

„Eliminierung von Organozinnverbindungen aus Industrieabwasser im Labor- und Technikumsmaßstab“

Von der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Paderborn
zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

-Dr.rer.nat.-

genehmigte Dissertation

VON
Raul Roman Hernandez
aus
Soria

Paderborn 2006

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachgebiet Technische Chemie und Chemische Verfahrenstechnik der Universität Paderborn.

Zuallererst danke ich meinen Eltern für die Ermöglichung meiner Ausbildung und die intensive Unterstützung.

Herrn Prof. Dr.-Ing. H.-J Warnecke danke ich für die Möglichkeit zur Mitarbeit in seinem Arbeitskreis, die interessante Themenstellung, die akademische Unterstützung und die Erstellung des ersten Gutachtens.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Mike Bobert für sein großes Vertrauen, seine großartige und kompetente Unterstützung sowie für die fachlichen und persönlichen Anregungen. Er ließ mir in seiner Funktion als Projektleiter alle notwendigen Freiheiten und die Möglichkeit zur kontinuierlichen fachlichen Weiterentwicklung im Rahmen vieler konstruktiver Gespräche.

Herrn Prof. Dr. Grote danke ich für die Erstellung des zweiten Gutachtens.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises danke ich für die gute Zusammenarbeit und die überaus angenehme Atmosphäre. Die Unterstützung und Kooperationsbereitschaft aller Mitarbeiter hat die Durchführung der Experimente sehr vereinfacht. Bei Herrn Heinrichs möchte ich für seine unerlässliche Hilfsbereitschaft und tatkräftige Unterstützung mich besonders bedanken. Für die Durchführung unzähliger Probenanalysen danke ich Herrn Daniel Haße.

Meiner Freundin Marta fühle ich mich zu großem Dank verpflichtet für ihr großes Verständnis und die ständige Unterstützung nicht nur bei der Erstellung dieser Arbeit.

„Eliminierung von Organozinnverbindungen aus Industrieabwasser im Labor- und Technikumsmaßstab“	1
1. Einleitung.....	6
2. Organozinnverbindungen	7
2.1. Herstellung von OZV	7
2.2. Verwendung von Organozinnverbindungen	8
2.3. Toxizität von Organozinnverbindungen.....	10
2.4. Organozinnverbindungen in der Umwelt.....	10
3. Eliminierung von Organozinnverbindungen aus wässrigen Medien.....	12
3.1. Bibliographischer Überblick.....	12
3.2. Praktische Beispiele in Industrieunternehmen.....	12
3.2.1. Beispiel 1: Hersteller von Organozinnverbindungen	13
3.2.2. Beispiel 2: Fa. Blohm + Voss Repair GmbH, Hansestadt Hamburg	13
4. Im Rahmen der Arbeit untersuchte Verfahren.....	16
4.1. Adsorption an Aktivkohle	16
4.2. Abtrennung mittels Nanofiltrationsmembranen.....	19
4.3. Photolyse und Photooxidation mittels UV/H ₂ O ₂	24
4.4. Ozonung	30
5. Eigenschaften des untersuchten Abwassers	35
5.1. Zusammensetzung des Abwassers.....	35
5.2. Analytische Bestimmung von Organozinnverbindungen und Zielwerte.....	36
5.3. Änderung der Abwasserbelastung im Laufe der Arbeiten	37
6. Untersuchungen zur Adsorption von Organozinnverbindungen an Aktivkohle.....	40
6.1. Aufnahme von Adsorptionsisothermen	40
6.2. Adsorptionsleistung in batchweise betriebenen Rührbehältern	41
6.3. Aktivkohleadsorption in einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel mit Aktivkohleabtrennung und -rückführung.....	43
6.4. Untersuchung der Adsorptionsleistung in Aktivkohle-Adsorberkolonnen.....	44
6.5. Realisierung eines Aktivkohle-Suspensionsverfahrens.....	48
6.5.1. Anlagenschema	48
6.5.2. Betriebsergebnisse.....	50
6.5.3. Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen	51
7. Untersuchungen zur Abtrennung von Organozinnverbindungen mittels Nanofiltration	53
7.1. Membranscreening	53
7.2. Batch-Versuche mit stufenweiser Aufkonzentrierung der Feedphase.....	54
7.3. Pilotversuch unter quasi-kontinuierlicher Betriebsweise der NF-Anlage.....	60
7.4. Membranreinigung	67
7.5. Weiterführender Pilotversuch unter quasi-kontinuierlicher Betriebsweise	69
7.6. Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen.....	73

8. Untersuchungen zum photolytischen und photooxidativen Abbau von Organozinnverbindungen.....	75
8.1. Photolytische Abwasserbehandlung.....	76
8.1.1. Versuchsanlagen zur photolytischen Abwasserbehandlung.....	76
8.1.2. Photolytische Behandlung OZV-belasteten Abwasser.....	78
8.1.3. Photolytische Behandlung in Kombination mit Aktivkohlefiltration.....	84
8.2. Photooxidative Abwasserbehandlung.....	89
8.2.1. Versuchsanlagen zur photooxidativen Abwasserbehandlung.....	89
8.2.2. Photooxidative Behandlung OZV-belasteter Abwässer.....	91
8.2.3. Photooxidative Behandlung in Kombination mit Aktivkohlefiltration.....	96
8.3. Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen.....	98
9. Untersuchungen zur Ozonung.....	100
9.1. Voruntersuchungen zur Eignung des Ozonungsverfahrens.....	100
9.2. Laboruntersuchungen zum Ozonungsverfahren.....	101
9.3. Ozonisierungsversuche im (halb-)technischen Maßstab.....	113
9.3.1. Ozonisierungsversuche im Batch-Betrieb.....	115
9.3.2. Ozonisierungsversuche unter kontinuierlicher Betriebsweise.....	120
9.3.3. Abschließende, weitergehende Untersuchungen zur Ozonapplikation.....	128
9.4. Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen zur Ozonolyse.....	133
10. Zusammenfassung und Ausblick.....	136
11. Anhänge:.....	141
Anhang A: Analytische Methoden.....	141
Anhang B: Messgeräte und UV Spektrometer.....	141
Anhang C: Organozinnverbindungen.....	141
12. Literaturverzeichnis:.....	142
Lebenslauf.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
AC	Abwassercharge
AOX	Absorbierbare organisch gebundene Halogene
Ar	Aryl
Bu	Butyl
CSB	Chemischer Sauerstoff Bedarf
CSTR	Continuously Stirred Tank Reactor
d	Tag
DOC	Dissolved Organic Carbon
Et	Ethyl
EU	Europäische Union
F&E	Forschung und Entwicklung
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
Gew	Gewicht
Hal	Halogenid
Hex	Hexyl
ICP	Inductively Coupled Plasma
kW	Kilowatt
m	Meter
MBT	Monobutylzinn
Me	Methyl
mg	Milligramm
µg	Mikrogramm
min.	Minuten
mm	Millimeter
mS	Milli-Siemens
MS	Massenspektrometrie
n.d.	not detected
NF	Nanofiltration
nm	Nanometer
NMP	N-Methyl-Pyrrolidon
Oct	Octyl
OZV	Organozinnverbindungen
p	Druck
PFR	Plug Flow Reactor
Ph	Phenyl
Q	Volumenstrom
s	Sekunde
Sn	Zinn
Sn _{ges}	Gesamtzinn
t	Zeit
T	Temperatur
TBT	Tributylzinn
TTBT	Tetrabutylzinn
UV	Ultraviolett
Vis	visible

1. Einleitung

Die gravierenden Einwirkungen von Organozinnverbindungen speziell auf das aquatische Ökosystem sind der Grund für vielfältige Bemühungen, den Eintrag dieser Stoffe in die Umwelt wirksam und dauerhaft zu unterbinden.

Neben eines Applikationsverbotes der stark toxischen triorganischen Zinnverbindungen für offene, biozide Anwendungen (z.B. TBT-haltige Antifoulingfarben, weitere triorganische Zinnverbindungen im Bereich Landwirtschaft und Materialschutz), müssen die Einträge von Organozinnverbindungen aus den einschlägigen primären Quellen drastisch vermindert werden, um die Qualität aquatischer Ökosysteme zu sichern. Speziell für industrielle Direkt- und Indirekteinleitungen sind dabei maximale Eintragsraten fallspezifisch festzulegen und zu überwachen.

Allerdings fehlt es derzeit an ausreichend erprobten, leistungsfähigen Behandlungssystemen und/oder kombinierten Verfahrenskonzepten zur nahezu vollständigen Reduktion der Organozinnbelastung in Abwässern an ihrem Entstehungsort.

Aufgabenstellung dieser Arbeit war es daher, die zur Aufbereitung und Detoxifizierung zinnorganisch (insbesondere Butylzinnverbindungen) belasteter Wässer als primär geeignet erscheinenden Behandlungsverfahren hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit, Zuverlässigkeit und Wirtschaftlichkeit (auf exemplarischen Basisdaten berechnet) zu untersuchen und miteinander zu vergleichen.

Der Schwerpunkt lag dabei auf anwendungsorientierten Untersuchungen unterschiedlicher Verfahren im Labor- und Technikumsmaßstab, die die Ermittlung verfahrens- und betriebsspezifischer Parameter zur weitgehenden Elimination von Butylzinnverbindungen zum Inhalt hatten.

Die Gesamtarbeit gliederte sich in insgesamt drei Phasen:

- In der 1. Arbeitsphase wurden zunächst die verfügbaren Informationen über die Eliminierung von Organozinnverbindungen aus wässrigen Medien gesammelt und ausgewertet (sowohl bibliographische Quellen als auch Sichtung realisierter technischer Anlagen). Begleitend dazu wurden im Labormaßstab zusätzlich diejenigen potenziell geeignet erscheinenden Behandlungsverfahren erprobt, zu denen keine oder nur unzureichende Erkenntnisse hinsichtlich Anwendbarkeit und Leistungsfähigkeit vorlagen.
- In der Arbeitsphase 2 wurde aufbauend auf den Erkenntnissen und Ergebnissen aus Arbeitsphase 1 der F&E-Bedarf zur eingehenden Untersuchung potenziell geeigneter Verfahren zur Behandlung organozinnbelasteter Wässer im Labormaßstab spezifiziert und ein Untersuchungsprogramm zusammengestellt.
- In der nachfolgenden Arbeitsphase 3 erfolgte eine vertiefte Untersuchung des/der in den Laborversuchen unter technischen (und wirtschaftlichen) Gesichtspunkten effektivsten Behandlungsverfahren im halbtechnischen Maßstab.

Die Untersuchungen erfolgten schwerpunktmäßig am spezifischen Fall eines ausgewählten industriellen Abwassers sowie ergänzend anhand synthetischer Modellmedien. Auf diese Weise konnte der Einfluss der Abwasserbegleitmatrix und der Schwankungen in den Organozinn-Anfangskonzentrationen eingehend berücksichtigt werden.

In der vorliegenden Arbeit wird über die gewonnenen Erkenntnisse zur Anwendung der Verfahren Aktivkohleadsorption, Nanofiltration, Photolyse, Photooxidation (H₂O₂/UV) und Ozonolyse für die gegebene Aufgabenstellung berichtet.

2. Organozinnverbindungen

Organozinnverbindungen wurden um die Mitte des 19. Jahrhunderts von C. Loewig [1] und E. Frankland [2] beschrieben. Unter der Bezeichnung Organozinnverbindungen (OZV) wird allgemein die Vielzahl mono- bis tetraalkylierter und -arylierter Zinnverbindungen zusammengefasst. Diese zeichnen sich durch eine große Vielfalt praktischer Anwendungsbereiche aus, da über die Art und die Anzahl der am Zinn gebundenen Alkylreste die physiko-chemischen und auch toxischen Eigenschaften in weiten Bereichen beeinflussbar sind.

Organozinnverbindungen werden heute schwerpunktmäßig als Stabilisatoren, Biozide und Katalysatoren verwendet. Vor allem bei der PVC-Herstellung werden Organozinnverbindungen wie z.B. Mono- und Dialkylzinnverbindungen von der ORTEPA (Organotin Enviromental Programme Association) als „unersetzlich“ für die Herstellung von vielen Hart-PVC-Produkten und als „essentiell“ für spezielle Polymere bezeichnet. Ebenfalls als „unverzichtbar“ stuft der Industrieverband Klebstoffe e.V. verschiedene Dimethyl-, Dibutyl- und Dioctylzinnverbindungen zur Herstellung diverser Kleb- und Dichtstoffe ein [3]. Seit den 50er Jahren werden OZV als PVC-Stabilisatoren verwendet, und seit den 60er Jahren wurden sie auch in Schiffsanstrichfarben als alternative Biozide zu den damals verwendeten Stoffen wie DDT, Pentachlorphenol oder Phenylquecksilber eingeführt.

2.1. Herstellung von OZV

Das Grignard-Verfahren, das Wurz-Verfahren, das Aluminiumalkyl-Verfahren und die Direkt-Synthese sind die Verfahren, die bei der technischen Herstellung von Organozinnverbindungen in einer Vielfalt von Möglichkeiten zur Anwendung kommen (siehe Abbildung 2.1.)

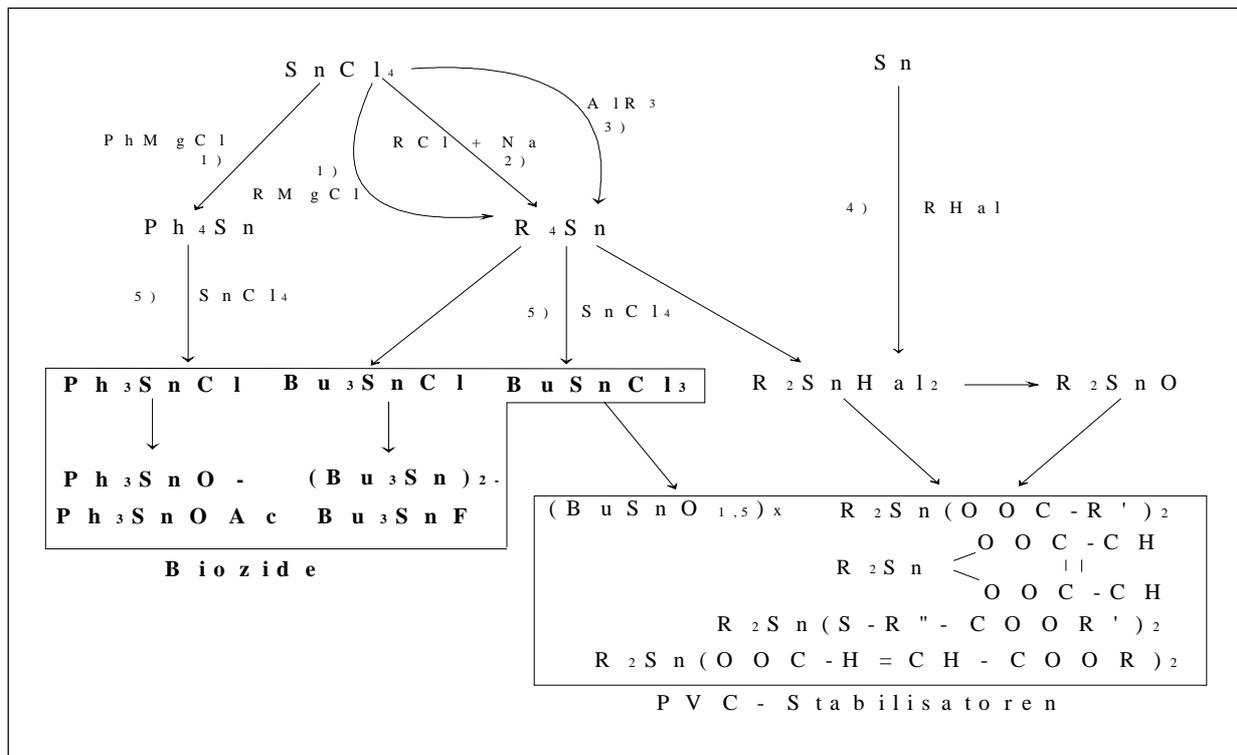


Abbildung 2.1. Technische Herstellung von Organozinnverbindungen (Übersicht) 1) Grignard-Verfahren 2) Wurz-Verfahren 3) Aluminiumalkyl-Verfahren 4) Direkt-Synthese 5) Komproportionierungs-Verfahren [4].

Während in der Direkt-Synthese metallisches Zinn mit Alkylhalogeniden zu Dialkylzinnhalogeniden umgesetzt wird, gehen die anderen Verfahren vom Zinntetrachlorid aus und führen zu Tetraorganozinnverbindungen, aus denen mit weiterem Zinntetrachlorid in einem nachfolgenden Komproportionierung-Verfahren die gewünschten Mono-, Di- bzw. Triorganozinnchloride hergestellt werden.

Die Umwandlung der Organozinnhalogenide in weitere wichtige Organozinnderivate gelingt durch Umsetzung der Halogenide mit den entsprechenden Alkalimetallderivaten oder verläuft über die durch alkalische Verseifung leicht zugänglichen Organozinnoxide bzw. -hydroxide [5].

2.2. Verwendung von Organozinnverbindungen

Zinn ist im kommerziellen Gebrauch das Element mit der größten Anzahl organometallischer Derivate. Nur Mono-, Di- und Triorganozinnverbindungen finden in großem Umfang Anwendung. Zudem sind Triorganozinnverbindungen wichtige Zwischenprodukte bei der Produktion anderer Organozinnverbindungen. In Tabelle 2.1 ist eine Liste der wichtigsten Anwendungsmöglichkeiten aufgeführt. Des Weiteren werden einige der gebräuchlichsten Organozinnverbindungen nachfolgend ausführlicher diskutiert.

Table 2.1: Anwendungsmöglichkeiten von Organozinnverbindungen [6].

Industrielle Anwendung	Funktion	Organozinnverbindungen
PVC-Stabilisatoren	Stabilisierung gegen Zerfall durch Hitze und Licht	R_2SnX_2 , R_3SnX (R = Me, Bu, Oct)
Antifoulingfarben	Biozide	R_3SnX (R = Bu, Ph)
Agrochemikalien	Verschiedene Pestizide	R_3SnX (R = Bu, Ph, Cy)
Holzkonservierung	Insektizide, Fungizide	Bu_3SnX
Behandlung von Glas	Zwischenprodukt für SnO_2 -Schichten auf Glas	Me_2SnX_2 , R_3SnX (R = Me, Bu)
Textilschutzmittel	Insektizide	Ph_3SnX
Geflügelzucht	Entwurmung	Bu_2SnX_2

Tetraorganozinnverbindungen

Tetraorganozinnverbindungen werden nicht nur als Ausgangprodukte für die Herstellung von Tri-, Di- und Monoorganozinnverbindungen verwendet. Eine der ältesten Anwendungen von Tetraorganozinnverbindungen betrifft die Stabilisierung von Transformatorölen gegen die Zersetzung durch elektrische Vorgänge, da sie als HCl-Fänger wirken und damit die Korrosion an Transformatorteilen unterbinden.

Des Weiteren werden Tetraorganozinnverbindungen wie Bu_4Sn (TTBT) als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation verwendet. Die Verbindungen werden neben $TiCl_4$ und $AlCl_3$ eingesetzt. Der Vorteil besteht darin, dass Organozinnverbindungen stabiler als Aluminiumalkyle sind und leichter gehandhabt werden können.

Triorganozinnverbindungen

Die Haupteigenschaft der Triorganozinnverbindungen ist ihre außerordentliche biozide Wirksamkeit gegen verschiedenste Mikroorganismen wie etwa Pilze, Bakterien und Algen. Diese biozide Wirkung wurde von van der Kerk et al. [7] entdeckt. Die biozide Wirkung der Triorganozinnverbindungen wird hauptsächlich von der Kettenlänge der am Zinn gebundenen Kohlenwasserstoffreste bestimmt [8]. Die Natur der anorganischen Substituenten (Säurerest) ist für die biozide Wirkung nur von untergeordneter Bedeutung.

Textilien aus natürlichem Material (z.B. Baumwolle) werden relativ leicht von Pilzen und Bakterien angegriffen, deshalb werden Triorganozinnverbindungen als Textilschutzmittel eingesetzt. Seit langer Zeit haben sich Triorganozinnverbindungen zur Bekämpfung von holzerstörenden Pilzen als wirksam erwiesen. Besonders wichtig ist die Anwendung von Triorganozinnverbindungen als Schutzmittel bei der Verwendung von Holz als Baumaterial.

Haupteinsatzbereich des bekanntesten Vertreters der Triorganozinnverbindungen, des Tributylzinns (TBT), war die Verwendung als biozider Wirkstoff in Antifouling-Schiffsanstrichen, welcher das Anwachsen aquatischer Organismen wie Algen und Seepocken am Schiffsrumpf verhindert. In Europa wird seit 1991 das TBT auf kleinen Schiffen mit weniger als 25m Schiffslänge nicht mehr als Antifouling-Anstrich genutzt [9].

Andere Verwendungsbereiche von Triorganozinnverbindungen sind beispielsweise biozide Anstriche, biozide Kunststoffe, Molluskizide, Desinfektionsmittel, Pflanzenschutzmittel, Schleimbekämpfungsmittel in der Papierindustrie und Insektizide.

Diorganozinnverbindungen

Zwei Drittel der Weltproduktion aller Diorganozinnverbindungen werden für die PVC-Herstellung gebraucht [10]. Die PVC-stabilisierende Wirkung von Organozinnverbindungen wurde 1936 von Yngve [11] entdeckt.

Der PVC-Abbau kann durch hohe Temperaturen oder UV-Strahlung initiiert werden. Vom Polymer stammendes HCl beschleunigt den Abbau, da es als Katalysator wirkt. Die Organozinnverbindungen R_2SnX_2 stabilisieren das PVC durch ihre Funktion als HCl-Fänger und generieren das dazugehörige Zinnchlorid. Manche Stabilisatoren können außerdem mit ihren anorganischen Gruppen Chloratome ersetzen, die von dem PVC-Polymer abgefangen werden.

Die ersten wirklich brauchbaren PVC-Stabilisatoren auf Basis von Organozinnverbindungen waren die Dialkylzinnester gesättigter und ungesättigter Carbonsäuren [11]. Später wurden Organozinnverbindungen mit direkten Zinn-Schwefel-Bindungen genutzt. Die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe sind die Dialkylzinn-diisooctylthioglykolate. Die Einführung der ungiftigen Dioctylzinnverbindungen war ein bedeutender Fortschritt auf diesem Sektor.

Andere Verwendungsbereiche von Diorganozinnverbindungen sind z.B. als Härter für Silikonkautschuk, Vergütungsmittel für Glasoberflächen und Schmiermittel-Additive [12,13].

Monoorganozinnverbindungen

Das einzig größere Anwendungsgebiet für Monoorganozinnverbindungen ist die PVC-Stabilisierung (Monoalkylzinnoxide oder -sulfide). Besonders wichtig sind die Monobutylzinnstabilisatoren (MBT), da diese Stabilisatoren nicht toxisch sind.

2.3. Toxizität von Organozinnverbindungen

Während Zinn in seiner anorganischen Form als nicht toxisch betrachtet wird, werden die Organozinnverbindungen als sehr toxisch eingestuft. Die Toxizität von Organozinnverbindungen wird hauptsächlich von Anzahl und Art der organischen Reste bestimmt. Dabei lässt sich folgende Toxizitätsreihe aufstellen:

- Mono- < Di- < < Tri- >> Tetra-Organozinnverbindungen.
- Methyl- < Ethyl- < Propyl- < Butyl = Phenyl- >Hexyl-Organozinnverbindungen.

Folglich haben die trisubstituierten Verbindungen wie Tributylzinn die höchste Toxizität. Mono- und Tetraorganozinnverbindungen sind wesentlich weniger toxisch. Wegen der sehr geringen Polarität haben die Tetraorganozinnverbindungen außerdem eine sehr niedrige Löslichkeit im Wasser. Die Polarität spielt eine wichtige Rolle bei der Aufnahme- und Ansammlungsrate einer Verbindung durch einen Organismus und bestimmt dadurch maßgeblich deren Toxizität. Tetraorganozinnverbindungen zeigen oft eine verspätete toxische Aktivität auf Grund der Umwandlung zu trisubstituierten Verbindungen.

2.4. Organozinnverbindungen in der Umwelt

Im Hinblick auf den Schutz der Umwelt, insbesondere des aquatischen Ökosystems, ist die Stoffgruppe der Organozinnverbindungen auf Grund ihrer z.T. stark toxischen Eigenschaften zunehmend zum Gegenstand öffentlicher Diskussionen geworden [13,14].

Eine besondere Gefahr für aquatische Ökosysteme geht von den triorganischen Verbindungen (speziell TBT) aus [15,16]. Während des letzten Jahrzehntes haben organische Zinnverbindungen selbst in geringer Konzentration wegen ihrer gravierenden Auswirkungen auf marine Organismen eine große Aufmerksamkeit erfahren [17]. Endokrine Effekte durch TBT in Antifoulingfarben wurden erstmals an pazifischen Austern (*Crassostrea gigas*) in Arcon Bay in Frankreich Ende der 70er Jahre festgestellt [15]. Seitdem wurde bei einer Vielzahl anderer Meeresorganismen (bspw. bei Fischen, Bauchfüßern, Schalentieren, Stachelhäutern und Mikroalgen) über die negativen Auswirkungen von Organozinnverbindungen berichtet. Die Auswirkungen sind besonders deutlich bei neogastropoden Schnecken [18], bei denen die Weibchen männliche Charakteristika entwickeln. Hierbei handelt es sich um ein Phänomen, das als „imposex“ bezeichnet wird [19-24].

Mittlerweile haben mehrere Länder die Nutzung von TBT für kleine Boote verboten. Das Marine Environment Protection Committee (MEPC) schlug im November 1999 ein internationales Verbot der Nutzung von Organozinnverbindungen in Antifoulingfarben vor [25]. Ein Nutzungsverbot von TBT-basierten Antifoulingfarben legt den 1.1.2008 als Enddatum für die Nutzung von Antifoulingfarben auf Schiffen fest.

Im Gegensatz zu Triorganozinnverbindungen liegen die Wirkdaten über Mono- und Dialkylzinnverbindungen nur in geringem Umfang vor. Allgemein wird davon ausgegangen, dass Dibutylzinnverbindungen um eine Größenordnung weniger toxisch sind als TBT. Dem

widersprechen allerdings Ergebnisse aus neueren Studien, in denen DBT-Verbindungen ein offenbar ähnliches Wirkprofil und möglicherweise ähnliche immunotoxische Wirkschwellen wie TBT-Verbindungen aufzeigten [26]. Andere Untersuchungen ergaben, dass die Wirkschwellen von DBT und MBT für Algen offensichtlich wesentlich niedriger als die von TBT sind [26]. Sollten die extrem niedrigen Wirkschwellen bestätigt werden, so kann der Abbau von TBT, durch den im Allgemeinen ein starker Rückgang der Gefährdung der aquatischen Ökosysteme erwartet wird, für manche Organismen womöglich ungeahnte Beeinträchtigungen nach sich ziehen.

Eine abschließende ökotoxikologische Bewertung dieser Verbindungen steht zurzeit noch aus. Bis zu einer endgültigen Klärung ist deshalb von ähnlichen Wirkpotentialen wie bei Triorganozinnverbindungen auszugehen. Ein weiterer Grund ist die Tatsache, dass Mono- und Dialkylzinnverbindungen die korrespondierenden Trialkyl-Verbindungen als technische Verunreinigungen in einer Größenordnung von bis zu 1 Gew.-% enthalten [26].

3. Eliminierung von Organozinnverbindungen aus wässrigen Medien

Auf Grund des Toxizitätsgrades von Organozinnverbindungen wurden Studien über Techniken zur Eliminierung von OZV gestartet. Die Anzahl der Studien zu diesem Thema ist gering. Im Rahmen dieser Arbeit wurden in der ersten Phase Informationen über die Eliminierung von Organozinnverbindungen aus wässrigen Medien gesammelt, sowohl aus bibliographischen Quellen als auch aus praktischen Erfahrungen mit der Eliminierung von OZV bei ausgewählten deutschen Unternehmen. Danach wurde eine Auswahl der Techniken mit genügendem Potential getroffen, um OZV in einem organisch und anorganisch belasteten Abwasser zu eliminieren. Als Entscheidungskriterien galten die Effektivität bei der Eliminierung von Organozinnverbindungen und die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

3.1. Bibliographischer Überblick

Auch wenn es seit Anfang der 90er Jahre in aller Welt Umweltstudien über die Effekte von Organozinnverbindungen gibt (vor allem Untersuchungen der Effekte des TBT's in Küsten- und Flussregionen) [27-30] muss darauf hingewiesen werden, dass nach wie vor ein Informationsdefizit bezüglich des Abbaus von Organozinnverbindungen existiert [31].

Die größte der weltweiten Ausbreitungsquellen von Organozinnverbindungen in der marinen Umwelt ist auf die seit den 60er Jahren erfolgende Nutzung von Organozinnverbindungen als Biozide in Antifoulingfarben und Schiffsanstrichfarben zurückzuführen. Aus industrieller Sicht bilden die Abwässer aus Reinigungs- und Instandhaltungsanlagen in Häfen und Werften wichtigen Verschmutzungsquellen. Entsprechend legen diesbezügliche Untersuchungen den Schwerpunkt auf die Eliminierung von Tributylzinn [31-34].

Unter den Verfahren zur Eliminierung von Organozinnverbindungen aus Abwässern finden sich auch jene Techniken wieder, mit denen die besagten Verbindungen konzentriert oder isoliert werden können. In verschiedenen Studien werden folgende Techniken zur Eliminierung von Organozinnverbindungen beschrieben:

- Chemische Fällung/Flockung und Abtrennung der Feststoffphase [31, 33]
- Physikalische Trennung: Filtrierung durch die Nutzung von Membranen [32]
- Adsorptionsverfahren, insbesondere mittels Aktivkohle [31-33]
- Advanced Oxidation Processes (AOP's): Photolyse, Ozonung und die Photooxidation mit UV/H₂O₂ und/oder Ozon [31, 33]
- Thermische Behandlung [34, 35]

Derzeit werden am häufigsten die Prozesse Fällung/Flockung, Aktivkohleadsorption und fortgeschrittene Oxidationsverfahren genutzt. Die Eliminierung durch thermische Behandlung ist nur für kleine Mengen gebräuchlich [34], da hierfür große Energiemengen benötigt werden (Kohlenstoff-Zinn-Verbindungen sind bis zu Temperaturen von mehr als 200 Grad Celsius stabil) [35].

3.2. Praktische Beispiele in Industrieunternehmen

Nachfolgend werden zwei Beispiele in deutschen Unternehmen beschrieben, bei denen die Eliminierung von Organozinnverbindungen in den Abwasserbehandlungsanlagen eine Hauptrolle spielt. Von besonderem Interesse ist der Fall der Fa. Blohm + Voss Repair GmbH, beschrieben im EU- Projekt „*Bau einer großtechnischen Anlage zur Minimierung der Organozinn- und Schwermetallkontamination von einzuleitenden Dockabwässern*“.

3.2.1. Beispiel 1: Hersteller von Organozinnverbindungen

Das betrachtete Unternehmen ist auf die Herstellung von Chloralkylverbindungen sowie Organozinnverbindungen spezialisiert. Zu letzteren gehören vor allem Butyl- und Octylverbindungen, wobei Tributylzinn (TBT) kein gezieltes Herstellungsprodukt darstellt, sondern als Nebenprodukt im Herstellungsprozess in geringer Konzentration anfällt.

Im Produktionsprozess fallen zwei OZV-belastete, salzhaltige und organisch verunreinigte Abwasserteilströme an, die in einem Puffertank vereinigt und neutralisiert werden. Dabei fallen Organozinnverbindungen auf Grund der Absenkung des pH-abhängigen Löslichkeitsgleichgewichtes aus.

Das vorbehandelte Abwasser wird vor Ableitung in Bezug auf die Einhaltung spezifisch vorgegebener Grenzwerte (u.a. Sn_{ges}) geprüft. Dabei beinhaltet der Grenzwert für den Parameter Sn_{ges} keine weiteren Anforderungen an zulässige Konzentrationen für Organozinn-Einzelspezies.

Sofern die geforderten Grenzwerte nicht eingehalten werden, wird das gestapelte Abwasser über eine zusätzliche Aufbereitungsstrecke in Kreislauffahrweise weitergehend gereinigt.

Das Abwasser wird dazu nacheinander über eine UV-Anlage und einen Aktivkohlefilter geleitet und anschließend wieder in einem Sammel tank zurückgeführt. Die Kreislauffahrweise wird so lange aufrechterhalten, bis die zulässigen Einleitwerte erreicht werden.

Über die mittlere Behandlungszeit gerechnet ergibt sich ein UV-Leistungseintrag von 22,5 kWh/m³ Abwasser. Das den UV-Strahler ummantelnde Quarzrohr weist eine allmähliche Belegung durch anhaftende Zinnverbindungen und durch die organische Begleitmatrix auf, wodurch der Leistungseintrag im Laufe der Zeit absinkt. Im regelmäßigen Turnus wird die UV-Anlage daher geöffnet, optisch überprüft und bei Bedarf gereinigt.

Der Aktivkohlefilter weist ein relativ kleines Filterbettvolumen auf, d.h. die auf das Leervolumen bezogene Verweilzeit beträgt lediglich wenige Minute. Im Vergleich zur üblichen Betriebsweise eines Aktivkohlefilters mit Leerrohrverweilzeiten von $\tau = 1-2$ h liegt dieser Wert sehr niedrig, dieses wird über das Durchlaufen mehrerer Kreislaufzyklen kompensiert.

Es ist bisher nicht bekannt und analytisch nicht erfasst worden, welche konkreten Abbauleistungen in Bezug auf die Parameter Sn_{ges} (Gesamtorganozinnspezies), Sn_{org} (Organozinnspezies) sowie die einzelnen Organozinnspezies die einzelnen Behandlungs-module des Kreislaufsystems aufweisen.

3.2.2. Beispiel 2: Fa. Blohm + Voss Repair GmbH, Hansestadt Hamburg

Bei der Fa. Blohm + Voss Repair GmbH fallen bei der Hochdruckreinigung bzw. Hochdruckentlackung von Schiffsrümpfen (Wasserdruck bis 2.500 bar) Abwässer an, die die abgetragenen Schiffsanstrichfarben in feinst suspendierter Form beinhalten.

Durch Verschärfung der Umweltauflagen seitens der Hamburger Umweltbehörden wurden weitergehende Erfordernisse an die Abwasseraufbereitung gestellt. Neben einer deutlich effektiveren Entfernung der Schwermetalle Kupfer und Zink aus der wässrigen Phase wurden Auflagen zur Elimination von Organozinnverbindungen gemacht. Seitens der Hamburger

Umweltbehörde wurde ein Zielwert für die Gesamt-OZV-Restbelastung vorgegeben, auf eine Aufgliederung nach den einzelnen Butylspezies wurde dabei verzichtet (entsprechend handelt es sich um einen reinen Summenparameter).

Im Rahmen des EU-Life-Projektes „*Bau einer großtechnischen Anlage zur Minimierung der Organozinn- und Schwermetallkontamination von einzuleitenden Dockabwässern*“ (LIFE 99 ENV / D / 000414) wurde erarbeitet, wie die vorhandene Dockabwasserbehandlungsanlage mit verfahrenstechnischen Zusatzmodulen auszurüsten ist, um die sichere Einhaltung der geforderten Einleitwerte unter technisch und wirtschaftlich angemessenem bzw. vertretbarem Aufwand gewährleisten zu können. Im Rahmen von Labor- und Pilotversuchen wurden folgende Verfahren betrachtet:

- Optimierte Flockung und Fällung
- Ionenaustausch
- UV-Behandlung
- Aktivkohle-Adsorption

Nach Auswertung der erforderlichen Verfahrensführung und der Trennergebnisse wurden das Ionenaustauschverfahren für die Schwermetallabtrennung sowie die UV-Photooxidation mit Wasserstoffperoxid für die Organozinnelimination zur Realisierung in der großtechnischen Pilotanlage ausgewählt.

Die nunmehr aufgerüstete Dockabwasserbehandlungsanlage [36] ist in Bezug auf die OZV-Elimination als zweistrassig aufgebaute UV/H₂O₂-Anlage konzipiert (je Straße vier in Reihe geschaltete UV-Rohrreaktoren mit je 10 kW-Strahlerleistung; H₂O₂-Dosierung vor UV-Reaktor (statischer Mischer), gesteuert über das Redox-Potential).

Bei Besichtigung der Pilotanlage waren in Ermangelung verfügbaren Dockabwassers noch keine belastbaren Angaben zur OZV-Abbauleistung verfügbar. Ein einzelner Testlauf ergab, dass mit der UV-Anlage eine OZV-Reduktion bis in den Zielwertbereich (<< 1.000 µg/l) erzielt werden konnte. Hinsichtlich der Dosierung des H₂O₂ (Verbrauchsmengen, Erfahrungen zur Steuerung der Dosierung über das Redoxpotential) konnten ebenfalls noch keine Erkenntnisse weitergegeben werden.

Das chemisch-physikalisch behandelte Dockabwasser ist optisch klar, nahezu feststofffrei und im Allgemeinen nur schwach mit organischer Begleitmatrix belastet. Der chemische Sauerstoffbedarf der Abwässer liegt erfahrungsgemäß bei CSB < 100 mg/l, im Mittel bei CSB ≈ 50 mg/l. Als organischer Begleitstoff ist der Überschuss an polymerem Flockungshilfsmittel zu nennen. Die Salzbelastung ist zumeist niedrig, nur in Einzelfällen kann der Salzgehalt durch Fremdeinträge (Erfassung nicht rechtzeitig abgelassenen Ballastwassers) erhöht sein.

Im EU-Projekt wurde die rein photolytische Aufbereitung des vorbehandelten Dockabwassers mit dem photooxidativen Verfahren (UV/H₂O₂) verglichen. Dabei zeigte sich, dass beide Verfahren prinzipiell in der Lage sind, die OZV-Konzentrationen in Richtung der geforderten Zielwerte zu senken, wobei das photooxidative Verfahren einen deutlich schnelleren Abbau ermöglicht.

Bei der Ermittlung der OZV-Abbaukinetiken mittels UV-Verfahren (sowohl Photolyse wie auch Photooxidation) in Abhängigkeit der OZV-Konzentrationen zeigten die Labor- und Technikumsversuche, dass der OZV-Abbau ab einem bestimmten und sehr niedrigem Restkonzentrationsbereich nur äußerst langsam und nur unter sehr hohem Energieaufwand

erfolgt (zu diesem Konzentrationsbereich wurden keine exakten Angaben weitergegeben; er beginnt im unteren $\mu\text{g/l}$ -Bereich). Diese erarbeiteten Erkenntnisse führten in Abstimmung mit den Hamburger Umweltbehörden zu dem Kompromiss, die Zielwertvorgabe anzuheben, da erstgenannter nur mit unverhältnismäßig hohem, wirtschaftlich nicht vertretbarem Aufwand zu erzielen ist.

Die Technikumsversuche zur Photolyse / Photooxidation wiesen Probleme mit der Belegung der Quarzumantelung der UV-Strahler durch Salzablagerungen (Eisensalze) und durch das Flockungshilfsmittel auf.

In der Vergangenheit wurde auch die Adsorption von Organozinnverbindungen an Aktivkohle getestet. Die Technikumsanlage wurde dazu mit zwei parallel geschalteten Adsorberstrassen aus je zwei in Reihe geschalteten Adsorberkolonnen versehen. Die Abwasservolumenströme in die Adsorberkolonnen wurden derart eingestellt, dass ein Verhältnis von Kolonnen-Leervolumen zu Abwasservolumenstrom von $V_{\text{leer}}/Q = 1:1$ bis $1:4$ resultierte, allerdings wurden nur kurze Versuchslaufzeiten betrachtet. Diese Kurzzeitbetrachtungen ergaben hervorragende OZV- bzw. TBT-Reduktionsergebnisse im Bereich der geforderten Zielwerte.

4. Im Rahmen der Arbeit untersuchte Verfahren

Auf Basis der literaturbeschriebenen Erkenntnisse zur Eliminierung von Organozinnverbindungen in wässrigen Medien sowie der Informationen aus der Vorstudie bei Industrieunternehmen erfolgte eine Auswahl potenziell geeigneter Verfahren zur Eliminierung von Organozinnverbindungen:

1. Adsorption an Aktivkohle
2. Trennung mittels Nanofiltration-Membran
3. Photolyse und Photooxidation mittels UV/H₂O₂
4. Ozonung

4.1. Adsorption an Aktivkohle

Die Anwendung des Aktivkohleadsorptionsverfahrens zur Rückhaltung von Organozinnspezies (speziell TBT) aus wässrigen Medien ist ein in der Literatur vor allem im Zusammenhang mit der Aufbereitung von Dockabwässern in Schiffswerften vielfach beschriebenes und bereits mit sehr guten Erfolgen erprobtes Verfahren [31-34, 36]. Die OZV-Belastungswerte der dabei untersuchten Abwässer und die erzielten Reinigungsergebnisse sind in erster Näherung mit dem hier untersuchten Wasser vergleichbar (wenngleich sie sich oftmals auf den Parameter TBT beschränken), so dass die Anwendung dieser Abwasserbehandlungstechnik aussichtsreiche Chancen zur Erzielung der OZV-Eliminationsleistung mit dem hier betrachteten Abwasser bietet.

Grundlagen der Aktivkohleadsorption

Beim Vorgang der Adsorption lagert sich ein Atom oder Molekül aus einem Gas oder einer Flüssigkeit an einer inneren Oberfläche eines Festkörpers an. Die Nomenklatur zur Thematik Adsorption ist wie folgt: Das Adsorptionsmittel wird als Adsorbens bezeichnet, der zu adsorbierende Stoff als Adsorptiv bzw. in adsorbiertem Zustand als Adsorpt. Adsorbat wird das Gesamtsystem Adsorbens plus Adsorpt genannt [38].

In Bezug auf die Bindungsmechanismen wird zwischen der Physisorption und der Chemisorption unterschieden. Die Physisorption wird hauptsächlich durch van der Waals'sche Kräfte bewirkt, dabei bleibt die adsorbierte Verbindung chemisch unverändert. Bei der Chemisorption muss häufig Aktivierungsenergie überwunden werden (wie bei anderen chemischen Umsetzungen), es tritt eine chemische Bindung ein, wodurch das adsorbierte Molekül in seiner chemischen Natur verändert wird [37].

Aktivkohle ist speziell in der (Ab-)Wasseraufbereitung das am häufigsten angewendete Adsorbens. Aktivkohlen sind hydrophobe, hochporöse Materialien mit einer großen inneren Oberfläche von ca. 400 – 1400 m²/g, die aus verschiedenen Rohstoffen wie Holz, Torf, Stein- und Braunkohle, Kokosnussschalen, Erdölprodukte, Sägemehl usw. hergestellt werden können. Durch ihren hydrophoben Charakter und ihre große innere Oberfläche werden Aktivkohlen als Adsorbentien für in Wasser gelöste organische Adsorptive benutzt. Erhältlich sind Aktivkohlen als Pulver, als Granulat oder als Formkohle.

Aktivkohlen besitzen ein gestaltloses Feststoffgerüst mit einem C-Gehalt von über 95 Gew-% und geringen Anteilen anderer Elemente wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Spuren von Metallen. Die große innere Oberfläche wird durch ein verzweigtes

Porensystem mit einem weiten Spektrum von Porengrößen erreicht. Die Einteilung der Porenarten nach Porenweiten wird nach IUPAC-Norm vorgenommen (siehe Tabelle 4.1):

Tabelle 4.1 Einteilung der Porenarten nach IUPAC-Norm

Porenart	Porenweite
Makroporen	> 25 nm
Mesoporen	1 – 25 nm
Mikroporen	0,4 – 1 nm

Bei der Charakterisierung von Aktivkohlen werden zusätzlich die Partikelgrößenverteilung in körniger Kohle, die innere Oberfläche (normalerweise mittels der ionischen Nummer oder mit der BET-Methode) und die Porengrößenverteilung genutzt. Der Einfluss von Verteilung, Größe und Struktur der Poren auf die Adsorptionsfähigkeit von Aktivkohlen ist ausführlich an natürlichen Gewässern sowie an Abwässern untersucht worden [40-43].

Die Größe der Poren beeinflusst die Adsorption organischer Schadstoffe in zweierlei Weise: in Folge sterischer Hinderung kann die Adsorption der Schadstoffe durch deren Größe oder deren Struktur begrenzt sein. Andererseits ist die Bindungskraft umso größer, je geringer die Porengröße ausfällt. Die Bindungskraft nimmt mit Verkleinerung der Poren zu, da die Anzahl der Kontaktpunkte zwischen Schadstoff und Aktivkohle größer wird [44]. Im Falle der Adsorption von Organozinnverbindungen sind Aktivkohlen mit einer größeren Anzahl an Mesoporen in der Porenstruktur am besten geeignet [45].

Weitere Faktoren, die die Adsorption an Aktivkohlen beeinflussen, sind die Temperatur und der pH-Wert der Lösung, die Konzentration und die Eigenschaften der verschiedenen gelösten Substanzen (wie Polarität, Struktur und Molekulargewicht) [38, 39].

Auch die chemische Zusammensetzung der Aktivkohleoberfläche beeinflussen den Adsorptionscharakter derselben. Wenn der Gehalt an N und O größer als 2-3 mmol/g ist, steigt der hydrophile Charakter der Aktivkohle an, während entsprechend die Fähigkeit zur Adsorption der zumeist hydrophoberen organischen Verbindungen sinkt. Diese Verringerung der Adsorptionsfähigkeit von organischen Verbindungen ist auf die Verblockung der Poren durch hydrate Gruppen zurückzuführen [40].

Bei der Auslegung eines Adsorptionssystems ist es essentiell, die Adsorptionskinetik und das Adsorptionsgleichgewicht zu kennen.

Die Kinetik der Adsorption wird durch Diffusionsprozesse bestimmt. Der Adsorptionsprozess an der inneren Oberfläche einer Aktivkohle läuft dreistufig ab: zunächst findet die Diffusion des Adsorptivs aus der Lösung an die äußere Oberflächenschicht der Kohle statt. An zweiter Stelle steht die Diffusion des Adsorptivs von der äußeren zur inneren Oberflächenschicht. Abschließend findet die Diffusion ins Innere der Kohle statt [40].

Die Untersuchung des Adsorptionsgleichgewichts erfolgt über die Bestimmung von Adsorptionsisothermen. Adsorptionsisothermen geben den Zusammenhang zwischen der Menge der an einer Aktivkohle aus einer wässrigen Lösung adsorbierten Stoffe und der verbleibenden Gelöstkonzentration bei einer gegebenen Temperatur wieder. Mittels des Vergleichs der Isothermen verschiedener Kohlen lässt sich bestimmen, welcher Aktivkohletyp in einer bestimmten Anwendung am geeignetsten ist.

Unter den verschiedenen Modellen zur Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten wird hier das Modell von Freundlich genutzt. In diesem Modell ist die Menge des Adsorbats abhängig von der Oberfläche des Adsorbens und der Konzentration des Adsorptivs in der umgebenden fluiden Phase. Der funktionelle Zusammenhang wird bei konstanter Temperatur und niedrigen Konzentrationen befriedigend durch die Adsorptionsisotherme von Freundlich wiedergegeben [38]:

$$X/M = k C^{1/n}$$

wobei

n und k	stoffspezifische Konstanten
X/M	Beladung [$\mu\text{g/g}$]

Die Darstellung des Adsorptionsverlaufs nach Freundlich verwendet neben der hauptsächlich von Temperatur und der Oberfläche des Adsorbens abhängigen Konstante k eine temperaturabhängige Konstante n, die immer größer als 1 ist [38].

