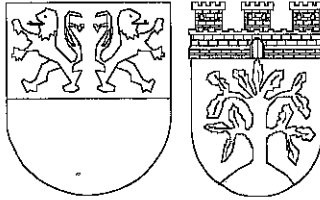


Schriftenreihe

Umwelttechnik und Umweltmanagement

Band 16



**Das Ozon/Festbettkatalysator-Verfahren bei der
Sickerwasserbehandlung - Überprüfung verschiedener
Anwendungsfälle und Vergleich zu
konkurrierenden Verfahren**

**Herausgeber:
o. Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.pol. K.-U. Rudolph
Bereich Umwelttechnik und Umweltmanagement
Private Universität Witten/Herdecke GmbH**

Herausgeber: Private Universität Witten/Herdecke GmbH
Bereich Umwelttechnik und Umweltmanagement
Alfred-Herrhausen-Str. 50
58448 Witten

1. Auflage: 120

1996

Druck: JANUS DRUCK, Borcheln

Tel. 0 52 51 / 3 83 71

© 1996 Universität Witten/Herdecke

Alle Rechte, insbesondere das Recht auf Vervielfältigung und Verbreitung sowie Übersetzung vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (durch Fotokopie, Mikrofilm oder ein anders Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung der Universität Witten/Herdecke reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme gespeichert, verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

ISBN-Nr. 3-927112-15-1

**Das Ozon/Festbettkatalysator-Verfahren bei der
Sickerwasserbehandlung - Überprüfung verschiedener
Anwendungsfälle und Vergleich zu
konkurrierenden Verfahren**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
für Ingenieurwissenschaften
an der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Witten/Herdecke

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Joachim Korbach

aus

Steinefrenz

Witten, 1996

Mentor:	Prof. Dr.-Ing. Dr. rer. pol. Karl-Ulrich Rudolph
Fakultätsreferent:	Prof. Dr.-Ing. habil. Edzard Hafner
Externer Gutachter:	Dr. rer. nat. Dipl.-Ing. Karl-Erich Köppke
Tag der Disputation:	31.05.1996

Danksagung:

Diese Arbeit entstand während meiner beruflichen Tätigkeit in der Abwasserwirtschaft. Die Ergebnisse aus labor- und halbtechnischen Untersuchungen konnten von mir bei der Erstellung der Dissertationsschrift verwendet werden.

Mein Dank gilt Herrn Prof Dr. Dr. Rudolph für die Überlassung des Themas und die Hinweise zur fachlichen Ausgestaltung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Hafner danke ich für die Übernahme des Koreferates und Herrn Dr. Köpke für das externe Gutachten.

Aus der Reihe derer, die mich bei der Erstellung der Arbeit unterstützt haben, möchte ich besonders Herrn Ir. Jan P. Kaptijn aus den Niederlanden sowie meine ehemaligen Kollegen Herrn Dipl.-Ing. Thomas Staubach sowie Herrn Dipl.-Ing. Wolfgang Thienelt hervorheben.

Meiner Frau Bärbel sowie meinem Sohn Marvin gilt ebenfalls mein herzlicher Dank für das aufgebrachte Zeitopfer und die mir entgegengebrachte Rücksichtnahme. Ohne Euch wäre diese Arbeit sicher nicht fertiggestellt worden.

