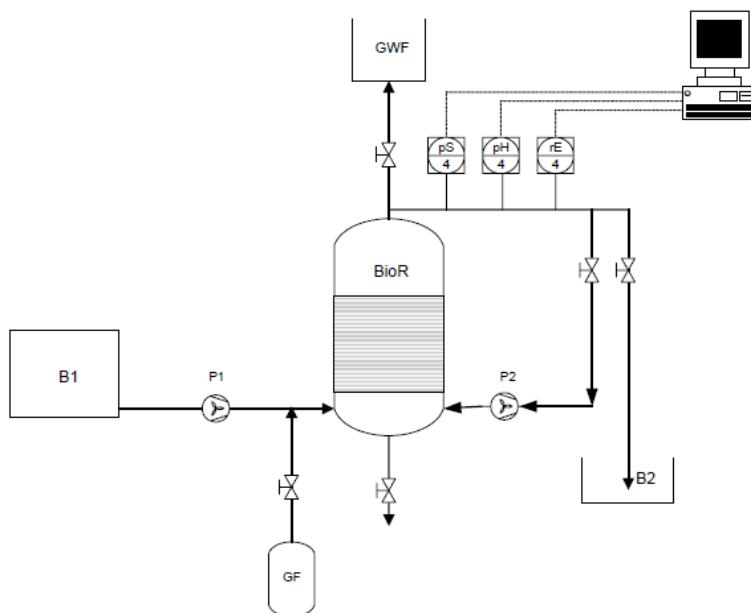


Abb. 2: Fließbild der labormaßstäblichen Versuchsanlage

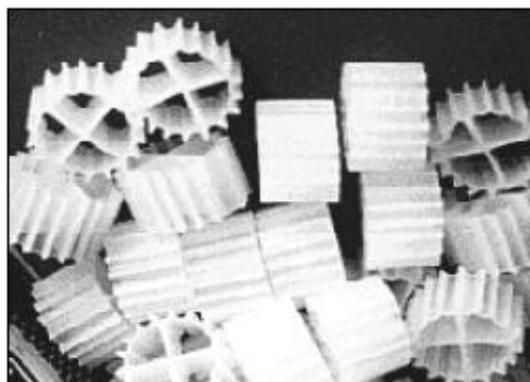


Abb. 3: KALDNES®-Festbettträgersubstanz der Fa. Purac

3.2 Ergebnisse

Die Untersuchungen führten zu folgenden Erkenntnissen:

- Die H_2S -Produktivität der SRB zeigte eine deutliche Abhängigkeit von der Zink-Zulaufkonzentration. Die größte H_2S -Produktion wurde bei einer Zulaufkonzentration von ca. 100 mg Zn/l gemessen. Eine Zulaufkonzentration von 500 mg Zn/l führte zu einer vollständigen Hemmung des SRB-Wachstums.
- Die CSB- und SO_4 -Umsatzraten sinken mit zunehmender Zinkkonzentration (≥ 100 mg Zn/l) und fallen ab einer Zinkkonzentration von 420 mg Zn/l drastisch ab.
- Zink wird bis zu einer Konzentration von 420 mg Zn/l im Zulauf zum Bioreaktor nahezu vollständig (99,9%) eliminiert, wenngleich CSB- und SO_4 -Umsatzraten bei einer derartigen Zinkkonzentration bereits deutlich reduziert sind.
- Die CSB-Raumbelastung des Bioreaktors sollte 10 g/l*d nicht übersteigen. Eine weitere Erhöhung der Raumbelastung führt zu einem geringeren Anstieg der H_2S -Produktion und zu einer Reduzierung des SO_4 -Umsatzes.

4 Anaerobes Verfahrenskonzept

Ausgehend von den zuvor dargestellten Erkenntnissen wurde ein anaerobes Reinigungsverfahren konzipiert, welches, abweichend von der Anlagenkonzeption im labortechnischen Maßstab, deutliche Veränderungen vorsieht:

- Abwassertrennung auf zwei Abwasserströme nach Schadstoffart oder Schadstoffkonzentration
- Kriterium für die Abwassertrennung nach der Schadstoffart ist die Toxität
- Kriterium für die Abwassertrennung nach der Schadstoffkonzentration ist das Schwermetallgehalt = 2 mmol/l
- der Reaktionsräume für die Sulfatreduktion und die Schwermetallfällung (hier: Zink) werden für Abwässer mit Schwermetallgehalten > 2 mmol/l voneinander getrennt in einen Bioreaktor und einen reinen Fällungsreaktor

Abb. 4 zeigt ein allgemeingültiges Verfahrensschema.