Die Bedeutung der Isothermengleichung nach Freundlich liegt überwiegend in der breiten praktischen Anwendbarkeit auf verdünnte wässrige Lösungen. Bei höherer Konzentration beobachtet man ein Sättigungsphänomen, d.h. die Beladung erreicht den Grenzwert der monomolekularen Belegung des Adsorbens. Die Freundlich-Isotherme (Abb. 4.1) gibt dieses Sättigungsphänomen nicht wieder, hier stellt man den funktionellen Zusammenhang zwischen Beladung und Konzentration besser durch die Adsorptionsisotherme nach Langmuir dar.

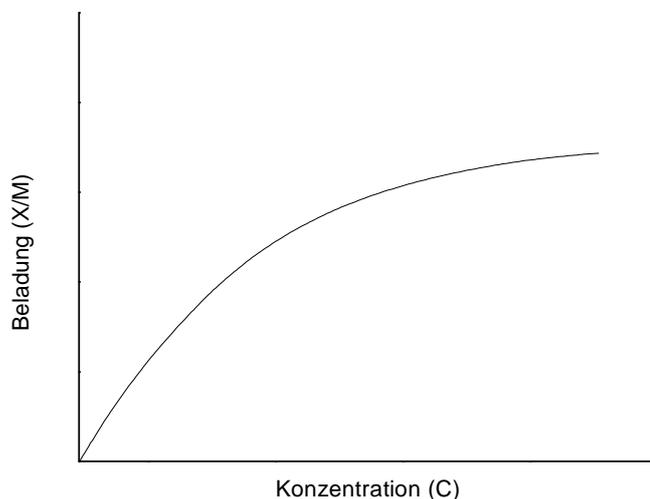


Abbildung 4.1: Adsorptions-Isotherme nach Freundlich

Die linearisierte Isothermengleichung nach Freundlich:

$$\log (X/M) = \log k + 1/n \log C$$

liefert im doppeltlogarithmischen System bei Auftragung von X/M gegen C eine Gerade, die eine gute Auswertbarkeit von Versuchsergebnissen und die Bestimmung der Konstanten k und

n gestattet (siehe Abbildung 4.2). Allerdings lassen sich meist im oberen Konzentrationsbereich Abweichungen beobachten, da dort die Ausgangsgleichung nicht mehr gültig ist.

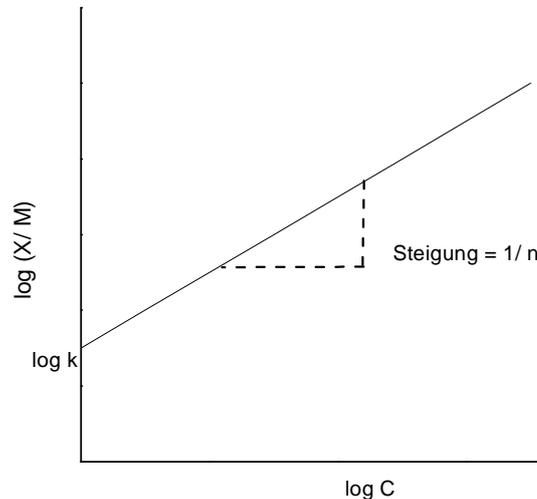


Abbildung 4.2: Doppelt-logarithmische Auftragung nach Freundlich

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Adsorption von OZV aus Abwasser an Aktivkohle sowohl unter theoretischen als auch anwendungstechnischen Gesichtspunkten betrachtet. Bei den praktischen Untersuchungen wurde Aktivkohle als Pulver und Granulat angewendet. Die verwendeten Aktivkohletypen wurden auf Basis von Erkenntnissen aus vorangegangenen Untersuchungen ausgewählt. Die maximale Beladungskapazität und der Aktivkohlebedarf wurde mit dem Modell von Freundlich berechnet.

4.2. Abtrennung mittels Nanofiltrationsmembranen

Die in der Literatur beschriebenen Methoden zur Abtrennung von Organozinnverbindungen mittels Membranen basieren nur auf theoretischen Überlegungen und sind in der Praxis nicht verifiziert worden [32].

Grundlagen von Membrantrennverfahren

Membrantrennverfahren werden bereits seit vielen Jahren zur Abtrennung/Rückhaltung von Substanzen aus wässrigen Medien eingesetzt und haben sich auch in vielen Bereichen der Wasser- und Abwasseraufbereitung etabliert. In der Abwassertechnik werden in der Regel druckgetriebene Membranverfahren eingesetzt.

Die Membranverfahren sind rein physikalisch arbeitende Stofftrennverfahren, bei denen das zu behandelnde Abwasser oder Prozesswasser (Feed) an einer Membran mehr oder weniger weitgehend in das Lösungsmittel Wasser (Permeat) und eine die Abwasserinhaltsstoffe in aufkonzentrierter Form beinhaltende Phase (Retentat) getrennt wird.

Die in der Abwassertechnik relevanten druckgetriebenen Membranverfahren werden in vier Gruppen unterteilt: Mikrofiltration, Ultrafiltration, Nanofiltration und Umkehrosmose [46,

47]. Sie unterscheiden sich sowohl hinsichtlich ihrer Trenngrenzen, d.h. der Größe der abtrennbaren Substanzen, als auch bezüglich der aufzuwendenden transmembranen Druckdifferenz [60] zwischen der Feed- und Permeatseite der Membran, welche die Triebkraft dieser Verfahren ist (Abb. 4.3).

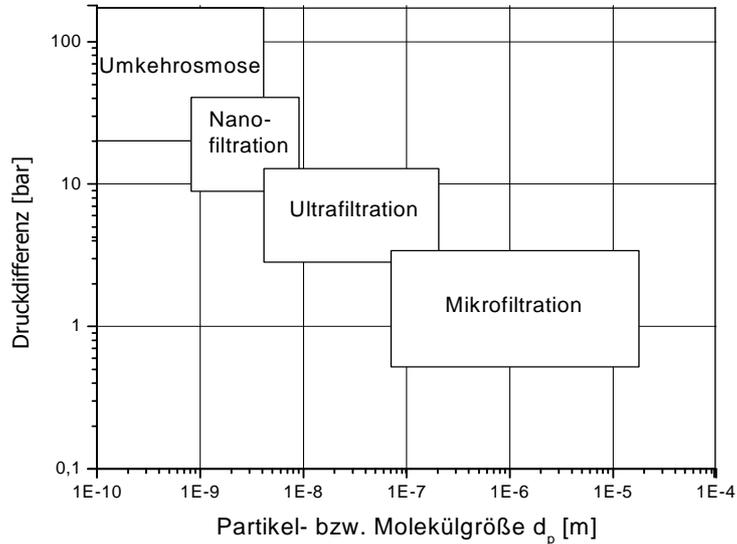


Abbildung 4.3 Zuordnung der druckgetriebenen Membranverfahren [47]

Der Stofftransport durch Membranen ist selektiv. Der Rückhaltungsgrad wird durch folgende Gleichung definiert [49]:

$$R (\%) = \frac{C_f - C_p}{C_f} \cdot 100$$

mit :

- C_f Konzentration der abzutrennenden Substanz im Feedstrom
- C_p Konzentration der abzutrennenden Substanz im Permeatstrom

In der Membrantechnik wird zwischen diskontinuierlich betriebenen Verfahren (batch-Verfahren bzw. Dead-End-Filtration) und kontinuierlicher Filtration (Cross-Flow-Filtration) unterschieden. Da nur letztere Methode im Rahmen dieser Arbeit relevant ist, beschränken sich die weiteren Ausführungen auf dieses Filtrationsverfahren.

Bei der Cross-Flow-Filtration wird die Membranoberfläche vom Feedstrom parallel überströmt, so dass zwei Hauptströmungsrichtungen kreuzweise zueinander bestehen: der Permeatstrom durch die Membran und die Überströmung parallel zur Membranoberfläche. [62]. Durch die membranparallele Strömung werden Scher- und Auftriebskräfte an der Membranoberfläche erzeugt, die die Ausbildung von Deckschichten (im Falle der Partikelfiltration bei der Mikro- und Ultrafiltration) bzw. Konzentrationsüberhöhungen (Konzentrationspolarisation im Falle der Rückhaltung gelöster Substanzen bei der Nanofiltration und Umkehrosmose) auf der Membranoberfläche begrenzen und die

Aufrechterhaltung eines über lange Zeit konstanten Permeatflusses bei gleichbleibender transmembraner Druckdifferenz ermöglichen soll (dynamische Filtration, Abb. 4.4).

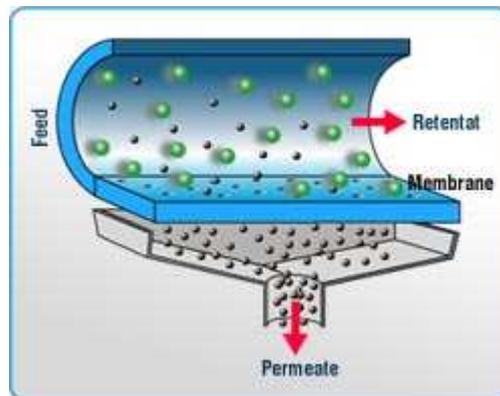


Abbildung 4.4 Prinzip der Cross-Flow-Filtration

Bei reversibler Deckschichtbildung (Abb. 4.5) wird sich nach einer Einfahrphase ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Ablagerung und Mitreißen von Partikeln bzw. nicht permeierenden Stoffen einstellen, so dass ein stationärer Permeatfluß erreicht wird [47].

In der Regel wird nach der Einlaufphase aber eine langsame, stetige Verringerung des Permeatstromes beobachtet (irreversible Deckschichtbildung oder Fouling) (Abb. 4.5) [61, 62]. Eine regelmäßige Abtragung der Deckschicht durch chemische und/ oder mechanische Membranreinigungsschritte wird erforderlich. Die Reinigungsmethoden mit sauren/alkalischen Lösungen oder mit speziellen Reinigungsmitteln reduzieren die Anlagenverfügbarkeit und die Standzeiten der Membranen.

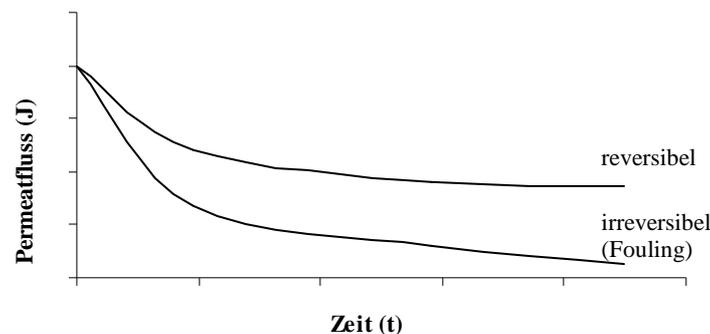


Abbildung 4.5 Permeatfluss bei der Crossflow-Filtration [63]

Wenn das Verhalten des Permeatflusses in Abhängigkeit von der transmembranen Druckdifferenz betrachtet wird, lassen sich zwei Bereiche unterscheiden:

- a) ein druckabhängiger Bereich, bei dem der Permeatfluß mit fortgesetzter Druckerhöhung steigt und
- b) ein deckschichtkontrollierter Bereich, in dem der Permeatfluß mit fortgesetzter Druckerhöhung nicht steigt (Abb. 4.6). In diesem zweiten Bereich ist das Permeatflußniveau nur noch von der Membranüberströmungsgeschwindigkeit und von der Temperatur abhängig [47, 61, 62]. In diesem deckschichtkontrollierten Bereich bedingt eine größere Druckdifferenz nach kurzer Zeit eine dickere oder kompaktere

Deckschicht, wodurch der Strömungswiderstand für den Permeatstrom ansteigt. Der Rücktransport abgelagerter Stoffe in die Kernströmung wird durch die Druckerhöhung nicht verändert.

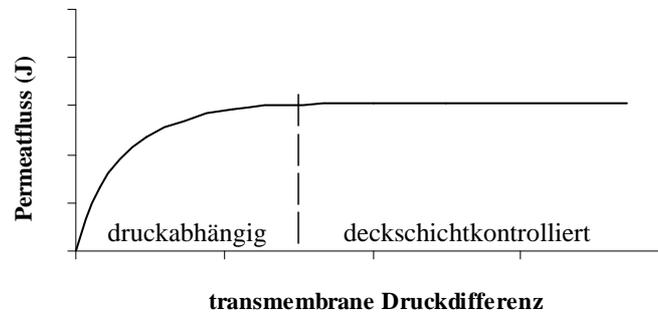


Abbildung 4.6 Permeatfluss als Funktion der transmembranen Druckdifferenz [64]

Kernstück jeder Membrananlage ist der Membranmodul, d.h. die technische Unterbringung der Membranen in einem druckstabilen Gehäuse. Membranmodule sind anschlussfertige Stoffaustauschapparate, die von der Membran in zwei Halbräume aufgeteilt werden, durch das jeweils Permeat und Retentat separat strömen. [60, 62].

Es gibt verschiedenste Modulausführungen, wobei die Bauart wesentlich von der Membranform bestimmt wird:

- Module mit Flachmembranen: Wickelmodul, Plattenmodul und Kissenmodul [47, 62]
- Module mit Schlauchmembranen: Rohrmodul, Kapillarmodul und Hohlfasermodule [47, 62]

Unter anlagentechnischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten ist es sinnvoll, eine hohe Packungsdichte bereitstellen zu können, d.h. eine bezogen auf das Modulvolumen grosse Membranoberfläche. Aus verfahrenstechnischer Sicht muss der Modul gut spülbar und leicht zu reinigen sein, geringe Druckverluste gewährleisten und eine nur geringe Verblockungsneigung aufweisen [47, 50, 62]. Da diese Forderungen kaum mit hohen Packungsdichten zu vereinbaren sind, ist die Auswahl eines Membranmoduls für eine spezifische Anwendung stets ein Kompromiss dieser beiden entgegengesetzten Aspekte.

Nanofiltration

Die ersten Nanofiltrationsmembranen waren ursprünglich für weiterentwickelte Prozesse der Ultrafiltration und der Umkehrosmose bestimmt.

Der Begriff Nanofiltration rührt aus den Trenneigenschaften dieser Membranen für organische Wasserinhaltsstoffe, die in einem Molekulargewichtsbereich von oberhalb 200 g/mol bis ca. 500 g/mol liegen, was Molekülgrößen im Nanometerbereich entspricht. Die Nanofiltration ist von den Trenneigenschaften betrachtet damit zwischen der Ultrafiltration und der Umkehrosmose anzusiedeln [47-49]. Dies spiegelt sich auch in den aufzuprägenden transmembranen Druckdifferenzen wieder, die in der Regel zwischen 10 – 40 bar liegen und den Übergangsbereich zwischen Ultrafiltration und Umkehrosmose darstellen.

Das wichtigste differenzierende Merkmal dieser Art von Membranen im Unterschied zu Umkehrosmosemembranen ist ihre Ionenselektivität. Einwertige Ionen können Nanofiltrationsmembranen in hohem Maße (>50%) passieren, während mehrwertige Ionen zu über 90% zurückgehalten werden. Die Ionenselektivität der Nanofiltration basiert auf negativen Ladungsgruppen (z.B. $-OOH-$ oder $-SO_3H$ -Gruppen) auf bzw. in der Membran, die über elektrostatische Wechselwirkungen mehrwertige Anionen an der Permeation hindern. Dabei werden mehrwertige Anionen stärker zurückgehalten als mehrwertige Kationen [50-52] (Abb.4.7)

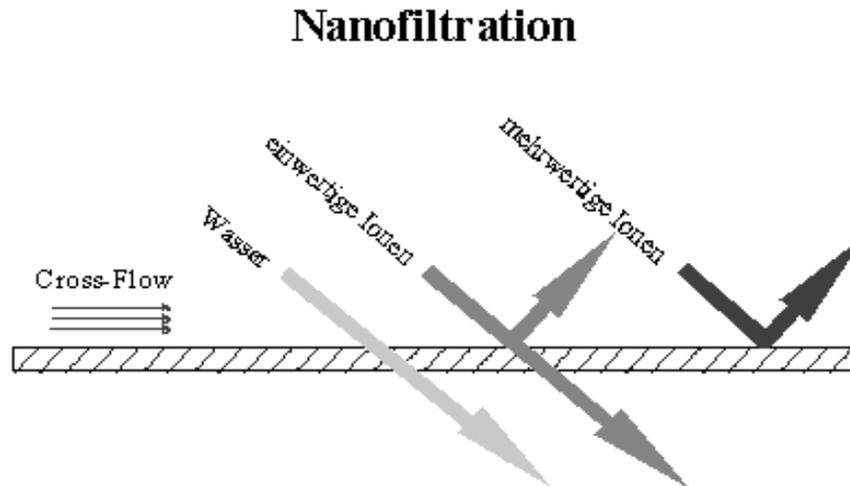


Abbildung 4.7 Schema des Nanofiltrationsprinzips [53]

Nanofiltrationsmembranen können hinsichtlich des verwendbaren Membranmaterials als organisch und anorganisch klassifiziert werden. Beide Membrantypen sind kommerziell verfügbar und werden bei verschiedensten Trenaufgaben in der Industrie angewendet. Nanofiltrationsanlagen mit organischen Membranen werden beispielsweise zum Rückhalt organischer Verbindungen bei simultaner Permeation einwertiger Salze eingesetzt. Zu den Anwendungen von organischen Membranen gehören die

- Entfernung von Pestiziden und Herbiziden aus Trinkwasser [54-55],
- Entfärbung von Abwässern der Textil- und Zellstoffindustrie [56],
- Entsalzung von Molke bei Rückhalt der Lactose und des Proteins und von tensidhaltigem Abwasser [57],
- Rückgewinnung von Tensiden aus Abwasser [58].

Zu den Anwendungen (beispielhaft) von anorganischen Nanofiltrationsmembranen gehören die

- Lösungsmittel-Rückgewinnung (z.B. N-Methyl-pyrrolidon (NMP) oder Furfural (heterocyclischer Aldehyd), etwa 100 g/mol) aus Schmieröl (200 - 400 g/mol) nach einer Lösungsmittlextraktion zur Aromaten-Entfernung und Verbesserung der rheologischen Eigenschaften [59]
- CSB-Entfernung aus einem Abwasserstrom aus der Papierbleiche bei $T > 100^{\circ}C$ und pH 3 - 12 mit Wiederverwendung des Permeats [59]

Auf Basis dieser verfügbaren Erkenntnisse und Erfahrungen zu den Anwendungsbereichen der Nanofiltration mit organischen Membranen, wurde die Nanofiltration als potenziell geeignetes Verfahren für die Trennung von Organozinnverbindungen aus organisch und anorganisch belasteten Wässern bewertet und im Rahmen dieser Arbeit ausführlich erprobt.

4.3. Photolyse und Photooxidation mittels UV/H₂O₂

Durch die Verwendung kurzweiliger UV-Strahlung ist in vielen Fällen eine Zerstörung von Schwermetallkomplexen wie auch die Abspaltung organischer Reste aus Organoschwermetallverbindungen möglich [69].

Der photolytische Abbau von Organozinnverbindungen ist Thematik diverser wissenschaftlicher Publikationen. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse mehrerer ausgewerteter Literaturstellen ist beispielsweise in [76] gegeben.

Die in der Literatur beschriebenen Untersuchungen zum photolytischen bzw. photooxidativen OZV-Abbau wurden überwiegend anhand von Modell-Lösungen mit nur geringen Begleitstoffkonzentrationen durchgeführt. Erfahrungswerte zum Einsatz UV-basierter Eliminationsverfahren anhand realer Abwässer konnten aus dem Abschlussbericht zum EU-Life-Projekt „Bau einer großtechnischen Anlage zur Minimierung der Organozinn- und Schwermetallkontamination von einzuleitenden Dockabwässern“ (LIFE 99 ENV / D / 000414) [36] erhalten werden.

Grundlagen der Photolyse

Unter einer Photolyse wird ganz allgemein die Spaltung eines Moleküls ausgelöst durch die Einwirkung elektromagnetischer Strahlung (im sichtbaren oder ultravioletten Bereich) verstanden. Dieses Prinzip ausnutzend können unterschiedlichste organische und anorganische Verbindungen in Abwässern durch photochemisch induzierte Reaktionen eliminiert werden, wobei die elektromagnetische Strahlung zur Überwindung der dazu erforderlichen Aktivierungsenergie dient [69].

Elektromagnetische Strahlung besitzt sowohl Wellencharakter als auch Teilchencharakter und wird durch die Wellenlänge λ bzw. durch die Frequenz ν charakterisiert:

$$\nu \cdot \lambda = c$$

ν = Frequenz der Strahlung in s⁻¹

λ = Wellenlänge der Strahlung in m (Angabe meistens in nm)

c = Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ($2,9979 \cdot 10^8$ m · s⁻¹)

Nach Planck's Quantentheorie wird das Licht in sog. Energiequanten oder Photonen ausgestrahlt, deren Energiegehalt wie folgt beschrieben wird:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$$

E = Energie des Lichtquants in J

h = Plancksches Wirkungsquantum ($6,6256 \cdot 10^{-34}$ J · s)

Wird eine chemische Verbindung von einem Photon ausreichender Energie getroffen, werden Bindungselektronen auf energiereichere Elektronenpotentiale angehoben, das Molekül wird in einen elektronisch (hoch) angeregten Zustand versetzt. Aus diesem angeregten Zustand heraus kann das Molekül über verschiedenste chemische Reaktionswege abreagieren.

Da Elektronenübergänge lediglich zwischen bestimmten Elektronenpotentialen zugelassen sind, weist jedes Molekül ein spezifisches Absorptionsspektrum auf. Bei der Auswahl einer geeigneten Strahlungsquelle zur effizienten Initiierung der gewünschten photochemischen Reaktion ist daher darauf zu achten, dass das Emissionsspektrum der Strahlungsquelle zum Absorptionsspektrum des Reaktanden passt.

Als sog. Grenzwellenlänge wird dabei die Wellenlänge (λ_D) definiert, bei der die Energie des Photons gerade groß genug ist, um einen homolytischen Bindungsbruch verursachen zu können. Diese Grenzwellenlängen werden über die Dissoziationsenergien beim Bindungsbruch ermittelt. Die Tabelle 4.2 zeigt beispielhaft verschiedene Dissoziationsenergien und die entsprechenden Wellenlängen:

Tabelle 4.2: Dissoziationsenergien und die entsprechenden Grenzwellenlängen von verschiedenen Verbindungen. [68]

Bindung	E_{298K}° (kJ/mol)	λ_D (nm)
nC ₃ H ₇ - H	407	294
C ₆ H ₅ - H	428	279
H ₃ C - CH ₃	349	343
C ₂ H ₅ - OH	382	313
H ₃ C - C(O)CH ₃	328	365
H ₃ C - Cl	340	352
C ₂ H ₅ - ONO	324	370

Die gängigsten Reaktionswege sind nachfolgend zusammengestellt. Unter diesen Reaktionen ist der homolytische Bindungsbruch der häufigste Reaktionspfad. Die gebildeten Radikale können anschließend weitere Oxidations-/Reduktionsreaktionen auslösen:

- Anregung: $RX + hv \Rightarrow RX^*$
- Homolytischer Bindungsbruch: $RX^* \Rightarrow (R^{\bullet} \cdots X^{\bullet})_{Käfig} \Rightarrow R^{\bullet} + X^{\bullet}$
- Rekombination: $(R^{\bullet} \cdots X^{\bullet})_{Käfig} \Rightarrow RX$
- Heterolytischer Bindungsbruch: $RX^* \Rightarrow (R^+ \cdots X^-)_{Käfig} \Rightarrow R^+ + X^-$
- Elektronentransferprozesse: $RX^* + O_2 \Rightarrow RX^{\bullet+} + O_2^{\bullet-}$
- Bildung von Peroxylradikalen: $R^{\bullet} + O_2 \Rightarrow RO_2^{\bullet}$

Wie Tabelle 4.2 zeigt, entsprechen die Dissoziationsenergien elektromagnetischer Strahlung im ultravioletten Spektralbereich. Dieser Spektralbereich wird in vier Wellenlängenbereiche unterteilt [66]:

- UV-A-Bereich (ca. 400 – 320 nm)
- UV-B- Bereich (ca. 320 – 280 nm)
- UV-C- Bereich (ca. 280 – 200 nm)
- Vakuum-UV- Bereich (Wellenlängen unter 200 nm).

In der Abwassertechnik spielen der UV-B- und UV-C-Bereich die relevanteste Rolle. Für die Erzeugung von UV-Strahlung dieses Spektralbereiches werden zumeist Quecksilberdampflampen mit wahlweise hohem, mittleren und niedrigem Hg-Dampfdruck verwendet, welche ein quasi-monochromatisches (Niederdruck-Hg-Lampen) bzw. polychromatisches (Mittel- und Hochdruckstrahler) Emissionsspektrum aufweisen. Im Rahmen dieser Arbeit kamen Mitteldruck-Hg-Strahler zum Einsatz. Diese erreichen ihre größte Effizienz bei Wellenlängen im Bereich von 254 bis 400 nm.

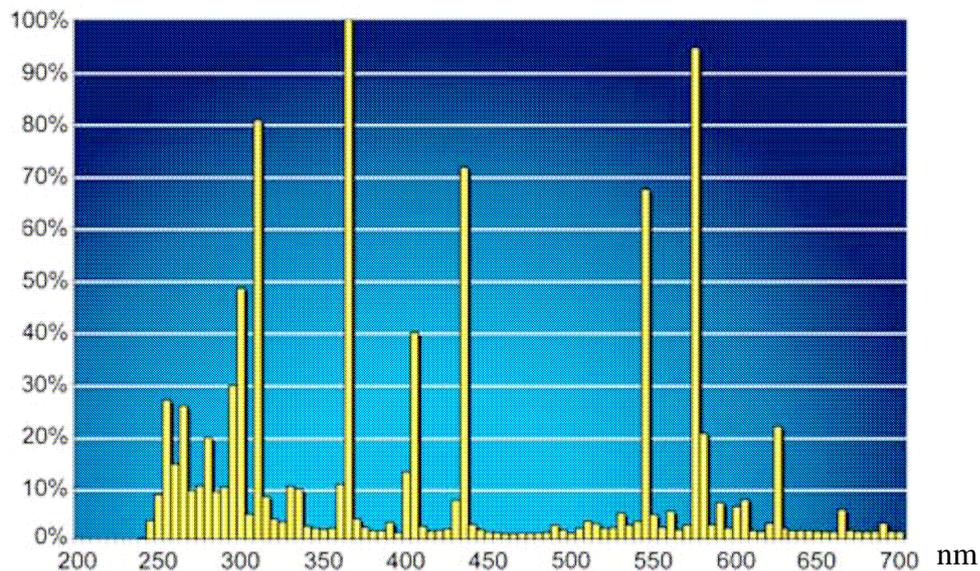


Abb. 4.8: Emissionsspektrum eines Mitteldruck-Hg-Strahlers

In der einschlägigen Fachliteratur sind zahlreiche Beispiele zum UV-induzierten Schadstoffabbau in wässrigen Systemen ausführlich dokumentiert, z.B. der Abbau chlorhaltiger organischer Verbindungen ebenso wie der von Trihalomethanen (THM), Chlormethanen, Chlorethan, Aromaten und Phenolen durch die Nutzung monochromatischer UV-Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm, sowie der Abbau von Pestiziden, Benzol-Toluol-Xylol Mischungen (BTX), Dinitrotoluol (DNT), 2-Chlorphenol und 1,2 Dibrompropan mittels polychromatische UV-Strahler [69].

Die Effizienz solcher photochemischer Abbauprozesse wird neben der Auswahl einer geeigneten Strahlungsquelle von vielen weiteren Parametern beeinflusst, wie z.B.

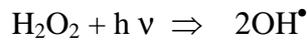
- die Strahlerbeschaffenheit und die Strahlergeometrie (beeinflussen die räumliche Lichtverteilung und lokale Strahlungsintensität),
- die Reaktorgeometrie und die hydrodynamischen Verhältnisse im Reaktionsraum (beeinflussen die Abbaukinetik),

- die optischen Eigenschaften der Abwasserbegleitmatrix (Hintergrundabsorption und Lichtstreuung beeinflussen die Photonenabsorption und die gewünschte chemische Reaktion),
- die Schadstoffkonzentrationen und die geforderte Eliminationsleistung.

Aus diesem Grunde sind Reaktorkonfigurationen und optimale Reaktionsbedingungen stets abhängig von den spezifischen Gegebenheiten und fallspezifisch zu erarbeiten.

Grundlagen der UV- Photooxidation

Die H₂O₂/UV-Technologie ist ein intensiv untersuchtes und im Bereich der Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung weithin verbreitetes Verfahren, welches sich die hohe Oxidationskraft der durch UV-Bestrahlung aus Wasserstoffperoxid erzeugten Hydroxylradikale zu Nutze macht [70]:



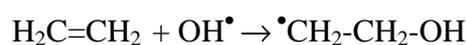
OH-Radikale weisen nach Fluor das höchste Oxidationspotential auf und sind damit in der Lage, unselektiv eine Vielzahl organischer Abwasserinhaltsstoffe oxidativ zu eliminieren. Zum Vergleich sind in Tabelle 4.3 die Oxidationspotentiale verschiedener Oxidationsmittel zusammengestellt.

Tabelle 4.3: Oxidationspotentiale verschiedener Oxidationsmittel gemessen im sauren Milieu gegenüber der Normal-Wasserstoffelektrode [71].

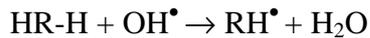
Oxidationsmitteln		Oxidationspotential (V)
Fluor	F	3,03
Hydroxylradikal	OH [•]	2,80
Atomsauerstoff	O	2,42
Ozon	O ₃	2,07
Wasserstoffperoxid	H ₂ O ₂	1,78
Perhydroxylradikal	HO ₂ [•]	1,70
Permanganat	MnO ₄ ⁻	1,68
hypobromige Säure	HBrO	1,59
Chlordioxid	ClO ₂	1,57
hypochlorige Säure	HClO	1,49
hypoiodige Säure	HIO	1,45
Chlor	Cl ₂	1,36
Brom	Br ₂	1,09
Jod	I	0,54

Die Hydroxylradikale reagieren mit organischen Verbindungen [72] bevorzugt nach folgenden Reaktionsmechanismen:

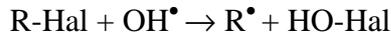
- Addition an eine C=C-Doppelbindung unter Bildung eines organischen Radikals:



- Abspaltung eines Wasserstoffatoms aus einer C-H-Einfachbindung (R=org. Rest)



- Halogenabspaltung (R=org. Rest; Hal=Halogen)



Durch Abspaltung eines Wasserstoff- oder Halogenatoms aus einem organischen Molekül kann damit eine Kettenreaktion gestartet werden. Ein Überblick der möglichen Reaktionen von Hydroxylradikalen mit organischen Molekülen ist in Abbildung 4.9 dargestellt.

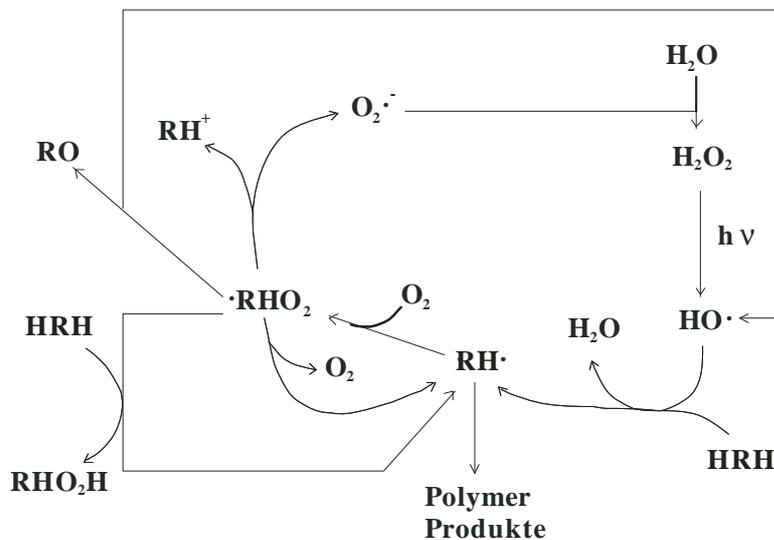
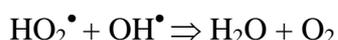
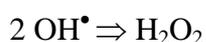
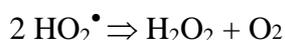
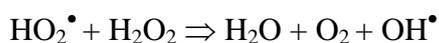
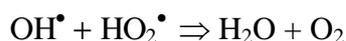
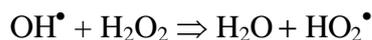


Abbildung 4.9: Reaktionsmechanismus der photolytisch induzierten Oxidation [69,73]

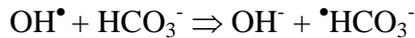
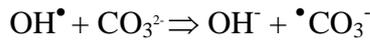
Wenn die photochemisch intermediär gebildeten Radikale (RH^\bullet) mit gelöstem molekularem Sauerstoff reagieren, werden Peroxyradikale (RHO_2^\bullet) gebildet, die zu einem beschleunigten oxidativen Abbau der Schadstoffmoleküle beitragen können.

Unter ungünstigen Bedingungen können Nebenreaktionen stattfinden, die eine negative Wirkung auf den Abbauprozess haben:

- Rekombinationsreaktionen: Reaktion der OH-Radikale mit undissoziiertem Peroxid unter Sauerstoffbildung



- Reaktionen der OH-Radikale mit sog. Radikalfängern (CO_3^{2-} und HCO_3^-)



Für die homolytische Spaltung des H_2O_2 ist UV-Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 253,7$ nm erforderlich, wie sie speziell von Hg-Niederdruckstrahlern, aber auch im hohen Anteil von Hg-Mitteldruckstrahlern emittiert wird. Allerdings liegt der molare Extinktionskoeffizient von H_2O_2 bei $\lambda = 254$ nm sehr niedrig ($19,6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), so dass zur Bereitstellung eines ausreichend hohen Levels an Hydroxylradikalen in einem zu behandelnden wässrigen System bei gleichzeitiger Anwesenheit anderer stark UV-absorbierender Substanzen eine hohe H_2O_2 -Konzentration vorzulegen ist. Nach o.a. Reaktionsgleichungen wird durch hohe H_2O_2 -Konzentrationen allerdings wiederum die Rekombinationsreaktion verstärkt und der gewünschte Abbauprozess verlangsamt. Die Wasserstoffperoxid dosierung muss demzufolge systemspezifisch erarbeitet und optimiert werden.

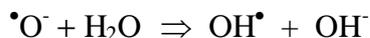
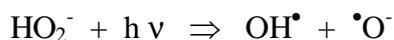
Durch den Einsatz kurzweiliger UV-Strahlung zur homolytischen Spaltung des Wasserstoffperoxids werden beim $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ -Verfahren die direkten photolytischen und indirekten photochemische Abbaureaktionen kombiniert, wodurch insgesamt der Schadstoffabbau beschleunigt wird.

Wie im Falle der UV-Photolyse wird der photooxidative Abbau beim $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ -Verfahren von vielzähligen Faktoren beeinflusst. Unter den bereits oben angeführten Faktoren spielen die hydrodynamischen Verhältnisse im Bestrahlungssystem eine besondere Rolle, da eine möglichst homogene Verteilung des Oxidationsmittels im gesamten Reaktionsraum anzustreben ist. Da die Leistungsfähigkeit des Verfahrens von einer effizienten UV-Aktivierung des Oxidationsmittels abhängig ist, ist der Prozess noch stärker abhängig vom Absorptionsverhalten der Abwasserbegleitmatrix.

Eine weitere Möglichkeit zur Beeinflussung der Effizienz des Verfahrens besteht in der Wahl des Oxidations-pH-Wertes [69]. Wasserstoffperoxid ist eine schwache Säure ($\text{pK}_s = 11,6$) welches in folgendem Dissoziationsgleichgewicht vorliegt:



Das bei der Dissoziation gebildete HO_2^- -Anion kann ebenfalls photolytisch aktiviert werden:



Da der molare Absorptionskoeffizient des HO_2^- -Anions bei $\lambda = 254$ nm um eine Zehnerpotenz höher ist als beim Wasserstoffperoxid, nimmt die Photolysegeschwindigkeit des Wasserstoffperoxids im alkalischen pH-Bereich zu. Allerdings muss in diesen pH-Bereichen mit einer Anreicherung des Radikalfängers Carbonat gerechnet werden (Endprodukt des oxidativen Abbaus organischer Substanzen), der wiederum eine Verlangsamung des Abbaus bewirkt.

Photolytischer und photooxidativer Abbau von Butylzinnverbindungen

Mono-, Di-, Tri- und Tetrabutylzinn zeigen eine signifikante UV-Absorption im Wellenlängenbereich $\lambda = 190 - 270$ nm. Der Energiegehalt von UV-Strahlung dieses Wellenlängenbereiches ist ausreichend ($E_\lambda = 410 \text{ kJ/mol}$), um die photolytische Spaltung der Zinn-Kohlenstoffbindungen zu induzieren (Dissoziationsenergie von Sn-C-Bindungen: $E_{\text{Sn-C}} = 190 - 220 \text{ kJ/mol}$) [74, 75].

Durch UV-Bestrahlung wässriger Lösungen reiner Trialkylzinnspezies entstehen Mischungen der entsprechenden Mono-, Di- und Trialkylzinnspezies sowie der anorganischen Zinn-Abbauprodukte. Der Abbaumechanismus erfolgt daher über sukzessive Sn-C-Bindungsspaltung (Dealkylierung) gemäß:



Über die Abbaugeschwindigkeiten der mono- bis trialkylierten Organozinnspezies existieren z.T. widersprüchliche Aussagen, die möglicherweise auf die variierenden Versuchsbedingungen (Strahlerleistungen, UV-Emissionsspektrum, Begleitmatrix in der wässrigen Phase) zurückzuführen sind [65]. Für die Butylzinnspezies wurde beispielsweise folgende Reihenfolge der Photoabbaugeschwindigkeiten experimentell ermittelt [74]:



Diese Reihenfolge wurde in anderen Arbeiten bestätigt und zeigt, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im sukzessiven Abbau der kritischsten Butylzinnspezies TBT dessen Debutylierung zu DBT ist.

Über die Bestimmung der Quantenausbeuten wurde zudem festgestellt, dass Butylzinnverbindungen dem photolytischen Abbau insgesamt einen hohen Widerstand entgegensetzen [74].

Mittels photochemischer bzw. photooxidativer Abbauprozesse (u.a. H_2O_2/UV , Photo-Fenton), die sich die hohe Reaktionsfähigkeit intermediär gebildeter OH-Radikale zu Nutze machen, kann eine wesentliche Beschleunigung des OZV-Abbaus durch gleichzeitige photolytische und chemisch-radikalische Abbaureaktionen erfolgen [33, 77].

4.4. Ozonung

Ebenso wie bei der Abtrennung von Organozinnverbindungen mittels des Nanofiltrationsverfahrens gibt es in der Literatur sind in der Fachliteratur sind nur wenige Informationen zum oxidativen Abbau von Organozinnverbindungen mittels Ozon in wässrigen Medien beschrieben. Diese zumeist auf Modellmedien mit wenigen Organozinnspezies und sehr einfacher Begleitmatrix beschränkten Untersuchungen weisen das Ozonungsverfahren als vielversprechendes, wirksames Aufbereitungsverfahren aus, das sich das hohe Oxidationspotential des Ozons zu Nutze macht [90, 91].

Grundlagen der Ozonung

Ozon ist eine farblose, sehr giftige und reaktionsfreudige gasförmige Verbindung, dessen hohes Oxidationspotential (vergleiche Tabelle 4.3) für vielzählige Anwendungen nutzbar gemacht wird.

Ozon wird seit langem mit großem Erfolg in der Trinkwasseraufbereitung zur Vernichtung solcher organischer Verbindungen eingesetzt, die das Wasser färben oder unangenehm geschmacklich oder geruchlich verändern. Zudem ist es für die Deaktivierung krankheitserregender Mikroorganismen im Wasser nutzbar. Die Ozonung verdrängt zunehmend die konventionelle Trinkwasserdesinfektion mit Chlor, da hierdurch die Bildung kritischer halogenorganischer Verbindungen unterbunden werden kann [80].

In der Behandlung von Abwässern industrieller, gewerblicher oder kommunaler Herkunft zum Abbau persistenter Schadstoffe hat die Ozonung erst später einen breiten Anwendungsbereich gefunden [79]. Ozon kann hier für unterschiedlichste Aufgabenstellungen eingesetzt werden, z.B. zur Anoxidation bzw. Totaloxidation persistenter organischer Verbindungen, als Bleichmittel, zur Reinigung von Prozesswässern mit dem Ziel der Recyclisierung (Entkeimung, Geruchselimination, Schadstoffabbau) oder auch zur Entgiftung bzw. Detoxifizierung von Abwässern.

Ozon kann im Gegensatz zu Wasserstoffperoxid nicht bezogen und gelagert werden, sondern muss vorort hergestellt und umgehend verwendet werden, da es sehr schnell in molekularen und atomaren Sauerstoff zerfällt.

Die Herstellung von Ozon lässt sich durch die Reaktion eines Sauerstoffmoleküls mit einem Sauerstoffatom wie folgt darstellen:



Die Sauerstoffatome werden entweder durch Spaltung von Sauerstoffmolekülen oder durch Abspaltung von Sauerstoff aus sauerstoffhaltigen Verbindungen erzeugt [81].

Die für die Erzeugung der Sauerstoffatome erforderliche Energie kann technisch durch UV-Licht, Elektrolyse, Radiolyse oder durch elektrische Entladung zugeführt werden.

Ein Teil dieser Energie wird bei der Reaktion zum Ozon-Molekül (Gleichung 2) als Wärme wieder freigesetzt, der andere Teil ist im energiereichen und daher instabilen Ozon-Molekül enthalten.

In großtechnischen Prozessen erfolgt die Darstellung des Ozons ausschließlich durch Einwirkung einer stillen elektrischen Entladung auf einen Luft- oder Sauerstoffstrom, da hier die höchste Energieausbeute erzielt werden kann [82].

Der ozonhaltige Gasstrom aus dem Ozongenerator ist durch ein geeignetes Eintragungssystem in die zu behandelnde wässrige Phase einzubringen. Hierzu werden verschiedene Aggregate wie Fritten, statische Mischer, rotierende Mischbegaser oder Injektoren verwendet. Als Ozonungsreaktoren kommen beispielsweise Blasensäulenreaktoren (Gleichstrombetrieb, Gegenstrombetrieb), Schlaufenreaktoren, Füllkörperkolonnen, begaste Rührreaktoren, Filmreaktoren oder Rohrreaktoren zum Einsatz. Das Reaktionssystem ist auf eine maximale Ausnutzung des mit dem Gasstrom eingebrachten Ozons auszulegen. Bei allen diesen Gas- / Flüssigphasenreaktoren, in denen das Gas in der flüssigen Phase (Wasser) dispergiert wird, ist der Stoffübergang des Ozons in die wässrige Phase der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt.

Bedingt durch den hohen energetischen Aufwand zur Herstellung des Ozons sowie durch dessen toxischen und korrosiven Eigenschaften, die zusätzliche Einrichtungen wie Kühlungen, Sicherheitssysteme, Restozonvernichter etc. in hochwertig ausgeführten Werkstoffen erforderlich macht, handelt es sich um ein vergleichsweise kostenintensives Verfahren.

Ozon kann mit gelösten Abwasserinhaltsstoffen sowohl über einen direkten als auch über einen indirekten Reaktionsweg reagieren. In nachstehender Abbildung 4.10 werden diese unterschiedlichen Reaktionswege zunächst als Übersicht dargestellt.

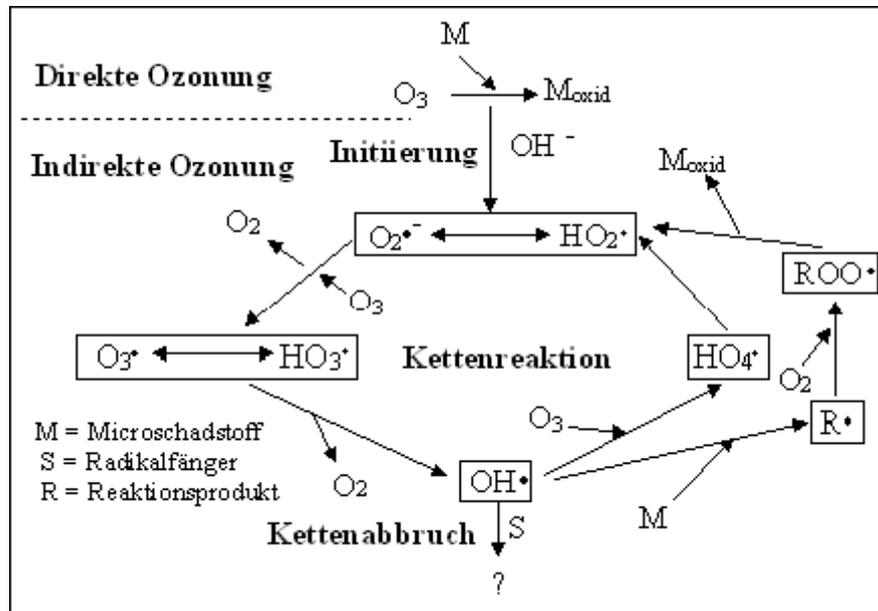
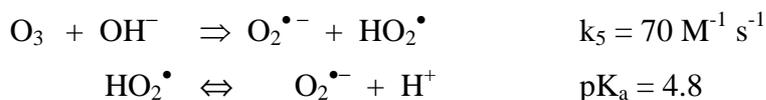


Abbildung 4.10 Reaktionsmechanismen der Ozonung (direkt und indirekt) [79]

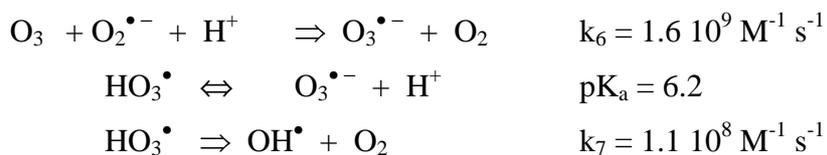
Bei der **indirekten Reaktion** erfolgt der Abbau von Abwasserinhaltsstoffen über komplexe radikalische Reaktionen. Der Reaktionsweg wird eingeleitet durch den Zerfall des Ozons zu sekundären Oxidantien (u.a. Hydroxylradikale), die unselektiv und schnell mit den vorhandenen Abwasserinhaltsstoffen abreagieren. Da die Zerfallsreaktion des Ozons durch Hydroxylionen als Initiator beschleunigt wird, ist der indirekte Reaktionspfad unter basischen Reaktionsbedingungen von Bedeutung [85-87].