Porta Westfalica, Juli 1996


Joachim Köpke

1.	Einleitung	1
2.	Folgen der Abfallgesetzgebung auf die Art der Behandlungsanlagen	3
3.	Sickerwasserreinigung nach dem Stand der Technik	7
3.1	Oxidationsverfahren	8
3.1.1	Biologische Behandlung	8
3.1.2	Chemische Naßoxidation	12
3.1.2.1	Überblick und Abgrenzung verschiedener Verfahren	12
3.1.2.2	Art und Anwendung von Oxidationsmitteln	12
3.1.2.2.1	Wasserstoffperoxid (H_2O_2)	12
3.1.2.2.2	Ozon (O_3)	13
3.1.2.3	Oxidationspotentiale	17
3.1.2.4	Großtechnisch realisierte Anlagen in der Sickerwasserbehandlung	27
3.2	Trennverfahren	28
3.2.1	Membrantechnologien	28
3.2.2	Eindampfung und Trocknung	33
3.2.3	Ammoniumausschleusung	36
3.2.4	Aktivkohle-Adsorption	39
3.2.4.1	Herstellung	39
3.2.4.2	Adsorptionscharakteristik	40
3.2.4.3	Anwendungsmöglichkeiten	42
3.2.4.4	Regeneration	44
3.3	Verfahrenskombinationen	45
4.	Das Ozon/Festbettkatalysator-Verfahrens	47
4.1	Entstehung und Entwicklung	47
4.2	Der heterogen-katalysierte Prozeß	48
4.3	Stöchiometrie der oxidativen Umsetzung	53
4.4	Eigenschaften des Katalysators	54

5.	Durchführung der Laboruntersuchungen	57
5.1	Variation der Ammonium- und Hydrogenkarbonat-Konzentrationen	57
5.2	Aufbau der Laboranlage	62
5.3	Apparate und Analysengeräte	62
5.4.1	UV-Durchflußreaktor	63
5.4.2	Ozonanalytik in der Gasphase	65
5.4.3	Ozonerzeuger	65
6.	Durchführung der halbertechnischen Untersuchungen	68
6.1	Anwendungsfälle und Anlagentechnik für die halbertechnischen Versuche	69
6.2	Anlagentechnische Beschreibung des Ozon/Festbettkatalysator- Verfahrens	70
6.2.1	Versuchsanlage	70
6.2.2	Ermittlung der Verbrauchsdaten	75
6.2.3	Schadstoffelimination durch Adsorption und Oxidation	76
6.3	<i>Anwendungsfall 1 (halbertechnisch): Chemische Naßoxidation nach biologischer Vorbehandlung</i>	79
6.3.1	Allgemeines	79
6.3.2	Versuchsaufbau und Beschreibung	80
6.3.2.1	Deponie A	80
6.3.2.2	Deponie B	86
6.3.2.3	Deponie C	87
6.4	<i>Anwendungsfall 2: Chemische Naßoxidation ohne biologische Vorbehandlung (Direktoxidation)</i>	88
6.4.1	Allgemeines	88
6.4.2	Anlagenschaltung	89
6.4.2.1	Deponie A	89
6.4.2.2	Deponie C	89
6.5	<i>Anwendungsfall 3: Naßoxidative Behandlung von Sickerwasser- konzentrat</i>	89
6.5.1	Allgemeines	89

6.5.2	Integration einer naßoxidativen Behandlungsstufe in das bestehende Behandlungskonzept auf der Deponie D	92
6.5.3	Versuchsbeschreibung und Ermittlung der zu erreichenden Ablauf- konzentrationen	95
7.	Wasserrechtliche Grenzwerte für die Einleitung der unter- suchten Sickerwässer	98
7.1	Neufassung des Anhangs 51	98
7.2	Deponie A	99
7.3	Deponie B	100
7.4	Deponie C	101
7.5	Deponie D	103
8.	Meßmethoden	104
8.1	Analytik im eigenen Labor	104
8.1.1	Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	104
8.1.2	Stickstoffverbindungen	104
8.1.3	Kolorimetrische und titrimetrische Bestimmungen	104
8.1.4	Eluationsversuche mit dem Katalysatormaterial	104
8.2	Analytik durch externe Labors	106
9.	Untersuchungsergebnisse	107
9.1	Adsorption und Oxidation beim Ozon/Festbettkatalysator-Verfahren	109
9.2	<i>Laborversuche:</i> Einfluß der Parameter $\text{NH}_4\text{-N}$ und HCO_3^-	111
9.2.1	Versuchsvorbereitung basierend auf den Ergebnissen aus Kapitel 9.1	111
9.2.2	Erläuterungen zur Versuchsauswertung	114
9.2.3	Sickerwasser ohne Zugabe von $\text{NH}_4\text{-N}$ und HCO_3^-	115
9.2.4	Sickerwasser mit Zugabe von HCO_3^-	118
9.2.5	Sickerwasser mit Zugabe von $\text{NH}_4\text{-N}$	123
9.2.6	Sickerwasser mit Zugabe von $\text{NH}_4\text{-N}$ und HCO_3^-	128
9.2.7	Abgasanalytik	130

