

Dipl.-Ing. Dipl.-Biol. Jan Christof Jochimsen, Sörup

**Einsatz von Oxidations-
verfahren bei der kombinierten
chemisch-oxidativen und
aeroben biologischen Behand-
lung von Gerbereiabwässern**

Reihe **15**: Umwelttechnik

Nr. **190**

INHALTSVERZEICHNIS

FORMELZEICHEN

IX

ABSTRACT

XII

1 EINLEITUNG UND FRAGESTELLUNG

1.1 OXIDATIVE UND KOMBINIERTER VERFAHREN IN DER ABWASSERREINIGUNG	1
1.2 ZIELSETZUNG DER ARBEIT	5

2 GRUNDLAGEN ZU OXIDATIONSVERFAHREN, ZUM BIOLOGISCHEM ABBAU UND ZUR ABWASSERMATRIX

2.1 CHEMISCHE OXIDATION MIT OZON	7
2.1.1 <i>Eigenschaften des Ozons</i>	7
2.1.2 <i>Direkt-Reaktionen von Ozon mit Wasserinhaltsstoffen</i>	7
2.1.3 <i>Indirekte radikalische Reaktionen mit Wasserinhaltsstoffen</i>	8
2.1.4 <i>Formalkinetische Grundlagen von Oxidationsreaktionen</i>	10
2.1.5 <i>Kinetik des Ozonzerfalls</i>	12
2.2 GRUNDLAGEN ZU WEITERGEHENDEN OXIDATIONSVERFAHREN	13
2.2.1 <i>Das Kombinationsverfahren H_2O_2 / Ozon</i>	13
2.2.2 <i>Photolytisch induzierte Oxidationsverfahren</i>	14
2.2.2.1 <i>Wasserstoffperoxid in Kombination mit UV-Strahlung</i>	14
2.2.2.2 <i>Ozon in Kombination mit UV-Strahlung</i>	14
2.2.2.3 <i>Simultan ablaufende Konkurrenzreaktionen</i>	16
2.3 ASPEKTE DER OXIDATION IN HETEROGENEN SYSTEMEN	16
2.3.1 <i>Physikalische Absorption</i>	16
2.3.2 <i>Beschreibung heterogener Systeme mit dem Zwei-Film-Modell</i>	17
2.3.3 <i>Dimensionierung von Oxidationsreaktoren</i>	19
2.4 GRUNDLAGEN DER AEROBEN BIOLOGISCHEN BEHANDLUNG	20
2.4.1 <i>Zum Begriff der „biologischen Abbaubarkeit“</i>	20
2.4.2 <i>Chemisch-oxidative Transformationen organischer Strukturen</i>	21
2.4.3 <i>Aspekte der Optimierung kombinierter chemischer und biologischer Verfahren</i>	24
2.4.3.1 <i>Wahl des Inokulums der biologischen Stufe</i>	25
2.4.3.2 <i>Bedeutung der Reaktionszeit der Oxidationsstufe</i>	26
2.4.3.3 <i>Sequentielle und zyklische Verfahrensführung</i>	27
2.5 ENTSTEHUNG, ZUSAMMENSETZUNG UND BEHANDLUNG VON GERBEREIABWÄSSERN	28
2.5.1 <i>Prozeßstufen der Lederherstellung</i>	28
2.5.2 <i>Abwasserrelevante Aspekte</i>	30

2.5.2.1 Abwasserbelastung	30
2.5.2.2 Rechtliche Anforderungen an die Abwasserqualität	31
2.5.2.3 Verminderungs- und Vermeidungspotentiale	32
2.5.3 Verfahren zur Abwasserbehandlung	33
2.5.3.1 Chemisch/Physikalische Behandlung	34
2.5.3.2 Biologische Behandlung und kombinierte Verfahren	34
2.5.3.3 Mikrobielle Nitrifikation	35

3 METHODIK DER VERSUCHSDURCHFÜHRUNG UND AUSWERTUNG

3.1 SYSTEMATIK DER UNTERSUCHTEN MATRIZES	36
3.2 AUFBAU DER VERSUCHSANLAGEN	37
3.2.1 Oxidationsreaktoren	37
3.2.2 Standardisiertes batch-Testverfahren	38
3.2.3 Kontinuierlicher Betrieb	40
3.3 FRAGENKATALOG ZUR BEWERTUNG DER EFFEKTIVITÄT EINER KOMBINIERTEN BEHANDLUNG	41
3.4 PARAMETER ZUR VERSUCHSAUSWERTUNG	43
3.4.1 Abbaugrade und spezifische Ozon-Umsatz- bzw. Verbrauchskoeffizienten	43
3.4.2 Beschreibung der partiellen Oxidation anhand des CSB	44
3.5 BEMERKUNGEN ZUR ANALYTIK VON SUMMENPARAMETERN UND EINZELSTOFFEN	45
3.6 STATISTISCHE AUSWERTUNG	46

4 UNTERSUCHUNG REALER ABWASSERMATRIZES

4.1 ÜBERBLICK UND CHARAKTERISIERUNG DER VERWENDETEN ABWASSERCHARGEN	47
4.2 BEHANDLUNG VON VOLLSTROM-ABWASSER	48
4.2.1 Oxidative Behandlung mit Ozon und weitergehenden Oxidationsverfahren	48
4.2.2 Biologische Nachbehandlung	50
4.2.3 Schlußfolgerungen für die Behandlung von Teilströmen	51
4.3 BEHANDLUNG DES ABWASSER-TEILSTROMES „WASSERWERKSTATT“	52
4.3.1 Oxidative Behandlung mit Ozon und Ozon/H ₂ O ₂	52
4.3.2 Biologische Nachbehandlung	55
4.3.3 Ergebnisse der kontinuierlichen Versuche	58
4.4 BEHANDLUNG DES TEILSTROMES „GERBUNG/NACHGERBUNG/NABZURICHTUNG“	59
4.4.1 Oxidative Behandlung mit Ozon und Ozon/H ₂ O ₂	59
4.4.2 Biologische Nachbehandlung	60
4.4.3 Ergebnisse der kontinuierlichen Versuche	63
4.4.4 Multi-sequentielle Oxidation von hochbelasteten Chargen	65
4.5 KRITISCHE BETRACHTUNG ÜBER DEN NUTZEN PARTIELLER OXIDATIONSPARAMETER	66