Zur ausführlichen Darstellung des indirekten Mechanismus ist eine Unterteilung in drei Reaktionsschritte geeignet [79]:

Initiierungsschritt unter dem Einfluss von Hydroxylionen:



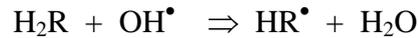
Kettenreaktion unter Bildung von Hydroxylradikalen:



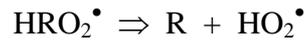
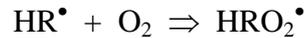
Die Hydroxylradikale (OH[•]) können mit Ozon unter Bildung von Hydroperoxidradikalen reagieren, die die Kettenreaktion neu starten können:



Organische Verbindungen, die mit Hydroxylradikalen unter Ausbildung organischer Radikale reagieren, setzen die Kettenreaktion fort und dienen als „Promotoren“:



In Anwesenheit von Gelöstsauerstoff können Peroxyradikale gebildet werden, aus denen Hydroperoxyradikale und Hydroxylradikalen freigesetzt werden, die wiederum in die Kettenreaktion eintreten können:



Kettenabbruch: Eine mögliche Kettenabbruchreaktion ist die Reaktion zweier Radikale. Zudem können einige organische und anorganische Substanzen mit Hydroxylradikalen ohne weitere Freisetzung von Hydroperoxyradikalen ($\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$) reagieren und einen Kettenabbruch auslösen.

Speziell Carbonat- und Hydrogencarbonationen spielen bei Radikalkettenreaktionen mit Hydroxylradikalen als sogenannte Radikalfänger eine wichtige Rolle (die gebildeten Hydrogencarbonat- und Carbonat-Radikale besitzen praktisch keine Oxidationswirkung), da die Konzentrationen dieser Ionen in natürlichen Systemen bzw. im Zuge der Totaloxidation organischer Substanzen zumeist signifikant hoch sind.



Als starkes Oxidationsmittel ist Ozon in der Lage, viele anorganische und organische Substanzen in einer **direkten Ozonreaktion** oxidativ umzusetzen. Dieser direkte Reaktionsweg kommt vor allem beim Vorhandensein ungesättigter organischer Abwasserinhaltsstoffe (Olefine) zum Tragen, bei dem das Ozon die ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung unter Bildung kurzkettigerer Keto- und Carbonsäureprodukten spaltet. Auch aromatische Verbindungen können durch Ozon über den direkten Reaktionsweg unter Ringöffnung oxidiert werden. Kurzkettige aliphatische Verbindungen und Kohlenstoff-Halogenbindungen reagieren nur sehr schwer mit Ozon[84].

Bei direkten Ozonreaktionen handelt es sich um selektive Reaktionen, die im Vergleich zum indirekten Reaktionsweg deutlich langsamer ablaufen. Tabelle 4.4 veranschaulicht die Unterschiede in den Geschwindigkeitskonstanten der direkten und indirekten Ozonreaktion:

Tabelle 4.4. Vergleich der Ozonreaktionsgeschwindigkeitskonstanten ($[k] \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) von Ozon und Hydroxylradikal mit verschiedenen organischen Stoffen [88].

Verbindung	HO•	Ozon
Chlorierte Alkene	10^9 - 10^{11}	10^{-1} - 10^3
Phenole	10^9 - 10^{10}	10^{-3}
Aromaten	10^8 - 10^{10}	1 - 10^2
Ketone	10^9 - 10^{10}	1
Alkohole	10^8 - 10^9	10^{-2} - 1
Alkane	10^6 - 10^9	10^{-2}

Die direkte Ozonreaktion spielt immer dann eine wichtige Rolle, wenn Radikalkettenreaktionen in Ermangelung einer ausreichenden Konzentration an Initiatoren oder einer zu hohen Konzentration an Radikalfängern inhibiert sind.

Im Allgemeinen spielt der direkte Reaktionsweg im sauren Milieu eine übergeordnete Rolle ($\text{pH} < 4$), während der indirekte Reaktionsweg unter alkalischen Bedingungen dominiert.

5. Eigenschaften des untersuchten Abwassers

Ein wichtiger Aspekt bei der Auswahl der Methode zur Eliminierung von Organozinnverbindungen aus Abwässern ist die Beschaffenheit der Abwassermatrix. Ebenso entscheidend wie die Eigenschaften des Abwassers sind die OZV-Belastungsschwankungen bei der Durchführung der Untersuchungen und die analytische Bestimmung der Organozinnverbindungen. Auf Basis der analytischen Bestimmungsmethode wurden die Zielkonzentrationen im Rahmen dieser Arbeit definiert.

5.1. Zusammensetzung des Abwassers

In dieser Arbeit werden ausschließlich die Butylzinnverbindungen (MBT, DBT, TBT und TTBT) betrachtet. Zur Bestimmung der mittleren Belastung sowie der Belastungsschwankungen der Begleitmatrix erfolgte eine mehrwöchige Analyse auf die Messparameter CSB, DOC, elektrische Leitfähigkeit L_f , Abdampfrückstand ADR, MBT, DBT, TBT und TTBT. In Tabelle 4.1 sind die Messergebnisse anhand der Parameter Medianwert, 1. Quartil, 3. Quartil und 90% Perzentilwert angegeben:

Tabelle 5.1: Übersicht der Abwasserbelastungswerte

Parameter	Einheit	Median	1. Quartil	3. Quartil	90% Perzentil
CSB	[mg/l]	825	600	1595	2400
DOC	[mg/l]	195,5	121,5	382,3	602,5
CSB/DOC	[-]	4,44	3,91	4,97	5,49
ADR	[%]	6,34	5,52	7,21	8,68
el. Leitf.	[μ S/cm]	92.500	82.850	107.275	120.950
MBT:	[μ g/l]	46,0	28,5	71,5	103,8
	[μ g/l Sn]	68,1	42,2	105,9	153,7
DBT:	[μ g/l]	30,0	14,0	355,0	530,6
	[μ g/l Sn]	58,9	27,5	696,5	1041,0
TBT:	[μ g/l]	41,0	25,0	198,0	351,2
	[μ g/l Sn]	100,2	61,1	483,7	858,0
TTBT:	[μ g/l]	0,65	0,40	1,00	1,48
	[μ g/l Sn]	1,90	1,17	2,93	4,33

Die Analysenwerte zeigen eine wesentliche organische Belastung des Abwassers. Die Belastungswerte waren starken Schwankungen unterlegen, die einerseits punktuell innerhalb kurzer Zeitspannen auftraten, sich andererseits aber auch über mehrere Tage erstrecken konnten.

Die Belastungsspitzen ließen sich meist auf temporär stattfindende Prozesse zurückführen, ansonsten waren die längerfristigen Belastungsänderungen mit allmählichen Umstellungen in abwassererursachenden Prozessen zu begründen.

Das mittlere CSB/DOC-Verhältnis weist auf das Vorhandensein organischer Wasserinhaltsstoffe mit niedrigem Oxidationsgrad hin ($\text{CSB/DOC} = 4,52 \pm 0,89$). Bei niedrigen DOC-Restbelastungen ($\text{DOC} < 120 \text{ mg/l}$) liegt dieses Verhältnis zumeist deutlich oberhalb des Mittelwertes, umgekehrtes gilt für höhere DOC-Werte.

Die Salzbelastung des Abwassers, ausgedrückt in dem Parameter ADR und der elektrischen Leitfähigkeit, weist eine nicht ganz so hohe Schwankungsbreite auf.

Mit der 90%-Perzentilwert- und der Medianwertberechnung bleiben insbesondere bei den Parametern MBT, DBT und TBT extreme Ausreißerwerte unberücksichtigt.

5.2. Analytische Bestimmung von Organozinnverbindungen und Zielwerte

Die Bestimmung der Organozinnverbindungen erfolgte gemäß DIN 38407-13 (März 2001). Im Wasser enthaltene Organozinnverbindungen werden danach mit Natriumtetraethylborat alkyliert und mit n-Hexan in die organische Phase extrahiert. Nach Reinigung des Extraktes über Kieselgel und Einengen der n-Hexanphase werden die tetrasubstituierten OZV kapillargaschromatographisch getrennt und massenspektrometrisch detektiert. Die Quantifizierung und Kalibrierung erfolgt über das Gesamtverfahren nach der Methode des internen Standards [89].

Das GC/MS-System war für die Organozinnkationen MBT, DBT, TBT und TTBT jeweils für den Wertebereich von $0,1 - 10 \mu\text{g OZK pro ml Hexan}$ kalibriert. Die Abwasserproben wurden entsprechend dieses Kalibrierbereiches verdünnt. In der praktizierten Vorgehensweise bei der Herstellung der Messproben (gemäß Arbeitsanweisung des kooperierenden Analytischen Labors) resultierte ein auf die Konzentrationen in der Abwasserprobe umgerechneter unterer Kalibrierbereich von $0,5 - 50 \mu\text{g/l OZK}$.

In dieser Arbeit werden sowohl Einzelspezieskonzentration [$\mu\text{g/l}$] als auch – über den jeweiligen Zinnanteil der Organozinnverbindungen – Organozinnkonzentration [$\mu\text{g/l Sn}$] verwendet (Umrechnungsfaktoren siehe Anhang C).

Nach DIN 38407-13 [89] sind alle Messergebnisse mit einer gewissen Unschärfe behaftet, die häufig im unteren Anwendungsbereich des Verfahrens am größten ist. Bei einem ausführlichen Ringversuch (siehe DIN 38407-13) wurden für die Matrix „Abwasser“ folgende Messergebnis-unschärfen (ausgedrückt als Vergleichsvariationskoeffizient VR) der in diesem Projekt primär relevanten Butylzinnverbindungen ermittelt:

Parameter	L	N	NAP [%]	X_{Soll} [$\mu\text{g/l}$]	X'' [$\mu\text{g/l}$]	WFR [%]	S_R [$\mu\text{g/l}$]	V_R [%]	S_I [$\mu\text{g/l}$]	V_I [%]
Monobutylzinnkation	11	43	10,4	6,5	5,51	84,8	1,29	23,5	0,93	16,9
Dibutylzinnkation	11	43	10,4	2,2	1,68	76,4	0,53	31,4	0,28	16,8
Tributylzinnkation	11	43	10,4	1,1	1,27	115,5	0,24	18,6	0,14	10,6
Tetrabutylzinn	11	43	10,4	8,7	6,67	76,7	1,73	25,9	0,67	10

L: Anzahl der Laboratorien

N: Anzahl der Messwerte

NAP: Anteil der Ausreißerwerte

X_{Soll} : Konventionell richtiger Wert (Sollwert)

X'' : Gesamtmittelwert

WFR: Wiederfindungsrate

S_R : Vergleichstandardabweichung

V_R : Vergleichsvariationskoeffizient

S_I : Wiederholstandardabweichung

V_I : Wiederholvariationskoeffizient

Neben der verfahrensbedingten Messergebnisunschärfe können zusätzlich Einflüsse der Begleitstoffmatrix des Abwassers die Messergebnisunschärfe erheblich verändern. Dies ist bei der Beurteilung der dargestellten Versuchsergebnisse zu berücksichtigen.

Bei der Qualifizierung der Einzelverfahren im Labor- und halbtechnischen Maßstab wurde das analytische Hauptaugenmerk auf die Elimination der Organozinnkationen (OZK) und damit auf die Bestimmung der Organozinn-Einzelspezies gelegt.

Die Erstellung einer Gesamt-Zinn-Bilanz sollte nachrangig durch Erfassung

- des Gesamt-Organozinngehaltes gemäß o.a. DIN 38407-F13 und
- des Gesamt-Zinngehaltes mittels ICP (nach Nassaufschluss gemäß DIN 38408-E22 unter Einsatz von Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid) erfolgen.

Allerdings konnten bei der ICP-Analyse keine stabilen bzw. auswertbaren Messsignale erhalten werden. Die Messsignale deuteten darauf hin, dass es zu Akkumulationsvorgängen in der Zerstäuberkammer des ICP-Gerätes und zu Verschleppungen in nachfolgende Messproben kam, welche erst durch ein mehrfaches Spülen der Zerstäuberkammer mit verdünnter Salpetersäure wieder vollständig eliminiert werden konnten. Dieses analytische Problem konnte im Verlaufe der Arbeit nicht gelöst werden

Konzentrationszielwerte im Rahmen der Arbeit

Zwei Faktoren werden für die Festlegung der Konzentrationszielwerte berücksichtigt: der Kalibrierbereich der analytischen Methode und der Toxizitätsgrad der verschiedenen Organozinnverbindungen.

Auf Grund seiner hohen Toxizität ist das TBT als kritischste Komponente zu betrachten, an die die höchsten Reinigungs-/ Eliminationsanforderungen zu stellen sind. Der TBT-Zielwert wird am Kalibrierbereich des analytischen Messverfahrens orientiert (untere Grenze: 0,5 µg/l OZK). Die Zielwerte der anderen Butylzinnverbindungen werden auf Basis der Toxizitätsabschätzung (siehe Kap. 2.3) der Butylzinnspezies definiert. Insgesamt wurden folgende OZK-Zielwerte festgelegt:

- Monobutylzinn (MBT): 75 µg/l MBT
- Dibutylzinn (DBT): 75 µg/l DBT
- Tributylzinn (TBT): 0,75 µg/l TBT
- Tetrabutylzinn (TTBT): 7,5 µg/l TTBT

Unter Berücksichtigung der OZK-Belastungen waren für die Untersuchungen zur weitergehenden Aufbereitung des Abwassers die höchsten Anforderungen an die Reduktion des Parameters TBT zu stellen (99,5 – 99,9% Elimination). Die Anforderungen hinsichtlich der Eliminierungsleistungen für die Parameter MBT und DBT lagen im weniger anspruchsvollen Bereich gewährleistet werden konnten (90 – 95% Elimination unter Berücksichtigung der Schwankungsbreite).

5.3. Änderung der Abwasserbelastung im Laufe der Arbeiten

Mit Abschluss der 1. Arbeitsphase wurden verfahrens- und betriebstechnische Umstellungen ergriffen. Die Untersuchungen im Rahmen der Arbeitsphase 2 und 3 wurden durchgängig anhand der Abwässer nach diesen Umstellungen durchgeführt.

Während die OZV-Abwasserbelastungswerte bei der Durchführung der Laborversuche (2. Arbeitsphase) noch weitgehend mit denen aus dem Beginn der 1. Arbeitsphase vergleichbar waren (Ausnahme: Nanofiltrationsversuche, siehe Kap. 6.4), ergaben sich mit Beginn der 3. Arbeitsphase im Zusammenhang mit den o.a. Modifikationen signifikante Erhöhungen der Belastungswerte speziell für die Spezies DBT und TBT. Dies führte insbesondere für die Untersuchungen der Ozonung und der Nanofiltration zu Problemen bei der Verwertung der Erkenntnisse aus den vorangegangenen (Labor-)Untersuchungen. Nachfolgend sind die mittleren OZK-Belastungswerte während der drei Projektphasen tabellarisch (Tabelle 5.2) und graphisch (Abbildungen 5.1a und 5.1b) dargestellt.

Tabelle 5.2: OZK-Belastungswerte während der drei Arbeitsphasen (nur Butylzinnspezies)

Parameter	Einheit	Arbeitsphase	Median	1. Quartil	3. Quartil	90% Perzentil
MBT:	[µg/l Sn]	1.Phase	47,00	29,00	73,00	111,60
		2.Phase	30,00	22,80	40,50	50,00
		3.Phase	20,93	13,50	37,81	92,64
DBT:	[µg/l Sn]	1.Phase	33,00	14,00	366,50	561,00
		2.Phase	19,00	13,00	57,00	194,00
		3.Phase	698,27	603,27	785,42	863,81
TBT:	[µg/l Sn]	1.Phase	43,40	25,50	200,50	350,60
		2.Phase	40,00	26,50	117,00	339,00
		3.Phase	1115,80	818,90	1934,10	2296,00
TTBT:	[µg/l Sn]	1.Phase	0,65	0,40	1,00	1,48
		2.Phase	1,00	0,50	1,73	3,45
		3.Phase	4,27	1,71	6,84	15,38

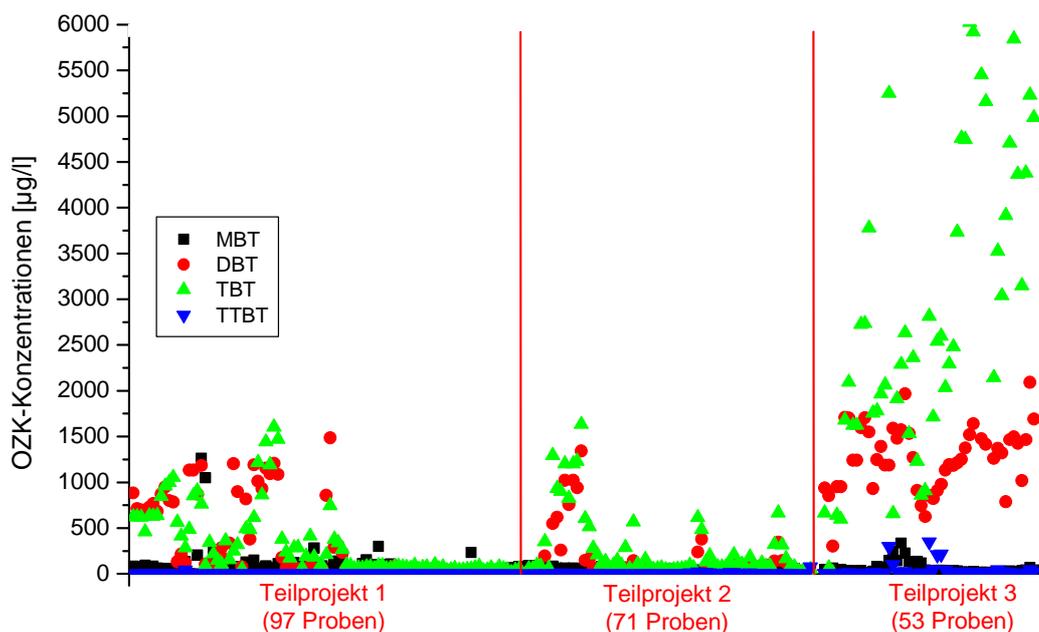


Abbildung 5.1a: OZK-Belastungswerte während der drei Projektphasen (nur Butylzinnspezies)

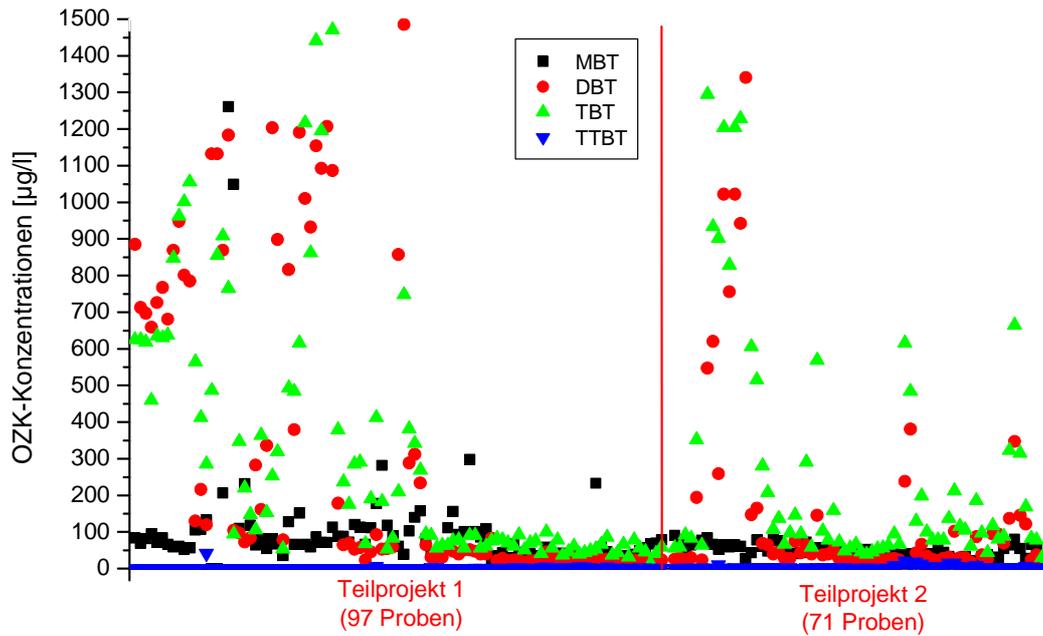


Abbildung 5.1b: OZK-Belastungswerte während der Projektphasen 1 und 2 (detailliertere Ansicht)

Die signifikanten Änderungen in der Abwasserbelastung beschränkten sich im Wesentlichen auf die Konzentrationen der Organozinnkationen DBT und TBT. Für die Belastung des Abwassers mit organischen Substanzen (bspw. Lösungsmittelreste, Entschäumer, Tenside und Flockungshilfsmittel) und anorganischen Salzen bestätigten sich weitgehend die in der 1. Arbeitsphase ermittelten Ergebnisse.

6. Untersuchungen zur Adsorption von Organozinnverbindungen an Aktivkohle

Unter den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verfahren ist die Beseitigung der Organozinnverbindungen durch Adsorption an Aktivkohlen die einzige Technik, bei der konkrete Daten in der Literatur vorliegen [31-33, 35].

Die Erkenntnisse aus den Anwendungsbereichen, beschrieben im Kapitel 3.1, lassen sich allerdings nur unter Vorbehalt auf die hier untersuchten Abwässer übertragen, da diese in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften und Beschaffenheiten signifikante Unterschiede aufweisen (wie etwa höhere Salzgehalte und bedeutend höhere Gehalte organischer Begleitstoffe).

Die Kernpunkte der Untersuchungen zur Aktivkohleadsorption waren die Bestimmung der Effektivität und der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Folgende verfahrenstechnische Alternativen wurden getestet:

- batchweise betriebener Rührbehälter,
- kontinuierlich betriebene Rührbehälter mit Aktivkohleabtrennung und -rückführung,
- kontinuierlich betriebene Aktivkohleadsorberkolonnen.

Vorangegangene Untersuchungen identifizieren die Adsorption an Aktivkohle als Prozess mit dem größten Potential für die Eliminierung von Organozinnverbindungen. Hinsichtlich der Auswahl der in den verschiedenen Experimenten verwendeten Aktivkohletypen wurden Erkenntnisse aus vorangegangenen orientierenden Untersuchungen angewendet.

6.1. Aufnahme von Adsorptionsisothermen

Über die Aufnahme von Adsorptionsisothermen wurde versucht, erste grundlegende Erkenntnisse zum Gesamt-OZV-Rückhalt, zur maximalen Beladungskapazität und dem volumenbezogenen Bedarf einer spezifischen Pulverkohle zu bestimmen.

Zur Aufnahme der Adsorptionsisothermen wurden repräsentative Abwasserstichproben verwendet. Zu jeweils 1 Liter der Abwasserprobe wurden Aktivkohleeinwaagen von 10, 25, 50, 100, 250, 500 und 1000 mg/l (Pulverkohle) zudosiert. Die mit Aktivkohle versetzten Proben wurden über einen Zeitraum von 24 Stunden bis zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes gerührt, die Aktivkohle anschließend abfiltriert und das Filtrat auf die OZV-Restkonzentrationen analysiert.

Zur mathematischen Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichtes wurde das Modell nach Freundlich an die Messwerte angepasst und die entsprechenden Modellparameter bestimmt. Die experimentell bestimmten Gleichgewichtskonzentrationen bzw. -beladungen konnten durch die Adsorptionsisotherme nach Freundlich abgebildet werden. In Abb. 6.1 ist exemplarisch für eine verwendete Pulverkohle die experimentell bestimmte Isotherme der an das Modell nach Freundlich angepassten ($k = 143,21$ und $n = 1,42$) abgebildet.

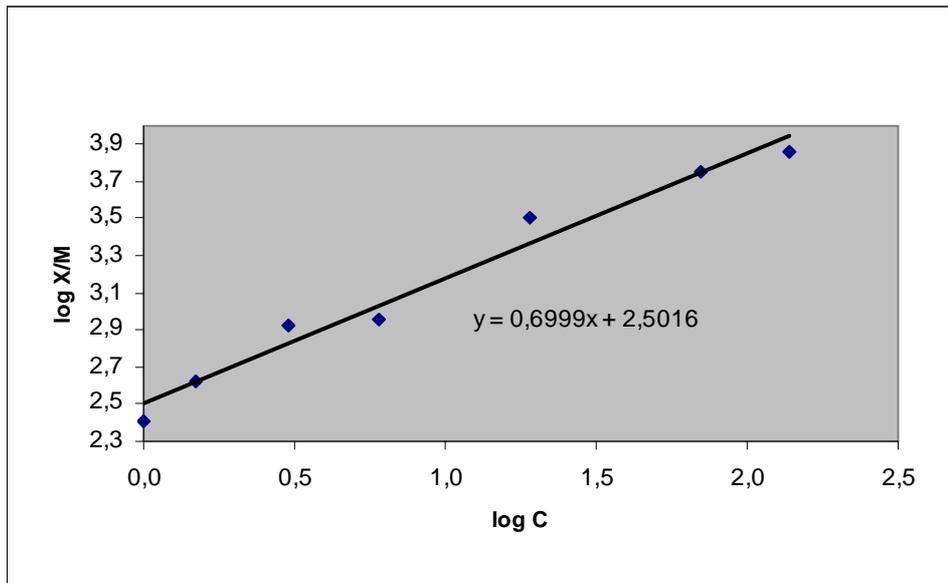


Abbildung 6.1: Adsorptionsisotherme für eine verwendete Pulverkohle

Die batchweise durchgeführten Adsorptionsversuche ergaben zusammenfassend:

- Bei Zugabemengen von 0,25 – 0,5 g Pulverkohle pro 1 l Abwasserprobe konnte eine Absenkung der Gesamt-OZV-Belastung von 212 µg/l Sn auf unter 3 µg/l Sn erzielt werden. Die durch Extrapolation der Adsorptionsisotherme ermittelte maximale Beladungskapazität wurde mit 11,5 mg Sn pro 1g Pulverkohle bestimmt.
- Der spezifische Aktivkohlebedarf wurde unter der Annahme ermittelt, dass bei einer Gesamt-OZV-Restkonzentration von 2 µg/l Sn die TBT-Restbelastung einen Zielwert von 0,75 µg/l TBT sicher unterschreitet. In diesem Falle belief sich der spezifische Aktivkohlebedarf bei Zulaufkonzentrationen von OZV = 200 µg/l Sn (500 µg/l Sn) auf $q_{\text{Kohle}} = 0,37 \text{ kg/m}^3$ (0,93 kg/m³) und bewegte sich damit unter technischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten in vertretbaren Bereichen.

6.2. Adsorptionsleistung in batchweise betriebenen Rührbehältern

Die Anwendung von Pulverkohle im Einrührverfahren bietet den Vorteil, zur Adsorption der Organozinnspezies eine sehr große aktive Adsorptionsoberfläche bereitstellen zu können, verbunden mit dem Nachteil einer aufwändigen Abtrennung der pulverisierten Aktivkohle nach erfolgter Adsorption.

Die Laborversuche mit pulverisierter Aktivkohle im Einrührverfahren wurden in Reihen von 25 Zyklen durchgeführt. In einem Zyklus wurden 1 Liter einer Abwasserstichprobe und 2 Gramm Aktivkohle im Rührbehälter vermischt, in der Regel 2 Stunden gerührt und mittels einer Zentrifuge die Aktivkohle wieder abgetrennt. Die Klarphase wird auf die OZV-Restkonzentrationen analysiert und die abgetrennte Aktivkohle im nächsten Zyklus wieder eingesetzt. Um den Aktivkohlebedarf abschätzen zu können wurde der Vorgang in insgesamt 24 weiteren Zyklen wiederholt.

Es wurde festgestellt, dass die Adsorption der Organozinnspezies bei einer Behandlungszeit von 1 h (nahezu) vollständig abgeschlossen ist. Die Unterschreitung der OZK-Zielwerte für die Spezies MBT und DBT konnte dabei über eine Vielzahl von Behandlungs-/ Adsorptionszyklen gewährleistet werden.

Bestimmender Faktor bei diesem Verfahren war die Unterschreitung des TBT-Zielwertes. Die erzielten TBT-Restkonzentrationen lagen zumeist geringfügig oberhalb des Zielwertes, wie nachfolgende Tabelle 6.1 beispielhaft zeigt. Mehrere weitere Versuche lieferten vergleichbare Ergebnisse.

Abwasserbelastungswerte:

pH: 7,55
 DOC: 122,4 mg/l
 MBT: 61 µg/l Sn bzw. 90,3 µg/l
 DBT: 97 µg/l Sn bzw. 190,3 µg/l
 TBT: 95 µg/l Sn bzw. 232,1 µg/l

Tabelle 6.1: Adsorption der OZK an Pulverkohle im Zyklusversuch

Zyklus	pH	DOC _{ab} [mg/l]	MBT		DBT		TBT	
			[µg/l Sn]	[µg/l]	[µg/l Sn]	[µg/l]	[µg/l Sn]	[µg/l]
1	7,85	57,1						
2	7,70	67,9	0,9	1,3	0,9	1,8	0,5	1,2
3	7,50	91,6						
5	7,35	113,2						
6	7,40	116,2	1,3	1,9	0,9	1,8	1,3	3,2
7	7,60	120,2						
9	7,50	124,6						
10	7,70	116,9	2	3,0	4	7,8	6	14,7
12	7,50	126,6						
14	7,35	124,7	6	8,9	13	25,5	22	53,7
16	7,50	126,6						
18	7,40	126,6	2	3,0	6	11,8	2	4,9
20	7,50	134,9						
22	7,50	125,5						
24	7,30	129,4						

Durch eine Erhöhung der Aktivkohledosierung und durch eine Anpassung der Adsorptionszeit ist eine Steigerung der TBT-Adsorptionsleistung und die sichere Unterschreitung des TBT-Zielwertes als realistisch einzuschätzen.

Ein wichtiger Aspekt, der aus der Bewertung dieser Versuchsergebnisse abgeleitet werden kann, ist die fortgesetzt gute Adsorption der Organozinnspezies trotz fortschreitender Belegung der Pulverkohle mit organischen Begleitstoffen. Entsprechend der bekannt hohen Affinität von Organozinnverbindungen für Oberflächen und Partikeln, scheinen diese unter den gegebenen Bedingungen erfolgreich um freie Adsorptionsplätze konkurrieren und sogar adsorbierte organische Substanzen verdrängen zu können.

Das Rührverfahren erschien damit insgesamt als praktikabler Lösungsansatz für das gegebene Aufbereitungsproblem, es war allerdings

- 1) auf eine kontinuierliche Betriebsweise anzupassen (Schwerpunkt: Abtrennung und Rückführung der Pulverkohle) und
- 2) in Bezug auf die prozessbestimmenden Parameter zu optimieren (Verweilzeit, Aktivkohledosis, Aktivkohlestandzeit).

6.3. Aktivkohleadsorption in einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel mit Aktivkohleabtrennung und -rückführung

In Bezug auf o.a. Punkt 1.) wurde ein Adsorptionsprozess in einem kontinuierlich betriebenen Rührreaktor im Labormaßstab realisiert, bei dem eine körnige Aktivkohle (ca. 1 mm-Korngröße) zum Einsatz kam, die im Vergleich zur vorher verwendeten Pulverkohle sedimentativ gut abgetrennt und in den Rührreaktor zurückgeführt werden konnte. Dem Vorteil der verfahrenstechnisch vereinfachten Aktivkohleabtrennung und -rückführung standen dabei die Nachteile einer verminderten Adsorptionsoberfläche und einer ungünstigeren Adsorptionskinetik an Kornkohle im Vergleich zur Pulverkohle gegenüber. Eine Kompensation erfolgte in erster Näherung durch Steigerung der Abwasserverweilzeit und der Aktivkohlekonzentrationen im Reaktionsraum. In Abbildung 6.2 ist der Versuchsaufbau skizziert:

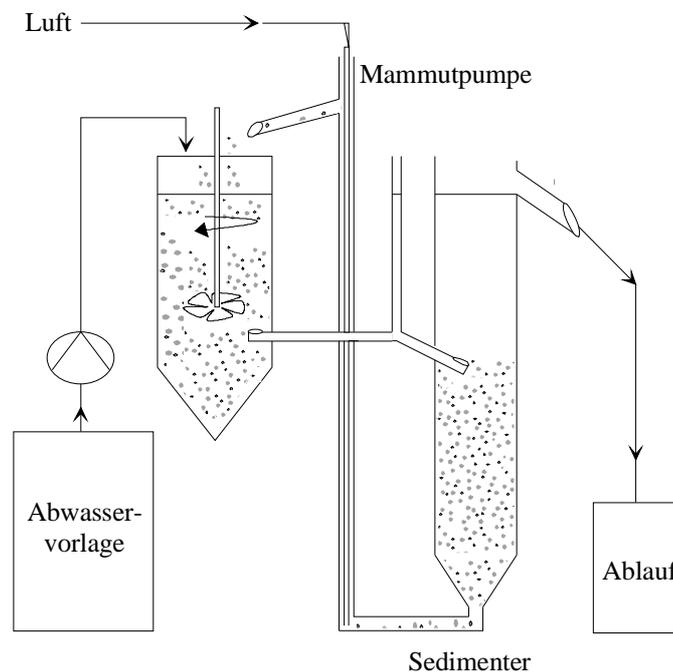


Abbildung 6.2: Kontinuierlich betriebene Aktivkohleadsorptionsanlage mit Aktivkohlerückführung

Trotz hoher Aktivkohlekonzentrationen (Dosierung: 30 kg/m^3) und Abwasserverweilzeiten im Reaktionsraum von $\tau = 3 - 6 \text{ h}$ waren nur sehr unbefriedigende Eliminationsergebnisse zu erzielen (Tabelle 6.2):

Abwasserbelastungswerte:

pH:	7,50		
DOC:	110 mg/l		
MBT:	25 µg/l Sn	bzw.	38,0 µg/l
DBT:	62,8 µg/l Sn	bzw.	124,0 µg/l
TBT:	42,6 µg/l Sn	bzw.	104,0 µg/l
TTBT:	7,2 µg/l Sn	bzw.	21,0 µg/l

Tabelle 6.2: Adsorption der OZK an Kornkohle im kontinuierlich betriebenen Rührreaktor mit Aktivkohlerückführung

$t_{ges.}$	$V_{ges.}$	DOC _{ab}	MBT		DBT		TBT		TTBT	
			[µg/l Sn]	[µg/l]						
0,0	0,0									
41,4	42,8	58,5	9,8	14,5	14,6	28,7	19,8	48,3	2,7	8,0
70,8	68,3	66,2	12,2	18,0	18,6	36,5	23,3	57,0	3,1	9,2
116,0	100,7	71,1	13,0	19,3	14,7	28,8	13,6	33,2	2,1	6,1
215,8	171,6	63,9	11,1	16,5	21,9	43,0	20,5	50,0	2,1	6,0
261,5	196,2	62,5	13,2	19,5	28,8	56,5	28,0	68,5	2,4	8,0
306,8	228,7	73,5	13,8	20,5	31,3	61,5	26,8	65,5	2,7	8,0
355,5	270,2	71,4	13,8	20,5	27,0	53,0	21,9	53,0	2,1	6,0
409,5	325,8	54,5	14,2	21,0	31,1	61,0	25,4	62,0	2,4	7,0

Der positive Effekt einer sehr großen Adsorptionsoberfläche (wie bei der Pulverkohle) und die wesentlich günstigeren Adsorptionskinetiken im Vergleich zur Kornaktivkohle konnten trotz 15-fach höherer AktivkohleKonzentration und mehrfach höherer Behandlungszeit nicht annähernd kompensiert werden.

Bedingt durch die dauerhafte mechanische Beanspruchung der Kornkohle war der Ablauf aus dem Sedimentationsgefäß zudem mit feinstem Aktivkohlestaub (Abrieb) belastet, über den adsorptiv gebundene Organozinnverbindungen ausgetragen werden konnten. Um diesen Austragspfad zu unterbinden wären weitergehende Maßnahmen erforderlich, wie z.B. die Nachschaltung einer Feinstfiltrationsstufe.

Der Anteil adsorptiv gebundener Organozinnverbindungen im Ablauf des Sedimenters wurde nicht quantifiziert. Die Filtration des staubbeladenen Ablaufs mittels eines Membranfilters hätte neben der gewünschten Rückhaltung der Feinstpartikel auch zum adsorptiven Rückhalt gelöst vorliegender OZK-Spezies geführt und die Ergebnisse verfälscht.

6.4. Untersuchung der Adsorptionsleistung in Aktivkohle-Adsorberkolonnen

Da sich die Aktivkohleadsorption in Adsorberkolonnen mit Kornaktivkohle gegenüber dem Einrührverfahren mit Pulverkohle verfahrenstechnisch deutlich einfacher umsetzen lässt, wurden mehrere Versuchsreihen zu dieser Verfahrenstechnik vollzogen.

Dazu fanden zwei in Reihe geschaltete, im Aufstrom betriebene Labor-Adsorberkolonnen mit einem Innendurchmesser von 100 mm und einer Gesamthöhe von 660 mm Verwendung (maximales Schüttbettvolumen: 5 l).

Ziel der Untersuchungen, die an unterschiedlichen Abwasserchargen und mittels verschiedener Kornkohletypen durchgeführt wurden, war die Bestimmung

- der notwendigen Kontaktzeiten zur Erreichung des geforderten Reinigungsergebnisses,
- der Adsorptionsleistung in Abhängigkeit der verwendeten Kornaktivkohle,
- der Standzeit der Aktivkohleschüttung („Durchbruchkurven“).

Tabelle 6.3 zeigt einen repräsentativen Auszug aus dem Versuchsprotokoll unter Verwendung der Kornkohle Typ FA400 der Fa. TES Trade Engineering Service (Schüttvolumen: je 3,7 l), bei dem die Leerrohrverweilzeit oberhalb von $\tau \sim 6,0$ h (bis $\tau \sim 10,0$ h) eingestellt wurde (OZV-Messwerte aus Ablauf Säule 1):

Tabelle 6.3: Adsorption der OZK in Adsorberkolonnen; Aktivkohle: Kornkohle Typ FA400, Fa. TES
Zulaufwerte: pH = 7,5; DOC = 110 mg/l; MBT = 62,5 µg/l; DBT = 215,8 µg/l; TBT = 207,6 µg/l

$t_{\text{ges.}}$ [h]	Q [ml/h]	$V_{\text{ges.}}$ [l]	DOC _{ab,1} [mg/l]	MBT [µg/l]	DBT [µg/l]	TBT [µg/l]
0,0	390	0,0	3,8	n.d.	n.d.	n.d.
13,0	390	5,1	5,0			
38,5	720	19,2	5,7	< 5	< 5	< 5
64,0	340	27,9	4,3			
85,5	335	35,1	3,1	< 0,5	1,1	2,8
117,5	300	45,3	4,4			
141,5	300	52,5	3,3	0,30	0,25	1,05
158,0	300	57,5	3,4			
182,5	370	66,9	2,6	3,1	10,4	21,1
206,5	390	76,0	2,3	2,8	9,35	15,4
232,0	350	85,4	2,2			
256,5	330	93,8	2,7	5,70	21,35	23,10
285,0	330	103,2	2,3			
310,5	330	111,6	3,0	1,5	< 5	8
331,0	390	119,7	3,0	8,9	12,9	23,45
358,5	390	130,4	3,3	3,0	2,5	17,5
382,8	390	139,9	3,6			
407,0	400	149,5	4,1	14,65	34,65	45,20
430,5	400	158,9	4,4			
456,5	400	169,3	5,2			
476,0	390	177,0	4,5	14,30	30,15	46,65
499,0	390	185,9	5,7			
522,5	540	199,3	9,4	17,1	27,1	51,7
549,0	600	214,4	9,7	10,75	27,35	38,6
571,0	380	225,2	8,7			
594,0	400	234,2	9,8	19,50	34,40	53,65
625,5	390	246,6	10,3			
644,5	380	253,9	12,1			
667,5	390	262,8	8,9	13,45	25,35	43,85

Tabelle 6.4 zeigt einen repräsentativen Auszug aus dem Versuchsprotokoll des Säulenversuches unter Verwendung der Stäbchenkohle Typ RB1 der Fa. Norit

(Schüttvolumen: je 5,0 l) unter sukzessiver Absenkung der Leerrohrverweilzeit von $\tau \sim 7,5$ h auf $\tau \sim 2,5$ h.

Tabelle 6.4: Adsorption der OZK in Adsorberkolonnen; Aktivkohle: Stäbchenkohle Typ Norit RB1 Zulaufwerte: pH = 7,5; DOC = 122 mg/l; MBT = 90,3 $\mu\text{g/l}$; DBT = 190,3 $\mu\text{g/l}$; TBT = 232,1 $\mu\text{g/l}$

$t_{\text{ges.}}$ [h]	Q [ml/h]	$V_{\text{ges.}}$ [l]	DOC _{ab,1} [mg/l]	DOC _{ab,2} [mg/l]	MBT [$\mu\text{g/l}$]	DBT [$\mu\text{g/l}$]	TBT [$\mu\text{g/l}$]	Anmerkung
0,0	666	0,0						
8,0	670	5,3	1,5	1,2				
23,5	578	15,2	3,4	2,2	< 0,5	0,7	4,7	Ablauf Säule 1
24,8	625	16,0						
33,2	875	21,9	5,8	3,9	0,9	3,2	12,1	Ablauf Säule 1
55,7	900	42,5	4,3	4,0				
95,5	1.100	87,2	4,8	3,3	8,89	17,66	41,53	Ablauf Säule 1
124,5	1.150	119,8	6,4	4,4				
148,0	1.050	145,7	7,3	5,6	8,89	13,73	29,32	Ablauf Säule 1
					6,30	24,1	49,45	Ablauf Säule 2
176,0	1.425	178,1	7,1	6,7				
191,3	1.780	202,5	15,7	5,8	10,35	15,7	39,1	Ablauf Säule 1
					7,3	32,25	65,9	Ablauf Säule 2
200,5	1.530	217,8	8,8	7,8				
215,3	1.620	241,1	9,2	7,4	8,89	11,78	34,2	Ablauf Säule 1
239,3	1.425	280,0	7,5	7,9				
248,0	1.500	292,8	8,1	7,5	8,6	29,8	76,5	Ablauf Säule 1
263,0	1.520	315,5	9,4	8,2	7,55	41,25	65,2	Ablauf Säule 2
271,5	1.410	327,9	8,3	7,2				
293,5	1.600	361,5	9,7	7,0	8,95	33,35	74,45	Ablauf Säule 1
					7,65	25,3	62,45	Ablauf Säule 2
322,0	1.680	408,3	7,6	7,9				
335,5	1.720	434,1	7,3	6,8	9,2	30,05	76,1	Ablauf Säule 1
345,5	2.600	457,6	9,2	7,5				
358,5	1.700	482,3	10,4	6,5	9,25	31,25	78,8	Ablauf Säule 1
					7,45	26,75	65,15	Ablauf Säule 2
371,0	2.000	507,3						
407,5	2.000	580,7	24,3	8,1	6,9	39,4	65,15	Ablauf Säule 2
417,0	1.850	598,9	32,9	7,7				
431,3	1.700	625,3	47,2	8,4				

Die Auswertung der Versuchsreihen lässt folgende Aussagen zu:

- Die Spezies MBT und DBT weisen gegenüber der Spezies TBT ein besseres Adsorptionsvermögen auf. Auch bei gängigen Leerrohrverweilzeiten von $\tau = 2 - 3$ h war eine Absenkung der MBT- und DBT-Restkonzentrationen deutlich unterhalb der Zielwerte von 75 $\mu\text{g/l}$ zu erzielen.
- Mit den verschiedenen Abwasserchargen, die TBT-Belastungen im Wertebereich von TBT = 100 – 200 $\mu\text{g/l}$ aufwiesen, und den verwendeten Kornkohletypen wären Ziel führende Reinigungsergebnisse allenfalls bei sehr hohen Leerrohrverweilzeiten erreichbar gewesen, die sich unter Berücksichtigung der analytischen Ungenauigkeit der OZK-Bestimmungsmethode auf $\tau \geq 10$ h belaufen.

- Der schwierige TBT-Rückhalt kann in einer sehr langsamen Adsorptionskinetik dieser Spezies begründet sein. Bei zu hohen linearen Strömungsgeschwindigkeiten wird die Massentransferzone für TBT in der Adsorberkolonne so weit gestreckt, dass ein schneller „Durchbruch“ erfolgt.
- Der adsorptive TBT-Rückhalt in den Adsorberkolonnen kann nach Literaturaussagen [27] auch auf Störeinflüsse der organischen Begleitstoffmatrix zurückgeführt werden. Organische Substanzen mit hoher Affinität für Aktivkohle führen dabei zur weitgehenden Belegung von Adsorptionsplätzen sowie auch zu Verdrängungsreaktionen. Organische Substanzen mit geringer Aktivkohleaffinität können sich u.U. mit TBT-Spezies in verschiedenster Art verbinden („Komplexbindung“) und damit ihre Zugänglichkeit für einen adsorptiven Rückhalt stark senken.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus den Adsorptionsversuchen mit Pulverkohle scheint der Hauptgrund für den limitierten TBT-Rückhalt in Adsorberkolonnen in der ungünstigen Adsorptionskinetik begründet zu sein. Dafür spricht die Tatsache, dass trotz eines sehr weitgehenden Rückhaltes der organischen Begleitstoffe in der ersten Adsorberkolonne (DOC-Reduktion von 120 mg/l auf unter 10 mg/l) ein mangelhafter TBT-Rückhalt in der zweiten Adsorberkolonne festzustellen war.

Allenfalls das Kriterium der „Komplexbindung“ zwischen TBT und spezifischen, schlecht adsorbierbaren organischen Substanzen kann hier noch greifen, da diese im Einlauf zur zweiten Adsorberkolonne im Vergleich zum TBT immer noch in mehr als hundertfach höherer Konzentration vorliegen.

Um dies zu prüfen wurde ein weiterer Säulenversuch mit einem Modellabwasser, in dem die drei Butylspezies MBT, DBT und TBT in Leitungswasser gelöst vorlagen, unter sonst identischen Bedingungen durchgeführt. Bei ähnlicher hydraulischer Belastung im Vergleich zu den vorangegangenen Adsorptionsversuchen (Leerrohrverweilzeit $\tau \sim 5$ h) war durchgängig ein nahezu vollständiger Rückhalt aller Butylzinnspezies zu beobachten (siehe Tabelle 6.5):

Tabelle 6.5: Adsorption der OZK in Adsorberkolonnen; Aktivkohle: Kornkohle Typ FA400
Schüttbettvol.: 4,8 l; Zulaufbelastungen: MBT = 91,0 µg/l; DBT = 92,5 µg/l; TBT = 74,0 µg/l

$t_{\text{ges.}}$ [h]	Q [ml/h]	$V_{\text{ges.}}$ [l]	MBT [µg/l]	DBT [µg/l]	TBT [µg/l]
0	1.020	0,0			
24,0	970	23,3			
48	1.015	47,1			
74,0	1.015	73,5	0,50	0,00	1,50
96,0	1.025	95,9			
144,0	1.020	144,9	0,00	0,00	1,00
168,0	1.000	169,2			
221,0	980	221,7	0,25	0,00	1,00
244,0	980	244,2			
288,0	980	287,3	0,00	0,25	1,00
312,0	970	310,7			
361,3	970	358,7	0,50	0,50	1,00
386,5	970	383,2			
432,0	920	425,6	0,00	0,00	1,00

Aus den Laborversuchen lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- Aus den Adsorptionsisothermen ergibt sich zunächst ein Aktivkohlebedarf, der in einem wirtschaftlich verträglichen Bereich liegt.
- Der Einsatz einer in der technischen Praxis gängigen Adsorberkolonne mit granulierter Aktivkohle ist nur dann Ziel führend, wenn die Leerrohrverweilzeit sehr hoch gewählt wird ($\tau \geq 10$ h).
- Auf Grund der ungünstigen Adsorptionskinetik und dem Störeinfluss der organischen Begleitmatrix ist dem Einsatz gepulverter Aktivkohle mit großer Adsorptionsoberfläche der Vorzug gegenüber granulierter Aktivkohle zu geben. Bei der technischen Umsetzung eines entsprechenden Suspensionsverfahrens ist der effektiven Abtrennung (Filtrationsverfahren) und Resuspendierung der Aktivkohle besondere Aufmerksamkeit zu schenken. Hier scheint ein auf Filtration basierendes Verfahren am geeignetsten zu sein, da einerseits der Platzbedarf im Vergleich zu einer sedimentativen Abtrennung deutlich geringer ist und andererseits ein Abtrieb belasteter Feinstoffe effektiv unterbunden werden kann.