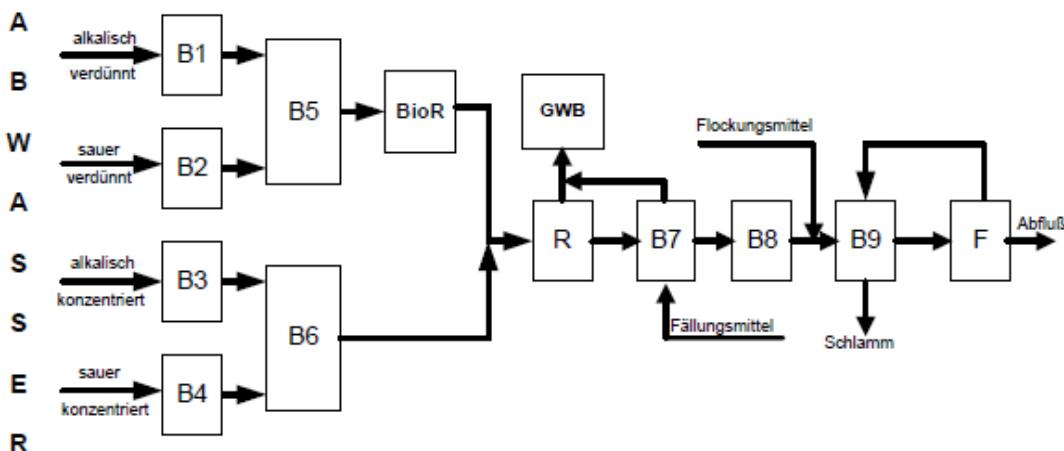


Abb. 4: Verfahrensschema für die Schwermetall- und Sulfatelimination

Die Bestandteile dieses Verfahrensschemas sind:

- B1, B2, B3 und B4 Pufferbehälter
- B5 und B6 Neutralisationsbehälter
- BioR anaerober Bioreaktor
- R bzw. RX Fällungsreaktor
- GWB Gaswaschbehälter
- B7 Nachfällungsreaktor
- B8 Entkeimungsbehälter
- B9 Schlammabscheider (z.B. Sedimentationsbecken)
- F Membranfiltration

Das Abwasser wird getrennt nach pH-Wert und Schadstoffkonzentration in vier Pufferbehältern B1-B4 gespeichert. Verdünntes und konzentriertes Abwasser werden getrennt in B5 und B6 neutralisiert. Die verdünnten neutralisierten Abwässer (Schwermetallgehalt < 2 mmol/l) werden in den Bioreaktor geleitet und ggf. mit Substrat angereichert.

Schwefelwasserstoff als Stoffwechselprodukt der SRB führt im Fällungsreaktor R zu einer Ausfällung der Schwermetalle aus dem konzentrierten Abwasserstrom in Form Metallsulfiden. Diese Vorgänge im Fällungsreaktor werden derart geregelt, dass ein geringer Sulfidüberschuss im Ablauf verbleibt. So

kann gewährleistet werden, dass das gereinigte Abwasser lediglich eine minimale Restkonzentration an Schwermetallen aufweist und Geruchsemissionen auszuschließen sind.

Das überschüssige Sulfid wird in B7 durch die Zugabe von Eisenchlorid gebunden. Die ausgetragene Biomasse kann, wenn nötig, im Entkeimungsbehälter B8, z.B. mit Wasserstoffperoxid abgetötet werden. Die Dosierung von Flockungsmitteln ist von den Sedimentationseigenschaften des Schlammes und von der Eisenchloriddosierung abhängig. Der Flockungsmittelüberschuss wird auch feindisperse Metallsulfide binden. Nach Passage des Schlammabscheiders und ggf. einer Membranfiltrationsstufe kann das Abwasser als Prozesswasser wiederverwendet oder der kommunalen Abwasserreinigung zugeführt werden.