9.2.8	AOX-Elimination	134
9.2.9	Zusammenfassende Bewertung	136
9.3	<i>Anwendungsfall 1: Chemische Naßoxidation nach biologischer Vorbehandlung (halbtechnisch)</i>	139
9.3.1	Deponie A	139
9.3.1.1	Nitrifizierbarkeit des Sickerwassers	139
9.3.1.2	Schadstoffanreicherung im Überschußschlamm	142
9.3.1.2	Bewertung des Ozon/Festbettkatalysator-Verfahrens	143
9.3.1.3	Bewertung des Ozon/UV-Verfahrens	145
9.3.2.	Deponie B	149
9.3.2.1	Nitrifizierbarkeit des Sickerwassers	149
9.3.2.2	Bewertung des Ozon/Festbettkatalysator-Verfahrens	150
9.3.2.3	Bewertung des Ozon/UV-Verfahrens	157
9.3.2.4	Vergleich der untersuchten naßoxidativen Verfahren	160
9.3.3	Deponie C	161
9.3.3.1	Funktionstüchtigkeit der Biologie	161
9.3.3.2	Bewertung des Ozon/Festbettkatalysator-Verfahrens	165
9.3.3.3	Bewertung des Ozon/UV-Verfahrens (Druck)	167
9.3.3.4	Vergleich der naßoxidativen Verfahren	167
9.4	<i>Anwendungsfall 2: Chemische Oxidation ohne biologische Vorbehandlung (halbtechnisch)</i>	170
9.4.1	Deponie A - Bewertung des Ozon/Festbettkatalysator-Verfahrens	169
9.4.2.	Deponie C	171
9.4.2.1	Bewertung des Ozon/Festbettkatalysator-Verfahrens	171
9.4.2.2	Bewertung des Ozon/UV-Verfahrens	174
9.4.2.3	Vergleich der naßoxidativen Verfahren	177
9.5	<i>Anwendungsfall 3: Naßoxidative Konzentratbehandlung auf Deponie D (halbtechnisch)</i>	179
9.5.1.	Bewertung des Ozon/Festbettkatalysator-Verfahrens	179
9.5.2.	Bewertung des Ozon/UV-Verfahrens (drucklos)	183
9.5.3	Ergebnisse zur biologischen Nachbehandlung	188
9.5.3.1	Ablauf des Ozon/Festbettkatalysator-Verfahrens	188

9.5.3.2	Ablauf des Ozon/UV-Verfahrens	188
9.5.4	Vergleich der untersuchten Behandlungskombinationen und Diskussion	190
10.	Zur Frage der Milieubedingungen: Vergleich von Wasserphasen- und heterogen-katalysierter Reaktion	193
10.1	Parameter zur Bewertung einer weitgehenden Mineralisation	194
10.2	Einfluß des pH-Wertes auf die Ozonung und die Prozeßstabilität - Die AOX-de-novo-synthese	207
10.3	Kritische Bewertung des Einsatzes der UV-Bestrahlung in der Sickerwasserbehandlung	211
10.4	Toxizität	217
11.	Kostenperspektiven	218
11.1	Überprüfte Verfahrenskombinationen	218
11.2	Kalkulationsgrundlagen	220
11.3	Deponie A	221
11.4	Deponie B	224
11.5	Deponie C	228
11.6	Deponie D (Konzentratbehandlung)	230
11.7	Resümee	232
12.	Anwendungsperspektiven des Ozon/Festbettkatalysator-Verfahrens	233
12.1	Bewertung des Ozon/Festbettkatalysator-Verfahrens	233
12.2	Bewertung des Ozon/UV-Verfahrens	235
12.3	Nutzung des Restsauerstoffs	236
12.4	Zentralisierung der Behandlung	238
13.	Zusammenfassung	239
14.	Summary	243

15.	Literaturverzeichnis	246
16.	Tabellen- und Abbildungsverzeichnis	261
17.	Abkürzungsverzeichnis	272
18.	Anhänge	

1. Einleitung

Deponiesickerwasser zählt aufgrund seiner komplexen Zusammensetzung zu den besonders problematischen Abwässern. Aufgrund der Vielzahl von gelösten anorganischen und organischen Schadstoffen ist eine Reinigung in der Regel nur durch eine Kombination verschiedener Verfahrenstechniken möglich.