6.5. Realisierung eines Aktivkohle-Suspensionsverfahrens

6.5.1. Anlagenschema

Mit Abschluss der 1. Arbeitsphase wurde eine technische Anlage zur Behandlung OZV-belasteter Wässer mittels eines Aktivkohle-Suspensionsverfahrens realisiert. Abbildung 6.3 verdeutlicht deren Aufbau und Betriebsweise.

Das zu behandelnde Abwasser wird in eine mehrstufige Rührkesselkaskade gefördert, wobei in der ersten Kammer der Reaktorkaskade pulverisierte Aktivkohle in suspensierter Form zudosiert wird. Die mittlere Reaktionszeit im Kaskadenreaktor beläuft sich auf $t_B = 4$ h.

Im Anschluss an den Kaskadenreaktor gelangt die Abwasser-Aktivkohle-Suspension in einen Puffertank. Dieser Puffertank dient primär dem Zweck, eine diskontinuierliche Betriebsweise der zur Aktivkohleabtrennung eingesetzten Kammerfilterpresse zu gewährleisten. Als Nebeneffekt wird zudem die Einwirkzeit der Aktivkohle verlängert.

Die Filtratphase der Kammerfilterpresse wird teilweise im Anmischbehälter resuspendiert und teilweise entsorgt. Der entsorgte Aktivkohleanteil wird im Anmischbehälter durch frische Pulverkohle ergänzt.

Der Ansatz der Aktivkohlesuspension im Anmischbehälter bestand aus Leitungswasser, frischer, trockener Aktivkohle und abgepresster, feuchter Aktivkohle. Die Aktivkohlesuspension wurde in die Reaktorkaskade mit einer Dosierung von 70 l Suspension pro m^3 Abwasser zugegeben.

Da im Durchschnitt ein Viertel der eingesetzten Aktivkohle abgetrennt und entsorgt wurde, ergab sich ein durchschnittlicher Aktivkohleverbrauch von $D(A\text{-Kohle}) = 2,8 \text{ kg/m}^3$. Der Verbrauch war höher im Vergleich zur Voruntersuchungsphase, weil die Abwasserbelastungswerte deutlich angestiegen waren.

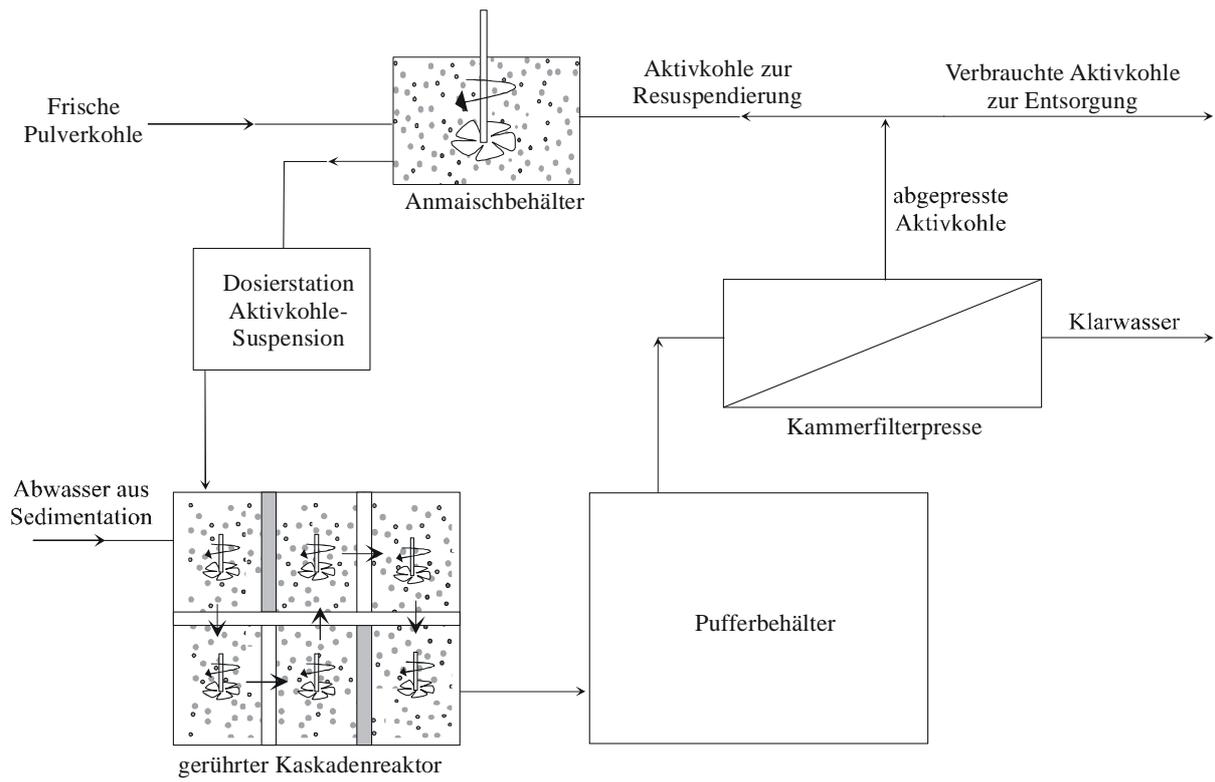


Abbildung 6.3: Verfahrensfließbild der Aktivkohle-Adsorptionsanlage

6.5.2. Betriebsergebnisse

In nachfolgender Tabelle 6.6 sind die in einem Zeitraum von mehreren Monaten an insgesamt 14 Betriebstagen gemessenen OZK-Belastungswerte im Zulauf (blau markiert) und im Ablauf der Aktivkohle-Adsorptionsanlage dargestellt:

Tabelle 6.6:Zulaufwerte (blau) und Ablaufwerte der Aktivkohleadsorptionsanlage

Tag	MBT		DBT		TBT	
	[µg/l]	[µg/l Sn]	[µg/l]	[µg/l Sn]	[µg/l]	[µg/l Sn]
1	20,0	13,5	1.520	774,7	6.024	2.464,8
1	0,2	0,1	0,5	0,3	0,3	0,1
2	22,0	14,9	1.640	835,9	5.918	2.421,4
2	0,2	0,1	0,4	0,2	0,4	0,2
3	20,0	13,5	1.634	832,8	7.500	3.068,7
3	0,2	0,1	0,4	0,2	0,5	0,2
4	18,0	12,2	1.476	752,3	5.452	2.230,8
4	0,2	0,1	0,5	0,3	1,6	0,7
5	18,0	12,2	1.414	720,7	5.160	2.111,3
5	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3	0,1
6	14,0	9,5	2.072	1.056,1	10.212	4.178,4
6	0,2	0,1	0,5	0,3	0,7	0,3
7	15,0	10,1	1.260	642,2	2.145	877,7
7	0,1	0,1	0,4	0,2	0,2	0,1
8	20,0	13,5	1.370	698,3	3.525	1.442,3
8	0,2	0,1	0,7	0,4	0,5	0,2
9	15,0	10,1	1.080	550,5	3.690	1.509,8
9	0,2	0,1	0,4	0,2	0,4	0,2
10	20,0	13,5	785,0	400,1	3.915	1.601,9
10	0,3	0,2	0,5	0,2	0,6	0,2
11	15,0	10,1	1.280	652,4	5.660	2.315,9
11	0,2	0,1	0,4	0,2	0,3	0,1
12	20,0	13,5	1.495	762,0	5.845	2.391,6
13	0,1	0,1	0,5	0,3	0,3	0,1
13	10,0	6,8	1.545	787,5	5.880	2.405,9
13	0,1	0,1	0,4	0,2	0,3	0,1
14	20,0	13,5	1.290	657,5	4.330	1.771,7
14.	0,1	0,1	0,3	0,2	n.d.	n.d.

Die Tabellenwerte belegen die Effektivität des realisierten und unter o.a. Bedingungen betriebenen Aktivkohleadsorptionsverfahrens, im Besonderen hinsichtlich der Einhaltung des TBT-Zielwertes.

Mit zunehmender Erfahrung beim Betrieb der Aktivkohleadsorptionsanlage und ergänzenden Absenkung des OZK-Belastung im Zulauf konnte der spezifische Aktivkohlebedarf sukzessive auf einen Wert von $D(\text{A-Kohle}) = 0,75 \text{ kg/m}^3$ bei gleichbleibend hoher OZK-Eliminationsleistung gesenkt werden.

6.5.3. Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen

Zur Durchführung einer ersten Wirtschaftlichkeitsbetrachtung des Aktivkohle-Suspensionsverfahren wurden einige fiktive Annahmen zum Abwasseranfall, Anlagenbetriebszeitraum sowie zum Betreuungsaufwand der Gesamtanlage zu Grunde gelegt, wie sie aus den angeführten Basisdaten zu entnehmen sind.

Basisdaten:

Abwassermengen:	$V_{\text{Abwasser}} =$	120	m ³ /d	=	24.000	m ³ /a
Tagesbetriebsstunden:	$t_{\text{h,d}} =$	24	h/d			
Jahresbetriebstage:	$t_{\text{d,a}} =$	200	d/a			
Jahresbetriebsstunden:	$t_{\text{h,a}} =$	4.800	h/a			
Mittlerer Abwasserdurchsatz:	$Q_{\text{mittel}} =$	5,0	m ³ /h			

Kapitaldienst der Anlagentechnik:

Aktivkohleadsorptionsanlage, bestehend aus	$K_{\text{Invest}} =$	300.000	€
- Reaktorkaskade, Pufferbecken			
- Anmischbehälter und Dosierstation			
- Kammerfilterpresse			
- Peripherie, Elektroinst.			
Gesamtlaufzeit:	$t_{\text{Laufzeit}} =$	10	a
Zinsfuß:	$p_{\text{Zins}} =$	8	%
Zinsfaktor:	$q_{\text{Zins}} =$	1,08	
Annuität:	$K_{\text{Annuität}} =$	44.709	€/a

Wartungs- und Reparaturkosten:

$K_{\text{W+R}} =$	4,0%	K_{Invest}
$K_{\text{W+R}} =$	12.000	€/a

Personalkosten:

Personalaufwand für Gesamtanlage:	$t_{\text{Wartung}} =$	4,00	h/d
Kosten pro Mannstunde:	$K_{\text{Mannstunde}} =$	35,00	€/h
	$K_{\text{Personal}} =$	28.000	€/a

Versicherungskosten:

$\eta_{\text{Vers.}} =$	0,50%	der Investitionssumme
$K_{\text{Vers.}} =$	1.500	€/a

Kosten für Aktivkohle:

Aktivkohlebedarf:	$M_{\text{A-Kohle}} =$	0,75	kg/m ³
spezifische Kosten Aktivkohle:	$K_{\text{A-Kohle, spez.}} =$	1,00	€/kg
spezifische Entsorgungskosten Aktivkohle:	$K_{\text{A-Kohle, ent.}} =$	0,65	€/kg
	$K_{\text{A-Kohle}} =$	29.700	€/a

Energiekosten:

Anschlußleistung Adsorptionsanlage:	E =	40,0	kW
spezifische Energiekosten:	$K_{el.,spez.}$ =	0,08	€/kWt
	$K_{Energie}$ =	15.360	€/a

Zusammenfassung:

Jährliche Gesamtkosten mit Kapitaleinsatz:	$K_{ges,mKT}$ =	131.269	€/a
Jährliche Gesamtkosten ohne Kapitaleinsatz:	$K_{ges,oKT}$ =	86.560	€/a
spezifische Kosten mit Kapitaleinsatz:	$K_{spez,mKT}$ =	5,47	€/m³
spezifische Kosten ohne Kapitaleinsatz:	$K_{spez,oKT}$ =	3,61	€/m³

Bedingt durch den umfangreichen personellen Aufwand für den Betrieb und die Wartung der Gesamtanlage ist der Personalkostenanteil ein wesentlicher Kostenfaktor in der Betriebskostenrechnung.

Eine weitergehende Reduzierung des spezifischen Aktivkohleverbrauches würde sich nur wenig auf die spezifischen Betriebskosten auswirken. Bei einem spezifischen Aktivkohleverbrauch von nur noch 0,50 kg/m³ reduzierten sich die spezifischen Kosten (ohne Kapitaleinsatz) um 0,42 € auf insgesamt 3,19 €/m³.

7. Untersuchungen zur Abtrennung von Organozinnverbindungen mittels Nanofiltration

In Bezug auf das organozinnbelastete Abwasser bot die Nanofiltration gute Möglichkeiten [38], zum einen eine teilweise Permeation der organischen Begleitstoffe zu ermöglichen und zum anderen einen hohen Rückhalt der Organozinnkationen / Organozinnspezies bei gleichzeitig hohem Durchgang der primär aus einwertiger Anionen und Kationen bestehenden anorganischen Matrix zu gewährleisten.

Die Beschreibung der Charakteristika des zu behandelnden Wassers erfolgte im Kapitel 5 der Arbeit. Nach besagter Evaluation galt es folgende Schritte bei der Untersuchung zur Anwendung der Nanofiltration für organozinnbelastetes Abwasser vorzunehmen:

- Membranscreening, um das OZV-Rückhaltevermögen von verschiedenen Nanofiltrationsmembranen zu prüfen und eine Membranauswahl zu treffen.
- Batch-Versuche mit stufenweiser Aufkonzentrierung der Feedphase zur Überprüfung der Qualifizierung des NF-Verfahrens mit dem Ziel, die Entwicklung vom Permeatflussvolumenstrom abhängig vom Aufkonzentrierungsgrad und von der transmembranen Druckdifferenz zu untersuchen.
- Pilotversuche unter quasi-kontinuierlicher Betriebsweise der NF-Anlage, um die OZK-Eliminationsleistungen, das Permeatflußverhalten und den Membranreinigungsaufwand zu ermitteln.

7.1. Membranscreening

In Kooperation mit der Fa. AMAFILTER Deutschland GmbH, Langenhagen, erfolgte zunächst ein Membranscreening mit Nanofiltrations-Flachmembranen in AMAFILTER-Prüfzellen. Dieses sollte Aufschluss über das Rückhaltevermögen von in der industriellen Praxis eingesetzten Nanofiltrationsmembranen verschiedener Membranhersteller in Bezug auf Zinnorganyle, gelöste Salze und organische Abwasserinhaltsstoffe geben.

Nachfolgend findet sich eine tabellarische Übersicht der Versuchsergebnisse. Die Screeningversuche wurden ohne Aufkonzentrierung des Feedstromes durchgeführt:

Tabelle 7.1: Ergebnisse des Membranscreeningversuches mit sechs ausgewählten Nanofiltrationsmembranen

	Feed	NFM 1121	NFM 1228	NFM 1721	NFM 1224	NFM1120	NFM1223
MBT [µg/l]:	52,0	25,7	39,8	22,0	30,0	34,5	38,9
DBT [µg/l]:	620,0	569,2	745,1	472,6	608,0	31,1	489,6
TBT [µg/l]:	311,7	116,1	108,7	41,9	102,0	6,3	79,3
DOC [mg/l]:	596,1	528,4	614,6	624,9	573,6	206,2	617,7
DOC-Rückh. [%]	-	11,36	-3,10	-4,83	3,77	65,41	-3,62
Leitf. [µS/cm]:	117.000	113.000	116.000	111.000	108.000	84.000	115.000
Red. Leitf. [%]	-	3,42	0,85	5,13	7,69	28,21	1,71

Bewertungskriterien für die Membranen waren primär der möglichst quantitative Rückhalt der Organozinnspezies bei gleichzeitig nur geringem Rückhalt der einwertigen Ionen.

Fünf der sechs Membranen wiesen – bezogen auf den Summenparameter „Elektrische Leitfähigkeit“ als Maß für den Salzgehalt der wässrigen Phase – nahezu keinen Salzzrückhalt auf. Lediglich die Membran NFM 1120 zeigt eine nennenswerte Retention von 28%.

Hinweise auf dieses Ergebnis ergaben sich bereits bei der Durchführung der Retentionsversuche, da bei dieser Membran erst bei wesentlich höherem Feeddruck ($p_{\text{Feed}} \geq 20$ bar) ein Permeat mit akzeptabler Flussleistung gewonnen werden konnte. Der Salzzrückhalt von ca. 28% ist für einen technischen Prozess, bei dem das Salz die Membran passieren soll, als unkritisch anzusehen. Unter der Voraussetzung, dass der prozentuale Rückhalt näherungsweise unabhängig vom Grad der Aufkonzentrierung ist, würde bereits bei einer Aufkonzentrierung um den Faktor 3,5 im stationären Zustand eine quantitative Passage der mit dem Abwasser antransportierten Salzfracht durch die Membran erfolgen.

Die Membran NFM 1120 wies unter allen getesteten Membranen den höchsten Rückhalt für Organozinnkationen auf. Sie ist darüber hinaus die einzige Membran, die das Kriterium eines möglichst vollständigen OZK-Rückhaltes (hier: 95 – 98%) erfüllen konnte. Da die Membranprüfzelle im Unterschied zu einem technischen Modul zumeist noch einen geringen „Schlupf“ der Inhaltsstoffe in den Permeatstrom zulässt (geringe Undichtigkeiten im Randbereich der Membran bzw. an Dichtungssystemen), war bei Verwendung eines technischen Moduls mit noch höheren Rückhalteraten zu rechnen.

Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass die o.a. Messwerte nicht unter Aufkonzentrierungsbedingungen gewonnen wurden. Inwieweit es mit einer ein- oder zweistufigen Membrananlage bei einer Permeatausbeute von ca. 90% möglich sein würde speziell den TBT-Zielwert einzuhalten, bedurfte der Klärung.

Bei dem Screeningversuch wurden solche Membranen untersucht, die nach Herstellerangaben in der Prozess- und Chemischen Industrie üblicherweise Einsatz finden. Es wäre sicher möglich gewesen weitere NF-Membranen zu testen, die ihren Anwendungsschwerpunkt im Bereich der Wasseraufbereitung und Wasserenthärtung finden. Diese würden unter den vergleichsweise härteren Bedingungen in chemisch-technischen Anwendungen aber aller Erfahrung nach keine ausreichenden Standzeiten aufweisen. Die Auswahl an Membranen wurde auch dadurch beschränkt, dass die Membran sehr hohe Rückhalte für Zinnorganyle bei gleichzeitig möglichst niedriger Salzretention aufweisen musste, damit der Prozess nicht durch den osmotischen Druck des Salzes limitiert würde. In dem schmalen, für diese Anwendung passenden Selektivitätsfenster gibt es nur wenige Membranen. Die getesteten Membranen deckten nach Einschätzung der Fa. AMAFILTER Deutschland GmbH diesen Bereich weitestgehend ab.

7.2. Batch-Versuche mit stufenweiser Aufkonzentrierung der Feedphase.

Zur Überprüfung der Qualifizierung des NF-Verfahrens wurden Batch-Versuche unter stufenweiser Aufkonzentrierung der Feedphase anhand von zwei Abwasserchargen AC I und AC II durchgeführt. Untersuchungsparameter waren dabei:

- Bestimmung des Permeatflusses in Abhängigkeit vom feedseitigen Filtrationsdruck und Aufkonzentrierung der Feedphase
- Entwicklung des Permeatflusses unter stationären Betriebsbedingungen (Haltepunkte)
- Bestimmung des Rückhaltevermögens der Membran für Zinnorganyle und anorganische Salze in Abhängigkeit der Aufkonzentrierung der Feedphase

Zur Durchführung der Batch-Versuche stand die in den Abbildungen 7.1 und 7.2 dargestellte Nanofiltrations-Versuchsanlage der Fa. AMAFILTER GmbH zur Verfügung.

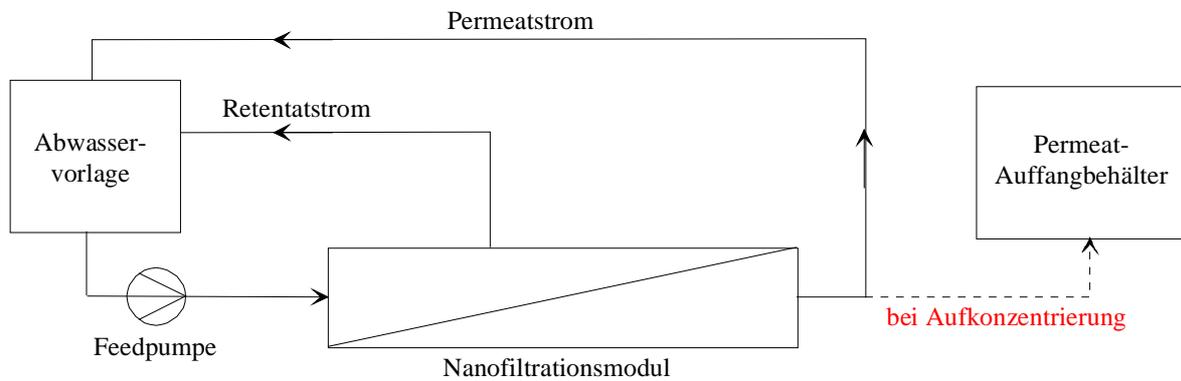


Abbildung 7.1: Fließschema für Batch-Betrieb mit stufenweiser Aufkonzentrierung



Abbildung 7.2: Nanofiltrations-Versuchsanlage der Fa. AMAFILTER GmbH

Die Versuchsanlage war mit einem 2,5''-Spiralwickелеlement der Membran NFM 1120 ausgerüstet (Membranfläche: $A = 1,8 \text{ m}^2$), das Membranmodul wurde mittels einer frequenzgesteuerten Feedpumpe aus einem Vorlagebehälter beschickt. Die Feedpumpe lieferte einerseits den für die Filtration notwendigen Feeddruck und die für die kontinuierliche Deckschichtabtragung notwendige Cross-Flow-Strömung. Die Cross-Flow-Strömung wurde derart eingestellt, dass der Druckabfall über das Membranmodul einen Wert von $\Delta p_{\text{Modul}} = 1,0 \text{ bar}$ nicht überschreitet. Auf diese Weise betrug die Strömungsgeschwindigkeit über die Membran $v \approx 4 - 5 \text{ m/s}$. Der Permeatvolumenstrom und der Cross-Flow-Volumenstrom wurden mittels Schwebekörper-Durchflussmengenmessern erfasst, der Feeddruck sowie der Druckverlust über das Membranmodul wurden an Manometern

abgelesen. Im Bedarfsfall konnte der Feedstrom durch Zuschaltung eines Wärmetauschers temperiert werden.

Anhand der 1 m³-Abwassercharge AC I erfolgte zunächst die Bestimmung des Permeatflusses in Abhängigkeit vom Feeddruck und dem Aufkonzentrierungsgrad des Feeds.

Beginnend mit einem Aufkonzentrierungsfaktor von 1 wurde die Anlage auf Kreislauffahrweise eingestellt, d.h. der Retentat- und der Permeatstrom wurden im gerührten Vorlagebehälter wieder vereinigt. Der Feeddruck wurde im Druckbereich von $p_{\text{Feed}} = 20 - 40$ bar in Schritten von jeweils 5 bar unter Beibehaltung der Membranüberströmungsgeschwindigkeit gesteigert. Nach jedem Schritt wurde das Erreichen eines stationären Permeatvolumenstromes (ca. 1 h) abgewartet und dokumentiert.

Zum Anfahren des nächst höheren Aufkonzentrierungsgrades wurde der Permeatstrom vorübergehend separat abgezogen und die Feedvorlage entsprechend eingengt. Die beschriebene Vorgehensweise zur Erfassung der Druckabhängigkeit des Permeatstromes wurde für die Aufkonzentrierungsfaktoren 2 (50% Permeatentnahme), 5 (80% Permeatentnahme) und 10 (90% Permeatentnahme) wiederholt.

In Abbildung 7.3 sind die ermittelten Kurvenscharen dargestellt:

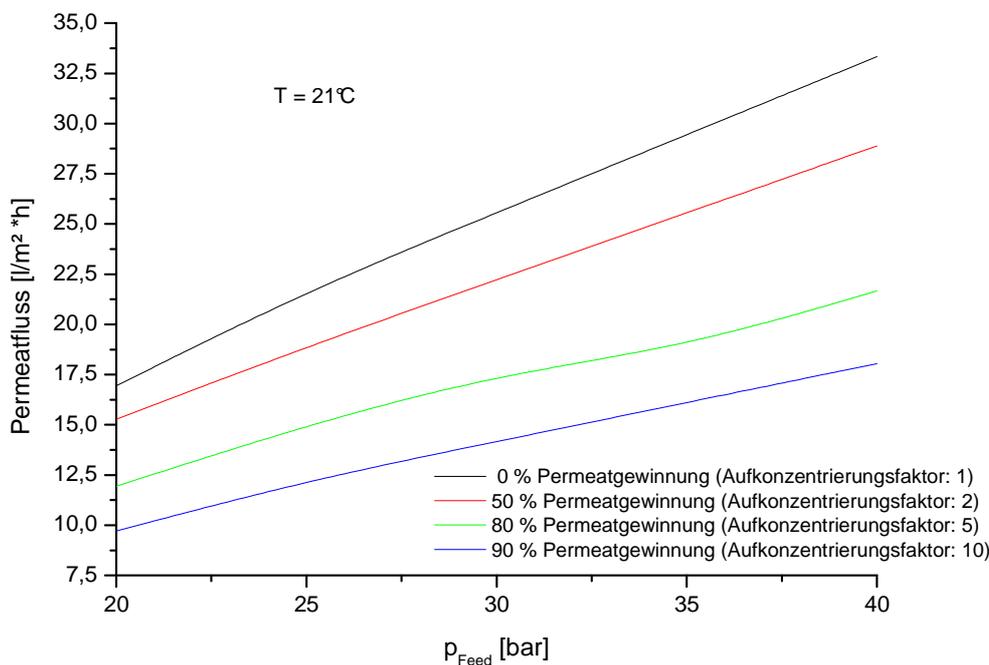


Abbildung 7.3: Permeatfluss in Abhängigkeit vom Feeddruck und Aufkonzentrierungsgrad

Wie bereits während der Membran-Screeningversuche erkennbar war, sind bedingt durch den hohen Salzgehalt des Abwassers erst bei hohen Drücken akzeptable Permeatflussleistungen in einer Größenordnung von $J_v = 15 - 20$ l/m²·h vor allem bei anzustrebenden Permeatgewinnungsraten zwischen 80 % und 90% erzielbar. Alle weiteren Untersuchungen wurden daher in der Folge bei einem Feeddruck von $p_{\text{Feed}} = 40$ bar durchgeführt.

Im nächsten Schritt wurde anhand der zwei Abwasserchargen AC I und AC II mit deutlich unterschiedlichen Leitfähigkeiten sowie DOC- und OZV-Belastungswerten die Entwicklung des Permeatflusses unter stationären Betriebsbedingungen und das Rückhaltevermögen der Membran für Zinnorganyle, gelöste organische Kohlenstoffverbindungen (als Parameter DOC) und Salze (als Parameter „Elektrische Leitfähigkeit“), jeweils in Abhängigkeit der Aufkonzentrierung der Feedphase, untersucht.

Wiederum beginnend mit einem Aufkonzentrierungsfaktor von 1 wurde die Anlage für einen Zeitraum von 8 h in Kreislauffahrweise betrieben und die Entwicklung des Permeatflusses unter stationären Betriebsbedingungen ($p_{\text{Feed}} = 40 \text{ bar}$, $\Delta p_{\text{Modul}} = 1,0 \text{ bar}$, $v \approx 4 - 5 \text{ m/s}$) verfolgt. Vor Anfahren des nächst höheren Aufkonzentrierungsgrades wurde sowohl der Feed- wie auch der Permeatstrom beprobt und auf o.a. Parameter analysiert.

Zum Anfahren des nächst höheren Aufkonzentrierungsgrades wurde der Permeatstrom vorübergehend separat abgezogen und die Feedvorlage entsprechend eingengt. Die beschriebene Vorgehensweise wurde für beide Abwasserproben beim Aufkonzentrierungsfaktor 2 (50% Permeatentnahme), dem Aufkonzentrierungsfaktor 5 (80% Permeatentnahme) und dem Aufkonzentrierungsfaktor 10 (90% Permeatentnahme) wiederholt.

In den Abbildungen 7.4 und 7.5 sind für die beiden Abwasserchargen die über die gesamte Versuchslaufzeit gemessenen Permeatflüsse aufgetragen. Die Unstetigkeiten in den Messkurven entsprechen den Übergangsphasen beim Anfahren der nächsthöheren Aufkonzentrierungsgrade, diese Zeiträume wurden graphisch nicht explizit dargestellt.

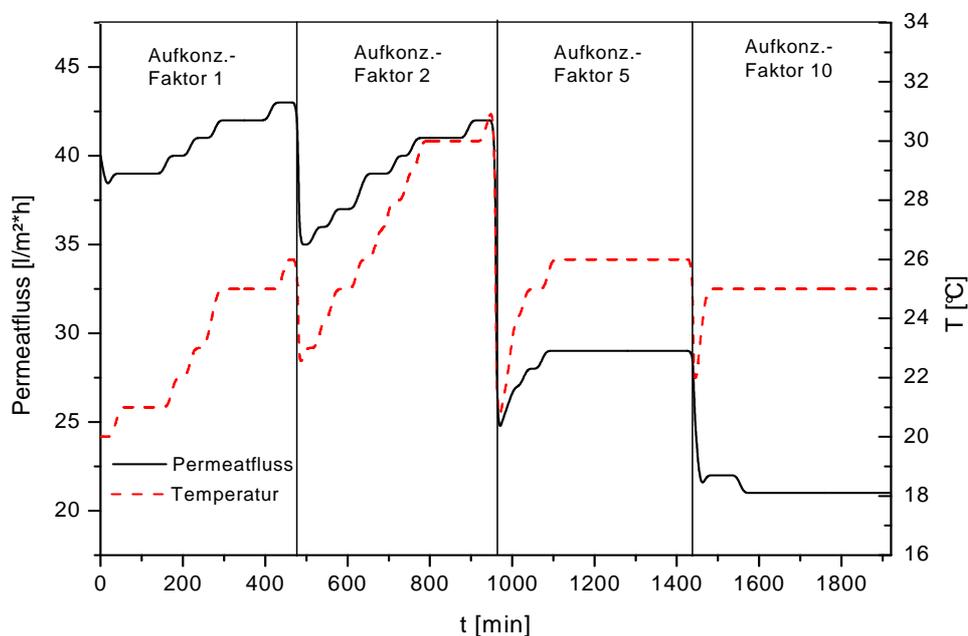


Abbildung 7.4: Permeatfluss in Abhängigkeit des Aufkonzentrierungsgrades (Abwassercharge AC I)

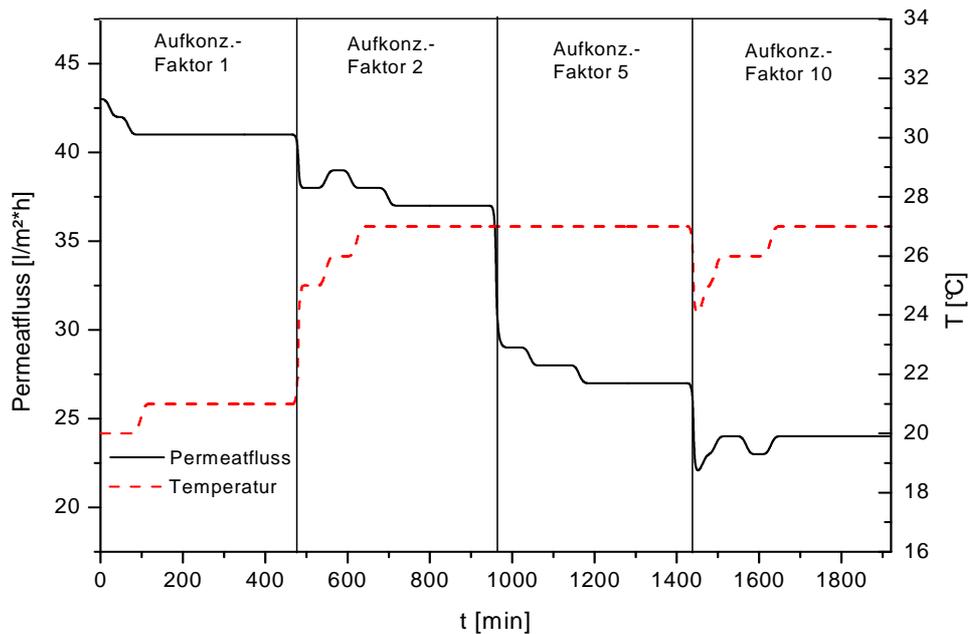


Abbildung 7.5: Permeatfluss in Abhängigkeit des Aufkonzentrierungsgrades (Abwassercharge AC II)

Im Vergleich zum vorherigen Versuch (siehe Abbildung 7.4) ergaben sich geringfügig höhere Permeatflüsse, die sich mit den höheren Feedtemperaturen im Verlauf der Versuche erklären lassen.

Insgesamt ist festzustellen, dass im vorliegenden Anwendungsfall des Nanofiltrationsverfahrens gängige bzw. wirtschaftlich akzeptable Permeatflüsse von $J_v = 20 - 25 \text{ l/m}^2\cdot\text{h}$ nur unter erhöhtem energetischen Aufwand (Betriebsdruck $p_{\text{Feed}} = 40 \text{ bar}$) erzielbar sind.

In beiden Versuchen war eine strikte Konstanthaltung der Feedtemperatur bedingt durch die limitierte Kapazität des Wärmetauschersystems nicht möglich, so dass temperaturbedingte Veränderungen im Permeatfluss das Resultat waren.

Es ist erkennbar, dass der Permeatfluss analog zu den Temperaturveränderungen im Feedstrom variierte. In Phasen konstant bleibender Feedtemperatur zeigte sich die Einstellung eines stabilen Permeatflusses. Dies wies auf eine weitgehend reversible Abtragung nicht membranängiger Abwasserinhaltsstoffe von der Membranoberfläche hin (geringes Foulingpotential), eine notwendige Voraussetzung für den effektiven Langzeitbetrieb einer Membrananlage.

Dabei war allerdings zu berücksichtigen, dass die Membran trotz längerer Laufzeit lediglich mit der in der 1m^3 -Vorlage enthaltenen Menge an Abwasserinhaltsstoffen in Kontakt kam. Eine Bestätigung der Reversibilität der Deckschichtbildung bzw. des geringen Foulingpotentials der Abwasserinhaltsstoffe konnte nur über eine längerfristige Betriebsphase unter kontinuierlicher Fahrweise mit wechselnden Abwasserchargen erhalten werden.

Nachfolgend sind der Rückhalt der Butylzinnspesies, der organischen Abwasserinhaltsstoffe (DOC) und der gelösten Salze (Leitfähigkeit L_f) bei der stufenweisen Aufkonzentrierung der beiden untersuchten Abwasserchargen tabellarisch dargestellt (Tabelle 7.2 und 7.3).

Tabelle 7.2: Rückhaltung zinnorganischer, organischer und anorganischer Abwasserinhaltsstoffe in Abhängigkeit der Aufkonzentrierung (Messergebnisse für Abwassercharge AC I)

	Abwasser	Aufkonzentrierungs-faktor 1		Aufkonzentrierungs-faktor 2		Aufkonzentrierungs-faktor 5		Aufkonzentrierungs-faktor 10	
		Feed	Permeat	Feed	Permeat	Feed	Permeat	Feed	Permeat
Lf. [mS/cm]:	114,6	114,9	89,0	129,9	107,4	158,8	129,7	168,1	147,6
Rückhalt [%]:	-		22,54		17,32		18,32		12,20
DOC [mg/l]:	281,8	271,2	95,4	389,4	109,8	903,0	117,6	1.724,4	188,0
Rückhalt [%]:	-		64,82		71,80		86,98		89,10
MBT [µg/l]:	30,4	7,0	0,1	7,3	0,3	12,0	0,2	15,0	n.d.
DBT [µg/l]:	78,5	39,4	0,2	35,0	0,2	69,0	0,2	100,0	0,4
TBT [µg/l]:	270,0	95,1	0,3	101,0	0,2	317,0	0,2	487,5	0,2
TTBT [µg/l]:	8,8	0,6	n.d.	0,5	n.d.	3,0	n.d.	5,0	n.d.
MBT [µg/l Sn]:	20,5	4,7	0,1	4,9	0,2	8,1	0,1	10,1	n.d.
DBT [µg/l Sn]:	40,0	20,1	0,1	17,8	0,1	35,2	0,1	51,0	0,2
TBT [µg/l Sn]:	110,5	38,9	0,1	41,3	0,1	129,8	0,1	199,5	0,1
TTBT [µg/l Sn]:	3,0	0,2	n.d.	0,2	n.d.	1,0	n.d.	1,7	n.d.
Σ OZK [µg/l Sn]:	174,0	63,9	0,3	64,2	0,4	174,1	0,3	262,4	0,3
Rückhalt [%]:			99,54		99,40		99,82		99,89

Tabelle 7.3: Rückhaltung zinnorganischer, organischer und anorganischer Abwasserinhaltsstoffe in Abhängigkeit der Aufkonzentrierung (Messergebnisse für Abwassercharge AC II)

	Abwasser	Aufkonzentrierungs-faktor 1		Aufkonzentrierungs-faktor 2		Aufkonzentrierungs-faktor 5		Aufkonzentrierungs-faktor 10	
		Feed	Permeat	Feed	Permeat	Feed	Permeat	Feed	Permeat
Lf. [mS/cm]:	75,5	69,5	47,2	81,3	59,7	99,2	77,2	112,4	90,0
Rückhalt [%]:	-		32,09		26,57		22,18		19,93
DOC [mg/l]:	539,2	527,3	302,4	716,4	341,9	1.140,6	392,0	1.598,4	413,6
Rückhalt [%]:	-		42,65		52,28		65,63		74,12
MBT [µg/l]:	97,5	48,0	n.d.	69,5	n.d.	60,0	n.d.	75,0	n.d.
DBT [µg/l]:	27,8	21,1	0,6	25,5	0,5	35,0	0,5	35,0	0,5
TBT [µg/l]:	48,0	23,0	1,1	31,0	0,5	35,0	0,4	130,0	0,4
TTBT [µg/l]:	3,5	2,5	n.d.	1,0	n.d.	n.d.	n.d.	20,0	n.d.
MBT [µg/l Sn]:	65,8	32,4	n.d.	46,9	n.d.	40,5	n.d.	50,6	n.d.
DBT [µg/l Sn]:	14,1	10,8	0,3	13,0	0,3	17,8	0,3	17,8	0,3
TBT [µg/l Sn]:	19,6	9,4	0,4	12,7	0,2	14,3	0,2	53,2	0,2
TTBT [µg/l Sn]:	1,2	0,9	n.d.	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	6,8	n.d.
Σ OZK [µg/l Sn]:	100,8	53,4	0,7	73,0	0,5	72,7	0,4	128,5	0,4
Rückhalt [%]:			98,62		99,37		99,42		99,67

In Bezug auf die gelösten anorganischen Salze ergaben sich mit zunehmender Aufkonzentrierung der Feedphase sinkende Rückhaltegrade. Der Rückhalt fiel dabei umso geringer aus, je höher die Leitfähigkeit in der Abwassercharge war. Dieses Ergebnis erklärt sich dadurch, dass mit zunehmender Aufkonzentrierung der Feedphase auch die Triebkraft für die auf Diffusion basierende Permeation der Salze (Gradient des chemischen Potentials bzw. Konzentrationsgradient) durch die als „dicht“ angenommene Membran steigt.

Für die organische Begleitstoffmatrix ergab sich hingegen ein umgekehrter Zusammenhang. Mit zunehmender Aufkonzentrierung der Feedphase stieg auch der Rückhalt für organische Abwasserinhaltsstoffe signifikant an. Der Rückhalt fiel dabei umso höher aus, je niedriger der DOC in der Abwassercharge war. Mit zunehmender Aufkonzentrierung verschob sich die anteilige Zusammensetzung der organischen Inhaltsstoffe in der Feedphase in Richtung

höherer Anteile nicht membrangängiger Substanzen, so dass der Rückhaltegrad sukzessive anstieg.

Hinsichtlich der OZK-Konzentrationen sind in den Tabellen 7.2 und 7.3 jeweils in der linken Tabellenspalte zusätzlich die Analysenwerte der Abwasserchargen aufgelistet, wie sie sich bei der Beprobung der Vorlagetanks zu Versuchsbeginn ergaben. Der Feedstrom während der ersten Betriebsphase (Aufkonzentrierungsfaktor 1) sollte dabei im Vergleich zur ursprünglichen Abwasserprobe in seiner Zusammensetzung weitgehend unverändert sein, da Retentat- und Permeatstrom im Vorlagetank wieder vereinigt wurden.

In den Feedphasen ergaben sich nach Beendigung der ersten Betriebsphase allerdings deutliche Unterschiede in den OZK-Konzentrationen, die im Vergleich zu den Abwasserproben signifikant niedriger ausfielen. Dies begründete sich in der ausgeprägten Neigung der Organozinnspezies zur Adsorption an Oberflächen, wie den Behälterwänden, den Rohrleitungen und im Besonderen dem polymeren Membranmaterial. Diese unvermeidbaren Adsorptionseffekte waren bei allen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Behandlungsverfahren zu beobachten. Sie wurden i.d.R. dadurch berücksichtigt, dass das jeweilige Reaktionssystem vor Beginn eines Abbauversuches mit der eingesetzten Abwasserprobe intensiv „gespült“ wurde, um eine weitgehende Belegung aller wasserberührenden Oberflächen und wasserführenden Leitungen durch die Zinnorganyle zu gewährleisten. Zudem erfolgte die Entnahme einer Nullprobe direkt vor Versuchsbeginn. Insgesamt resultierten für die OZK durchgängig sehr hohe prozentuale Rückhalteraten $R \geq 99\%$.

Die in den Permeaten gemessenen OZK-Restbelastungen lagen für die Spezies MBT und DBT um rund zwei Zehnerpotenzen unterhalb der anzustrebenden Zielwerte.

Hinsichtlich des Tetrabutylzinn lag die Belastung in den Abwasserchargen bereits von vornherein unterhalb des Zielwertes. Auch für diese Spezies schienen sich sehr hohe Rückhalteraten abzuzeichnen.

Im Unterschied zu den Screeningversuchen (Kap. 7.1) ergaben sich für die kritischste Komponente, das Tributylzinnkation, deutlich höhere Rückhalteraten. Sogar bei einstufiger Aufbereitung der Abwasserchargen mit einer Permeatausbeute von 90% wurde der TBT-Zielwert in beiden Fällen unterschritten. Unter Berücksichtigung der TBT-Belastungen der verschiedenen Feedströme muss allerdings einschränkend festgestellt werden, dass dieses gute Reinigungsergebnis durch weitere Effekte, speziell Adsorptionseffekte, begünstigt zu sein schien, da die TBT-Konzentrationen in den Feedphasen im Vergleich zu deren Aufkonzentrierungsgraden unterproportional zunahmen.

7.3. Pilotversuch unter quasi-kontinuierlicher Betriebsweise der NF-Anlage

Die Untersuchungen zur Nanofiltration wurden in Form eines Pilotversuches unter quasi-kontinuierlicher Betriebsweise und Aufkonzentrierungsbedingungen fortgesetzt.

Zielsetzungen dieses Pilotbetriebes waren:

- Nachweis der sicheren Einhaltung der OZK-Eliminationsleistungen, insbesondere unter Konzentrierungsbedingungen und mit wechselnden Abwasserchargen
- Entwicklung der Permeatflussleistung unter Aufkonzentrierungsbedingungen
- Eruierung des Reinigungsaufwandes der Membranen und der Reinigungsbedingungen

Die in den Abbildungen 7.1 und 7.2 dargestellte NF-Anlage musste dazu in geringem Umfang umgerüstet werden (Abbildung 7.6):

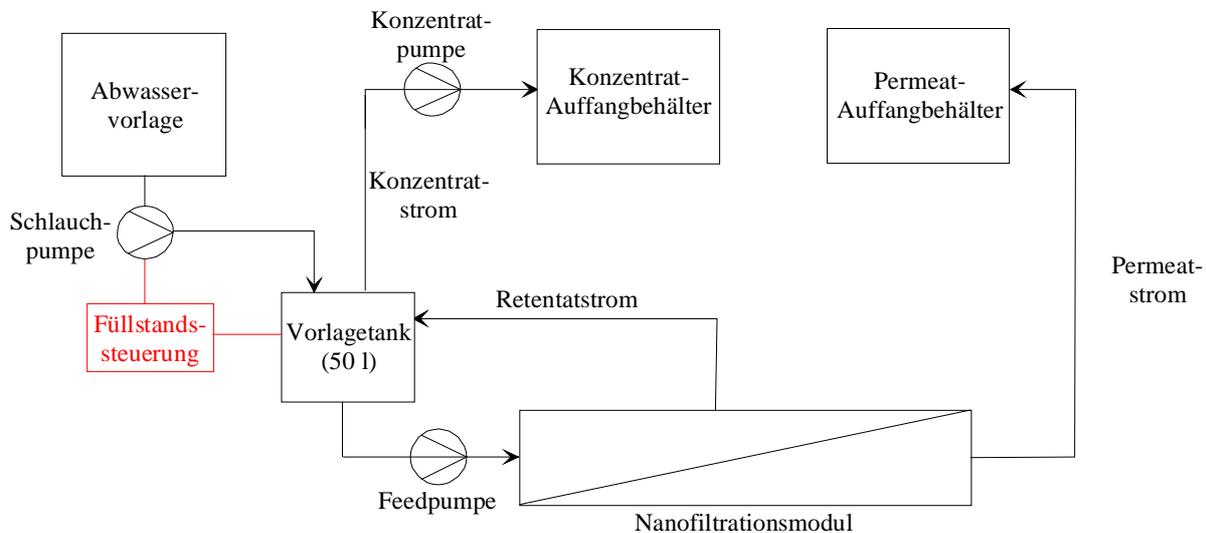


Abbildung 7.6: Fließbild der NF-Anlage für den Pilotbetrieb unter quasi-kontinuierlichen Bedingungen

Die Beschickung der NF-Anlage (Feedpumpe) erfolgte aus einem zwischengeschalteten 50 l-Vorlagetank mit integrierter Wärmetauschereinheit. Dieser Tank wurde vorab mit der Feedphase nach 90%iger Permeatgewinnung aus dem vorangegangenen Versuch befüllt.

