

FORTSCHRITT-
BERICHTE

VDI

dipl. Chem.-Ing. ETH Frédéric Vogel,
Hausen

Nassoxidation von Phenol mit Sauerstoff bei milden Bedingungen

Reihe **3**: Verfahrenstechnik

Nr. **533**

Inhaltsverzeichnis

Symbole	IX
Abkürzungen	XIV
Zusammenfassung	XVII
Summary	XIX
Résumé	XXI
1 Einführung	1
1.1 Zur Entstehung der Abwasserproblematik	1
1.2 Klassifizierung von Abwasserreinigungsverfahren	3
1.3 Wann braucht es <i>chemische</i> Abwasserbehandlungsverfahren?	4
1.4 Kombinierte chemisch-biologische Behandlung	9
1.5 Problemstellung	12
1.6 Ziele	14
1.7 Vorgehensweise	15
2 Literaturübersicht	19
3 Grundlagen	26
3.1 Thermophysikalische Eigenschaften von Wasser	26
3.2 Der Sauerstoff	29

3.2.1	Vergleich mit verschiedenen Oxidationsmitteln	29
3.2.2	Reaktivität gegenüber organischen Molekülen	30
3.2.3	Löslichkeitsgleichgewicht O_2/H_2O	31
3.2.4	Absorptionskinetik O_2/H_2O	36
3.3	Die Bedeutung der Phenole	39
3.4	Oxidationen in der flüssigen Phase – „Nassoxydation“	41
3.4.1	Biochemische Prozesse	41
3.4.2	Syntheseverfahren	42
3.4.3	Abwasserreinigungsverfahren	43
3.5	Das „MOC“-Konzept	48
3.5.1	Die Summenparameter TOC und CSB in der Abwasseranalytik	48
3.5.2	Der TOC	48
3.5.3	Der CSB	49
3.5.4	Das MOC-Konzept	50
3.5.5	Vorschlag zur Erfassung des organischen CSB (CSB_O)	54
3.5.6	Fehlerrechnung	55
3.5.7	Anwendung des MOC-Konzepts	55
4	Experimenteller Teil	62
4.1	Laborapparatur	62
4.2	Herstellung des Initiators	64
4.3	Beschreibung der Experimente	66
4.3.1	Stoffübergangsmessungen	66
4.3.2	Oxidationsversuche	68
5	Ergebnisse	72
5.1	Stoffübergangsmessungen	72
5.2	Reproduzierbarkeit	73
5.3	Abbauprodukte	75

5.4	Verteilung des Kohlenstoffs	83
5.4.1	Gasphase	84
5.4.2	Suspendierter Kohlenstoff	87
5.5	Kohlenstoffbilanz für die gelösten Stoffe	91
5.6	Globales Modell für den Reaktionsablauf	95
5.7	Detailliertes Modell für den Reaktionsablauf	101
5.7.1	Selektion der Reaktionen	101
5.7.2	Autoxidationen	103
5.7.3	Reaktionsbeschleuniger	104
5.7.4	Reaktionsinhibitoren	107
5.7.5	Induktionsphase	108
5.7.6	Kettenfortpflanzung und Autokatalyse	117
5.7.7	Kettenabbruch	126
5.7.8	Autoinhibierung	128
5.7.9	Dimerisierungen, Dioxinbildung	130
5.7.10	Polymerisation	136
5.7.11	Ringöffnung, Bildung von aliphatischen Bruchstücken	146
5.7.12	Weitere Folgereaktionen	150
5.7.13	Vorschlag eines detaillierten Mechanismus	151
5.8	Modellierung der Reaktionskinetik für die Einzelstoffe	155
5.8.1	Allgemeiner Potenzansatz (Modell I)	156
5.8.2	Mechanistischer Ansatz (Modell II)	163
5.9	Co-Oxidationen	170
6	Diskussion	174
6.1	Diskussion des globalen Modells (Modell I)	174
6.1.1	Der Vorschlag von Ohta	175
6.1.2	Der Vorschlag von Devlin	176

6.1.3	Der Vorschlag von Pintar und Levec	177
6.1.4	Der Vorschlag von Krajnc und Levec	178
6.2	Diskussion des detaillierten Modells (Modell II)	178
6.2.1	Plausibilitätsüberlegungen	179
6.2.2	Der Vorschlag von Gopalan	180
6.3	Beziehungen zwischen Struktur und Reaktivität	183
6.4	Vergleich mit dem mikrobiologischen Abbau	184
6.5	Globale versus detaillierte Modellierung	185
7	Schlussfolgerungen und Ausblick	188
A	Analytik	192
B	Thermodynamische Berechnungen	204
C	Fehlerrechnung Modell I	208
D	Herleitung des Konzentrationsfaktors	211
E	Programmlisting Modell II	213
F	Substanzverzeichnis	219
	Literatur	224