In der Sickerwasserreinigung findet neben zahlreichen anderen Verfahren auch die chemische Naßoxidation Anwendung. Bei dieser werden gelöste Schadstoffe durch ionische oder - u. a. bei Einsatz von UV-Energie - radikalische Reaktionen mit Ozon oder H_2O_2 in der Wasserphase weitgehend eliminiert.

Ein neues System zur chemischen Naßoxidation ist das Ozon/Festbettkatalysator-Verfahren. Im Gegensatz zu den oben genannten Verfahren erfolgt die Oxidation der Schadstoffe an der Oberfläche eines Katalysators. Nachdem das Verfahren bisher nur in der Grundwassersanierung großtechnisch realisiert wurde, geht derzeit die erste Sickerwasserbehandlungsanlage in Betrieb. Um die Eignung des Verfahrens zur Sickerwasserbehandlung zu überprüfen, wurden folgende Versuche mit verschiedenen Sickerwässern durchgeführt:

1. Laboruntersuchungen

Diese erfolgten mit Variation der Hydrogenkarbonat- (HCO_3^-) sowie der Ammonium-Stickstoff-Konzentrationen (NH_4-N).

2. Halbtechnische Untersuchungen

Diese fanden auf mehreren Deponien für die folgenden Anwendungsfälle statt:

- Oxidation nach biologischer Vorbehandlung,
- Direktoxidation und
- Konzentratbehandlung.

Ziel dieser Arbeit ist es, Möglichkeiten und Grenzen für einen großtechnischen Einsatz des Ozon/Festbettkatalysator-Verfahrens im Bereich Sickerwasser aufzuzeigen und einen Vergleich zu etablierten Verfahren herzustellen. Dabei werden sowohl verfahrenstechnische als auch ökonomische Aspekte berücksichtigt.

Einleitend wird ein Überblick über die abfallrechtlichen Rahmenbedingungen gegeben (Kapitel 2). Nach Darstellung des Standes der Technik bei der Sickerwasserbehandlung (Kapitel 3) werden die theoretischen Grundlagen des Ozon/Festbettkatalysator-Verfahrens vorgestellt (Kapitel 4).

Die Beschreibung der durchgeführten Labor- und halbtechnischen Untersuchungen (Anlagentechnik, Versuchaufbau etc.) erfolgt in den Kapiteln 5 und 6. Nachfolgend werden die wasserrechtlichen Anforderungen an die untersuchten Sickerwässer und deren Zusammensetzungen in Verbindung mit den Anforderungen des Anhanges 51 der Rahmen-AbwasserVwV diskutiert und die angewandten Meßmethoden vorgestellt (Kapitel 7 und 8).

Daran anschließend erfolgt die Darstellung und Diskussion der Ergebnisse (Kapitel 9 und 10). Anhand der ermittelten Verbrauchsdaten sowie Richt- und Angebotspreisen von Ausschreibungen werden die Kosten zur Realisierung einer Sickerwasserbehandlung für die untersuchten Deponien ermittelt und denen alternativer Verfahrenskombinationen gegenübergestellt (Kapitel 11). Abschließend werden Tendenzen und Entwicklungen bei der Sickerwasserbehandlung aufgezeigt und bewertet (Kapitel 12). Alle wesentlichen Ergebnisse sind in den Kapiteln 13 und 14 zusammengefaßt (Deutsch/Englisch).

In Kapitel 15 sind die verwendeten Literaturstellen aufgelistet. Das Tabellen- und Abbildungsverzeichnis sowie die Abkürzungen der Symbole sind den Kapiteln 16 und 17 zu entnehmen. In den Anhängen (Kapitel 18) werden detaillierte Kostenberechnungen dargestellt.