Die Anlagenparameter wurden identisch zu den vorangegangenen Versuchen eingestellt ($p_{\text{Feed}} = 40 \text{ bar}$, $\Delta p_{\text{Modul}} = 1,0 \text{ bar}$, $v \approx 4 - 5 \text{ m/s}$). Der Permeatstrom wurde kontinuierlich abgeführt und in einem Auffangbehälter separat gesammelt. Zudem wurde aus dem 50 l-Vorlagetank kontinuierlich ein Konzentratstrom in Höhe von 10% des jeweiligen Permeatstromes abgezogen. Entsprechend den Veränderungen des Permeatvolumenstromes wurde die Konzentratpumpe manuell nachreguliert.

Die Zuführung des zu behandelnden Abwassers in den 50 l-Vorlagetank erfolgte automatisch mittels einer über den Füllstand gesteuerten Schlauchpumpe.

Die Pilotanlage wurde tagsüber über einen Zeitraum von 8 – 10 Stunden mit wechselnden Abwasserchargen betrieben. Bei der Inbetriebnahme der Pilotanlage am nächsten Versuchstag wurde zunächst zur Einstellung stationärer Betriebsbedingungen eine ca. 30-minütige Einfahrphase im Kreislaufbetrieb eingestellt, bevor wieder auf kontinuierliche Betriebsweise umgeschaltet wurde.

Der Permeatvolumenstrom wurde in sehr regelmäßigen Abständen erfasst und dokumentiert. Sobald ein erheblicher Permeatflussabfall eingetreten war, wurde eine chemische Membranreinigung zur Regeneration der Flussleistung durchgeführt. Über den gesamten Versuchszeitraum wurden insgesamt fünf Reinigungsprozesse vollzogen bzw. sechs Betriebszyklen durchlaufen. Auf die Vorgehensweise bei der chemischen Membranreinigung wird später in Kapitel 7.4 eingegangen.

In regelmäßigen Abständen erfolgte die Beprobung und Analyse des Retentates und des Permeates auf die Parameter DOC, elektrische Leitfähigkeit und Butylzinnspesies.

Abbildung 7.7 zeigt eine zusammenfassende Darstellung zur Entwicklung des Permeatflusses während der sechs Betriebszyklen. Die Zeitachse bezieht sich auf die reine Anlagenbetriebszeit. Die sprunghaften Flusssteigerungen während eines Betriebszyklus markieren die Zeitpunkte der Inbetriebnahme der Anlage im Anschluss an eine mehrstündige Stillstandsphase.

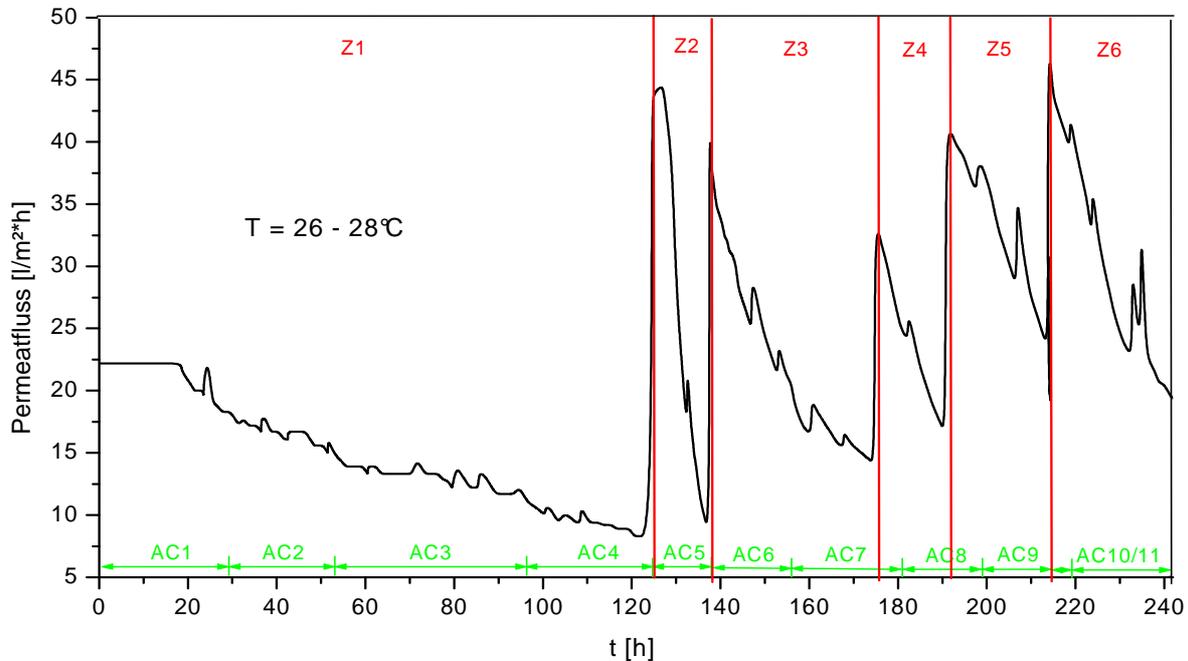


Abbildung 7.7: Permeatfluss im Verlauf der sechs Betriebszyklen unter quasi-kontinuierlicher Betriebsweise

Die Grafik verdeutlicht, dass die im Abwasser enthaltenen organischen Inhaltstoffe zu einer relativ raschen Verblockung der NF-Membran führten.

Ein Vergleich der Permeatflüsse zu Beginn der jeweiligen Betriebszyklen zeigt, dass die NF-Membran zu Versuchsbeginn bereits deutliche Verschmutzungen / Verblockungen aufwies. Dagegen fiel der Permeatflussabfall in den kommenden fünf Betriebszyklen deutlich drastischer aus.

Auf Empfehlung der Fa. AMAFILTER sowie eines Anbieters von Membranreinigungsmitteln wurde ab dem 3. Betriebszyklus eine chemische Membranreinigung bereits dann eingeleitet, wenn der zu Beginn eines Betriebszyklus gemessene Permeatfluss um ca. 50-60% abgenommen hatte. Diese Vorgehensweise diente der Schonung der Membran, der leichteren Abtragung der Schmutzstoffe von der Membranoberfläche und der Steigerung der durchschnittlichen Permeatflussleistung.

Da nach jedem der bis dato durchgeführten fünf Membranreinigungsvorgänge sehr ähnliche initiale Permeatflussleistungen wiederhergestellt werden konnten, war dies ein Indiz für ein effektives und die Membran nicht beeinträchtigendes oder schädigendes Reinigungsverfahren.

In den Betriebszyklen 2 bis 6 variierte die Standzeit der NF-Membran (Zeit zwischen zwei Reinigungsschritten) im Bereich von 14 h bis 38 h, der Mittelwert betrug 25,8 h. Demnach wäre durchschnittlich eine Membranreinigung pro Betriebstag zur Aufrechterhaltung der Betriebsfähigkeit der NF-Anlage erforderlich.

In nachfolgender Tabelle 7.4 sind die DOC-Werte und elektrischen Leitfähigkeiten der elf Abwasserchargen (AC) zusammengestellt:

Tabelle 7.4: DOC-Werte und Leitfähigkeiten der elf verwendeten Abwasserchargen

	AC 1	AC 2	AC 3	AC 4	AC 5	AC 6	AC 7	AC 8	AC 9	AC 10	AC 11
DOC [mg/l]:	965	968	955	480	212	715	1850	968	342	274	294
Lf. [μS/cm]:	79	78,9	79,1	110,2	82,6	111	116,4	94	87,6	85,5	85,5

Zwischen den erreichten Membranstandzeiten / Zykluszeiten (Abbildung 7.5) und der organischen sowie anorganischen Belastung der jeweiligen Abwassercharge, ausgedrückt über die Summenparameter DOC und elektrische Leitfähigkeit, konnte kein kausaler Zusammenhang festgestellt werden. Beispielsweise resultierte

- bei Verwendung der niedrig belasteten Abwassercharge AC 5 eine deutlich kürzere Membranstandzeit (Z2) im Vergleich zu Zyklus Z5 und Z6 unter Einsatz der ähnlich niedrig belasteten Abwasserchargen AC 9 bis AC 11.
- bei Verwendung der deutlich höher belasteten Abwasserchargen AC 6 bis AC 8 (Zyklus Z3 und Z4) ähnliche mittlere Membranstandzeiten wie bei Zyklus Z5 und Z6 und längere Standzeiten als bei Zyklus Z2.

Die Zykluszeiten schienen daher vom jeweiligen Gehalt spezifischer, stark membranverblockender organischer Einzelsubstanzen in den Abwasserchargen abhängig zu sein. Über den Summenparameter DOC konnten keine Abschätzungen zur Membranstandzeit erfolgen.

Um dies zu prüfen sind in Tabelle 7.5 die DOC-Werte in den Abwasserchargen AC 1 bis AC 11 sowie in den zugehörigen Feed- und Permeatproben (jeweils zu Beginn und zum Ende einer Abwassercharge) dargestellt. Der Rückhalt bezieht sich zum einen auf den DOC im Abwasser und zum anderen auf den DOC im Feed.

Tabelle 7.5: DOC-Rückhalt in den Abwasserchargen AC 1 bis AC 11

Charge	DOC _{Zulauf} [mg/l]	DOC _{Feed 1} [mg/l]	DOC _{Permeat 1} [mg/l]	Rückhalt 1 [%]	DOC _{Feed 2} [mg/l]	DOC _{Permeat 2} [mg/l]	Rückhalt 2 [%]
AC 1	965	1.907	833	13,7 / 56,3	1.738	831	13,9 / 52,2
AC 2	968	1.739	818	15,5 / 53,0	1.689	822	15,1 / 51,3
AC 3	955	1.642	849	11,1 / 48,3	1.537	822	13,9 / 46,5
AC 4	480	1.082	334	30,4 / 69,1	1.168	325	32,3 / 72,2
AC 5	212	767	160	24,5 / 79,1	745	153	27,8 / 79,5
AC 6	715	2.138	502	29,8 / 76,5	2.221	532	25,6 / 76,0
AC 7	1.850	4.241	1.114	39,8 / 73,7	5.488	1.311	29,1 / 76,1
AC 8	968	5.346	867	10,4 / 83,8	3.848	733	24,3 / 81,0
AC 9	342	1.658	216	36,8 / 87,0	1.658	202	40,9 / 87,8
AC 10	274	1.074	183	33,2 / 83,0	984	178	35,0 / 81,9
AC 11	294	1.012	202	31,3 / 80,0	1.008,0	210,0	28,6 / 79,2

Diese Zusammenstellung zeigt deutlich, dass der DOC-Rückhalt und mithin die Membranstandzeit stark abhängig ist von der spezifischen Zusammensetzung der organischen Inhaltsstoffe einer Abwassercharge. Ferner zeigt sie, dass die vergleichsweise lange

Membranstandzeit im Zyklus Z1 – trotz Einsatz einer bereits verunreinigten Membran – auf den vergleichsweise niedrigen DOC-Rückhaltegrad zurückzuführen war. Die Steilheit der Permeatflusskurve in den einzelnen Zyklen ist neben dem DOC-Rückhaltegrad zudem beeinflusst von der DOC-Belastung der Abwassercharge, da dies in summa den Massenstrom abgelagerter organischer Substanzen bestimmt.

In Bezug auf den Rückhalt der OZK ergab sich die Situation, dass im Laufe der Versuchsphase die OZK-Belastung der Abwasserchargen sprunghaft anstieg (siehe Kapitel 5.3). In Tabelle 7.6 sind die OZK-Belastungswerte der elf Abwasserchargen aufgelistet. Der Anstieg der OZK-Konzentrationen ab der fünften Abwassercharge (AC 5) beschränkte sich auf die Spezies DBT und TBT.

Tabelle 7.6: OZK-Belastungswerte der elf Abwassercharge

	AC 1	AC 2	AC 3	AC 4	AC 5	AC 6	AC 7	AC 8	AC 9	AC 10	AC 11
MBT [µg/l]:	35,5	31,0	33,5	23,5	12,0	35,0	31,0	17,0	32,0	15,0	13,0
DBT [µg/l]:	23,0	24,0	21,5	21,5	1.706	1.702	1.240	1.230	1.595	1.705	1.550
TBT [µg/l]:	31,5	27,5	29,5	51,5	1.681	2.094	1.623	1.919	2.726	2.737	3.778
TTBT [µg/l]:	0,5	0,5	0,5	78,0	6,0	13,0	4,0	3,0	6,0	6,0	n.d.
MBT [µg/Sn]:	24,0	20,9	22,6	15,9	8,1	23,6	20,9	11,5	21,6	10,1	8,8
DBT [µg/l Sn]:	11,7	12,2	11,0	11,0	869,5	867,5	632,0	626,9	812,9	869,0	790,0
TBT [µg/l Sn]:	12,9	11,3	12,1	21,1	688,1	857,1	664,3	785,5	1.115	1.120	1.546
TTBT [µg/l Sn]:	0,2	0,2	0,2	26,7	2,1	4,4	1,4	1,0	2,1	2,1	n.d.
ΣOZK [µg/l Sn]:	48,6	44,4	45,7	47,9	1.565	1.748	1.317	1.423	1.950	1.999	2.345

Bei jeder Abwassercharge erfolgte eine zweimalige Beprobung und Analyse sowohl des Permeates wie auch des Feeds (50 l-Vorlagetank). In den Tabellen 7.7 bis 7.12 sind die Messdaten wiedergegeben

Tabelle 7.7: OZK-Rückhaltung in den Abwasserchargen AC 1 und AC 2

	AC 1					AC 2				
	Zulauf	Feed 1	Perm. 1	Feed 2	Perm. 2	Zulauf	Feed 1	Perm. 1	Feed 2	Perm. 2
MBT [µg/l]:	35,5	55,0	0,1	40,0	0,1	31,0	45,0	0,1	42,0	0,1
DBT [µg/l]:	23,0	70,0	0,3	80,0	0,4	24,0	85,0	0,4	79,5	0,3
TBT [µg/l]:	31,5	145,0	0,5	115,0	0,3	27,5	90,0	0,3	96,4	0,2
TTBT [µg/l]:	0,5	15,0	n.d.	10,0	n.d.	0,5	5,0	n.d.	6,5	n.d.
MBT [µg/l Sn]:	24,0	37,1	0,1	27,0	0,1	20,9	30,4	0,1	28,4	0,1
DBT [µg/l Sn]:	11,7	35,7	0,2	40,8	0,2	12,2	43,3	0,2	40,5	0,2
TBT [µg/l Sn]:	12,9	59,4	0,2	47,1	0,1	11,3	36,8	0,1	39,5	0,1
TTBT [µg/l Sn]:	0,2	5,1	n.d.	3,4	n.d.	0,2	1,7	n.d.	2,2	0,0
ΣOZK [µg/l Sn]:	48,6	132,2	0,4	114,9	0,4	44,4	110,5	0,4	108,3	0,3

Tabelle 7.8: OZK-Rückhaltung in den Abwasserchargen AC 3 und AC 4

	AC 3					AC 4				
	Zulauf	Feed 1	Perm. 1	Feed 2	Perm. 2	Zulauf	Feed 1	Perm. 1	Feed 2	Perm. 2
MBT [µg/l]:	33,5	40,0	0,2	35,0	0,1	23,5	35,0	0,2	45,0	0,5
DBT [µg/l]:	21,5	80,0	0,5	75,0	0,6	21,5	65,0	0,5	75,0	0,2
TBT [µg/l]:	29,5	70,0	0,3	60,0	0,3	51,5	130,0	0,2	160,0	0,2
TTBT [µg/l]:	0,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	78,0	175,0	n.d.	220,0	n.d.
MBT [µg/l Sn]:	22,6	27,0	0,1	23,6	0,1	15,9	23,6	0,1	30,4	0,3
DBT [µg/l Sn]:	11,0	40,8	0,3	38,2	0,3	11,0	33,1	0,3	38,2	0,1
TBT [µg/l Sn]:	12,1	28,7	0,1	24,6	0,1	21,1	53,2	0,1	65,5	0,1
TTBT [µg/l Sn]:	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	26,7	59,8	n.d.	75,2	n.d.
ΣOZK [µg/l Sn]:	45,7	96,4	0,5	86,4	0,5	47,9	110,0	0,5	134,1	0,5

Tabelle 7.9: OZK-Rückhaltung in den Abwasserchargen AC 5 und AC 6

	AC 5					AC 6				
	Zulauf	Feed 1	Perm. 1	Feed 2	Perm. 2	Zulauf	Feed 1	Perm. 1	Feed 2	Perm. 2
MBT [µg/l]:	12,0	70,0	0,6	77,0	1,0	35,0	120,0	0,7	105,0	1,5
DBT [µg/l]:	1.706	4.100	106,2	4.200	109,2	1.702	1.000	24,6	1.157	31,3
TBT [µg/l]:	1.681	5.060	6,3	4.910	7,4	2.094	1.920	12,6	2.280	27,2
TTBT [µg/l]:	6,0	30,0	0,6	35,0	0,8	13,0	45,0	n.d.	40,0	n.d.
MBT [µg/l Sn]:	8,1	47,3	0,4	52,0	0,7	23,6	81,0	0,5	70,9	1,0
DBT [µg/l Sn]:	869,5	2.089	54,1	2.140	55,7	867,5	509,7	12,5	590,0	16,0
TBT [µg/l Sn]:	688,1	2.071	2,6	2.009	3,0	857,1	785,9	5,2	933,3	11,1
TTBT [µg/l Sn]:	2,1	10,3	0,2	12,0	0,3	4,4	15,4	n.d.	13,7	n.d.
ΣOZK [µg/l Sn]:	1.565	4.208	57,1	4.202	59,4	1.748	1.376	18,2	1.594	28,1

Tabelle 7.10: OZK-Rückhaltung in den Abwasserchargen AC 7 und AC 8

	AC 7					AC 8				
	Zulauf	Feed 1	Perm. 1	Feed 2	Perm. 2	Zulauf	Feed 1	Perm. 1	Feed 2	Perm. 2
MBT [µg/l]:	31,0	100,0	1,2	75,0	1,6	17,0	85,0	1,4	115,0	0,2
DBT [µg/l]:	1.240	742,5	26,6	530,0	25,5	1.230	655,0	15,8	970,0	15,2
TBT [µg/l]:	1.623	1.112	31,1	1.052	41,2	1.919	770,0	10,2	1.445	11,4
TTBT [µg/l]:	4,0	15,0	n.d.	15,0	n.d.	3,0	10,0	n.d.	10,0	n.d.
MBT [µg/l Sn]:	20,9	67,5	0,8	50,6	1,1	11,5	57,4	0,9	77,7	0,1
DBT [µg/l Sn]:	632,0	378,4	13,5	270,1	13,0	626,9	333,8	8,1	494,4	7,7
TBT [µg/l Sn]:	664,3	455,4	12,7	430,8	16,9	785,5	315,2	4,2	591,5	4,7
TTBT [µg/l Sn]:	1,4	5,1	n.d.	5,1	n.d.	1,0	3,4	n.d.	3,4	n.d.
ΣOZK [µg/l Sn]:	1.317	901,3	27,1	751,6	30,9	1.423	706,4	13,2	1.163	12,5

Tabelle 7.11: OZK-Rückhaltung in den Abwasserchargen AC 9 und AC 10

	AC 9					AC 10				
	Zulauf	Feed 1	Perm. 1	Feed 2	Perm. 2	Zulauf	Feed 1	Perm. 1	Feed 2	Perm. 2
MBT [µg/l]:	32,0	105,0	9,0	105,0	9,0	15,0	60,0	0,9	65,0	0,5
DBT [µg/l]:	1.595	1.025	15,3	1.109	16,5	1.705	1.350	33,2	2.210	32,1
TBT [µg/l]:	2.726	1.460	26,8	1.530	32,2	2.737	1.825	61,9	5.655	28,1
TTBT [µg/l]:	6,0	10,0	n.d.	9,5	n.d.	6,0	20,0	n.d.	30,0	n.d.
MBT [µg/l Sn]:	21,6	70,9	6,1	70,9	6,1	10,1	40,5	0,6	43,9	0,3
DBT [µg/l Sn]:	812,9	522,4	7,8	565,2	8,4	869,0	688,1	16,9	1.126	16,4
TBT [µg/l Sn]:	1.115	597,6	11,0	626,3	13,2	1.120	747,0	25,3	2.314	11,5
TTBT [µg/l Sn]:	2,1	3,4	n.d.	3,2	n.d.	2,1	6,8	n.d.	10,3	n.d.
ΣOZK [µg/l Sn]:	1.950	1.191	24,8	1.262	27,7	1.999	1.475	42,9	3.485	28,2

Tabelle 7.12: OZK-Rückhaltung in der Abwassercharge AC 11

	AC 11				
	Zulauf	Feed 1	Perm. 1	Feed 2	Perm. 2
MBT [µg/l]:	13,0	45,0	1,0	70,0	1,2
DBT [µg/l]:	1.550	1.840	11,9	1.220	22,4
TBT [µg/l]:	3.778	5.680	41,1	2.860	42,7
TTBT [µg/l]:	n.d.	10,0	n.d.	45,0	n.d.
MBT [µg/l Sn]:	8,8	30,4	0,7	47,3	0,8
DBT [µg/l Sn]:	790,0	937,8	6,1	621,8	11,4
TBT [µg/l Sn]:	1.546	2.325	16,8	1.170	17,5
TTBT [µg/l Sn]:	n.d.	3,4	n.d.	15,4	n.d.
ΣOZK [µg/l Sn]:	2.345	3.293	23,6	1.839	29,7

Bei den niedrig belasteten Abwasserchargen AC1 bis AC4 bestätigten sich die sehr guten Reinigungsergebnisse aus den Batch-Versuchen (Kapitel 6.2).

Die hohen Rückhalteraten der eingesetzten NF-Membran für die Butylzinnspezies gewährleistete die sichere Unterschreitung aller OZK-Zielwerte, insbesondere auch des TBT-Zielwertes, bei einstufiger Aufbereitung der Abwasserchargen mit einer Permeatausbeute von 90%.

Da die OZK-Belastungen in der aufkonzentrierten Feedvorlage (Aufkonzentrierungsfaktor 10) deutlich niedriger ausfielen als es der Massenbilanz entsprochen hätte, müssen sich weiterhin Adsorptionseffekte begünstigend auf das Reinigungsergebnis ausgewirkt haben. Untersuchungen über den genauen Verbleib der OZK wurden nicht vorgenommen, da diesbezüglich ein sehr umfangreiches Analysenprogramm hätte durchgeführt werden müssen, in dem die stetigen Konzentrationsveränderungen sowohl in der Abwasservorlage wie auch im 50 l-Vorlagetank / Retentatstrom zu erfassen gewesen wären.

Bei den bzgl. DBT und TBT höher belasteten Abwasserchargen AC 5 bis AC 11 reichte eine einstufige Nanofiltration nicht mehr zur Unterschreitung der Zielkonzentrationen aus. Dies galt durchgängig für das Tributylzinnkation und lediglich in einem Ausnahmefall (direkt zu Beginn mit AC 5) für das DBT-Kation. Die weiteren Untersuchungsergebnisse ließen zunächst vermuten, dass beim DBT bis zu einer Zulaufkonzentration von $\text{DBT} = 2000 \mu\text{g/l}$ der Zielwert von $\text{DBT} = 75 \mu\text{g/l}$ sicher einzuhalten ist.

Der Vergleich der Feedkonzentrationen und der Zulaufkonzentrationen indiziert weiterhin das Vorhandensein adsorptiver Begleiteffekte, die mit höheren OZK-Konzentrationen mengenspezifisch noch umfangreicher ausfielen. Bis zur Abwassercharge AC 11 war dabei noch keine Abschwächung dieser Begleiteffekte bedingt durch eine Sättigung der adsorbierend wirkenden, wasserberührenden Oberflächen erkennbar. Aus diesem Grunde war auch keine Aussage darüber zu treffen, welche Auswirkungen ein Anstieg der Feedkonzentrationen auf die Permeatbelastung haben würde.

Da die OZK-Konzentrationen in den Permeaten aus den Abwasserchargen AC 5 bis AC 11 mit den OZK-Belastungswerten der Abwasserchargen AC I und AC II sowie AC 1 bis AC4 vergleichbar waren, sollte eine zweistufige NF-Behandlung der höher belasteten Abwässer das geforderte Reinigungsergebnis erbringen können. Auf Grund der limitierten analytischen Kapazitäten wurden diesbezüglich keine weiteren Untersuchungen vorgenommen.

Hinsichtlich einer zweiten NF-Stufe kann auf Grund des unter Aufkonzentrierungsbedingungen vollständigen Durchtritts der im Abwasser gelösten Salzfracht (Leitfähigkeiten in den Permeaten waren mit denen den Abwasserchargen vergleichbar) davon ausgegangen werden, dass diese unter ähnlichen Betriebsbedingungen ($p_{\text{Feed}} = 40 \text{ bar}$) und mit vergleichbar hohen Permeatflüssen wie die erste NF-Stufe zu betreiben ist. Unterschiede sollten sich hingegen im erforderlichen Reinigungsbedarf ergeben, da lediglich gut permeierende organische Abwasserinhaltsstoffe die erste Stufe passieren (siehe Tabelle 6.6).

7.4. Membranreinigung

Entgegen den Erwartungen aus den Batch-Versuchen mit stufenweiser Aufkonzentrierung der Feedphase (siehe Kapitel 7.2, Abb. 7.4 und 7.5) wurde unter quasi-kontinuierlicher Betriebsweise der NF-Anlage eine schnelle Abnahme des Permeatvolumenstroms ermittelt. Als Ursachen dieser Flussabnahme wurde organisches Fouling bedingt durch

- chemische Reaktion von Inhaltsstoffen an der Membrangrenze
- chemische Reaktion von Inhaltsstoffen mit dem Membranpolymer
- Adsorption von nieder- bis höhermolekularen molekularen Stoffen am Membranpolymer

angenommen. Biofouling schied durch die Anwesenheit biozider Abwasserinhaltsstoffe als Ursache aus.

Um die Standzeit einer Membran zu verlängern, werden üblicherweise Reinigungszyklen zwischen die Betriebszyklen eingeführt. Für die Entfernung von Ablagerungen in der Membran gibt es eine Vielzahl mechanischer (z.B. Forward Flush, Backward Flush, Air Flush) und chemischer Reinigungsmethoden sowie Kombinationen dieser Techniken. Die vorhandene NF-Anlage war allerdings nur zur chemischen Membranreinigung durch feedseitige Spülung mittels geeigneter Reinigungslösungen konzipiert.

Auf Grund der besseren Löslichkeit von DOC-Komponenten im alkalischen pH-Bereich wurden zunächst Reinigungsversuche mit 2% Natronlauge durchgeführt. Die Reinigungsprozedur bestand aus folgenden Teilschritten:

- Zunächst wurde das NF-Membranmodul feedseitig mit VE-Wasser dreimal gespült und Permeatfluss-Referenzwerte mit VE-Wasser bei $p_{\text{Feed}} = 5 \text{ bar}$, 10 bar, 20 bar und 30 bar ermittelt.
- Das Modul wurde anschließend feedseitig mit 2% Natronlauge eine Stunde lang bei geringem Feeddruck ($p_{\text{Feed}} = 5 \text{ bar}$) behandelt und mit VE-Wasser ausgespült.
- Abschließend wurde erneut der Permeatfluss mit VE-Wasser bei $p_{\text{Feed}} = 5 \text{ bar}$, 10 bar, 20 bar und 30 bar ermittelt und mit den Referenzwerten vor der Reinigungsprozedur zur Bestimmung der Reinigungsqualität verglichen.

Wie sich zeigte, war die beschriebene Reinigungsprozedur mit 2% NaOH zur Regeneration des Permeatvolumenstromes ungeeignet. Der Permeatfluss konnte durch die Behandlung um lediglich 10% gesteigert werden.

Die beschriebene Reinigungsprozedur wurde anschließend unter Verwendung einer 2%igen Zitronensäurelösung wiederholt. Das Reinigungsergebnis fiel vergleichbar aus.

Nach Rücksprache mit dem Membrananlagenhersteller wurden im Weiteren zwei speziell konzipierte Membranreinigungsmittel nach o.a. Methodik getestet:

- P3-ultrasil 53, ein pulvriges, neutrales Reinigungsmittel mit einer Kombination von organischen und anorganischen Komplexbildnern, speziellen auf Membranen geprüften anionischen und nicht-ionischen Tensiden, sowie Enzymen und Puffersubstanzen zur Konstanthaltung des pH-Wertes, welches als 0,5 – 1,5% Lösung eingesetzt wird.
- Micro-90, eine konzentrierte, mild-alkalische Reinigungslösung (Anwendung als 2% Lösung) mit einer Kombination aus ionischen und nichtionischen Inhaltsstoffen, die suspendierend, dispergierend, emulgierend und auch abbauend wirksam sind.

Bei beiden Reinigungsmitteln konnte der Permeatfluss sehr effektiv wieder regeneriert werden. Zur besseren Veranschaulichung sind in Tabelle 7.13 die Permeatfluss-Referenzwerte (mit bidest. Wasser) einer noch unbenutzten NF-Membran mit denen nach der Behandlung mit Micro-90 und P3-ultrasil 53 gegenüber gestellt:

Tabelle 7.13: Permeatflussleistung mit bidest. Wasser bei einer neuen und einer gereinigten Membran

Feeddruck	Permeatfluss [$\text{l}/\text{m}^2\cdot\text{h}$] mit bidest. Wasser als Testmedium		
	Neue Membran	Nach Reinigung mit P3-ultrasil 53	nach Reinigung mit Micro-90
$p_{\text{Feed}} = 5 \text{ bar}$:	13,3 (21,0°C)	12,8 (22,2°C)	16,7 (24,0°C)
$p_{\text{Feed}} = 10 \text{ bar}$:	25,0 (21,0°C)	23,3 (22,2°C)	25,6 (24,0°C)
$p_{\text{Feed}} = 20 \text{ bar}$:	56,9 (21,0°C)	45,6 (22,2°C)	48,9 (24,0°C)
$p_{\text{Feed}} = 30 \text{ bar}$:	88,9 (21,0°C)	67,2 (22,2°C)	69,4 (24,0°C)

Unter Berücksichtigung der uneinheitlichen Feedtemperaturen während der Messungen wiesen beide Reinigungsmittel eine sehr gute Reinigungswirkung und Wiederherstellung des ursprünglichen Permeatflusses auf.

Praktische Erfahrungswerte der Fa. AMAFILTER mit dem hier verwendeten Membrantyp beziffern die Permeatflussleistungen gebrauchter und gut gereinigter Membranmodule auf durchschnittlich 80% der Nennleistung einer neuwertigen Membran, gemessen mit bidest. Wasser bei $p_{\text{Feed}} = 10$ bar. Dabei können sich Abweichungen nach unten und nach oben durch die Art der von der Membran abzutragenden Schmutzstoffe ergeben.

Unter Berücksichtigung der Temperaturvariationen konnten die Permeatflussleistungen mit beiden Reinigern auf sehr ähnliche Werte oberhalb 80% regeneriert werden. Beide Reiniger hätten daher für die weiteren Untersuchungen gleichberechtigt eingesetzt werden können. Auf Grund der besseren Verfügbarkeit fiel die Auswahl auf das Produkt P3-ultrasil 53 der Fa. Henkel.

7.5. Weiterführender Pilotversuch unter quasi-kontinuierlicher Betriebsweise

Die Untersuchungen zur Nanofiltration wurden aus drei Gründen in einem weiterführenden Pilotversuch unter quasi-kontinuierlicher Betriebsweise und Aufkonzentrierungsbedingungen fortgesetzt:

- Die Entwicklung der OZK-Belastungswerte im Abwasser war bis dato ungewiss.
- Die Membranstandzeit sollte anhand eines neuen Membranmoduls unter durchgängig optimalen Membranreinigungsbedingungen eruiert werden.
- Durch Verwendung derselben Vorlagebehälter wie im vorangegangenen Pilotversuch sollte eine adsorptive Sättigung der Oberflächen herbeigeführt werden. Unter weitgehend eliminierten Adsorptionseffekten sollte die Entwicklung der OZK-Konzentrationen im Retentat und die Auswirkungen auf die Permeatbelastung untersucht werden.

Die weiterführenden Pilotversuche sollten ursprünglich unter Einsatz einer größeren Technikumsanlage der Fa. AMAFILTER (ausgerüstet mit zwei 4x40-Zoll Spiralwickелеlementen des gewählten Membrantyps mit einer Fläche von je ca. 5,5 m²) durchgeführt werden. Diese Technikumsanlage sollte ergänzend eine höhere Sicherheit bei der Übertragung des Membranprozesses in den technischen Maßstab liefern. Auf Grund apparativer Defekte war die Technikumsanlage allerdings auf unbestimmte Zeit nicht verfügbar. Daher verlief die Durchführung des weiteren Pilotversuches identisch zu dem in Kapitel 6.4 beschriebenen Pilotversuch (siehe auch Abbildung 6.8). Nach Angaben der Fa. AMAFILTER sind die mit dem 2 m²-Modul erzielbaren Ergebnisse ausreichend genau, um ein solides Scale-up durchführen zu können.

Die Versuchsanlage wurde im Laufe des Pilotversuches mit insgesamt sechs unterschiedlichen Abwasserchargen (AC 12 bis AC 17) beschickt. Die Beschaffenheit der Abwasserchargen ist in Tabelle 7.14 aufgeführt. Wie bereits in Kapitel 5.3 beschrieben, lagen die OZK-Konzentrationen speziell in Bezug auf die Parameter DBT und TBT nunmehr durchgängig wesentlich höher als noch zu Beginn der Untersuchungen.

Tabelle 7.14: Belastungswerte der Abwasserchargen AC 12 und AC 17

	AC 12	AC 13	AC 14	AC 15	AC 16	AC 17
DOC [mg/l]:	532	246	840	614	656	661
Lf. [mS/cm]:	124,2	100,9	106,6	105,2	96,6	84,3
MBT [$\mu\text{g/l}$]:	31,0	19,0	32,0	30,0	20,0	15,0
DBT [$\mu\text{g/l}$]:	819,0	1.298,0	1.184,0	1.215,0	1.250,0	1.375,0
TBT [$\mu\text{g/l}$]:	1.715,0	2.499,0	2.480,0	3.735,0	4.760,0	4.745,0
TTBT [$\mu\text{g/l}$]:	45,0	28,0	n.d.	5,0	20,0	n.d.
MBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	20,9	12,8	21,6	20,3	13,5	10,1
DBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	417,4	661,6	603,5	619,3	637,1	700,8
TBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	702,0	1.022,9	1.015,1	1.528,9	1.948,4	1.942,3
TTBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	15,4	9,6	n.d.	1,7	6,8	n.d.
ΣOZK [$\mu\text{g/l Sn}$]:	1.140,4	1.697,3	1.640,2	2.168,4	2.599,0	2.653,2

Abbildung 7.8 zeigt eine zusammenfassende Darstellung zur Entwicklung des Permeatflusses während der vier Betriebszyklen. Die Zeitachse bezieht sich wiederum auf die reine Anlagenbetriebszeit, sprunghafte Flusssteigerungen während eines Betriebszyklus markieren die Zeitpunkte der Inbetriebnahme der Anlage im Anschluss an eine mehrstündige Stillstandsphase.

Das Ende eines Betriebszyklus war erreicht, wenn der initiale Permeatfluss auf die Hälfte abgesunken war. In diesem Falle erfolgte eine Membranreinigung mit P3-ultrasil 53.

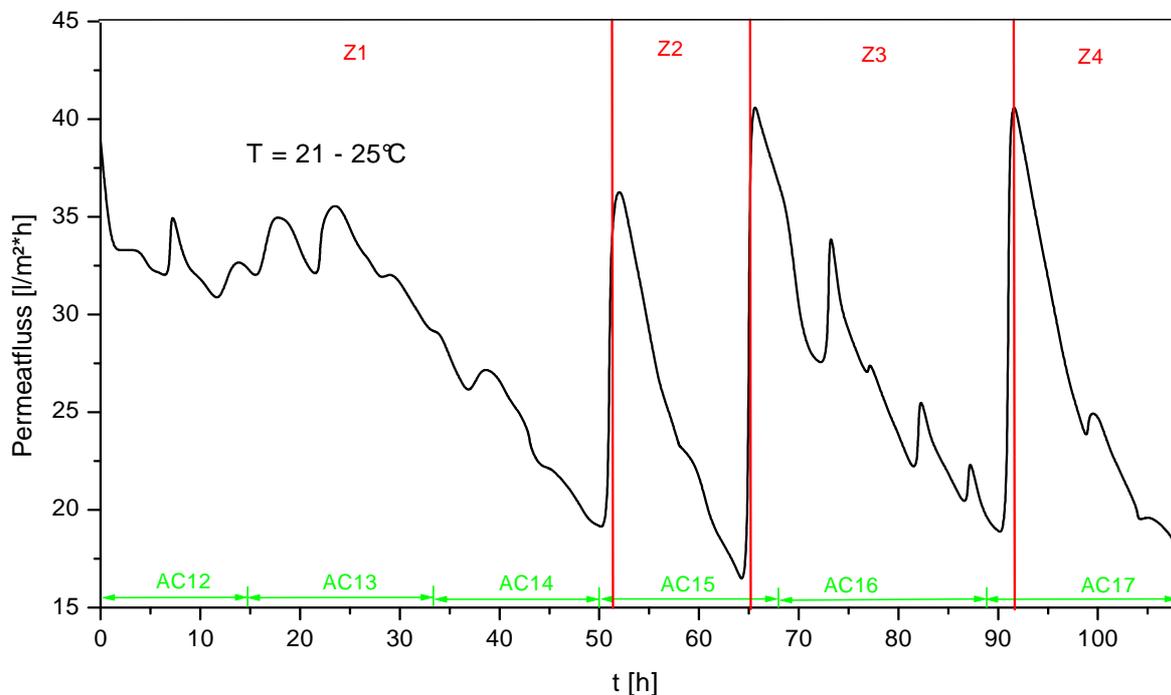


Abbildung 7.8: Permeatfluss im Verlauf der vier Betriebszyklen unter quasi-kontinuierlicher Betriebsweise

Die starke Verblockungsneigung der im Abwasser enthaltenen organischen Inhaltstoffe wurde erneut bestätigt. Die längste Membranstandzeit von 51 h konnte im 1. Betriebszyklus unter Verwendung eines neuen Membranmoduls erhalten werden. Im weiteren Versuchsverlauf variierte die Standzeit der NF-Membran im Bereich von 14 h bis 26 h, was sich mit den

Erfahrungen aus dem 1. Pilotversuch näherungsweise deckte. Da nach jeder Membranreinigung sehr ähnliche initiale Permeatflussleistungen wiederhergestellt werden konnten, wurde die Effektivität des gewählten Reinigungsverfahrens bestätigt.

Die Tabelle 7.15 bestätigt ebenfalls noch einmal, dass die Membranstandzeit stark von der spezifischen Zusammensetzung der organischen Inhaltsstoffe (DOC-Rückhalt) und der Belastung einer Abwassercharge (DOC_{Zulauf}) abhängig ist.

Tabelle 7.15: DOC-Rückhalt in den Abwasserchargen AC 12 bis AC 17

Charge	DOC _{Zulauf} [mg/l]	DOC _{Feed 1} [mg/l]	DOC _{Permeat 1} [mg/l]	Rückhalt 1 [%]	DOC _{Feed 2} [mg/l]	DOC _{Permeat 2} [mg/l]	Rückhalt 2 [%]
AC 12	532	1.991	348	34,6 / 82,5	1.955	368	30,8 / 81,2
AC 13	246	1.475	212	13,8 / 85,6	1.201	205	16,7 / 82,9
AC 14	840	1.584	702	16,4 / 55,7	1.722	668	20,5 / 61,2
AC 15	614	1.659	488	20,5 / 70,6	1.661	495	19,4 / 70,2
AC 16	656	2.075	382	41,8 / 81,6	2.036	514	21,6 / 74,8
AC 17	661	2.041	494	25,3 / 75,8	2.022	506	23,4 / 75,0

Bei jeder Abwassercharge erfolgte eine mindestens zweimalige Beprobung und OZK-Analyse sowohl des Permeates wie auch des Feeds (50 l-Vorlagetank). In den Tabellen 7.16 bis 7.18 sind die Messdaten wiedergegeben:

Tabelle 7.16: OZK-Rückhaltung in den Abwasserchargen AC 12 und AC 13

	AC 12					AC 13				
	Zulauf	Feed 1	Perm. 1	Feed 2	Perm. 2	Zulauf	Feed 1	Perm. 1	Feed 2	Perm. 2
MBT [µg/l]:	31,0	100,0	0,1	95,0	0,6	19,0	80,0	0,5	50,0	0,5
DBT [µg/l]:	819,0	1.165,0	5,3	765,0	7,3	1.298,0	905,0	10,7	940,0	20,0
TBT [µg/l]:	1.715,0	2.335,0	13,3	1.240,0	26,1	2.499,0	1.480,0	17,1	1.125,0	107,2
TTBT [µg/l]:	45,0	110,0	n.d.	75,0	n.d.	28,0	75,0	n.d.	45,0	n.d.
MBT [µg/l Sn]:	20,9	67,5	0,1	64,1	0,4	12,8	54,0	0,3	33,8	0,3
DBT [µg/l Sn]:	417,4	593,8	2,7	389,9	3,7	661,6	461,3	5,5	479,1	10,2
TBT [µg/l Sn]:	702,0	955,8	5,4	507,6	10,7	1.022,9	605,8	7,0	460,5	43,9
TTBT [µg/l Sn]:	15,4	37,6	n.d.	25,6	n.d.	9,6	25,6	n.d.	15,4	n.d.
ΣOZK [µg/l Sn]:	1.140,4	1617,1	8,2	961,6	14,8	1697,3	1121,1	12,8	973,4	54,4

Tabelle 7.17: OZK-Rückhaltung in den Abwasserchargen AC 14 und AC 15

	AC 14					AC 15				
	Zulauf	Feed 1	Perm. 1	Feed 2	Perm. 2	Zulauf	Feed 1	Perm. 1	Feed 2	Perm. 2
MBT [µg/l]:	32,0	60,0	1,2	60,0	1,3	30,0	95,0	1,3	65,0	14,0
DBT [µg/l]:	1.184,0	1.060,0	32,0	900,0	34,5	1.215,0	1.085,0	45,8	995,0	42,9
TBT [µg/l]:	2.480,0	1.420,0	99,0	2.035,0	93,0	3.735,0	2.370,0	50,9	2.485,0	70,8
TTBT [µg/l]:	n.d.	20,0	n.d.	10,0	n.d.	5,0	15,0	n.d.	15,0	n.d.
MBT [µg/l Sn]:	21,6	40,5	0,8	40,5	0,9	20,3	64,1	0,9	43,9	9,5
DBT [µg/l Sn]:	603,5	540,3	16,3	458,7	17,6	619,3	553,0	23,3	507,1	21,9
TBT [µg/l Sn]:	1.015,1	581,3	40,5	833,0	38,1	1.528,9	970,1	20,8	1.017,2	29,0
TTBT [µg/l Sn]:	n.d.	6,8	n.d.	3,4	n.d.	1,7	5,1	n.d.	5,1	n.d.
ΣOZK [µg/l Sn]:	1.640,2	1.162,0	57,6	1.332,2	56,5	2.168,4	1.587,3	45,1	1.568,2	60,3

Tabelle 7.18: OZK-Rückhaltung in den Abwasserchargen AC 16 und AC 17

	AC 16					AC 17				
	Zulauf	Feed 1	Perm. 1	Feed 2	Perm. 2	Zulauf	Feed 1	Perm. 1	Feed 2	Perm. 2
MBT [µg/l]:	20,0	55,0	0,4	30,0	2,1	15,0	60,0	1,7	40,0	1,1
DBT [µg/l]:	1.250,0	870,0	7,8	635,0	27,2	1.375,0	1.015,0	28,4	1.140,0	32,3
TBT [µg/l]:	4.760,0	3.980,0	19,8	1.805,0	33,9	4.745,0	2.690,0	41,3	2.455,0	53,6
TTBT [µg/l]:	20,0	70,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MBT [µg/l Sn]:	13,5	37,1	0,3	20,3	1,4	10,1	40,5	1,1	27,0	0,7
DBT [µg/l Sn]:	637,1	443,4	4,0	323,6	13,9	700,8	517,3	14,5	581,0	16,5
TBT [µg/l Sn]:	1.948,4	1.629,1	8,1	738,8	13,9	1.942,3	1.101,1	16,9	1.004,9	21,9
TTBT [µg/l Sn]:	6,8	23,9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,4	n.d.	n.d.	n.d.
ΣOZK [µg/l Sn]:	2.599,0	2.109,7	12,4	1.082,8	29,2	2.653,2	1.658,9	32,5	1.613,0	39,1

Auch hinsichtlich der OZK-Rückhaltung bestätigten sich die Ergebnisse aus dem 1. Pilotversuch unter Einsatz der hoch belasteten Abwasserchargen.

Im vorliegenden TBT-Konzentrationsbereich reichte eine einstufige Nanofiltration nicht mehr zur Unterschreitung der TBT-Zielkonzentrationen aus, während bei den gegebenen DBT-Konzentrationen bis DBT = 1.375 µg/l der Zielwert von DBT = 75 µg/l sicher einzuhalten war. Eine zweistufige NF-Behandlung sollte auf Basis der vorhandenen Daten das geforderte Reinigungsergebnis erbringen können.

Auch weiterhin wurde der OZK-Rückhalt durch adsorptive Begleiteffekte begünstigt, eine Sättigung der Oberflächen trat nicht ein. Wie sich diese Begleiteffekte (neben den analytischen Ungenauigkeiten der OZK-Bestimmungsmethode) auf die Zusammensetzung von Feed- und Permeatstrom auswirkten, zeigt Tabelle 7.19, in der die Messdaten der fünffachen Beprobung unter Verwendung der Abwassercharge AC 16 dargestellt sind.

Tabelle 7.19: OZK-Rückhaltung in den Abwasserchargen AC 16 (fünffache Beprobung)

	AC 16										
	Zulauf	Feed 1	Perm. 1	Feed 2	Perm. 2	Feed 3	Perm. 3	Feed 4	Perm. 4	Feed 5	Perm. 5
MBT [µg/l]:	20,0	55,0	0,4	55,0	2,9	45,0	2,0	40,0	1,3	30,0	2,1
DBT [µg/l]:	1.250,0	870,0	7,8	935,0	13,7	1.010,0	23,3	820,0	27,7	635,0	27,2
TBT [µg/l]:	4.760,0	3.980,0	19,8	3.440,0	28,6	3.240,0	31,3	2.205,0	43,8	1.805,0	33,9
TTBT [µg/l]:	20,0	70,0	n.d.	50,0	n.d.	50,0	n.d.	15,0	n.d.	n.d.	n.d.
MBT [µg/l Sn]:	13,5	37,1	0,3	37,1	2,0	30,4	1,4	27,0	0,9	20,3	1,4
DBT [µg/l Sn]:	637,1	443,4	4,0	476,6	7,0	514,8	11,9	417,9	14,1	323,6	13,9
TBT [µg/l Sn]:	1.948,4	1.629,1	8,1	1.408,1	11,7	1.326,2	12,8	902,6	17,9	738,8	13,9
TTBT [µg/l Sn]:	6,8	23,9	n.d.	17,1	n.d.	17,1	n.d.	5,1	n.d.	n.d.	n.d.
ΣOZK [µg/l Sn]:	2.599,0	2.109,7	12,4	1.921,8	20,6	1.871,4	26,0	1.347,5	32,9	1.082,8	29,2

Mit fortschreitender Behandlung der Abwasserprobe nahm die Gesamt-OZK-Konzentration im Feed durch Adsorptionseffekte sukzessive ab. Die OZK-Belastungen der Permeate verhielten sich hingegen eher gegenläufig. Ursache hierfür scheint eine zunehmende diffusive Permeation der am Membranmaterial adsorbierten Zinnorganyle zu sein.