Die biologische Stufe, die chemische Fällung mit „Biosulfid“ (H_2S) und die Nachfällung des überschüssigen Sulfides sind die neuen Komponenten in diesem biochemischen Abwasserbehandlungsverfahren. Hierbei sind die Einzelprozesse, ebenso wie die Bereitstellung von Substraten, bis hin zur Abwassereinleitung im Hinblick auf die Möglichkeiten der Vermeidung und Verminderung von Schwefelwasserstoff- und Schwermetallemissionen als Gesamtheit zu betrachten. Zur Beeinflussung dieser Einzelprozesse stehen mehrere Möglichkeiten des Eingriffs zur Verfügung. Als Beispiele sind zu nennen:

- Optimierung der Sulfatreduktion
- Optimierung der Schwermetallfällung
- Optimierung der Anlagen- und Regelungstechnik

Das labormaßstäbliche Verfahrenskonzept zeigt Abb. 5. Umgesetzt und getestet wurde das Verfahren inkl. des Fällungsreaktors RX.

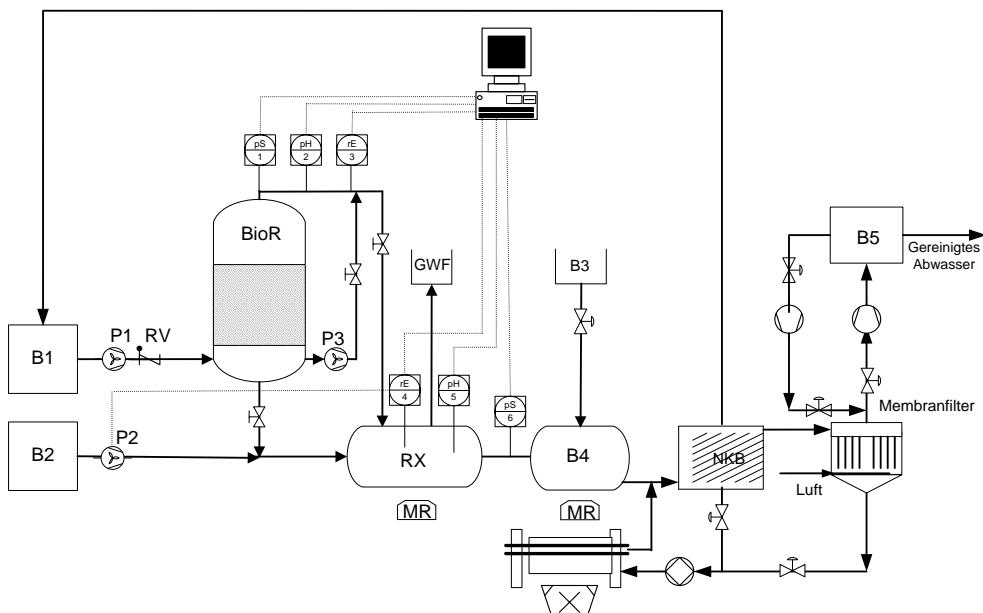


Abb. 5: Biochemisch-physikalisches Reinigungsverfahren für die Schwermetall- und Sulfatelimination (Chargenbehandlungsverfahren)

Die Zielsetzung für die biologische Stufe ist die maximale Schwefelwasserstoff-Produktivität. Für die Schwermetallfällung ist eine möglichst geringe Restkonzentration an Schwermetallen und Sulfiden im Ablauf zu fordern. Daraus ergeben sich die Prozessführungsgrößen:

- Schwefelwasserstoff-Produktivität für die Sulfatreduktion
- Spannung der ionenselektiven Sulfid-Elektrode für die chemische Sulfidfällung
- Redoxpotenzial für die Nachfällung

Der optimale pH-Wert für die Sulfidfällung ist im Versuch zu ermitteln, um „gut“ absetzbare bzw. filtrierbare Schlämme zu erhalten. Dieser optimale pH-Wert ist ein Soll-Wert (Regelgröße) für den Neutralisationsprozess in B6. Zur Vermeidung von Abluftbelastungen wird in der Regel ein pH-Wert von 7,0 bis 8,0 eingestellt (BRAUER 1996).