4.6 EINFLUß DER OXIDATION AUF DIE AKUTE TOXIZITÄT UND BIOLOGISCHE NITRIFIKATION ...	67
4.6.1 <i>Effekte auf die akute aquatische Toxizität (Lumineszenzhemmung)</i>	68
4.6.2 <i>Effekte auf die nachfolgende biologische Nitrifikation</i>	69
4.7 AUSWIRKUNG DER OXIDATION AUF DIE MOLEKULARGEWICHTSVERTEILUNG	70

5 UNTERSUCHUNG AUSGEWÄHLTER ORGANISCHER EINSAZSTOFFE

5.1 VEGETABILE GERBSTOFFE	73
5.1.1 <i>Oxidative Behandlung mit Ozon und Ozon/H₂O₂</i>	73
5.1.2 <i>Biologischer Abbau</i>	76
5.2 SYNTHETISCHE GERBSTOFFE	79
5.2.1 <i>Oxidative Behandlung mit Ozon und Ozon/H₂O₂</i>	79
5.2.2 <i>Biologischer Abbau</i>	84
5.3 ERGEBNISSE ZUR TOXIZITÄT UND NITRIFIKATIONSHEMMUNG ORGANISCHER GERBSTOFFE	85
5.3.1 <i>Effekte der Oxidation auf die akute Toxizität organischer Gerbstoffe</i>	85
5.3.2 <i>Effekte der Oxidation auf die Nitrifikationshemmung organischer Gerbstoffe</i>	86
5.4 FUNGIZID-DERIVAT 2-MERCAPTO-BENZOTHAZOL	87
5.4.1 <i>Oxidation von MBT mit Ozon</i>	88
5.4.2 <i>Effekte der Oxidation von MBT in Gegenwart von Gerbereiabwasser</i>	91

6 UNTERSUCHUNG VON RELEVANTEN ANORGANISCHEN ABWASSERINHALTSSTOFFEN

6.1 OXIDATION VON CHROM (III) MIT OZON UND OZON/H ₂ O ₂	93
6.1.1 <i>Oxidation von Chrom (III)</i>	94
6.1.2 <i>Oxidation von Chrom (III) in Gegenwart von Gerbereiabwasser</i>	94
6.2 OXIDATION VON AMMONIUM UND NITRIT	98
6.2.1 <i>Oxidation von Ammonium mit Ozon und Ozon/H₂O₂</i>	98
6.2.2 <i>Oxidation von Ammonium in Gegenwart von Gerbereiabwasser</i>	102
6.2.3 <i>Oxidation von Nitrit mit Ozon</i>	103
6.2.4 <i>Oxidation von Nitrit in Gegenwart von Gerbereiabwasser</i>	104
6.3 EINFLUß HOHER KONZENTRATIONEN AN SULFAT UND CHLORID AUF OXIDATIONSPROZESSE	105

7 ABSCHLIEßENDE DISKUSSION UND SCHLUßFOLGERUNGEN

7.1 VERGLEICHENDE BEWERTUNG DER OXIDATIONSVERFAHREN	108
7.2 RANDBEDINGUNGEN FÜR EIN KOMBINIERTES OXIDATIV/BIOLOGISCHES VERFAHREN	110
7.3 SCHLUßFOLGERUNGEN FÜR DIE BEHANDLUNG VON GERBEREIABWÄSSERN	113
7.4 BEMERKUNGEN ZUR WIRTSCHAFTLICHKEIT	115
7.5 BEWERTUNG DER ENTWICKELTEN SYSTEMATISCHEN METHODIK UND AUSBLICK	115

8 ZUSAMMENFASSUNG	118
9 ANHANG	
9.1 TABELLEN- UND BILDANHANG SOWIE VERSUCHSDATEN	120
9.1.1 Tabellenanhang	120
9.1.2 Bildanhang	126
9.1.3 Versuchsdaten	143
9.2 ANALYTISCHE METHODEN	145
9.2.1 Probenbehandlung und -konservierung	145
9.2.2 Summenparameter	145
9.2.3 Anorganische Einzelstoffanalysen	149
9.2.4 Organische Einzelstoffanalysen	153
9.2.5 Biologische Testverfahren	153
9.2.6 Chemikalien	156
9.3 BILANZIERUNG, DEFINITIONEN UND BEGRIFFE	157
9.3.1 Grundlegende Begriffe	157
9.3.2 Ozonbilanz für batch- und kontinuierliche Versuche	157
9.3.3 Wasserstoffperoxidbilanz	158
9.3.4 Partielle Oxidation des SAK (UV/Vis-Aktivität)	159
9.3.5 Fehler-Betrachtung für die partielle Oxidation	160
9.4 DETAILLIERTE VERSUCHSANLAGENBESCHREIBUNG	164
9.4.1 Komponenten der Oxidationsanlage	164
9.4.2 Komponenten des biologischen Festbett-Reaktors	168
9.4.3 UV-Absorptionsspektren von Ozon und Wasserstoffperoxid	169
9.4.4 Emissionsspektren der verwendeten UV-Strahler	170
10 LITERATURVERZEICHNIS	171