7.6. Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen

Die nachfolgende Wirtschaftlichkeitsbetrachtung verwendet die gleichen grundlegenden Annahmen wie bei der Aktivkohleadsorption und basiert auf der Konzeptionierung einer zweistufigen Nanofiltrationsanlage mit 90%iger Permeatausbeute. Die Anlage ist auf einen Betriebsdruck von $p = 40$ bar und einer Flussleistung von $J = 17,5$ l/(m²·h) ausgelegt. Durch die niedrigere Flussleistung können die Membranreinigungsintervalle vor allem der ersten NF-Stufe verlängert werden.

Das durchschnittliche Reinigungsintervall von $t_{\text{Reinigung}} = 3$ d berücksichtigt den unterschiedlichen Reinigungsbedarf der ersten und zweiten Stufe. Die Retentatströme, in denen die OZV aufkonzentriert vorliegen, werden in die Vorbehandlung zurückgeführt. Um einer Akkumulation von organischen Substanzen im Retentat der ersten Stufe entgegenzuwirken, wird in der ersten Membranstufe eine anteilige Entsorgung von Retentat berücksichtigt (Schätzwert: 10%).

Basisdaten:

Abwassermengen:	$V_{\text{Abwasser}} =$	120	m ³ /d	=	24.000	m ³ /a
Tagesbetriebsstunden:	$t_{\text{h,d}} =$	24	h/d			
Jahresbetriebstage:	$t_{\text{d,a}} =$	200	d/a			
Jahresbetriebsstunden:	$t_{\text{h,a}} =$	4.800	h/a			
Mittlerer Abwasserdurchsatz:	$Q_{\text{mittel}} =$	5,0	m ³ /h			

Auslegungsdaten Membrananlage:

Anzahl Membranstufen:	$n_{\text{Stufen}} =$	2				
mittlere Flussleistung:	$J_{\text{Fluss}} =$	17,5	l/(m ² ·h)			
mittlerer Aufkonzentrierungsgrad:	$\eta_{\text{konz.}} =$	10				
Membranflächenbedarf je Stufe:	$A_{\text{Membran}} =$	314	m ²			
Membranfläche je Membranelement:	$A_{\text{Element}} =$	30	m ²			
spezifische Kosten Membranelement:	$K_{\text{Element, spez.}} =$	1.000	€			
Membranelemente je Rohrmodul:	$n_{\text{Elemente}} =$	4				
Bedarf Rohrmodule je Stufe:	$n_{\text{Modul}} =$	3				

Kapitaldienst der Anlagentechnik:

Membranmodule:	$K_{\text{Module}} =$	24.000	€			
Anlagentechnik:	$K_{\text{Anlage}} =$	285.000	€			
Zuschlag Montage und Inbetriebnahme:	$K_{\text{Zuschlag}} =$	69.000	€			
	$K_{\text{Invest}} =$	378.000	€			
Gesamtlaufzeit:	$t_{\text{Laufzeit}} =$	10	a			
Zinsfuß:	$p_{\text{Zins}} =$	8	%			
Zinsfaktor:	$q_{\text{Zins}} =$	1,08				
Annuität:	$K_{\text{Annuität}} =$	56.333	€/a			

Wartungs- und Reparaturkosten:

$$K_{W+R} = 3,0\% \quad K_{Invest}$$

$$K_{W+R} = 11.340 \quad €/a$$

Personalkosten:

Personalaufwand für Gesamtanlage:

$$t_{Wartung} = 3,00 \quad h/d$$

Kosten pro Mannstunde:

$$K_{Mannstunde} = 35,00 \quad €/h$$

$$K_{Personal} = 21.000 \quad €/a$$

Versicherungskosten:

$$\eta_{Vers.} = 0,50\% \quad \text{der Investitionssumme}$$

$$K_{Vers.} = 1.890 \quad €/a$$

Membranersatzkosten:

Standzeit Membranen:

$$t_{Membran} = 2,0 \quad a$$

$$K_{Membranersatz} = 12.000 \quad €/a$$

Kosten für Membranreinigung:

Bedarf Reinigungslösung Rohrmodul:

$$V_{Reiniger} = 182,5 \quad l$$

durchschnittliches Reinigungsintervall:

$$t_{Reinigung} = 3,0 \quad d \quad (\text{wg. niedrigem Fluss})$$

spezifische Kosten P3-ultrasil 53:

$$K_{P3,spez.} = 5,00 \quad €/kg$$

Ansatzkonzentration Reinigungslösung:

$$c_{P3} = 2,0\%$$

$$K_{Reiniger} = 7.300 \quad €/a$$

Entsorgung Reinigungslösung:

$$K_{Ents.,spez.} = 500 \quad €/t \quad (\text{Verbrennung})$$

$$K_{Entsorgung} = 36.500 \quad €/a$$

$$K_{Membranreinigung} = 43.800 \quad €/a$$

Kosten für anteilige Retentatentsorgung:

Retentatanteil zur Entsorgung:

$$\eta_{Retentat} = 10,0\%$$

spezifische Entsorgungskosten:

$$K_{Ents.,spez.} = 500 \quad €/t \quad (\text{Verbrennung})$$

$$K_{Retentatentsorgung} = 120.000 \quad €/a$$

Energiekosten:

Anschlussleistung gesamt:

$$E_{ges.} = 25,0 \quad kW$$

spezifische Energiekosten:

$$K_{el.,spez.} = 0,08 \quad €/kWh$$

$$K_{Energie} = 9.600 \quad €/a$$

Zusammenfassung:

Jährliche Gesamtkosten mit Kapitaldienst:

$$K_{ges,mKT} = 275.963 \quad €/a$$

Jährliche Gesamtkosten ohne Kapitaldienst:

$$K_{ges,oKT} = 219.630 \quad €/a$$

spezifische Kosten mit Kapitaldienst:

$$K_{spez,mKT} = 11,50 \quad €/m^3$$

spezifische Kosten ohne Kapitaldienst:

$$K_{spez,oKT} = 9,15 \quad €/m^3$$

8. Untersuchungen zum photolytischen und photooxidativen Abbau von Organozinnverbindungen

Aufbauend auf den positiven Erfahrungen der Blohm und Voß Repair GmbH mit dem Einsatz von UV-Verfahren zur Elimination von Organozinnspezies aus wässrigen Medien wurden daher qualifizierende photolytische und photooxidative Abbaueversuche im Labormaßstab mit Rohabwasserproben mit folgenden Zielstellungen durchgeführt:

- Prüfung der Wirksamkeit der UV-Verfahren
- Eruiierung des notwendigen Energieeintrages und Oxidationsmittelbedarfes
- Erkenntnisse zur Konfiguration der UV-Bestrahlungseinheit
- Bestimmung des Matrixeinflusses auf den OZV-Abbau

Im Unterschied zu Dockabwässern, welche in der Regel nur sehr schwach mit organischen Begleitstoffen belastet sind [39], weist das verwendete Abwasser schwankende und vergleichsweise hohe Gehalte an organischen Inhaltsstoffen auf (siehe Kapitel 5). In Bezug auf die Anwendbarkeit der Photolyse und Photooxidation mit Wasserstoffperoxid zum Abbau der Organozinnspezies ergaben sich damit folgende Fragen- bzw. Problemstellungen:

- Inwieweit absorbiert die organische Begleitmatrix UV-Strahlung im signifikanten Wellenlängenbereich von $\lambda = 190 - 290$ nm und behindert den photolytisch induzierten Sn-C-Bindungsbruch ?
- Werden die organischen Begleitstoffe zur Belagbildung auf der Quarzummantelung der UV-Strahler führen ?
- Inwieweit ist durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid eine Verbesserung des Organozinnabbaus zu erzielen, da ein erheblicher Anteil des Oxidationsmittels bei der Oxidation der Begleitstoffe verbraucht wird ? Welche H_2O_2 -Dosierung scheint erforderlich ?

Die Abbildung 8.1 zeigt eine Zusammenstellung von UV-Transmissionsspektren verschiedener Abwasserproben die im Rahmen der mehrwöchigen Beprobungsphase (Arbeitsphase I) analysiert wurden. Dieses veranschaulicht ein variierendes und starkes (zum Teil sehr starkes) Adsorptionsvermögen der organischen Begleitstoffe im UV-Bereich zwischen $\lambda = 200 - 400$ nm, welches

- keine Korrelation mit dem DOC-Gehalt des Abwassers zeigte,
- von der spezifischen Zusammensetzung der organischen Matrix bestimmt wurde,
- einen hohen Energiebedarf für den photolytischen Abbau der Zinnorganyle erwarten ließ.

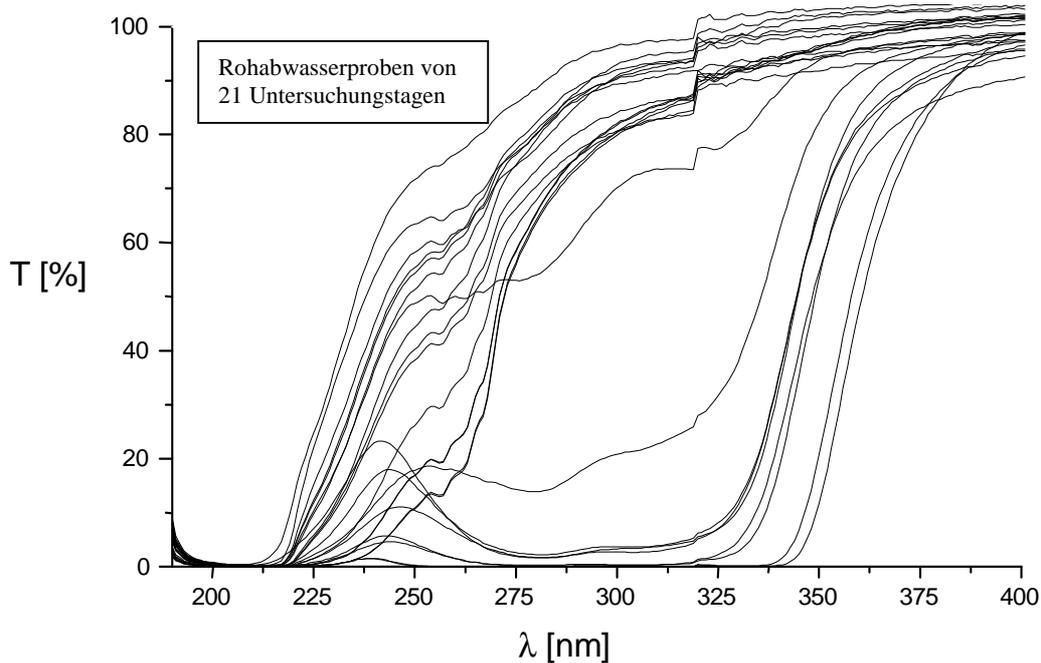


Abbildung 8.1: Transmissionsspektren von Abwasserproben

8.1. Photolytische Abwasserbehandlung

8.1.1. Versuchsanlagen zur photolytischen Abwasserbehandlung

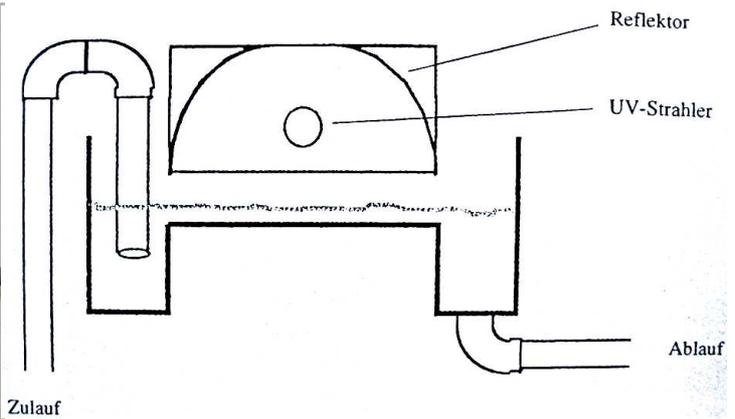
Die photolytischen Abbauprobungen wurden in zwei UV-Laboranlagen der Fa. VitaTec UV-Systeme durchgeführt. Die Anlagen waren zum einen als Röhrenreaktorsystem und zum anderen als Flachbettsystem konzipiert und jeweils mit einem 1 kW-Quecksilber-Mitteldruckstrahler ausgerüstet (Abbildung 8.2 bis 8.4).

Beim Röhrenreaktor wird der von einem Quarzhüllrohr ummantelte Strahler in das wässrige Medium eingetaucht, während der Strahler beim Flachbettsystem in geringem Abstand über der wässrigen Phase (berührungsfrei) angeordnet ist. Das Flachbettsystem dient als alternative zum Röhrenreaktor, wenn

- in Folge von Belagbildungen und Verkrustungen auf dem Quarzhüllrohr keine effektive Bestrahlung des wässrigen Mediums möglich ist oder
- wenn das Abwasser eine sehr niedrige Transmission aufweist und ein effektiver Eintrag der UV-Strahlung nur in dünner Schicht erfolgt.



Abbildung 8.2: Röhrenreaktor



Zulauf

Abbildung 8.3: Prinzipskizze des Flachbettreaktors (Querschnitt)



Abbildung 8.4: Flachbettreaktor

Für die UV-Behandlung der Abwässer konnten die o.g. Reaktorvarianten in zwei unterschiedlichen Versuchsanordnungen eingesetzt werden.

a) UV-Behandlung in Kreislauffahrweise

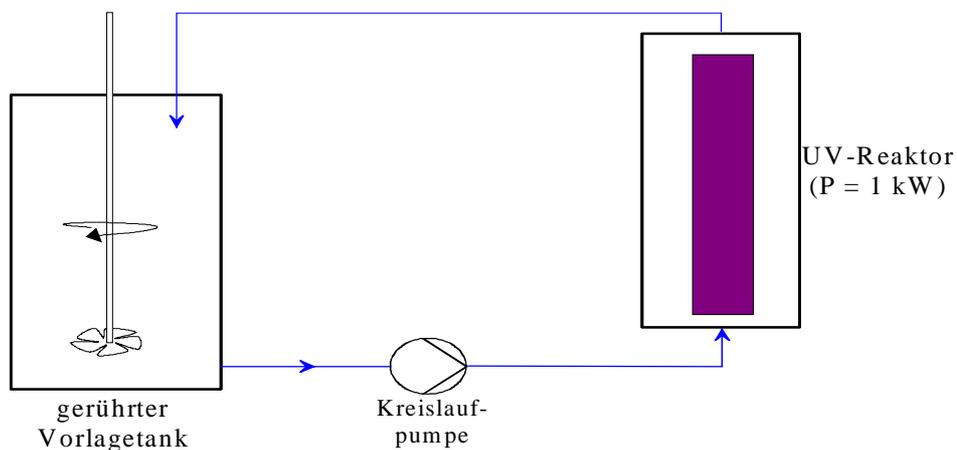


Abbildung 8.5: Versuchsaufbau zur UV-Behandlung in Kreislauffahrweise

In Kreislauffahrweise wurde das zu behandelnde Abwasser chargenweise ($V_{\text{Charge}} = 25 - 50 \text{ l}$) in einem gerührten Tank vorgelegt, mittels einer Kreislaufpumpe ($Q_{\text{Kreislauf}} = 150 - 200 \text{ l/h}$) über das jeweilig eingebaute UV-Reaktorsystem geführt und wieder im Vorlagetank aufgefangen. Der Energieeintrag in die Abwassercharge ergab sich durch die Leistung des UV-Strahlers, dem Volumen der vorgelegten Abwassercharge und dem Zeitpunkt t_R der Probenahme wie folgt:

$$E = P_{\text{Strahler}} \cdot (t_R / V_{\text{Charge}}) \quad [\text{kWh/m}^3]$$

b) UV-Behandlung im Durchlaufbetrieb

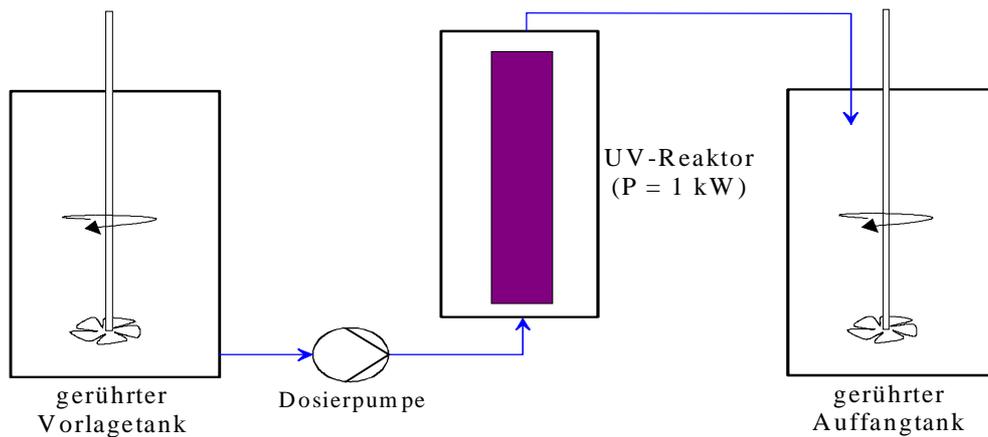


Abbildung 8.6: Versuchsaufbau zur UV-Behandlung im Durchlaufbetrieb

Im Durchlaufbetrieb wurde das zu behandelnde Abwasser chargenweise ($V_{\text{Charge}} = 25 - 50 \text{ l}$) in einem gerührten Tank vorgelegt, mittels einer regulierbaren Dosierpumpe mit definiertem Volumenstrom Q_{Dosi} über das jeweilig eingebaute UV-Reaktorsystem geführt und in einem separaten Tank aufgefangen. Der Energieeintrag in die Abwassercharge ergab sich durch die Leistung des UV-Strahlers und dem an der Dosierpumpe eingestellten Volumenstrom Q_{Dosi} wie folgt:

$$E = P_{\text{Strahler}} / Q_{\text{Dosi}} \quad [\text{kWh/m}^3]$$

Im Unterschied zur Kreislauffahrweise war beim Durchlaufbetrieb gewährleistet, dass jedes Volumenelement im Vorlagetank dieselbe Aufenthaltszeit in der bestrahlten Zone aufwies.

8.1.2. Photolytische Behandlung OZV-belasteten Abwasser

Die ersten Testversuche mittels des in Kreislauffahrweise betriebenen UV-Röhrenreaktorsystems zeigten Begleiteffekte durch Belagbildungen auf dem Quarzhüllrohr. Diese Beläge konnten größtenteils mit ethanolischer Reinigungslösung entfernt werden, brannten sich allerdings auch an einigen Stellen fest auf dem Quarzrohr ein (Abbildungen 8.7 und 8.8).



Abbildungen 8.7 und 8.8: Belagbildung auf dem Quarzhüllrohr

Anhand von drei photolytischen Abbauersuchen sollte zunächst die Leistungsfähigkeit des Verfahrens getestet und der erforderliche Energieeintrag eruiert werden. Zudem sollte wegen der Neigung zur Belagbildung und der schlechten UV-Transmission der Abwässer ein erster Leistungsvergleich zwischen dem Röhrenreaktorsystem und dem Flachbettsystem erfolgen.

Die Laboranlagen wurden jeweils in Kreislauffahrweise (siehe Abb. 8.5) mit einem Kreislaufvolumenstrom $Q_{\text{Kreislauf}} = 150 \text{ l/h}$ betrieben. Vor Inbetriebnahme des UV-Strahlers wurde die zu behandelnde Abwassercharge zunächst für 30 min. durch die Labor-UV-Anlage zirkuliert, um OZK-Eliminationen durch Adsorption an medienberührenden Teilen weitgehend auszuschalten (Entnahme einer Nullprobe direkt vor Einschaltung des UV-Strahlers). In regelmäßigen Zeitabständen wurden aus dem Vorlagetank Proben entnommen und auf den OZK- sowie DOC-Gehalt analysiert. Die Probenahmezeitpunkte orientierten sich an der in das Abwasser eingetragenen Strahlungsleistung.

Tabelle 8.1: Photolyseversuch 1 (Röhrenreaktor im Kreislaufbetrieb)

	Abwasser	Nullprobe	3,5 kWh/m ³	10 kWh/m ³	20 kWh/m ³	40 kWh/m ³
DOC [mg/l]:	122,5	120,5	120,3	120,5	118,1	116,0
MBT [µg/l]:	90,3	14,8	20,7	28,1	38,5	25,2
DBT [µg/l]:	190,3	82,4	84,4	70,6	74,6	41,2
TBT [µg/l]:	232,1	92,8	85,5	73,3	39,1	17,1
TTBT [µg/l]:	1,5	1,2	0,9	0,6	0,5	0,3
MBT [µg/l Sn]:	61,0	10,0	14,0	19,0	26,0	17,0
DBT [µg/l Sn]:	97,0	42,0	43,0	36,0	38,0	21,0
TBT [µg/l Sn]:	95,0	38,0	35,0	30,0	16,0	7,0
TTBT [µg/l Sn]:	0,5	0,4	0,3	0,2	0,2	0,1
ΣOZK [µg/l Sn]:	253,5	90,4	92,3	85,2	80,2	45,1

Tabelle 8.2: Photolyseversuch 2 (Röhrenreaktor im Kreislaufbetrieb)

	Abwasser	Nullprobe	5 kWh/m ³	10 kWh/m ³	20 kWh/m ³	40 kWh/m ³	60 kWh/m ³
DOC [mg/l]:	111,0	108,3	107,8	108,2	105,6	106,5	104,6
MBT [µg/l]:	37,0	29,6	15,0	12,9	14,8	14,2	28,1
DBT [µg/l]:	149,5	86,3	40,8	27,3	17,5	20,4	24,7
TBT [µg/l]:	104,1	60,6	15,4	5,6	2,0	2,9	5,9
TTBT [µg/l]:	21,9	7,6	1,8	0,6	0,3	0,6	1,5
MBT [µg/l Sn]:	25,0	20,0	10,1	8,7	10,0	9,6	19,0
DBT [µg/l Sn]:	76,2	44,0	20,8	13,9	8,9	10,4	12,6
TBT [µg/l Sn]:	42,6	24,8	6,3	2,3	0,8	1,2	2,4
TTBT [µg/l Sn]:	7,5	2,6	0,6	0,2	0,1	0,2	0,5
ΣOZK [µg/l Sn]:	137,9	91,4	37,8	25,1	19,8	21,4	34,5

Tabelle 8.3: Photolyseversuch 3 (Flachbettreaktor im Kreislaufbetrieb)

	Abwasser	Nullprobe	5 kWh/m ³	10 kWh/m ³	20 kWh/m ³	40 kWh/m ³	60 kWh/m ³
DOC [mg/l]:	111,0	108,1	105,7	105,9	104,9	101,3	98,9
MBT [µg/l]:	37,0	28,3	33,1	20,0	32,3	20,6	26,6
DBT [µg/l]:	149,5	140,5	95,3	95,0	54,1	30,1	30,0
TBT [µg/l]:	104,1	100,9	71,5	49,0	23,9	6,7	4,6
TTBT [µg/l]:	21,9	10,1	1,8	3,5	1,4	0,8	0,3
MBT [µg/l Sn]:	25,0	19,1	22,3	13,5	21,8	13,9	18,0
DBT [µg/l Sn]:	76,2	71,6	48,6	48,4	27,6	15,4	15,3
TBT [µg/l Sn]:	42,6	41,3	29,3	20,1	9,8	2,8	1,9
TTBT [µg/l Sn]:	7,5	3,5	0,6	1,2	0,5	0,3	0,1
ΣOZK [µg/l Sn]:	137,9	135,5	100,8	83,2	59,6	32,3	35,3

Durch Vergleich der OZK-Konzentrationen im Abwasser und in der Nullprobe wird der Einfluss von Adsorptionseffekten deutlich. Da die Adsorptionseffekte auch bei Verwendung derselben Abwasserprobe unterschiedlich stark ausfielen (siehe Tabelle 8.2 und 8.3), ergaben sich Einschränkungen hinsichtlich der Vergleichbarkeit der Abbauersuche.

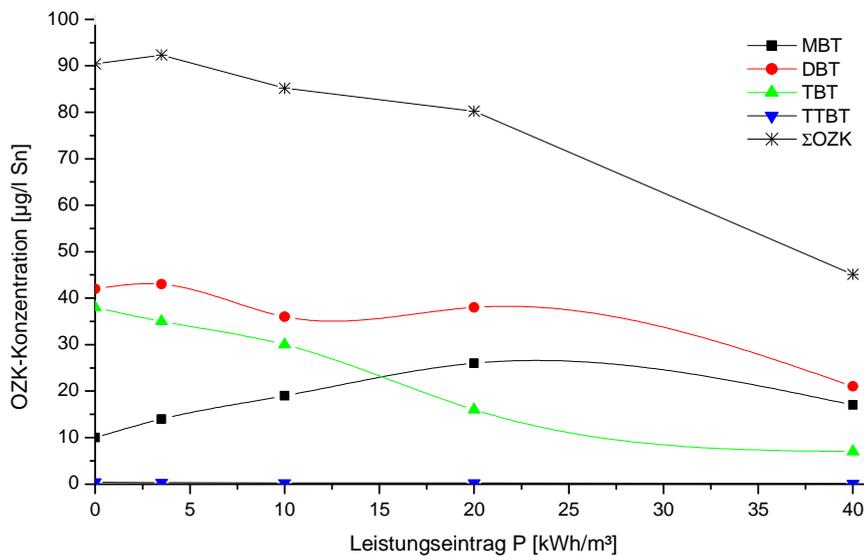


Abbildung 8.9: OZK-Abbau im Photolyseversuch 1 (Röhrenreaktor)

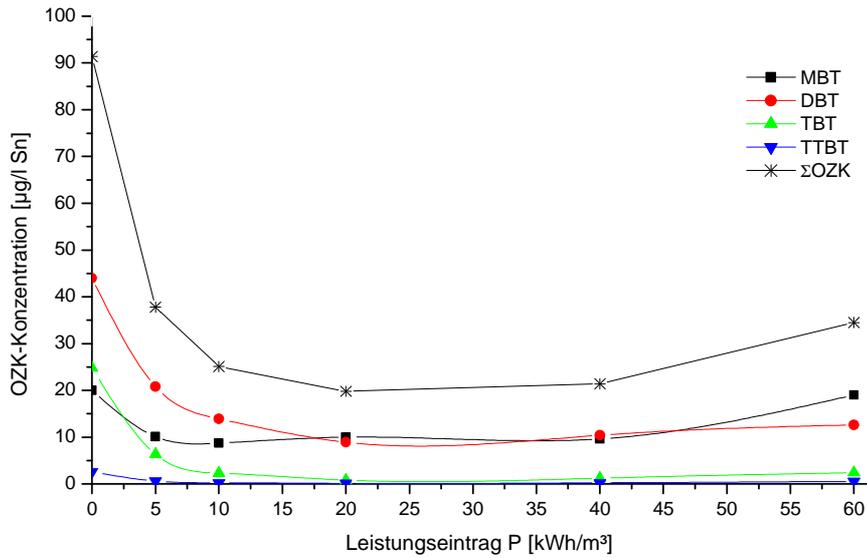


Abbildung 8.10: OZK-Abbau im Photolyseversuch 2 (Röhrenreaktor)

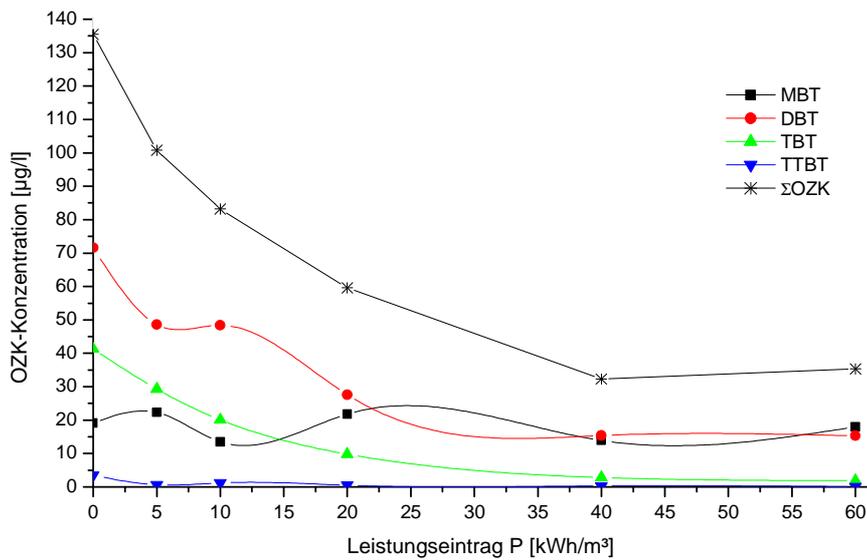


Abbildung 8.11: OZK-Abbau im Photolyseversuch 3 (Flachbettreaktor)

Zur besseren Vergleichbarkeit der Abbauergebnisse sind die OZK-Konzentrationen in den Abbildungen 8.9 bis 8.11 in der Einheit $\mu\text{g/l Sn}$ angegeben.

Mit den gegebenen Versuchsanordnungen bestätigte sich zunächst der erwartete hohe Energiebedarf für die Elimination der OZK, speziell bezüglich des TBT-Kations.

Anhand der beiden ersten Photolyseversuche ist der Einfluss des Transmissionsverhaltens der jeweiligen Abwasserprobe auf die OZK-Elimination erkennbar. Die geringfügig bessere UV-Transmission speziell im Wellenlängenbereich um $\lambda = 250 \text{ nm}$ (siehe Abbildung 8.12) führte bei ähnlichen DOC- und OZK-Belastungswerten und identischem Energieeintrag ($E = 40 \text{ kWh/m}^3$) zu einem effektiveren photolytischen OZK-Abbau in den Versuchen 2 und 3. Wie bereits eingehend zu diesem Kapitel erläutert, bestand zwischen der DOC-Belastung einer Abwasserprobe (Summenparameter) und deren Transmissionsverhalten keine Korrelation, letzteres wurde von der spezifischen Zusammensetzung der organischen Begleitmatrix bestimmt.

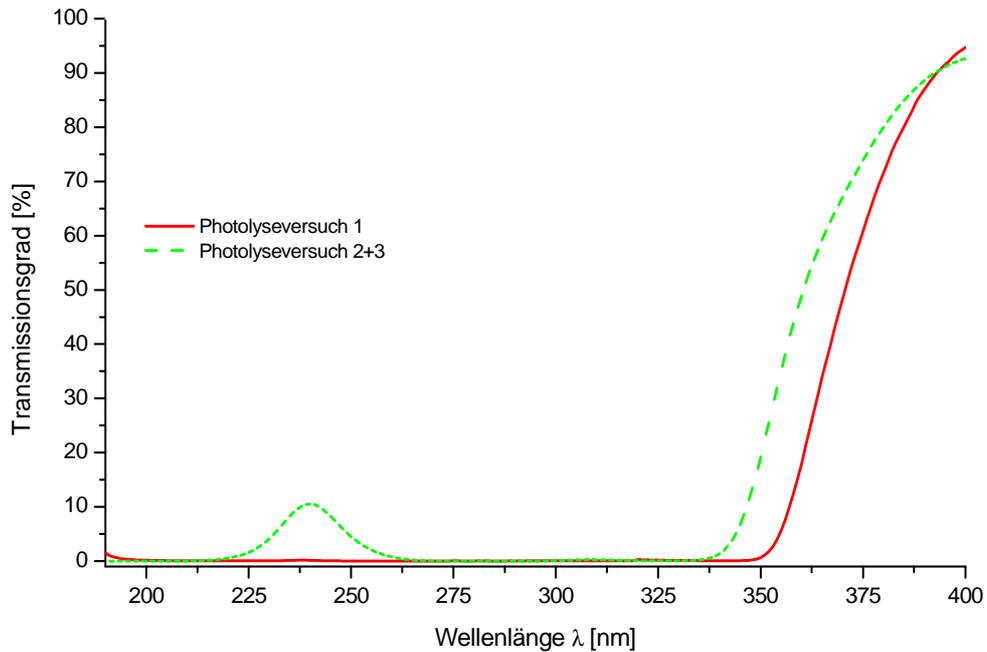


Abbildung 8.12: UV-Transmissionsverhalten der beiden Abwasserproben in den Photolyseversuchen 1-3

Mit abnehmender OZK-Konzentration (Parameter ΣOZK) war die erwartete deutliche Verlangsamung der OZK-Abbaureaktion erkennbar. Für das TBT-Kation, welches im Gegensatz zu MBT und DBT im Laufe der UV-Bestrahlung nur geringfügig aus TTBT nachgebildet wurde, schien im Wertebereich $\text{TBT} \leq 20 \mu\text{g/l}$ ein überproportional hoher Energieeinsatz zur Fortsetzung der photolytischen TBT-Elimination erforderlich zu sein.

Die DOC-Werte reduzierten sich im Laufe der UV-Behandlung nur wenig, die Reduktionsraten zwischen 4% und 8,5% waren sowohl auf Abbau- wie auch auf Adsorptionsprozesse zurückzuführen. Die DOC-Reduktion hatte geringe Auswirkung auf das Transmissionsverhalten der Abwassercharge (Abb. 8.13)

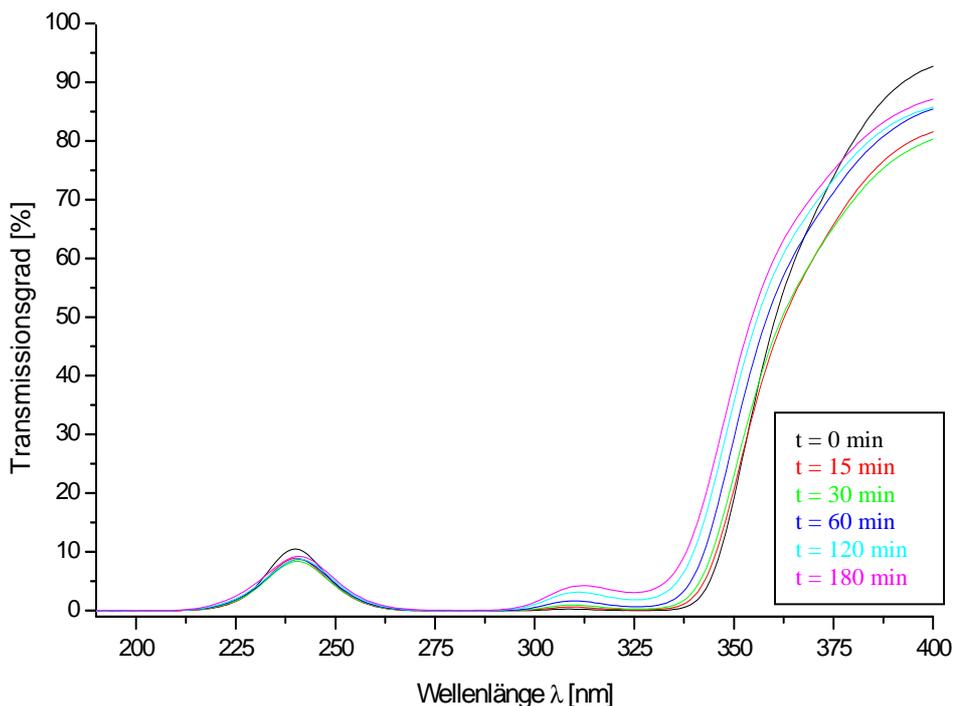


Abbildung 8.13: Veränderung der UV-Transmission während Photolyseversuch 2

In den nächsten Photolyseversuchen wurde der OZK-Abbau im Röhrenmodul und Flachbettmodul bei Fahrweise im Durchlaufbetrieb (Abbildung 8.6) betrachtet, welcher im Vergleich zum Kreislaufbetrieb einen gleichen Energieeintrag pro Volumenelement gewährleistet.

Die im Rahmen dieser Versuche zur Verfügung stehende Abwassercharge wies allerdings höhere OZK-Belastungswerte auf. Neben einem weiteren Leistungsvergleich zwischen Röhren- und Flachbettmodul konnten diese Versuche daher Aussagen zum photolytischen OZK-Abbau in höheren Konzentrationsbereichen liefern, ein Vergleich mit den vorangegangenen Versuchen war nur sehr bedingt möglich.

Die Laboranlagen wurden wiederum vor Inbetriebnahme des UV-Strahlers mit der zu behandelnden Abwassercharge für 30 min. gespült, um OZK-Eliminationen durch Adsorption an medienberührenden Teilen weitgehend auszuschalten (Entnahme einer Nullprobe direkt vor Einschaltung des UV-Strahlers). Der Dosiervolumenstrom wurde auf $Q_{Dosi} = 100$ l/h eingestellt, so dass sich der Leistungseintrag pro Durchlauf der vorgelegten Abwassercharge auf $E = 10$ kWh/m³ bezifferte. Bei sechsmaliger Wiederholung konnte der Leistungseintrag schrittweise um je 10 kWh/m³ auf insgesamt 70 kWh/m³ gesteigert werden. Nach jedem Durchlauf wurden aus dem Auffangtank Proben entnommen und analysiert.

Die Daten zweier repräsentativer Versuche sind in den Tabellen 8.4 und 8.5 wiedergegeben.

Tabelle 8.4: Photolyseversuch 4 (Röhrenreaktor im Durchlaufbetrieb)

	Nullprobe	10 kWh/m ³	20 kWh/m ³	30 kWh/m ³	40 kWh/m ³	50 kWh/m ³	60 kWh/m ³	70 kWh/m ³
DOC [mg/l]:	455,00	450,90	445,10	450,50	443,10	443,50	442,00	437,70
MBT [µg/l]:	22,0	44,5	57,5	76,5	61,0	49,0	45,5	46,0
DBT [µg/l]:	306,5	266,0	286,5	353,5	263,0	220,0	185,0	191,0
TBT [µg/l]:	663,5	357,0	301,5	289,0	150,0	131,0	123,5	93,0
TTBT [µg/l]:	4,5	n.d.	1,5	3,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MBT [µg/l Sn]:	14,9	30,0	38,8	51,7	41,2	33,1	30,7	31,1
DBT [µg/l Sn]:	156,2	135,6	146,0	180,2	134,0	112,1	94,3	97,3
TBT [µg/l Sn]:	271,6	146,1	123,4	118,3	61,4	53,6	50,6	38,1
TTBT [µg/l Sn]:	1,5	n.d.	0,5	1,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ΣOZK [µg/l Sn]:	444,2	311,8	308,8	351,3	236,6	198,8	175,6	166,5

Tabelle 8.5: Photolyseversuch 5 (Flachbettreaktor im Durchlaufbetrieb)

	Nullprobe	10 kWh/m ³	20 kWh/m ³	30 kWh/m ³	40 kWh/m ³	50 kWh/m ³	60 kWh/m ³	70 kWh/m ³
DOC [mg/l]:	451,40	452,90	447,70	445,10	448,30	443,20	441,20	438,10
MBT [µg/l]:	10,5	42,0	65,5	76,5	92,0	105,0	77,5	114,0
DBT [µg/l]:	257,5	293,0	312,0	303,5	317,5	337,5	271,5	310,5
TBT [µg/l]:	591,5	402,5	326,0	265,5	250,0	231,0	238,5	160,0
TTBT [µg/l]:	3,5	1,5	2,0	3,0	5,0	4,0	4,5	2,5
MBT [µg/l Sn]:	7,1	28,4	44,2	51,7	62,1	70,9	52,3	77,0
DBT [µg/l Sn]:	131,2	149,3	159,0	154,7	161,8	172,0	138,4	158,3
TBT [µg/l Sn]:	242,1	164,8	133,4	108,7	102,3	94,6	97,6	65,5
TTBT [µg/l Sn]:	1,2	0,5	0,7	1,0	1,7	1,4	1,5	0,9
ΣOZK [µg/l Sn]:	381,7	343,0	337,4	316,0	328,0	338,8	289,9	301,6

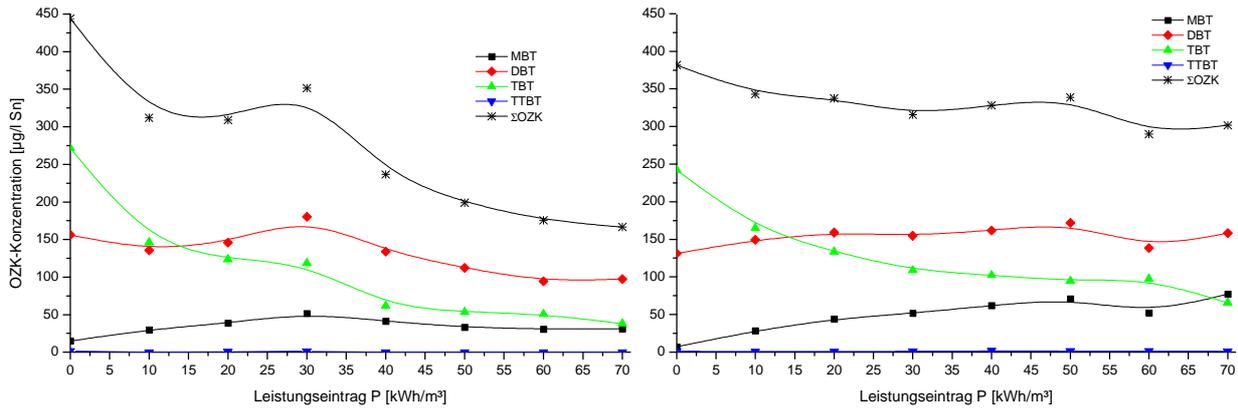


Abbildung 8.14: OZK-Abbau im Photolyseversuch 4 (Röhrenreaktor) und Photolyseversuch 5 (Flachbettreaktor, rechts)

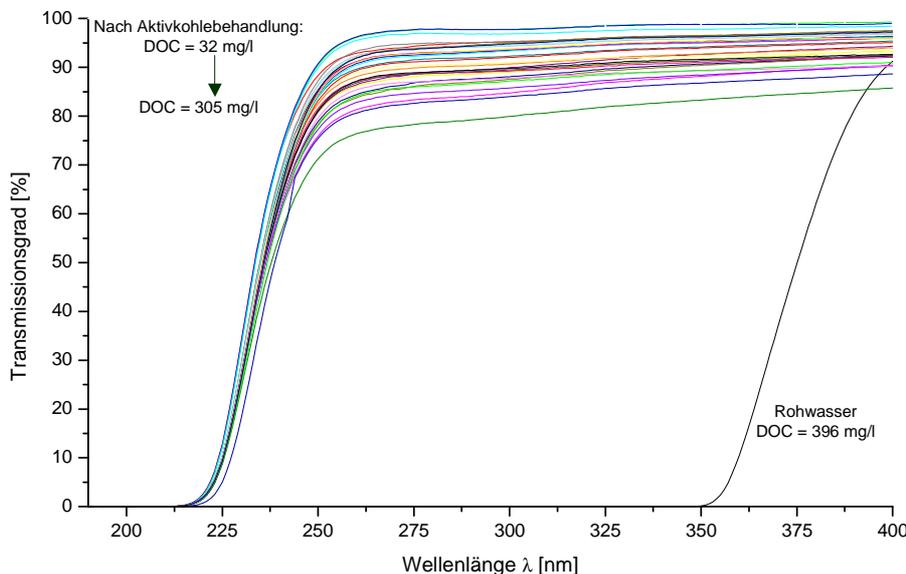
Die Abbildung 8.14 verdeutlicht den Leistungsvorteil des Röhrenreaktors gegenüber dem Flachbettreaktor trotz der allgemein schlechten UV-Transmission des Abwassers. Auch nach Verringerung der Schichtdicke des im Flachbettreaktor bestrahlten Abwasserfilmes konnte die Leistungsfähigkeit des Röhrenreaktors nicht erreicht werden. Ursache hierfür könnte ein im Vergleich zum Röhrenreaktor geringerer UV-Nutzungsgrad bzw. höherer UV-Strahlungsverlust (Streuung) gewesen sein.

Bei den höheren OZK-Belastungswerten konnte bei gleichem UV-Energieeintrag ein besserer Wirkungsgrad (Quantenausbeute) und somit eine höhere Gesamt-OZK-Eliminationsleistung erzielt werden. In Bezug auf das anzustrebende Reinigungsziel reichte der UV-Energieeintrag aber nicht annähernd aus.

8.1.3. Photolytische Behandlung in Kombination mit Aktivkohlefiltration

Bei den Untersuchungen zur Aktivkohleadsorption in einer Adsorberkolonne (Kapitel 6) wurde festgestellt, dass neben der gewünschten Rückhaltung von Organozinnspezies auch eine DOC-Entfrachtung des Abwassers stattfand, die sich positiv auf die Transmissions-eigenschaften des wässrigen Mediums auswirkte.

In mehreren Versuchsreihen unter Einsatz einer Adsorberkolonne, die unter hydraulisch gängigen Betriebsbedingungen gefahren und damit bewusst nicht zur OZK-Rückhaltung eingesetzt wurde, wurde das Transmissionsverhalten des Abwassers in Abhängigkeit der erzielten DOC-Rückhaltung untersucht.



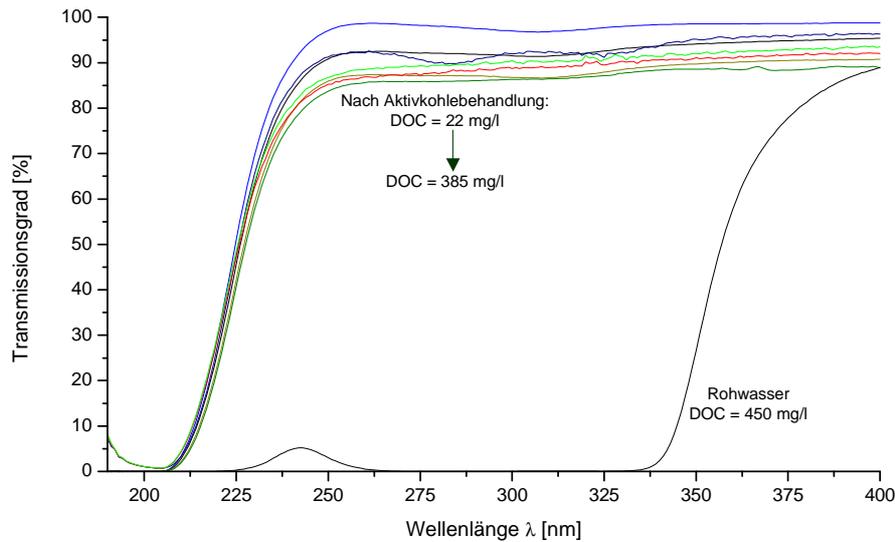


Abbildung 8.15: Transmissionsspektren von Abwasserproben nach Aktivkohleadsorption (Adsorberkolonne) im Vergleich zum Rohabwasser

Wie die Abbildung 8.15 zeigt, konnte das Transmissionsverhalten des Abwassers durch die Aktivkohlebehandlung erheblich verbessert werden.

Die das Transmissionsverhalten des Abwassers stark beeinträchtigenden organischen Substanzen wiesen ein sehr gutes Adsorptionsvermögen auf. Da trotz bereits hoher Beladung der Adsorberkolonne der Transmissionsgrad auf gleichbleibend gutem Niveau verblieb, stellten die beeinträchtigenden Substanzen nur einen vergleichsweise niedrigen Anteil der organischen Begleitmatrix dar.