Als verdünnter Abwasserstrom wurde ein Nährmedium ($\text{Na}_2\text{SO}_4 = 4.000 \text{ mg/l}$; Glycerin = 1.260 mg CSB/l) und als konzentrierter Abwasserstrom eine Zinklösung mit 1.200 mg Zn/l verwendet. Der Durchfluss betrug 1 l/h. Als Stellgröße diente der Substratdurchsatz und als Regelgröße der chemischen Sulfidfällung das Redoxpotenzial. Die Ganglinien der Signale der pH-Elektrode im Reaktor und der Sulfid-Elektrode im Ablauf des chemischen Fällungsreaktors R sind in Abb. 6 dargestellt.

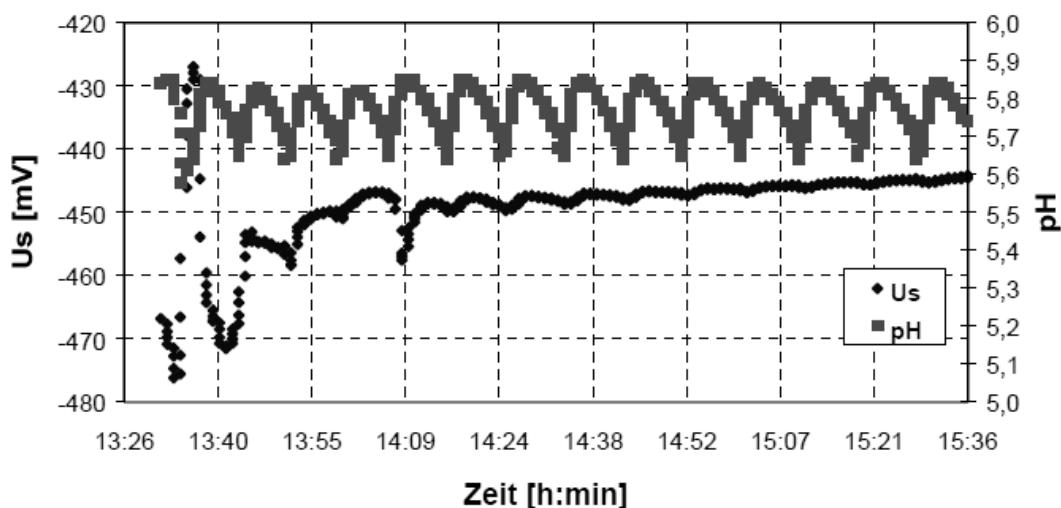


Abb. 6: pH-Wert-Ganglinie und Spannungsganglinie der Sulfidelektrode

Der pH-Wert-Verlauf korreliert mit der Ein- und Ausschaltphase der Dosierpumpe und liegt nicht im optimalen Bereich von pH 7 bis 8. Das Signal der Sulfidelektrode als Ausgangsgröße der chemischen Fällung konvergierte nach der Übergangsphase (ca. 1 h) gegen einen Wert von -445 mV, was anzeigt, dass keine Schwermetalle mehr im Ablauf vorhanden sind. Die Reinigungsleistung ist in Tab. 1 dargestellt.

Tab. 1: Reinigungsleistung

Schadstoff	Zulauf	Ablauf		Grenzwerte [AbwV-Anhang 40, 2004]	Eliminationsrate [%]
		filtriert	unfiltriert		
[mg/l]					
Zink	1.200	3,27	1,12	2	99,9
Sulfat	2.700	932	-	600	64
Sulfid	0	4,13	0,1	1	-

Folgende Ergebnisse lassen sich zusammenfassen:

- Die Eliminationsrate von Zink beträgt 99,9%, von Sulfat 64%. Mit konventionellen Reinigungsverfahren, wie der chemischen Sulfidfällung, ist eine derartige Eliminationsrate nicht zu erreichen. Letztere führt ebenfalls zu einer 99,9%-igen Schwermetallentfernung, reduziert aber nicht das Sulfat. Zudem steigt der Salzgehalt durch die Fällmittel an.
- Der Sulfidgehalt beträgt nach der Filtration 10% des Grenzwertes, der in der Abwasserverordnung, Anhang 40 (2004) deklariert ist.
- Die Nachfällungsstufe mit Eisensalz beseitigt das Geruchsproblem vollständig.