Die Aktivkohleadsorption war somit potentiell geeignet, die Effektivität eines nachgeschalteten, UV-basierten Behandlungsverfahrens signifikant zu steigern (höhere Quantenausbeuten in Bezug auf photochemische OZK-Abbaureaktionen).

Um dies zu bestätigen, wurden weitere Photolyseversuche im Röhrenmodul und Flachbettmodul (zum nochmaligen Leistungsvergleich) bei Fahrweise im Durchlaufbetrieb durchgeführt. Die OZK-Belastung der dabei eingesetzten Abwassercharge war trotz Aktivkohleadsorption mit derjenigen der Photolyseversuche 1 und 2 vergleichbar. Die Tabellen 8.6 und 8.7 zeigen repräsentative Analysenergebnisse anhand zweier kurz nacheinander aus der Adsorberkolonne entnommener Abwasserproben.

Tabelle 8.6: Photolyseversuch 6 (Flachbettreaktor im Durchlaufbetrieb)

	Nullprobe	10 kWh/m ³	20 kWh/m ³	30 kWh/m ³	40 kWh/m ³	50 kWh/m ³	60 kWh/m ³	70 kWh/m ³
DOC [mg/l]:	27,9	27,8	27,3	27,4	27,4	27,0	26,9	26,6
MBT [µg/l]:	7,0	25,5	26,5	22,0	17,0	13,0	10,5	4,0
DBT [µg/l]:	178,0	150,0	141,5	129,5	122,0	110,5	97,5	83,5
TBT [µg/l]:	187,0	112,0	76,5	53,5	39,0	28,5	22,0	14,0
TTBT [µg/l]:	3,0	1,0	0,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MBT [µg/l Sn]:	4,7	17,2	17,9	14,9	11,5	8,8	7,1	2,7
DBT [µg/l Sn]:	90,7	76,5	72,1	66,0	62,2	56,3	49,7	42,6
TBT [µg/l Sn]:	76,5	45,8	31,3	21,9	16,0	11,7	9,0	5,7
TTBT [µg/l Sn]:	1,0	0,3	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ΣOZK [µg/l Sn]:	173,0	139,9	121,5	102,8	89,6	76,8	65,8	51,0

Tabelle 8.7: Photolyseversuch 7 (Röhrenreaktor im Durchlaufbetrieb)

	Nullprobe	10 kWh/m ³	20 kWh/m ³	30 kWh/m ³	40 kWh/m ³	50 kWh/m ³	60 kWh/m ³	70 kWh/m ³
DOC [mg/l]:	46,8	41,9	41,4	40,6	41,3	40,1	38,2	37,1
MBT [µg/l]:	5,0	32,0	22,5	12,0	7,0	3,7	1,5	1,2
DBT [µg/l]:	197,0	142,0	97,5	59,0	38,5	23,7	15,8	10,3
TBT [µg/l]:	196,0	80,5	38,0	14,0	11,0	3,6	2,1	1,5
TTBT [µg/l]:	2,0	0,8	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MBT [µg/l Sn]:	3,4	21,6	15,2	8,1	4,7	2,5	1,0	0,8
DBT [µg/l Sn]:	100,4	72,4	49,7	30,1	19,6	12,1	8,0	5,2
TBT [µg/l Sn]:	80,2	33,0	15,6	5,7	4,5	1,5	0,9	0,6
TTBT [µg/l Sn]:	0,7	0,3	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ΣOZK [µg/l Sn]:	184,7	127,2	80,5	43,9	28,9	16,1	9,9	6,7

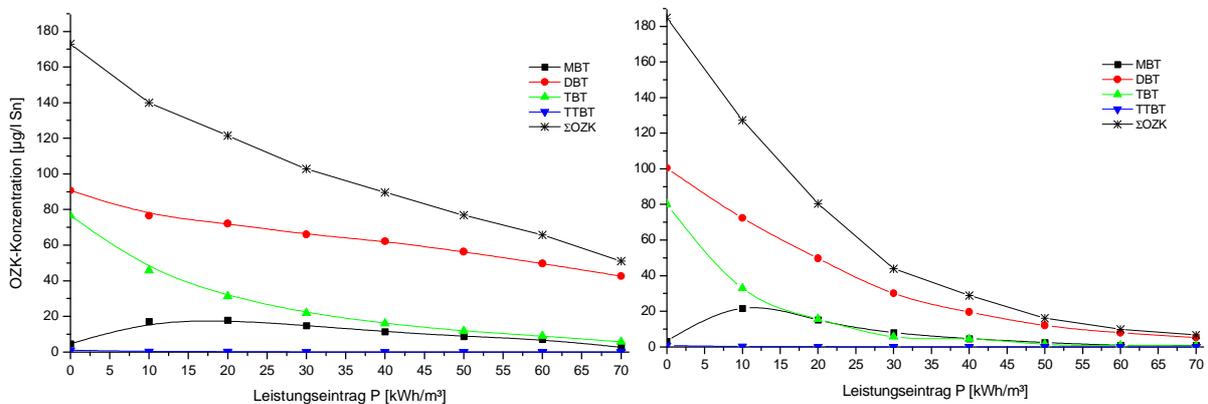


Abbildung 8.16: OZK-Abbau im Photolyseversuch 6 (Flachbettreaktor) und Photolyseversuch 7 (Röhrenreaktor, rechts)

Durch Vergleich der Messwerte bzw. der Abbildungen 8.14 und 8.16 wird die durch die Aktivkohlevorbehandlung erzielte Effektivitätssteigerung des Photolyseverfahrens veranschaulicht, die speziell für den Röhrenreaktor sehr eindeutig ausfiel.

Neben den verbesserten Transmissionseigenschaften des Abwassers spielte hier auch die erzielte Vermeidung von Belagbildungen auf dem Quarzhüllrohr eine entscheidende Rolle, wodurch im Röhrenreaktor ein gleichbleibend hoher Leistungseintrag über die gesamte Versuchslaufzeit aufrecht erhalten werden konnte.

Die Vorbehandlung des Abwassers ermöglichte es erstmals, bei dem hohen Leistungseintrag von insgesamt $E = 70 \text{ kWh/m}^3$ auch für den kritischen Parameter TBT in die Nähe des anzustrebenden Zielwertes bei gleichzeitiger Unterschreitung aller anderen Zielwerte zu gelangen. Aus reaktionskinetischen Gründen war für die weitergehende Reduzierung der Rest-TBT-Gehalte ($\text{TBT} < 20 \text{ µg/l}$) ein überproportional hoher Energiebedarf erforderlich. Die Abbildung 8.16 verdeutlicht wiederum den Leistungsvorteil des Röhrenreaktors gegenüber dem Flachbettreaktor. In zukünftigen Versuchen kam daher nur noch der Röhrenreaktor zum Einsatz.

Die mittels des Röhrenreaktors erzielten Abbauergebnisse an mit Aktivkohle vorbehandeltem Abwasser wurden in weiteren Versuchsreihen mit Abwässern ähnlicher OZK-Belastung, ähnlichen Transmissionseigenschaften aber höheren DOC-Werten bestätigt, wobei der

Energieeintrag von $E = 70 \text{ kWh/m}^3$ in keinem Falle zur Unterschreitung des TBT-Zielwertes ausreichte (Tabelle 8.8)

Tabelle 8.8: Photolyseversuche 8 + 9 (Röhrenreaktor im Durchlaufbetrieb)

	Photolyseversuch 8				Photolyseversuch 9			
	Nullprobe	10 kWh/m ³	20 kWh/m ³	70 kWh/m ³	Nullprobe	10 kWh/m ³	20 kWh/m ³	70 kWh/m ³
DOC [mg/l]:	219,8	218,1	217,1	211,1	221,5	216,0	217,8	212,4
MBT [µg/l]:	10,5	33,0	49,0	1,4	7,0	42,5	61,5	1,4
DBT [µg/l]:	207,0	141,5	94,5	20,1	189,0	144,5	96,5	25,3
TBT [µg/l]:	275,5	65,5	33,0	2,4	249,5	69,5	35,0	2,0
TTBT [µg/l]:	2,0	0,6	n.d.	n.d.	1,0	0,6	n.d.	n.d.
MBT [µg/l Sn]:	7,1	22,3	33,1	0,9	4,7	28,7	41,5	0,9
DBT [µg/l Sn]:	105,5	72,1	48,2	10,2	96,3	73,6	49,2	12,9
TBT [µg/l Sn]:	112,8	26,8	13,5	1,0	102,1	28,4	14,3	0,8
TTBT [µg/l Sn]:	0,7	0,2	n.d.	n.d.	0,3	0,2	n.d.	n.d.
ΣOZK [µg/l Sn]:	226,0	121,4	94,8	12,1	203,5	131,0	105,0	14,6

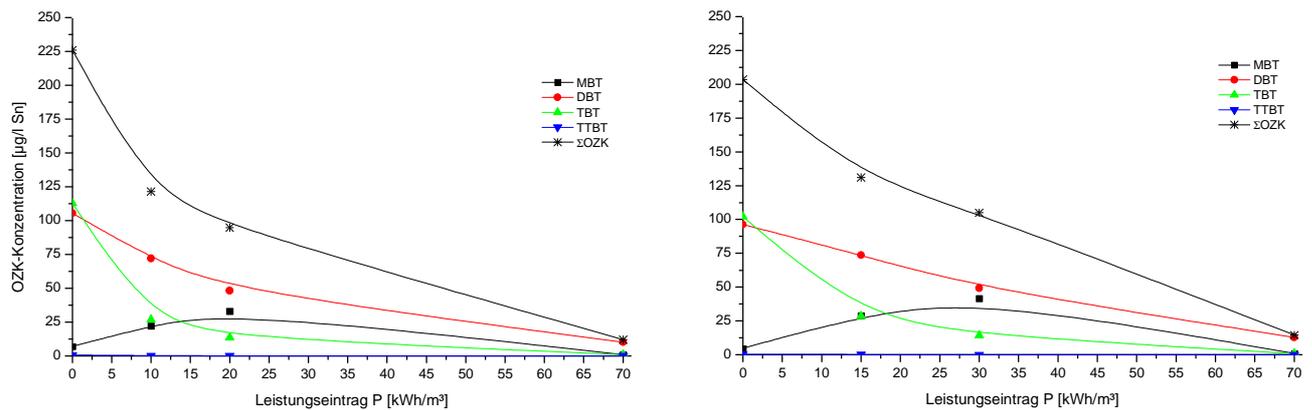


Abbildung 8.17: OZK-Abbau in Photolyseversuchen 8 + 9 (jeweils Röhrenreaktor)

In weiteren Photolyseversuchen unter Verwendung des Röhrenreaktors im Durchlaufbetrieb sowie mit Aktivkohle vorbehandeltem Abwasser wurde der Gesamtenergieeintrag im Vergleich zu den vorangegangenen Versuchen erheblich gesteigert, um den für das zu erzielende Reinigungsergebnis notwendigen Energiebedarf genauer beziffern zu können.

Im Unterschied zu den Photolyseversuchen 8 + 9 wurde der Energieeintrag allerdings nicht schrittweise um je 10 kWh/m^3 erhöht (zu hoher Versuchsaufwand). Stattdessen wurden an der regulierbaren Dosierpumpe definierte Volumenströme Q_{Dosi} eingestellt, bei denen der gewünschte Gesamtenergieeintrag bei einem einzelnen Durchlauf der Abwassercharge durch den Röhrenreaktor eingebracht wurde. Die Probenahme für die OZK-Analytik erfolgte aus dem Anlagenablauf nach Einstellung eines stationären Betriebszustandes (Mindestwartezeit: 15 Verweilzeiten).

Tabelle 8.9 sowie Abbildung 8.18 zeigen diesbezügliche Versuchsergebnisse:

Tabelle 8.9: Photolyseversuch 10 (Röhrenreaktor im Durchlaufbetrieb)

	Nullprobe	25 kWh/m ³	50 kWh/m ³	75 kWh/m ³	100 kWh/m ³	125 kWh/m ³	200 kWh/m ³
DOC [mg/l]:	359,5	350,3	350,9	350,6	350,6	347,2	344,7
MBT [µg/l]:	5,5	10,0	6,0	5,2	4,8	4,4	2,4
DBT [µg/l]:	131,3	39,0	25,0	23,5	23,2	21,0	17,8
TBT [µg/l]:	123,5	10,8	6,0	5,6	5,5	4,7	3,4
TTBT [µg/l]:	0,5	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MBT [µg/l Sn]:	3,7	6,8	4,1	3,5	3,2	3,0	1,6
DBT [µg/l Sn]:	66,9	19,9	12,7	12,0	11,8	10,7	9,1
TBT [µg/l Sn]:	50,6	4,4	2,5	2,3	2,3	1,9	1,4
TTBT [µg/l Sn]:	0,2	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ΣOZK [µg/l Sn]:	121,3	31,1	19,2	17,8	17,3	15,6	12,1

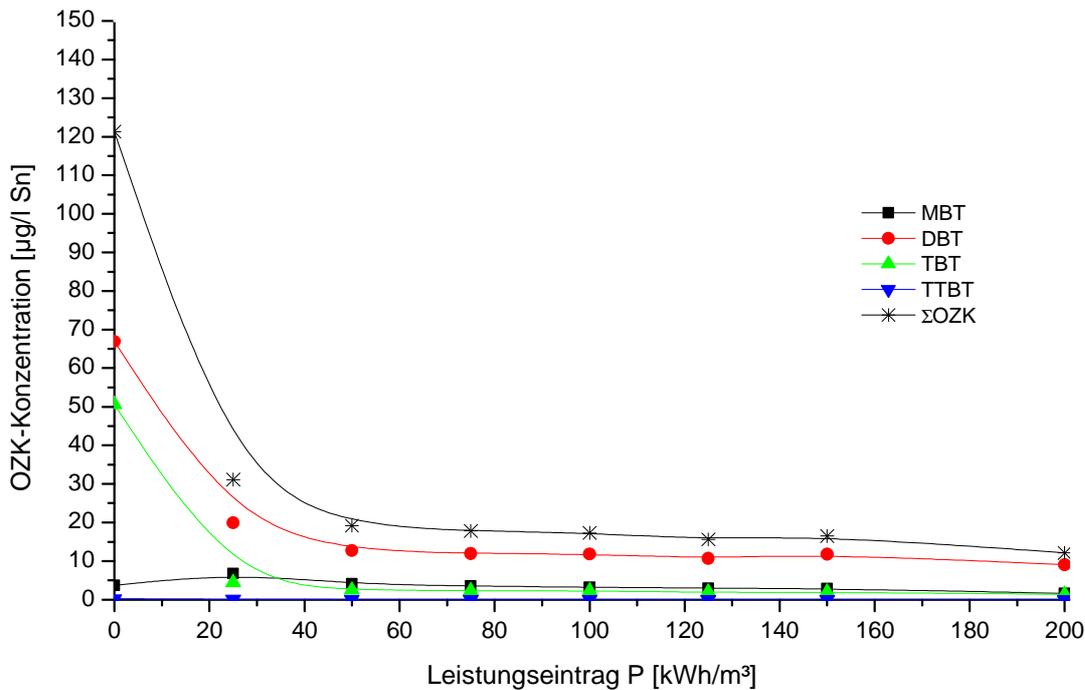


Abbildung 8.18: OZK-Abbau im Photolyseversuch 10 (Röhrenreaktor)

Die Tabelle 8.9 sowie die Abbildung 8.18 bestätigen noch einmal den hohen Energiebedarf, der für die Einhaltung des TBT-Zielwertes erforderlich wäre (bedingt durch die sehr ungünstige Abbaukinetik im analytischen Spurenbereich). Die übrigen Zielwerte (MBT, DBT) waren mit deutlich geringerem Energieaufwand sicher einzuhalten.

Der Röhrenreaktor ist in Form eines Ringspaltreaktors konzipiert, in den das Abwasser am unteren Ende tangential eingetragen wird, um eine nach oben gerichtete, rotierende, turbulente Strömung zu erzeugen. Zur Erzielung der hohen Leistungseinträge war allerdings ein relativ geringer Volumenstrom Q_{Dosi} an der Dosierpumpe einzustellen, wodurch das Fließverhalten im Reaktor wesentlich weniger turbulent, in Teilen eher laminar ausgeprägt war. Für die sich im äußeren Bereich des Ringspaltes befindenden Fluidelemente verlief der

Bestrahlungsvorgang im Vergleich zu den inneren Fluidelementen weniger effektiv (Einfluss der Schichtdicke), hinsichtlich der OZK konnte sich somit ein geringer „Schlupf“ einstellen.

Dieser Sachverhalt konnte anhand eines Photolyseversuches in Kreislauffahrweise bestätigt werden, bei dem der Kreislaufvolumenstrom $Q_{\text{Kreislauf}}$ auf Werte von 20 l/h, 70 l/h und 120 l/h eingestellt wurde. Mit steigendem Kreislaufvolumenstrom war eine leichte Verbesserung des OZK-Abbaus zu verzeichnen (Tabelle 8.10)

Tabelle 8.10: Photolyseversuch mit Röhrenreaktor im Kreislaufbetrieb und variierendem Kreislaufvolumenstrom

$Q_{\text{Kreislauf}} = 20 \text{ l/h}$						
	Nullprobe	12,5 kWh/m ³	25 kWh/m ³	50 kWh/m ³	100 kWh/m ³	150 kWh/m ³
MBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	24,3	18,9	14,9	12,3	9,3	5,2
DBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	75,9	61,2	52,5	48,1	36,5	25,4
TBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	31,5	26,6	24,6	16,5	9,1	6,4
TTBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	0,7	0,7	0,7	0,3	0,2	0,1
ΣOZK [$\mu\text{g/l Sn}$]:	132,5	107,4	92,6	77,1	55,2	37,1
$Q_{\text{Kreislauf}} = 70 \text{ l/h}$						
	Nullprobe	12,5 kWh/m ³	25 kWh/m ³	50 kWh/m ³	100 kWh/m ³	150 kWh/m ³
MBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	18,2	16,6	16,6	11,6	1,9	0,8
DBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	78,6	75,5	68,2	44,6	27,6	17,8
TBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	24,2	17,4	12,7	7,6	2,7	1,7
TTBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	0,5	0,2	0,1	0,1	n.d.	n.d.
ΣOZK [$\mu\text{g/l Sn}$]:	121,5	109,7	97,6	63,9	32,2	20,4
$Q_{\text{Kreislauf}} = 120 \text{ l/h}$						
	Nullprobe	12,5 kWh/m ³	25 kWh/m ³	50 kWh/m ³	100 kWh/m ³	150 kWh/m ³
MBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	20,7	13,6	12,2	6,2	1,8	1,8
DBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	86,3	66,4	58,2	40,2	26,1	16,8
TBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	29,6	18,3	12,4	7,0	3,0	1,1
TTBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	0,5	0,1	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
ΣOZK [$\mu\text{g/l Sn}$]:	137,0	98,3	82,8	53,3	30,9	19,7

8.2. Photooxidative Abwasserbehandlung

Wie bereits einleitend zu Kapitel 4.3 erläutert sollte durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid während der UV-Bestrahlung der Abwässer die hohe Reaktionsfähigkeit intermediär gebildeter OH-Radikale nutzbar gemacht werden, um einen verbesserten OZK-Abbau durch gleichzeitige photolytische und chemisch-radikalische Abbaureaktionen zu bewirken.

8.2.1. Versuchsanlagen zur photooxidativen Abwasserbehandlung

Für die photooxidativen Abbauversuche kamen ebenfalls die in Kapitel 8.1.1. dargestellten Reaktoren (Röhrenreaktorsystem und Flachbettsystem) zum Einsatz (siehe Abbildung 8.2 bis 8.4). Die Versuchsanordnungen in Kreislauffahrweise und im Durchlaufbetrieb wurden dazu um eine H_2O_2 -Dosierung ergänzt.

a) UV-Photooxidation in Kreislauffahrweise

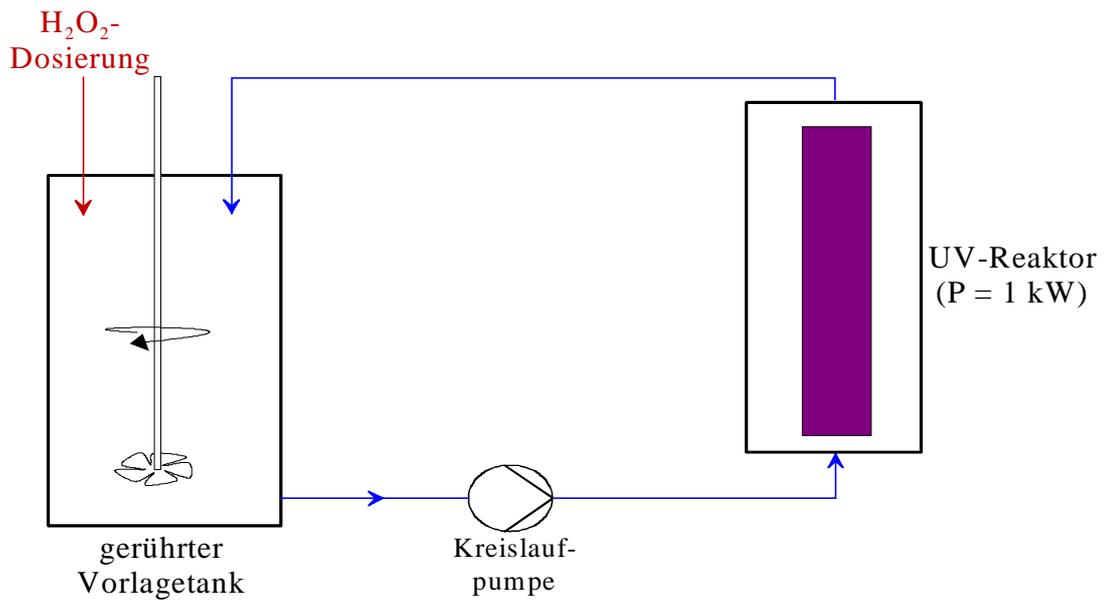


Abbildung 8.19: Versuchsaufbau zur UV-Photooxidation in Kreislauffahrweise

In Kreislauffahrweise wurde das zu behandelnde Abwasser chargenweise ($V_{\text{Charge}} = 25 - 50 \text{ l}$) in einem gerührten Tank vorgelegt und vor Versuchsbeginn mit der gewünschten Menge an Wasserstoffperoxid versetzt. Mittels einer Kreislaufpumpe ($Q_{\text{Kreislauf}} = 150 - 200 \text{ l/h}$) wurde das Abwasser- H_2O_2 -Gemisch über das jeweilig eingebaute UV-Reaktorsystem geführt und wieder im Vorlagetank aufgefangen.

b) UV-Photooxidation im Durchlaufbetrieb

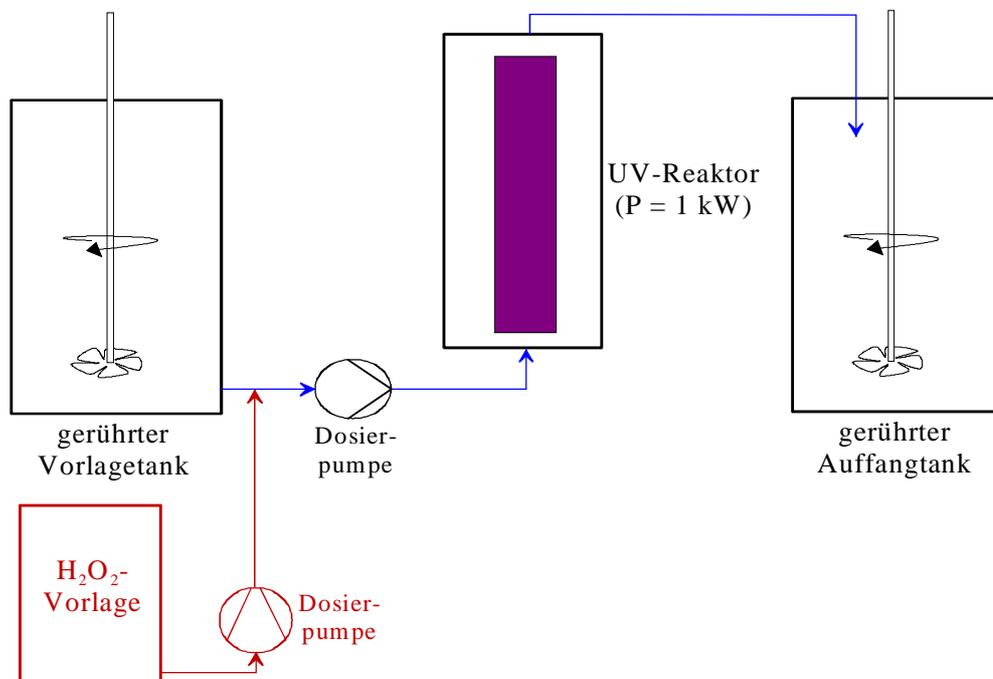


Abbildung 8.20: Versuchsaufbau zur UV-Photooxidation im Durchlaufbetrieb

Im Durchlaufbetrieb wurde das zu behandelnde Abwasser chargenweise ($V_{\text{Charge}} = 25 - 50 \text{ l}$) in einem gerührten Tank vorgelegt, mittels einer regulierbaren Dosierpumpe mit definiertem Volumenstrom Q_{Dosi} über das jeweilig eingebaute UV-Reaktorsystem geführt und in einem

separaten Tank aufgefangen. Die Dosierung des Wasserstoffperoxids erfolgte in die Saugleitung der Dosierpumpe, um eine gute Vermischung des Wasserstoffperoxids mit dem Abwasserstrom vor Eintritt in den UV-Reaktor zu erzielen.

8.2.2. Photooxidative Behandlung OZV-belasteter Abwässer

In einem ersten Schritt wurde die Leistungsfähigkeit des Photooxidationsverfahrens mit der des reinen Photolyseverfahrens verglichen. Dazu wurden die in den ersten Photolyseversuchen 1 und 3 eingesetzten Abwasserproben unter gleichen Bedingungen einer photooxidativen Behandlung unter Zusatz 35%iger H₂O₂-Lösung unterzogen.

Die Dosierung des Wasserstoffperoxids wurde zunächst relativ hoch angesetzt und erfolgte in stöchiometrischen Mengen zum CSB der jeweiligen Abwasserprobe, d.h. 1 Mol H₂O₂ je 1 Mol CSB bzw. 34 g H₂O₂ je 16 g CSB. An Stelle des CSB-Wertes wurde der leichter zu analysierende DOC-Wert für die Bestimmung der H₂O₂-Dosiermengen herangezogen. Als Umrechnungsfaktor zwischen CSB und DOC diente das im Rahmen der Arbeitsphase I bestimmte mittlere CSB : DOC-Verhältnis in den Abwässern von ca. 4 : 1. Eine näherungsweise stöchiometrische H₂O₂-Dosierung war daher bei einer Dosiermenge von 34 g H₂O₂ je 4 g DOC bzw. 8,5 g H₂O₂ / g DOC gegeben.

Die Laboranlage wurde jeweils in Kreislauffahrweise (siehe Abb. 8.19) mit einem Kreislaufvolumenstrom $Q_{\text{Kreislauf}} = 150$ l/h betrieben. Vor Inbetriebnahme des UV-Strahlers wurde die zu behandelnde Abwassercharge zunächst für 30 min. durch die Labor-UV-Anlage zirkuliert, um OZK-Eliminationen durch Adsorption an medienberührenden Teilen weitgehend auszuschalten. Kurz vor Einschaltung des UV-Strahlers wurde eine Nullprobe aus dem Vorlagetank entnommen und die errechnete Menge an 35%iger H₂O₂-Lösung zugegeben. In regelmäßigen Zeitabständen erfolgte die Beprobung des Vorlagetanks zum Zwecke der OZK- sowie DOC-Analytik. Zur Zerstörung überschüssigen Wasserstoffperoxids wurde in den Probenahmegefäßen 1-molare Natriumsulfitlösung vorgelegt. Die Probenahmezeitpunkte orientierten sich wiederum an der in das Abwasser eingetragenen Strahlungsleistung.

Die Tabellen 8.11 und 8.12 zeigen beispielhaft die Abbauergebnisse der Photooxidationsversuche, die mit den Photolyseversuchen 1 und 3 in Beziehung zu setzen sind. Der Vergleich Photolyse zu Photooxidation wird zusätzlich grafisch dargestellt (Abbildung 8.21 und 8.22).

Tabelle 8.11: Photooxidationsversuch 1 (Röhrenreaktor im Kreislaufbetrieb)

	Nullprobe	3,5 kWh/m ³	10 kWh/m ³	20 kWh/m ³	40 kWh/m ³
DOC [mg/l]:	120,0	119,7	117,3	113,5	99,6
MBT [µg/l]:	17,8	38,5	47,4	41,5	37,0
DBT [µg/l]:	80,4	58,9	60,8	35,3	13,7
TBT [µg/l]:	90,4	51,3	41,5	19,5	2,4
TTBT [µg/l]:	1,5	0,6	0,5	0,4	0,3
MBT [µg/l Sn]:	12,0	26,0	32,0	28,0	25,0
DBT [µg/l Sn]:	41,0	30,0	31,0	18,0	7,0
TBT [µg/l Sn]:	37,0	21,0	17,0	8,0	1,0
TTBT [µg/l Sn]:	0,5	0,2	0,2	0,1	0,1
ΣOZK [µg/l Sn]:	90,5	77,2	80,2	54,1	33,1

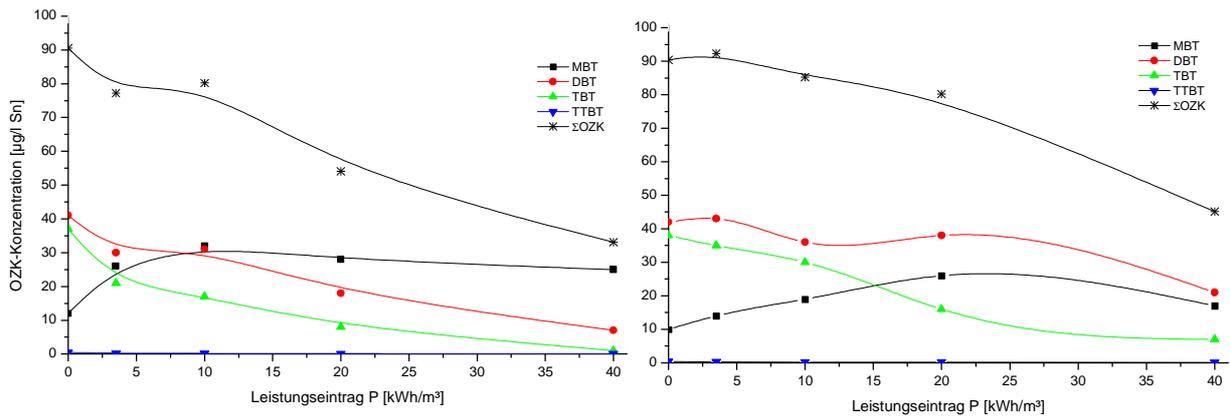


Abbildung 8.21: OZK-Abbau im Photooxidationsversuch 1 (links) und Photolyseversuch 1 (rechts) (jeweils Röhrenreaktor)

Tabelle 8.12: Photooxidationsversuch 3 (Flachbettreaktor im Kreislaufbetrieb)

	Nullprobe	5 kWh/m ³	10 kWh/m ³	20 kWh/m ³	40 kWh/m ³	60 kWh/m ³
DOC [mg/l]:	107,0	104,4	102,6	99,3	90,6	81,5
MBT [$\mu\text{g/l}$]:	37,0	49,5	37,3	43,0	31,3	24,1
DBT [$\mu\text{g/l}$]:	136,0	96,5	89,3	61,5	23,8	14,0
TBT [$\mu\text{g/l}$]:	128,0	70,0	50,2	27,5	3,5	2,8
TTBT [$\mu\text{g/l}$]:	10,0	2,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	25,0	33,4	25,2	29,0	21,1	16,2
DBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	69,3	49,2	45,5	31,3	12,1	7,1
TBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	52,4	28,7	20,5	11,3	1,4	1,2
TTBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	3,4	0,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ΣOZK [$\mu\text{g/l Sn}$]:	150,1	112,1	91,3	71,6	34,7	24,5

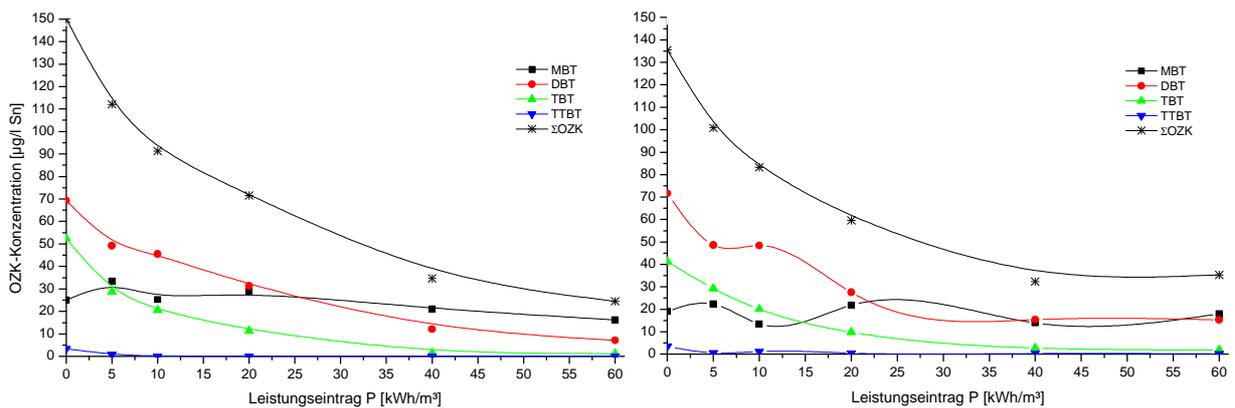


Abbildung 8.22: OZK-Abbau im Photooxidationsversuch 3 (links) und Photolyseversuch 3 (rechts) (jeweils Flachbettreaktor)

Durch die H_2O_2 -Zugabe konnte insgesamt eine leichte Beschleunigung des OZK-Abbaus sowie eine geringfügige Steigerung der Gesamt-OZK-Elimination wie auch der Elimination der Einzelspezies, im Besonderen des TBT-Kations, im Vergleich zur photolytischen Behandlung bewirkt werden. Allerdings reichte die erzielte Verbesserung nicht aus, um eine sichere Unterschreitung der TBT-Zielwertes gewährleisten zu können, sie fiel unter Berücksichtigung der relativ hoch gewählten H_2O_2 -Dosierung nur schwach aus. Die Beschleunigung des OZK-Abbaus im Vergleich zur Photolyse ist nur in der Anfangsphase

deutlich erkennbar, im Laufe der Reaktion nähern sich die Abbaugeschwindigkeiten derjenigen bei rein photolytischer Behandlung an.

Bedingt durch die sehr niedrigen Konzentrationen der gelöst vorliegenden OZK (im Spurenbereich) ist die Wahrscheinlichkeit für eine zu einer Reaktion führenden Kollision eines Hydroxyl- oder anderweitig intermediär entstehenden, reaktiven Radikals R^{\bullet} mit einer Organozinnspezies gering, was den nur leichten Anstieg in der OZK-Abbaugeschwindigkeit erklärt. Das hohe UV-Absorptionsvermögen der organischen Begleitmatrix wirkte zusätzlich erschwerend auf die Aktivierung des Wasserstoffperoxids zu den hoch reaktiven Hydroxylradikalen.

Ein erheblicher Teil des Wasserstoffperoxids wurde in unvermeidlichen und mit deutlich höherer Geschwindigkeit stattfindenden Oxidationsreaktionen mit den organischen Begleitsubstanzen verbraucht. Der Verlauf der DOC-Werte indiziert eine Totaloxidation organischer Substanzen zu CO_2 , der DOC-Eliminationsgrad lag in einem Bereich zwischen 17 - 24%. Entsprechend wäre für die Reduzierung des CSB-Wertes ein wesentlich höherer Wert anzusetzen, dieser wurde aus o.a. Gründen nicht explizit gemessen.

Bei der Beprobung des Vorlagetankes war auch nach Eintrag von 60 kWh/m^3 Strahlungsleistung noch ein signifikanter Anteil des zudosierten Wasserstoffperoxids nachweisbar, was ein weiteres Indiz für die schlechte UV-Aktivierbarkeit des Wasserstoffperoxids im gegebenen wässrigen Medium ist.

Durch die H_2O_2 -Zugabe wurde die Belagbildung auf dem Quarzhüllrohr des Röhrenreaktors vollständig unterbunden. Zudem veränderte sich das Transmissionsverhalten des Abwassers mit fortschreitender Oxidation der organischen Begleitstoffe. Diese Veränderungen beschränkten sich jedoch auf den wenig relevanten Wellenlängenbereich oberhalb $\lambda = 260 \text{ nm}$ (Abbildung 8.23)

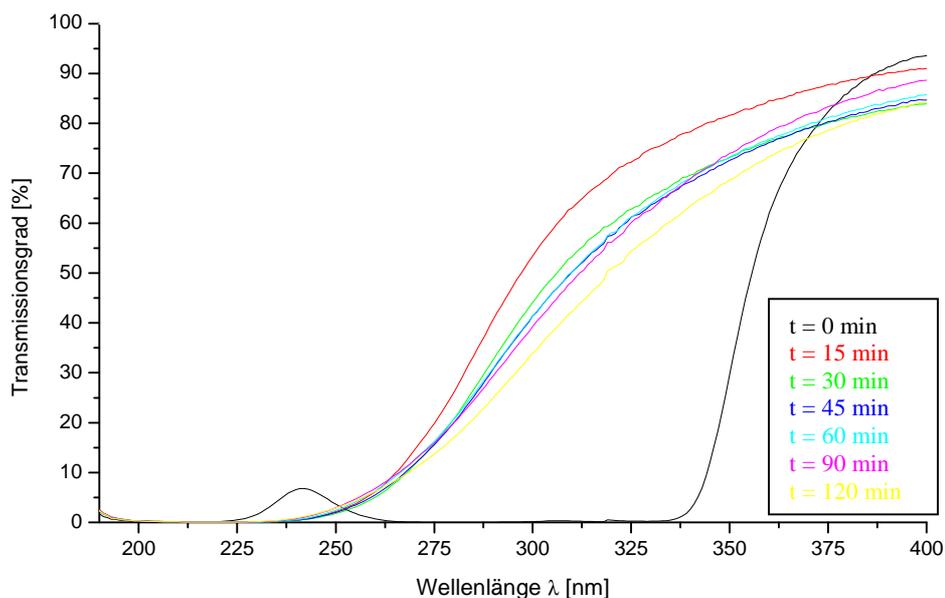


Abbildung 8.23: Veränderung des UV-Transmissionsverhalten bei photooxidativer Behandlung

Vergleichende Versuche unter Verwendung des Röhrenreaktors und des Flachbettreaktors in Kreislauffahrweise bestätigten den bei den Photolyseversuchen ermittelten Leistungsvorteil des Röhrenreaktors, trotz geringerer Dicke des beim Flachbettreaktor bestrahlten Abwasserfilmes. Auf eine Darstellung der Versuchsergebnisse wird an dieser Stelle verzichtet. Die nachfolgenden Abbauexperimente wurden ausschließlich am Röhrenreaktorsystem durchgeführt.

In einem weiteren Photooxidationsversuch unter Einsatz des Röhrenreaktors im Kreislaufbetrieb wurde eine Abwassercharge mit ähnlich hohen OZK-Konzentrationen, jedoch höherer organischer Belastung eingesetzt. Diese Charge wurde mit derselben Menge an 35%-iger H₂O₂-Lösung versetzt, resultierend in einer insgesamt niedrigeren DOC-bezogenen H₂O₂-Dosierung in Höhe von 2,6 g H₂O₂/g DOC. Zielsetzung war es zu eruieren, inwieweit die H₂O₂-Zugabemenge an dem Gehalt organischer Begleitstoffe zu orientieren ist. Gleichzeitig wurde die Bestrahlungsdauer verlängert, um eine vollständige Abreaktion des Wasserstoffperoxids zu ermöglichen (Tabelle 8.13, Abbildung 8.24).

Tabelle 8.13: Photooxidationsversuch 4 (Röhrenreaktor im Kreislaufbetrieb)

	Nullprobe	12,5 kWh/m ³	25 kWh/m ³	50 kWh/m ³	100 kWh/m ³
DOC [mg/l]:	430,3	428,9	421,9	404,9	399,0
MBT [µg/l]:	5,0	29,5	37,5	40,2	9,6
DBT [µg/l]:	112,5	73,5	64,0	44,2	5,6
TBT [µg/l]:	111,0	41,5	25,0	8,0	0,8
TTBT [µg/l]:	3,0	n.d.	0,4	n.d.	n.d.
MBT [µg/l Sn]:	3,4	19,9	25,3	27,1	6,5
DBT [µg/l Sn]:	57,3	37,5	32,6	22,5	2,9
TBT [µg/l Sn]:	45,4	17,0	10,2	3,3	0,3
TTBT [µg/l Sn]:	1,0	n.d.	0,1	n.d.	n.d.
ΣOZK [µg/l Sn]:	107,2	74,4	68,3	52,9	9,7

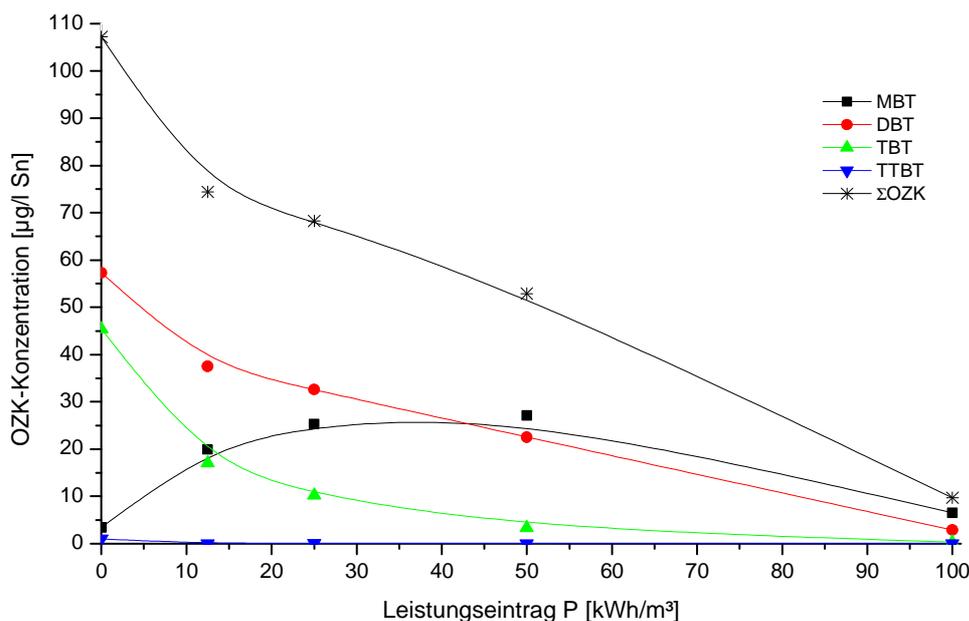


Abbildung 8.24: OZK-Abbau im Photooxidationsversuch 4 (Röhrenreaktor im Kreislaufbetrieb)

Der Vergleich des Photolyseversuches 4 mit den Photolyseversuchen 1 und 3 deutete an, dass bei gleichem Leistungseintrag und gleicher Zugabemenge an Wasserstoffperoxid zur vorgelegten Abwassercharge, jedoch geringerer DOC-bezogener H_2O_2 -Dosierung ein langsamerer OZK-Abbau resultiert.

Da die absolute DOC-Minderung in allen Fällen einheitlich in einem Bereich um $\Delta DOC = 25 \text{ mg/l}$ lag und auch das Transmissionsverhalten der Abwasserchargen weitgehende Übereinstimmung zeigte, war nicht eindeutig, inwieweit bei der Dosierung des Wasserstoffperoxids der Gehalt organischer Begleitstoffe berücksichtigt werden musste. Eine ergänzende Bestimmung der CSB-Reduktion hätte unter Umständen klären können, ob im Photooxidationsversuch 4 ein höherer Anteil an Hydroxylradikalen für die Anoxidation organischer Wasserinhaltsstoffe verbraucht worden war.

Der Verlauf der DOC-Werte zeigt, dass der photooxidative Abbauweg nach einem Leistungseintrag von $E = 50 \text{ kWh/m}^3$ weitgehend abgeschlossen war. Der bis zu einem Energieeintrag von $E = 100 \text{ kWh/m}^3$ fortgesetzte OZK-Abbau basierte auf rein photolytischem OZK-Abbau.

In weiterführenden Untersuchungen wurde der Effekt der H_2O_2 -Dosierung auf den OZK-Abbau bei unterstöchiometrischer H_2O_2 -Dosierung (nicht abreagierter Überschuss in den Photooxidationsversuchen 1 und 3) eruiert. Die Versuchsanlage wurde dazu auf Durchlauffahrweise gemäß Abbildung 8.20 umgestellt, um eine direkte Abreaktion von H_2O_2 im Vorlagetank zu unterdrücken und es möglichst weitgehend für die Bildung reaktiver OH-Radikalen durch homolytische Bindungsspaltung in der bestrahlten Zone zu nutzen.

Vor Inbetriebnahme des UV-Strahlers erfolgte wiederum eine intensive Spülung der Versuchsanlage mit der zu behandelnden Abwassercharge über eine Dauer von 30 min. Der Dosiervolumenstrom wurde auf $Q_{Dosi} = 20 \text{ l/h}$ eingestellt, der Leistungseintrag pro Durchlauf der vorgelegten Abwassercharge bezifferte sich damit auf $E = 50 \text{ kWh/m}^3$.

Dem Abwasser wurde kurz vor Eintritt in den UV-Reaktor die H_2O_2 -Lösung kontinuierlich und möglichst gleichmäßig zudosiert. Nach Einstellung eines stationären Betriebszustandes erfolgte die Beprobung des Reaktorablaufes, überschüssiges H_2O_2 wurde wiederum mittels 1-molarer Natriumsulfitlösung zerstört.