5 Testuntersuchung mit einem hochsauren Industrieabwasser

Im Rahmen einer Auftragsuntersuchung wurde das konzipierte Verfahren mit dem realen Abwasser (hoher H_2SO_4 -Gehalt, pH-Wert nahezu 0 (!)) aus einer chilenischen Kupferhütte erprobt. Dieses Abwasser wies diverse Schwermetalle in erheblichen Konzentrationen auf. Die Schwermetallanalytik wurde in diesem Fall nicht am FG SWW sondern in einem akkreditierten Prüflabor (Chemisches und mikrobiologisches Institut UEG GmbH, Wetzlar) durchgeführt. Tab. 2 zeigt die Zulauf- und Ablaufkonzentrationen sowie die sich daraus ergebenden Eliminationsraten.

Tab. 2: Testergebnisse mit realem schwermetallhaltigem Abwasser

Schwermetalle	Zulauf	Ablauf	Bestimmungsgrenze	Eliminationsrate
				[%]
Arsen	3.190	11,6	0,05	99,6
Kupfer	115	5,4	0,1	95,3
Zink	103	0,27	0,2	99,7
Cadmium	4,9	0,014	0,01	99,7
Quecksilber	0,045	0,039	0,002	13,3

6 Zusammenfassung

Bei dem in diesem Beitrag vorgestellten anaeroben biochemischen Reinigungsverfahren ist das Kern-element der Einsatz sulfatreduzierender Bakterien (SRB). SRB sind langsam wachsende Mikroorganismen, weswegen für das Verfahren ein Festbettreaktor als Bioreaktor gewählt wurde. Durch die „Sulfat-Atmung“ der SRB lässt sich die Sulfatkonzentration verringern, und die Schwermetalle können mit dem Stoffwechselprodukt Sulfid gefällt werden. Dadurch wird eine bedarfsgerechte biologische Produktion von Sulfid (Biosulfid) und somit eine optimierte Sulfidfällung erreicht. Die H_2S -Produktion ist also erwünscht und ist eine Prozessführungsgröße.

In einem zweijährigen Forschungsvorhaben an der Universität Kassel wurde diese Verfahrenstechnik an hoch zinkbelastetem Abwasser untersucht. Die Eliminationsrate von Zink (Zulaufkonzentration: 1.200 mg/l) betrug 99,9%, die Eliminationsrate von Sulfat (Zulaufkonzentration: 2.700 mg/l) betrug 64%. Mit konventionellen Reinigungsverfahren wie der chemischen Sulfidfällung ist eine derartige Eliminationsrate nicht zu erreichen. Letztere führt ebenfalls zu einer 99,9%igen Schwermetallentfernung, reduziert aber nicht das Sulfat. Zudem steigt der Salzgehalt durch die chemischen Fällmittel an.

Das Verfahren hat sich in diesen und nachfolgenden Untersuchungen als effektive Technologie für die Schwermetall- und Sulfatelimination dargestellt und wurde zum Patent (EP 1 578 697 B1) angemeldet.

7 Literatur

ABWASSERVERORDNUNG (ABWV) vom 17. Juni 2004

BRAUER, H., (1996): Handbuch des Umweltschutzes und der Umweltschutztechnik. Additiver Umweltschutz. Behandlung von Abwässern. Berlin-Tokio: Springer.

DINKEL, W.; FRECHEN, F.-B.; DINKEL, A.; KLJAVLIN, M.; SMIRNOV, Y., (2004): Biochemical Method for Removal of Heavy Metals from Industrial Waste Waters / Galvanotekhnika i obrabotka poverhnostei (Russian journal „Electroplating and Surface Treatment“). Moscow, No. 3, pp. 22-28.

FRECHEN, F.-B.; DINKEL, W., (2003) Erarbeitung eines anaeroben Reinigungsverfahrens zur Behandlung von hochkonzentrierten und schwermetallhaltigen Industrieabwässern, Abschlussbericht zum DFG-Forschungsvorhaben (nicht veröffentlicht)

VAINSTEIN, M.; SMIRNOVA, G.; SMIRNOV, Y., (2001): Sulfat-reducing bacteria for industrial purposes, abstract of international symposium on Bio-technological remediation of water pollution by acid inorganic and aromatic chlorinated compounds, Leipzig, pp. 56-58.