Der geschilderte Versuchsablauf wurde unter mehrfacher Variation der H_2O_2 -Dosierung wiederholt. Die Bestimmung der genauen H_2O_2 -Dosiermenge erfolgte durch Auswiegen der H_2O_2 -Vorlage. Zum Vergleich mit der Abbauleistung bei rein photolytischen Behandlung erfolgte zu Beginn ein Versuchslauf ohne H_2O_2 -Zugabe. In den Tabelle 8.14 und 8.15 sind die Versuchsparameter sowie die Analysen-ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 8.14: H_2O_2 -Dosierungen bei Photooxidationsversuchen mit Röhrenreaktor im Durchlaufbetrieb

Bezeichnung	$Q_{Dosi} \text{ [l/h]}$	Energieeintrag [kWh/m^3]	H_2O_2 -Dosierung [$\text{g } H_2O_2 / \text{g DOC}$]	H_2O_2 -Dosierung [$\text{g } H_2O_2 / \text{g CSB}$]
V0	20,0	50,0	0,00	0,00
V1	20,0	50,0	0,20	0,05
V2	20,0	50,0	0,34	0,08
V3	20,0	50,0	0,77	0,19
V4	20,0	50,0	0,97	0,24
V5	20,0	50,0	5,25	1,31

Tabelle 8.15: Abbauergebnisse der Photooxidationsversuche D0 – D5 bei Durchlaufbetrieb

	Nullprobe	D0	D1	D2	D3	D4	D5
DOC [mg/l]:	433,9	431,0	425,1	421,6	404,5	401,6	382,8
MBT [$\mu\text{g/l}$]:	9,0	85,3	84,3	92,7	94,4	96,0	89,6
DBT [$\mu\text{g/l}$]:	172,0	237,3	234,8	228,7	211,0	196,8	148,9
TBT [$\mu\text{g/l}$]:	374,0	159,5	159,6	153,3	120,9	113,5	69,2
TTBT [$\mu\text{g/l}$]:	1,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	6,1	57,6	56,9	62,6	63,7	64,8	60,5
DBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	87,7	120,9	119,7	116,6	107,5	100,3	75,9
TBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	153,1	65,3	65,3	62,8	49,5	46,5	28,3
TTBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ΣOZK [$\mu\text{g/l Sn}$]:	247,2	243,8	241,9	242,0	220,7	211,6	164,7

Bei der verwendeten Abwassercharge ergab sich nach einem Energieeintrag von $E = 50 \text{ kWh/m}^3$ unter rein photolytischen Bedingungen nahezu keine Absenkung der Gesamtkonzentration organisch gebundenen Zinns (Parameter ΣOZK), sondern lediglich eine Verschiebung innerhalb der Zusammensetzung durch die Einzelspezies MBT, DBT und TBT. Bei der Beprobung des Reaktorablaufes war in allen Versuchen D1 – D5 nicht abreagiertes Wasserstoffperoxid in nur geringen und in der Reihenfolge D1 \rightarrow D5 leicht steigenden Konzentrationen nachweisbar. Erkennbare Verbesserungen im OZK-Abbau bei unterstöchiometrischer H_2O_2 -Dosierung ergaben sich erst oberhalb einer Dosierung von $1 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{g DOC}$. Unter Berücksichtigung der vorangegangenen Photooxidationsversuche 1, 3 und 4 scheinen erst ab halbstöchiometrischer Dosierung überhaupt nennenswerte Steigerungen in der OZK-Elimination möglich zu sein, wobei weiterhin hohe Strahlungsleistungen oberhalb $E = 50 - 60 \text{ kWh/m}^3$ in das Abwasser einzutragen sind.

8.2.3. Photooxidative Behandlung in Kombination mit Aktivkohlefiltration

Wie bereits in Kapitel 8.1.3 erläutert, konnte das Transmissionsverhalten des Abwassers mittels Aktivkohlebehandlung erheblich verbessert werden (siehe Abbildung 8.15), da die das Transmissionsverhalten des Abwassers stark beeinträchtigenden organischen Substanzen ein sehr gutes Adsorptionsvermögen an Aktivkohle aufwiesen. Die Aktivkohleadsorption war somit ebenfalls potentiell geeignet, die Effektivität eines nachgeschalteten, UV-basierten Photooxidationssystems zu steigern, da neben einer höheren Quantenausbeuten in Bezug auf photolytische OZK-Abbaureaktionen auch eine Effektivitätssteigerung hinsichtlich der homolytischen Spaltung des Wasserstoffperoxids zu OH-Radikalen zu erwarten wäre.

Diesbezüglich wurde die in Kapitel 8.2.2 zuletzt beschriebene Versuchsreihe (Röhrenmodul in Durchlaufweise, Variation der H_2O_2 -Dosierung) anhand zweier kurz nacheinander aus einer Aktivkohleadsorberkolonne entnommener Abwasserchargen in gleicher Vorgehensweise wiederholt. Je eingestellter H_2O_2 -Dosiermenge erfolgte eine zweimalige Beprobung des Reaktorablaufes unter stationären Betriebszuständen (Zeitabstand: 30 min.), um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und die Konstanz des Anlagenbetriebes zu überprüfen.

Die Betriebsparameter, die H_2O_2 -Dosiermengen und die Analysenergebnisse sind in den Tabellen 8.16 und 8.17 dargestellt. Auf Grund des sehr konstanten Anlagenbetriebes und der

guten Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse sind in der Tabelle 8.17 die Mittelwerte der Einzelanalysen angegeben.

Auf einen Vergleichsversuch ohne Zugabe von Wasserstoffperoxid wurde verzichtet. Als Anhaltswerte für das Ergebnis einer rein photolytischen Behandlung können die Analysenwerte bei niedrigster Wasserstoffperoxidosis herangezogen werden.

Tabelle 8.16: H₂O₂-Dosierungen bei Photooxidationsversuchen D6 – D9 mit aktivkohlefiltriertem Abwasser

Bezeichnung	Q _{Dosi} [l/h]	Energieeintrag [kWh/m ³]	H ₂ O ₂ -Dosierung [g H ₂ O ₂ / g DOC]	H ₂ O ₂ -Dosierung [g H ₂ O ₂ / g CSB]
D6a	20,0	50,0	0,23	0,06
D6b	20,0	50,0	0,22	0,06
D7a	20,0	50,0	0,40	0,10
D7b	20,0	50,0	0,41	0,10
D8a	20,0	50,0	0,84	0,21
D8b	20,0	50,0	0,84	0,21
D9a	20,0	50,0	3,87	0,97
D9b	20,0	50,0	3,94	0,99

Tabelle 8.17: Abbauergebnisse der Photooxidationsversuche D6 – D9 mit aktivkohlefiltriertem Abwasser

	Abwasser-charge 1	D6	D7	Abwasser-charge 2	D8	D9
DOC [mg/l]:	371,3	364,6	363,6	348,2	326,0	289,2
MBT [µg/l]:	6,0	39,0	39,3	6,0	35,7	24,1
DBT [µg/l]:	191,5	77,8	74,4	176,0	38,3	12,8
TBT [µg/l]:	97,5	20,7	14,5	134,0	7,0	5,3
TTBT [µg/l]:	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MBT [µg/l Sn]:	4,1	26,4	26,5	4,1	24,1	16,3
DBT [µg/l Sn]:	97,6	39,7	37,9	89,7	19,5	6,5
TBT [µg/l Sn]:	39,9	8,5	5,9	54,9	2,9	2,2
TTBT [µg/l Sn]:	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ΣOZK [µg/l Sn]:	141,6	74,5	70,4	148,6	46,5	24,9

Auch bei den Versuchen D6 – D9 war nicht abreagiertes Wasserstoffperoxid in nur geringen und in der Reihenfolge D6 → D9 leicht steigenden Konzentrationen nachweisbar. Erkennbare Verbesserungen im OZK-Abbau bei unterstöchiometrischer H₂O₂-Dosierung ergaben sich oberhalb einer Dosierung von 0,8 g H₂O₂/g DOC. Erst deutlich oberhalb dieser H₂O₂-Dosiermenge und gleichzeitiger Steigerung der Strahlungsleistung auf oberhalb E = 50 kWh/m³ (vollständige H₂O₂-Nutzung) wären die anzustrebenden OZK-Eliminationsleistungen (Zielwerte) überhaupt erreichbar gewesen.

Die Reduktionen der DOC-Werte bestätigten noch einmal, dass ein erheblicher Anteil des zudosierten Wasserstoffperoxids (der gebildeten OH-Radikale) an der organischen Begleitmatrix abreagierte und nur zum geringen Anteil förderlich auf die OZK-Elimination wirkte.

8.3. Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen

Die in den Kapiteln 8.1 und 8.2 dargestellten Versuchsergebnisse zeigen, dass der rein photolytische oder rein photooxidative OZK-Abbau im Falle des betrachteten Abwassers nur mit sehr hohem Energie- und Chemikalieneinsatz zielführend sein kann.

Dieses primär auf dem schlechten UV-Transmissionsverhalten des Abwassers basierende Ergebnis kann durch eine adsorptive Abwasservorbehandlung mittels granulierter Aktivkohle in Teilen kompensiert werden.

Der Einsatz von Wasserstoffperoxid zur Etablierung eines photolytisch-photooxidativen OZK-Abbaus liefert erst bei hoher Chemikaliendosierung reaktions-technische Vorteile. Neben den hohen Zusatzkosten ist dieses Verfahren auf Grund der schlechten Steuerung der notwendigen H₂O₂-Dosierung in Abhängigkeit der jeweiligen DOC-Belastung des Abwassers als nicht geeignet anzusehen.

Bei der Umsetzung eines photolytischen Behandlungssystems mit vorgeschalteter Adsorptionsstufe ist von einem Energiebedarf von $E \geq 100 \text{ kWh/m}^3$ auszugehen, um die OZK-Eliminationsleistung bei den in Kap. 8.1.2 und 8.1.3 gegebenen OZK-Belastungswerten im Ansatz erreichen zu können. Die nachfolgende Wirtschaftlichkeitsbetrachtung ist auf diesen Energiebedarf ausgelegt und daher als Mindestkostenrechnung zu verstehen.

Basisdaten:

Abwassermengen:	$V_{\text{Abwasser}} =$	120	m ³ /d	=	24.000	m ³ /a
Tagesbetriebsstunden:	$t_{\text{h,d}} =$	24	h/d			
Jahresbetriebstage:	$t_{\text{d,a}} =$	200	d/a			
Jahresbetriebsstunden:	$t_{\text{h,a}} =$	4.800	h/a			
Mittlerer Abwasserdurchsatz:	$Q_{\text{mittel}} =$	5,0	m ³ /h			

Kapitaldienst der Anlagentechnik:

500 kW-Photolyseanlage, komplett	$K_{\text{UV}} =$	590.000	€
Aktivkohleadsorberkolonne (10 m ³)	$K_{\text{Adsorber}} =$	25.000	€
	$K_{\text{Invest}} =$	615.000	€
Gesamtlaufzeit:	$t_{\text{Laufzeit}} =$	10	a
Zinsfuß:	$p_{\text{Zins}} =$	8	%
Zinsfaktor:	$q_{\text{Zins}} =$	1,08	
Annuität:	$K_{\text{Annuität}} =$	91.653	€/a

Wartungs- und Reparaturkosten:

Wartungskosten inkl. Strahlerwechsel	$K_{\text{W+R}} =$	35.000	€/a
--------------------------------------	--------------------------------------	---------------	------------

Personalkosten:

Personalaufwand für Gesamtanlage:	$t_{\text{Wartung}} =$	1,50	h/d
Kosten pro Mannstunde:	$K_{\text{Mannstunde}} =$	35,00	€/h
	$K_{\text{Personal}} =$	10.500	€/a

Versicherungskosten:

	$\eta_{\text{Vers.}} =$	1,50%	der Investitionssumme
	$K_{\text{Vers.}} =$	9.225	€/a

Kosten für Aktivkohle:

Aktivkohlebedarf:	$M_{A-Kohle} =$	1,00	kg/m ³
spezifische Kosten Aktivkohle:	$K_{A-Kohle, spez.} =$	1,50	€/kg
	$K_{A-Kohle} =$	36.000	€/a

Energiekosten:

Anschlußleistung Photolyseanlage:	$E =$	520,0	kW
spezifische Energiekosten:	$K_{el., spez.} =$	0,08	€/kWh
	$K_{Energie} =$	199.680	€/a

Zusammenfassung:

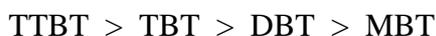
Jährliche Gesamtkosten mit Kapitaleinsatz:	$K_{ges, mKT} =$	382.058	€/a
Jährliche Gesamtkosten ohne Kapitaleinsatz:	$K_{ges, oKT} =$	290.405	€/a
spezifische Kosten mit Kapitaleinsatz:	$K_{spez, mKT} =$	15,92	€/m³
spezifische Kosten ohne Kapitaleinsatz:	$K_{spez, oKT} =$	12,10	€/m³

Sofern die OZK-Belastungswerte über die in 2. Arbeitsphase ermittelten Werte hinaus steigen (siehe 3. Arbeitsphase), ist mit einem deutlich höherem Strahlungsenergieeintrag zu kalkulieren, der in einem Größenordnungsbereich bis zu $E = 200 \text{ kWh/m}^3$ liegt (Werte wurden experimentell überprüft, auf eine Darstellung der Versuchsergebnisse wird verzichtet).

9. Untersuchungen zur Ozonung

In der Fachliteratur sind nur wenige Informationen zum oxidativen Abbau von Organozinnverbindungen mittels Ozon in wässrigen Medien beschrieben. Diese zumeist auf Modellmedien mit wenigen Organozinnspezies und sehr einfacher Begleitmatrix beschränkten Untersuchungen weisen das Ozonungsverfahren als vielversprechendes, wirksames Aufbereitungsverfahren aus, das sich das hohe Oxidationspotential des Ozons (direkte Ozonreaktion) wie auch der aus Ozon gebildeten Radikale (indirekte Ozonreaktion) zu Nutze machen [90,91].

Auch im Falle der Ozonung erfolgt der Abbau der Organozinnspezies durch sukzessive Substitution der Alkylreste durch einen anorganischen Substituenten (z.B. -Cl). Durch die Substitution der Alkylgruppe gegen einen Substituenten mit stärkerem -I-Effekt nimmt die Reaktivität dieser Komponenten ab, so dass folgende Reaktivitätsreihenfolge mit Ozon aufgestellt werden kann [90]:



Wie bereits bei der photolytischen und photooxidativen Behandlung der Abwässer beschrieben, hing auch im Falle der Ozonisierung die Anwendbarkeit und Wirtschaftlichkeit des Verfahrens primär davon ab, inwieweit durch die unvermeidbare Reaktion der organischen Begleitstoffe mit Ozon der Abbau der vorhandenen Organozinnspezies bis in den Zielkonzentrationsbereich noch mit vertretbarem Ozoneinsatz realisiert werden könnte.

9.1. Voruntersuchungen zur Eignung des Ozonungsverfahrens

In Zusammenarbeit mit der Fa. WEDECO Umwelttechnologie GmbH, wurde im Rahmen der Arbeitsphase I die Wirksamkeit und Effizienz der Ozonisierung für die gegebene Problemstellung anhand zweier Laborversuche grundsätzlich überprüft.

Die Versuche wurden in einem batchweise betriebenen Labor-Ozonungsreaktor in Blasensäulenausführung (max. Füllvolumen: 6 l) unter permanenter Registrierung und Bilanzierung des Ozonverbrauchs durchgeführt. Der pH-Wert im Reaktionsraum wurde auf pH = 7,5 eingestellt und regelmäßig kontrolliert. Die Versuchsergebnisse sind nachfolgend in Tabelle 9.1 zusammengefasst:

Tabelle 9.1: Abbauergebnisse des 1. Ozonungsversuches im Laboratorium der Fa. WEDECO

	Eingetragene Ozonmenge						
	Nullprobe	0,18 g/l O ₃	0,40 g/l O ₃	0,63 g/l O ₃	0,91 g/l O ₃	1,37 g/l O ₃	1,82 g/l O ₃
DOC [mg/l]:	107,5	103,1	99,8	88,0	69,1	40,6	16,5
DOC_{elim.} [%]:	-	4,1	7,2	18,1	35,7	62,2	84,7
MBT [µg/l]:	50,4	90,3	22,2	13,3	3,0	1,5	0,4
DBT [µg/l]:	166,8	98,1	17,7	3,9	5,9	3,9	0,6
TBT [µg/l]:	17,1	22,0	2,2	1,5	9,8	12,2	2,7
MBT [µg/l Sn]:	34,0	61,0	15,0	9,0	2,0	1,0	0,3
DBT [µg/l Sn]:	85,0	50,0	9,0	2,0	3,0	2,0	0,3
TBT [µg/l Sn]:	7,0	9,0	0,9	0,6	4,0	5,0	1,1
ΣOZK [µg/l Sn]:	126,0	120,0	24,9	11,6	9,0	8,0	1,7

Mit einem Ozoneintrag von rund 1,8 g/l O₃ konnten rund 99% der gesamten Organozinn-spezies eliminiert werden. Simultan wurden 86% der organischen Begleitmatrix (gemessen als DOC) vollständig abgebaut. Der Ozonverbrauch liegt dabei in für Industrieabwässer ähnlicher Belastung typischen und wirtschaftlich vertretbaren Bereich. Der TBT-Gehalt der untersuchten Abwassercharge lag im Vergleich zu den mittleren Belastungswerten (siehe Kapitel 5) ungewöhnlich niedrig. Die TBT-Analysenwerte wiesen Schwankungen auf, die nur eine erste Abschätzung zur erforderlichen O₃-Dosis zuließen. Im Laufe der Reaktion war auf eine Absenkung des pH-Wertes im Reaktor zu verzeichnen. Der pH-Wert wurde durch Zugabe 1-molarer Natronlauge regelmäßig auf pH = 7,5 korrigiert.

Tabelle 9.2: Abbauergebnisse des 2. Ozonungsversuches im Laboratorium der Fa. WEDECO

	Eingetragene Ozonmenge					
	Nullprobe	0,34 g/l O ₃	0,66 g/l O ₃	0,95 g/l O ₃	1,48 g/l O ₃	2,20 g/l O ₃
DOC [mg/l]:	95,5	93,5	73,8	50,5	26,9	15,2
DOC_{elim.} [%]:	-	2,1	22,7	47,1	71,8	84,1
MBT [µg/l]:	8,9	41,5	1,5	0,7	0,3	0,3
DBT [µg/l]:	39,2	21,6	2,0	0,6	0,2	0,4
TBT [µg/l]:	44,0	2,4	0,0	1,2	1,0	0,7
MBT [µg/l Sn]:	6,0	28,0	1,0	0,5	0,2	0,2
DBT [µg/l Sn]:	20,0	11,0	1,0	0,3	0,1	0,2
TBT [µg/l Sn]:	18,0	1,0	0,0	0,5	0,4	0,3
ΣOZK [µg/l Sn]:	44,0	40,0	2,0	1,3	0,7	0,7

Mit einem Ozoneintrag von rund 2,2 g/l O₃ konnten rund 98% der gesamten Organozinn-spezies abgebaut und auch der TBT-Zielwert erreicht werden. Simultan wurden rund 85% der organischen Begleitmatrix (gemessen als DOC) eliminiert. Der Ozonverbrauch lag dabei weiterhin in für Industrieabwässer ähnlicher Belastung typischen und wirtschaftlich vertretbaren Bereich.

Unter Berücksichtigung des OZK-Analyseverfahrens ließen die Analysenergebnisse erkennen, dass die geforderte OZK-Eliminationsleistung bereits bei einem Ozoneintrag von ca. 1 g/l O₃ erreichbar schien. Zusammenfassend konnte nach diesem Erkenntnisstand festgestellt werden, dass die Ozonolyse für die vorliegende Problemstellung ein qualifiziertes und zielführendes Verfahren darstellte.

9.2. Laboruntersuchungen zum Ozonungsverfahren

In Zusammenarbeit mit der Fa. WEDECO Umwelttechnologie GmbH wurde eine Pilotanlage zur batchweisen Ozonisierung von oben beschriebenen Abwasserproben installiert (siehe Abbildungen 9.1 und 9.2).

Der Ozonungsreaktor war als Blasensäulenreaktor mit einem Gesamtvolumen von 12 l ausgeführt, in den am Reaktorboden über eine feinporige Glasfritte der ozonhaltige Produktgasstrom eingetragen wurde. Zur Verbesserung des Ozoneintrags- und Durchmischungsverhaltens im Reaktor war zusätzlich eine Kreislaufpumpe installiert, die den Reaktorinhalt im Gegenstrom zu den aufsteigenden Gasblasen umwälzte. Alternativ dazu konnte der Ozoneintrag auch mittels einer Venturi-Mischdüse erfolgen. Der Ozonungsreaktor

war mit einer pH-Mess- und -Regeleinrichtung ausgerüstet, über die eine Dosierpumpe zur Zugabe von Natronlauge im Laufe der Ozonungsreaktion angesteuert wurde.

Zur Herstellung des Ozongases stand ein Labor-Ozongenerator Typ Modular 4 HC der Fa. Ozomatic zur Verfügung (Nennproduktionsleistung: 4 g/h O₃ aus Sauerstoff). Der Ozongenerator wurde über einen Sauerstoffherzeuger (Pressure-Swing-Adsorber-Anlage (PSA) Typ AS-12 der Fa. Airsep Corporation, Reinheit des Sauerstoffgases: > 90%) mit Sauerstoffgas versorgt.

Der Produktgasvolumenstrom wurde am Ozongenerator über ein Nadelventil eingestellt und an einem Schwebekörper-Durchflussmengenmesser abgelesen. Die Ozonkonzentrationen im Produktgasstrom und im Offgasstrom wurden mittels zweier Ozonmessgeräte des Typs BMT 964 C erfasst und zur Bilanzierung des Ozoneintrags online aufgezeichnet. Die Zerstörung des im Offgas vorhandenen Restozons erfolgte mittels eines thermischen Restozonvernichters.

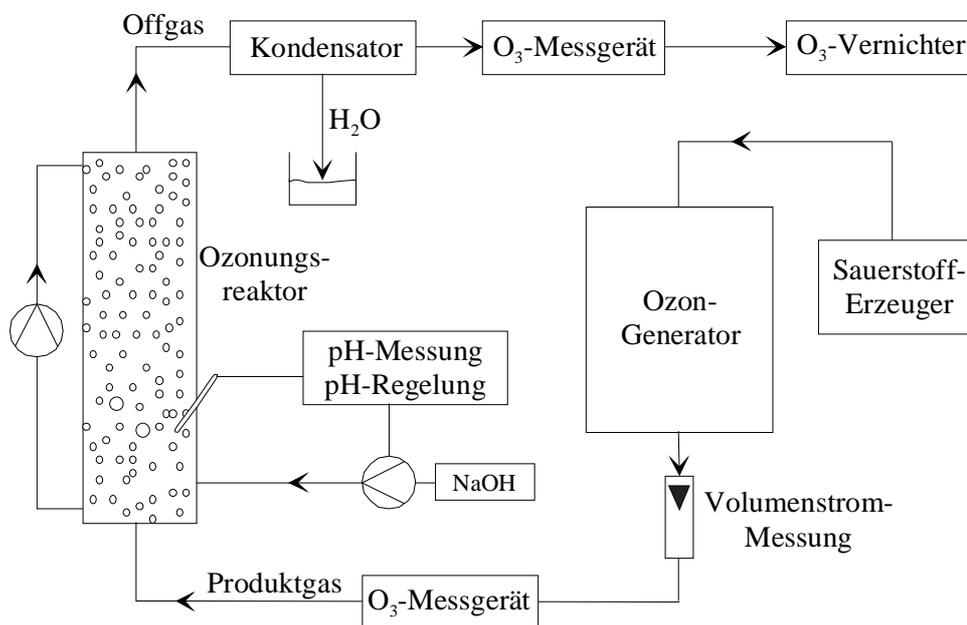


Abbildung 9.1: Schematischer Aufbau der Ozonisierungsanlage im Technikum der Universität Paderborn



Abbildung 9.2: Foto der Ozonisierungsanlage

Die Ozonisierungsversuche wurden satzweise unter Vorlage eines Abwasservolumens von 5 l oder 10 l durchgeführt. Der ozonhaltige Produktgasstrom wurde durchgängig auf $Q_{O_{3on}} = 30$ l/h einreguliert, mit dieser Einstellung waren ein mittelblasiges Blasenbild und eine gute Vermischung im Reaktor gewährleistet. Mittels eines Potentiometers konnte die Leistung des Ozongenerators und mithin die Ozonkonzentration im Produktgas stufenlos reguliert werden.

Vor Zuführung des Produktgases wurde die Anlage mit der vorgelegten Abwassercharge stets intensiv gespült, um Adsorptionseffekte der OZK an medienberührenden Anlagenkomponenten und Oberflächen während der Ozonisierung weitgehend auszuschalten (Entnahme einer Nullprobe vor Versuchsbeginn).

Im Rahmen der beiden ersten Ozonisierungsversuche wurde zunächst der Ozoneintrag und das Abbauverhalten in der neu erstellten Pilotanlage eruiert. Die dazu verwendete Abwasserprobe wies im Unterschied zu den vorangegangenen Laborversuchen zur Eignung des Ozonungsverfahrens höhere Gehalte an organischen Begleitstoffen (DOC) und Organozinnspesies (OZK) auf. Um den analytischen Aufwand zu begrenzen wurden im Laufe des Versuches zunächst jeweils nur 2 Proben entnommen. In nachfolgender Tabelle sind die Analyseergebnisse in Abhängigkeit des zum Probenahmezeitpunktes erfolgten Ozoneintrages wiedergegeben (Tabelle 9.3)

Tabelle 9.3: Abbauergebnisse der Ozonungsversuche 1 und 2

	Ozonungsversuch 1			Ozonungsversuch 2		
	Nullprobe	0,98 g/l O ₃	1,65 g/l O ₃	Nullprobe	1,04 g/l O ₃	2,08 g/l O ₃
DOC [mg/l]:	273,8	265,2	229,9	255,1	185,5	134,2
DOC_{elim.} [%]:	-	3,1	16,0	-	27,3	47,4
MBT [µg/l]:	38,7	9,3	4,2	9,5	0,4	0,2
DBT [µg/l]:	54,5	3,6	2,0	80,2	n.d.	n.d.
TBT [µg/l]:	115,7	0,8	0,2	112,8	n.d.	n.d.
TTBT [µg/l]:	0,6	n.d.	n.d.	0,6	n.d.	n.d.
MBT [µg/l Sn]:	26,1	6,3	2,8	6,4	0,3	0,1
DBT [µg/l Sn]:	27,8	1,8	1,0	40,9	n.d.	n.d.
TBT [µg/l Sn]:	47,4	0,3	0,1	46,2	n.d.	n.d.
TTBT [µg/l]:	0,2	n.d.	n.d.	0,2	n.d.	n.d.
ΣOZK [µg/l Sn]:	101,5	8,4	3,9	93,7	0,3	0,1

Der Vergleich der Analysenwerte der beiden Nullproben verdeutlicht das bei allen Ozonungsversuchen aufgetretene Problem, dass die im Zuge der Anlagenspülung erfolgende Adsorption der OZK an Behälterwandungen und sonstigen medienberührenden Anlagenteilen stets unterschiedlich intensiv ausfiel. Auch bei Verwendung derselben Abwassercharge resultierten zum Teil erheblich variierende OZK-Startkonzentrationen, wodurch die Durchführung vergleichender Versuchsserien bzw. Versuchsserien zur Bestimmung des Einflusses einzelner Prozessparameter sehr stark erschwert wurde oder nur beschränkt aussagekräftige Ergebnisse erarbeitet werden konnten.

Die Ozonungsversuche 1 und 2 bestätigten die guten Abbauergebnisse der bei der Fa. WEDECO durchgeführten Laborversuche auch bei höheren DOC- und OZK-Konzentrationen. Zudem wurde die Vermutung aus den vorangegangenen Versuchen

untermauert, dass bereits eine Ozondosis von $D(O_3) \approx 1 \text{ g/l}$ ausreicht, um die anzustrebenden OZK-Zielwerte erreichen zu können.

Der Ozonungsreaktor wurde während der Ozonungsversuche 1 und 2 mit einem hohen Ozon-Überschuss betrieben. Die Ozonkonzentration im Produktgasstrom betrug $c_{(O_3, \text{Prod.})} = 105 \text{ g/Nm}^3$, während im Offgas Ozonkonzentrationen in Höhe $c_{(O_3, \text{Offgas})} = 60 - 70 \text{ g/Nm}^3$ gemessen wurden.

Wie bei den photooxidativen Abbauprobungen wurde ein Teil des eindosierten Oxidationsmittels für die (Total-)Oxidation der organischen Begleitmatrix verbraucht. Allerdings verlief der Abbau der OZK im Unterschied zur Photooxidation mit H_2O_2 im niedrigeren Konzentrationsbereich effektiver. Das hohe Oxidationspotential des gelösten Ozons, welches im Unterschied zu Wasserstoffperoxid direkte Abbaureaktionen ohne vorherige Aktivierung ermöglicht, schien sich hier vorteilhaft auszuwirken.

Auf Grund der sehr positiven Ergebnisse bei der Anwendung des Ozonungsverfahrens für die OZK-Elimination wurden nachfolgend zwei Versuchsserien an zwei unterschiedlichen Abwasserchargen mit folgenden Zielstellungen durchgeführt (die Konzeptionierung der zweiten Versuchsserie basierte auf den Ergebnissen und Erkenntnissen der ersten Serie):

- eine genauere Erfassung des OZK- und DOC-Abbaus sowie eine genauere Eingrenzung des Ozonbedarfes zur Einhaltung der OZK-Zielwerte (Verkürzung der Probenahmeintervalle)
- Erfassung der Abhängigkeit des OZK-Abbaus vom pH-Wert
- Einfluss der Ozonkonzentration im Produktgas auf den OZK-Abbau und den Ozonbedarf

In Tabelle 9.4 sind die Betriebsparameter der Einzelversuche der 1. Serie aufgelistet:

Tabelle 9.4: Variation der Betriebsparameter in Versuchsserie 1 mit Abwassercharge 1

Versuch	Gaseintrags-system	Reaktions-volumen	pH-Wert	Produktgas-konzentration	Produktgas-volumenstrom
V3	Blasensäule	5 l	5,0	105,0 g/Nm ³ O ₃	30 l/h
V4	Blasensäule	5 l	7,5	105,0 g/Nm ³ O ₃	30 l/h
V5	Blasensäule	5 l	9,0	105,0 g/Nm ³ O ₃	30 l/h
V6	Blasensäule	5 l	7,5	79,5 g/Nm ³ O ₃	30 l/h
V7	Blasensäule	5 l	7,5	79,5 g/Nm ³ O ₃	30 l/h
V8	Blasensäule	5 l	7,5	41,5 g/Nm ³ O ₃	30 l/h
V9	Blasensäule	5 l	5,0	105,0 g/Nm ³ O ₃	30 l/h
V10	Blasensäule	5 l	7,5	105,0 g/Nm ³ O ₃	30 l/h
V11	Blasensäule	5 l	9,0	105,0 g/Nm ³ O ₃	30 l/h
V12	Venturidüse	5 l	7,5	105,0 g/Nm ³ O ₃	30 l/h

In allen Versuchen V3 – V12 wurden die Probenahmeintervalle deutlich kürzer gewählt, um den OZK-Abbau in Abhängigkeit der eingetragenen Ozondosis bzw. den Ozonbedarf genauer zu dokumentieren.

Sämtliche Versuche wurden mit einem Ozon-Überschuss im Produktgas durchgeführt. In Abhängigkeit der Produktgaskonzentration konnten im Offgas mit zeitlicher Verzögerung

Restozonkonzentrationen im Bereich von $c_{(O_3, \text{Offgas.})} = 27,5 \text{ g/Nm}^3 \text{ O}_3$ bei niedrigstem O_3 -Gehalt im Produktgas bis $c_{(O_3, \text{Offgas.})} = 65 \text{ g/Nm}^3 \text{ O}_3$ bei höchstem O_3 -Gehalt im Produktgas gemessen werden.

Die Versuche V3 – V5 dienten der Ermittlung des pH-Einflusses auf den OZK-Abbau im pH-Bereich zwischen $\text{pH} = 5,0 - 9,0$. Diese Versuchsgruppe wurde zur Absicherung der Ergebnisse zu einem späteren Zeitpunkt mit einem hinsichtlich der Organozinngehalte nachkonditionierten, höher belasteten Abwasser wiederholt (V9 – V11).

Da der Abbau der OZK in der Flüssigphase in Konkurrenz zur Oxidation organischer Abwasserinhaltsstoffe abläuft, sollte anhand der Versuche V6 – V8 ermittelt werden, ob durch Veränderung des Ozoneintrages in die Flüssigphase (hier realisiert durch Variation der O_3 -Konzentration im Produktgas) die Selektivität der Ozonreaktionen zu Gunsten des OZK-Abbaus verändert werden könnte. Schließlich diene der Versuch V12 dem Leistungsvergleich des Blasensäulensystems mit dem alternativ zur Verfügung stehenden Venturi-System.

Auf eine Darstellung sämtlicher Analysenergebnisse der Einzelversuche wird verzichtet. Stattdessen zeigt Tabelle 9.5 eine Übersicht der Abbauergebnisse der Versuche V3 – V12 unter Angabe der Start- und Endkonzentrationen sowie der für das erreichte Reinigungsergebnis eingetragenen Ozonmenge.

Tabelle 9.5: Ergebnisse der Ozonierungsversuche in Versuchsserie 1 (oben: OZK-Konz; unten: Konzentrationsangaben bez. auf Sn)

Versuch	DOC ₀ [mg/l]	DOC _E [mg/l]	DOC _{el.} [%]	MBT ₀ [µg/l]	MBT _E [µg/l]	DBT ₀ [µg/l]	DBT _E [µg/l]	TBT ₀ [µg/l]	TBT _E [µg/l]	TTBT ₀ [µg/l]	TTBT _E [µg/l]	O ₃ -Dosis [g/l]
V3	269,3	245,7	8,8	7,6	41,1	88,1	22,8	115,0	0,2	0,7	n.d.	0,61
V4	264,3	243,1	8,0	5,2	8,8	26,6	8,9	54,4	n.d.	0,4	n.d.	0,77
V5	256,2	234,9	8,3	10,1	0,3	77,5	1,2	90,1	n.d.	0,2	n.d.	0,73
V6	264,2	249,5	5,6	3,4	3,4	66,6	6,4	77,6	n.d.	0,2	n.d.	0,54
V7	261,2	240,5	7,9	3,2	12,0	74,2	23,0	94,0	0,2	0,2	n.d.	0,55
V8	264,4	245,6	7,1	8,0	6,0	72,8	11,4	81,8	n.d.	0,2	n.d.	0,55
V9	259,6	221,6	14,6	265,0	30,4	241,0	34,2	123,0	n.d.	5,0	n.d.	0,81
V10	267,1	242,6	9,2	142,0	23,6	78,0	14,4	115,0	0,4	n.d.	n.d.	0,67
V11	258,7	226,4	12,5	318,0	38,0	440,0	31,4	295,0	2,6	9,0	n.d.	0,91
V12	264,4	229,7	13,1	149,0	27,8	76,0	35,0	190,0	0,3	1,5	n.d.	0,82

Versuch	MBT ₀ [µg/l Sn]	MBT _E [µg/l Sn]	DBT ₀ [µg/l Sn]	DBT _E [µg/l Sn]	TBT ₀ [µg/l Sn]	TBT _E [µg/l Sn]	TTBT ₀ [µg/l Sn]	TTBT _E [µg/l Sn]	ΣOZK ₀ [µg/l Sn]	ΣOZK _E [µg/l Sn]	O ₃ -Dosis [g/l]
V3	5,1	27,8	44,9	11,6	47,1	0,08	0,24	n.d.	97,3	39,5	0,61
V4	3,5	5,9	13,6	4,5	22,3	n.d.	0,14	n.d.	39,5	10,5	0,77
V5	6,8	0,2	39,5	0,6	36,9	n.d.	0,07	n.d.	83,3	0,8	0,73
V6	2,3	2,3	33,9	3,3	31,8	n.d.	0,07	n.d.	68,1	5,6	0,54
V7	2,2	8,1	37,8	11,7	38,5	0,08	0,07	n.d.	78,5	19,9	0,55
V8	5,4	4,1	37,1	5,8	33,5	n.d.	0,07	n.d.	76,1	9,9	0,55
V9	178,9	20,5	122,8	17,4	50,4	n.d.	1,7	n.d.	353,8	38,0	0,81
V10	95,9	15,9	39,8	7,3	47,1	0,16	n.d.	n.d.	182,8	23,4	0,67
V11	214,7	25,7	224,3	16,0	120,8	1,06	3,1	n.d.	562,9	42,7	0,91
V12	100,6	18,8	38,7	17,8	77,8	0,12	0,5	n.d.	217,6	36,7	0,82

Eine Abhängigkeit des OZK-Abbaus vom pH-Wert der wässrigen Phase war in beiden Versuchsgruppen V3 – V5 sowie V9 – V11 nicht eindeutig zu erkennen.

In der Versuchsgruppe V3 – V5 wurden die Probenahmeintervalle zunächst noch zu lang gewählt, zudem erschwerten die Schwankungen in den OZK-Konzentrationen der Nullproben die Vergleichbarkeit der Analyseergebnisse.

In der Versuchsgruppe V9 – V11 sollten durch Nachdosierung der einzelnen Organozinnspezies höhere OZK-Ausgangskonzentrationen realisiert werden, um einerseits die pH-Abhängigkeit des OZK-Abbaus besser herausarbeiten zu können und andererseits den Ozonbedarf bei höherer OZK-Belastung zu eruieren. Allerdings war es trotz intensiven Durchmischens der Abwasservorlage nicht möglich gewesen, ein vollständiges Nachlösen und homogenes Verteilen der einzeln in Diethylether gelösten OZK-Spezies zu erzielen (siehe OZK-Belastungsunterschiede in den Nullproben der Versuche V9 – V11).

In der Abbildung 9.3 sind jeweils die MBT-, DBT- und TBT-Abbaukurven der drei Versuche V9 – V11 dargestellt. Die Konzentrationsunterschiede in den Versuchen berücksichtigend, zeigen die Abbaukurven ähnliche Verläufe, was auf einen allenfalls geringen pH-Einfluss hindeutete.

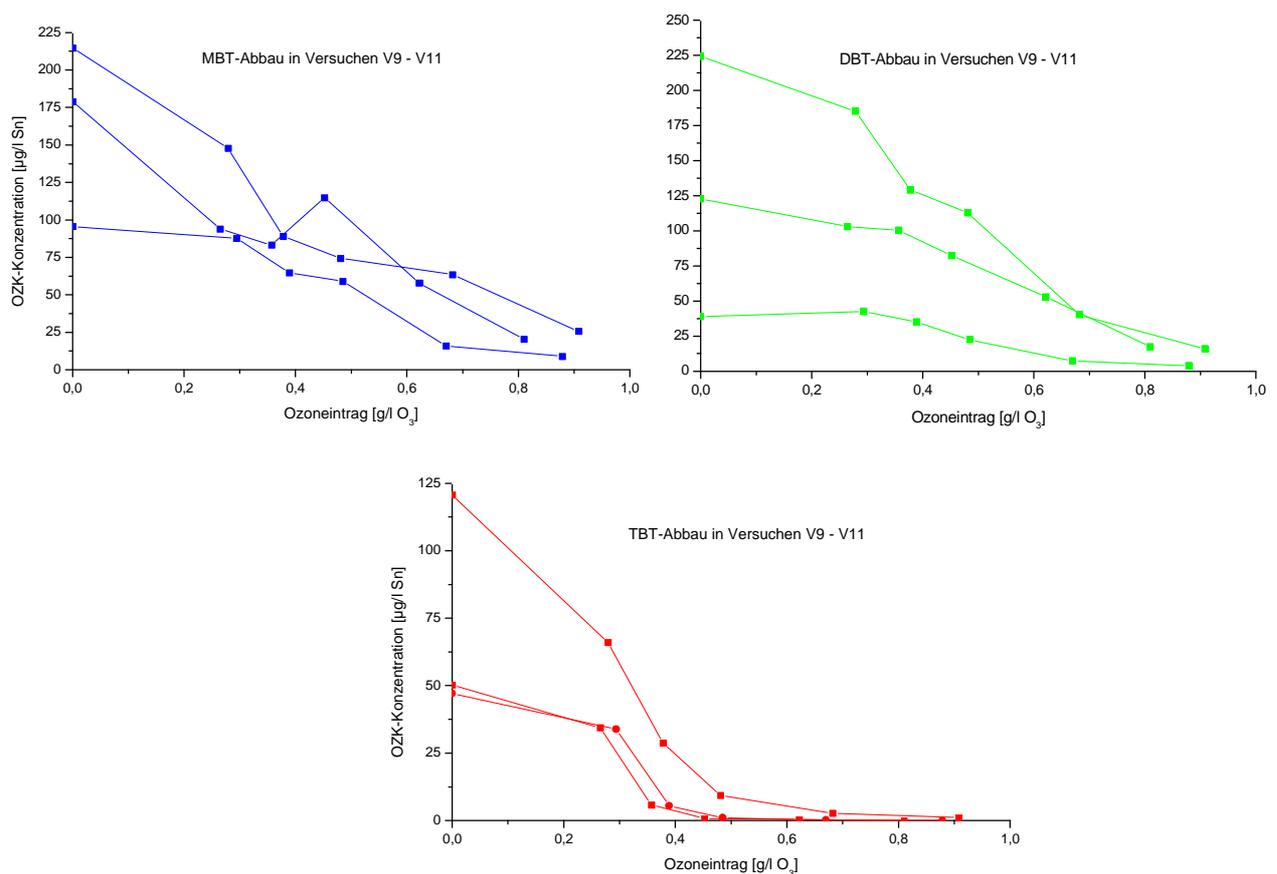


Abbildung 9.3: Vergleich der OZK-Einzelspezies-Elimination in den Versuchen V9 – V11 in Abhängigkeit des pH-Wertes

Mit Ausnahme des am höchsten OZK-belasteten Versuches V11 (geringfügige Überschreitung des TBT-Zielwertes) konnte mit einer Ozon-Dosis im Bereich $D(\text{O}_3) = 0,55 - 0,9 \text{ g/l}$ die Unterschreitung aller gesetzten OZK-Zielwerte bei allen Ausgangskonzentrationen erreicht werden.

Der Vergleich der Ergebnisse aus der Gruppe V6 – V8 mit den anderen Versuchsergebnissen deutete an, dass durch gezielteren Ozoneintrag eine effektivere Nutzung des eingetragenen Ozons für den OZK-Abbau möglich schien.

Im Leistungsvergleich Venturidüse vs. Blasensäule (siehe V10 und V12) zeigten sich im Venturi-Reaktor, bedingt durch die geringere Blasengröße und die größere Turbulenz, die Vorteile im Ozon-Eintragsvermögen (Ausnutzung des Produktgases). Signifikante Auswirkungen auf den OZK-Abbau konnten nicht festgestellt werden. Zur Unterschreitung der Zielwerte waren im Vergleich zur Blasensäule sehr ähnliche Ozondosen in das Abwasser einzutragen (Abbildung 9.4).

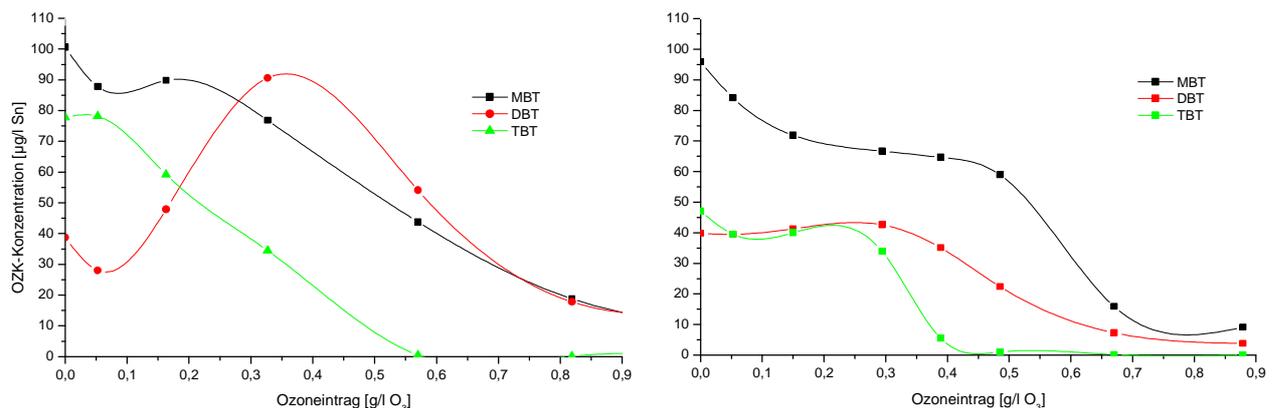


Abbildung 9.4: Vergleich des OZK-Abbaus mittels Venturi-Reaktor (links) und Blasensäule (rechts)

Im Rahmen der zweiten Versuchsserie an einer anderen Abwassercharge sollten schwerpunktmäßig noch einmal die beiden Aspekte

- pH-Abhängigkeit des OZK-Abbaus und
- Einfluss des Ozoneintrags auf den OZK-Abbau und den Ozonbedarf

genauer betrachtet werden. Zu diesem Zwecke wurde die in der Tabelle 9.6 dargestellte Versuchsserie aus neun Einzelversuchen aufgestellt und abgearbeitet:

Tabelle 9.6: Variation der Betriebsparameter in Versuchsserie 2

Versuch	Gaseintrags-system	Reaktions-volumen	pH-Wert	Produktgas-konzentration	Produktgas-volumenstrom
V13	Blasensäule	10 l	7,5	105,0 g/Nm ³ O ₃	30 l/h
V14	Blasensäule	10 l	7,5	79,5 g/Nm ³ O ₃	30 l/h
V15	Blasensäule	10 l	7,5	41,5 g/Nm ³ O ₃	30 l/h
V16	Blasensäule	10 l	9,0	105,0 g/Nm ³ O ₃	30 l/h
V17	Blasensäule	10 l	9,0	79,5 g/Nm ³ O ₃	30 l/h
V18	Blasensäule	10 l	9,0	41,5 g/Nm ³ O ₃	30 l/h
V19	Blasensäule	10 l	5,0	105,0 g/Nm ³ O ₃	30 l/h
V20	Blasensäule	10 l	5,0	79,5 g/Nm ³ O ₃	30 l/h
V21	Blasensäule	10 l	5,0	41,5 g/Nm ³ O ₃	30 l/h

Allerdings lieferte die Versuchsserie wegen unerwarteter Probleme bei der Aufarbeitung der Proben für die OZK-Analytik nur sehr bedingt verwertbare Ergebnisse.

Diese Probleme umfassten die Derivatisierung der Organozinnverbindungen mittels Natriumtetraethylborat in wässriger, pH-gepufferter Lösung, die bei simultaner Extraktion mit Iso-Hexan erfolgt. Nach gleichzeitiger Zugabe des Derivatisierungsmittels und des Iso-Hexans traten bei vielen Proben leichte bis intensive Gelbfärbungen auf, die mit zunehmender Derivatisierungszeit an Intensität verloren. Nur bei wenigen Proben war diese Verfärbung nach einer Derivatisierungszeit von 45 min ganz verschwunden, wobei eine leichte milchige Trübung zurückblieb. Bei der Mehrzahl der gelbgefärbten Proben ließ sich im weiteren eine gelbe, schleimige Ausflockung beobachten, die teilweise an den Glaswandungen haften blieb. Durch die Flockung und die damit verbundene Suspensionsbildung war eine exakte Trennung der organischen Phase von der wässrigen Phase nicht möglich, weil sich die schleimigen Flocken an der Phasengrenze ansammelten. Da die Flockung aus einer Reaktion des Derivatisierungsmittels mit einer spezifischen, im Abwasser vorhandenen Substanz zu resultierte, war zudem keine vollständige Derivatisierung der in der Probe enthaltenen Organozinnspezies zu gewährleisten. Darüber hinaus konnten Adsorptionsprozesse der OZK an den Flocken zu einer weiteren Beeinträchtigung des Analyseverfahrens führen.

Die zweite Versuchsserie lieferte über die verwertbaren Analysenergebnisse der Versuche 14, 17 und 20 noch einmal eine Bestätigung zu dem in Versuchsserie 1 vermuteten geringen Einfluss des pH-Wertes im Reaktionsraum auf den OZK-Abbau (Abbildung 9.5):

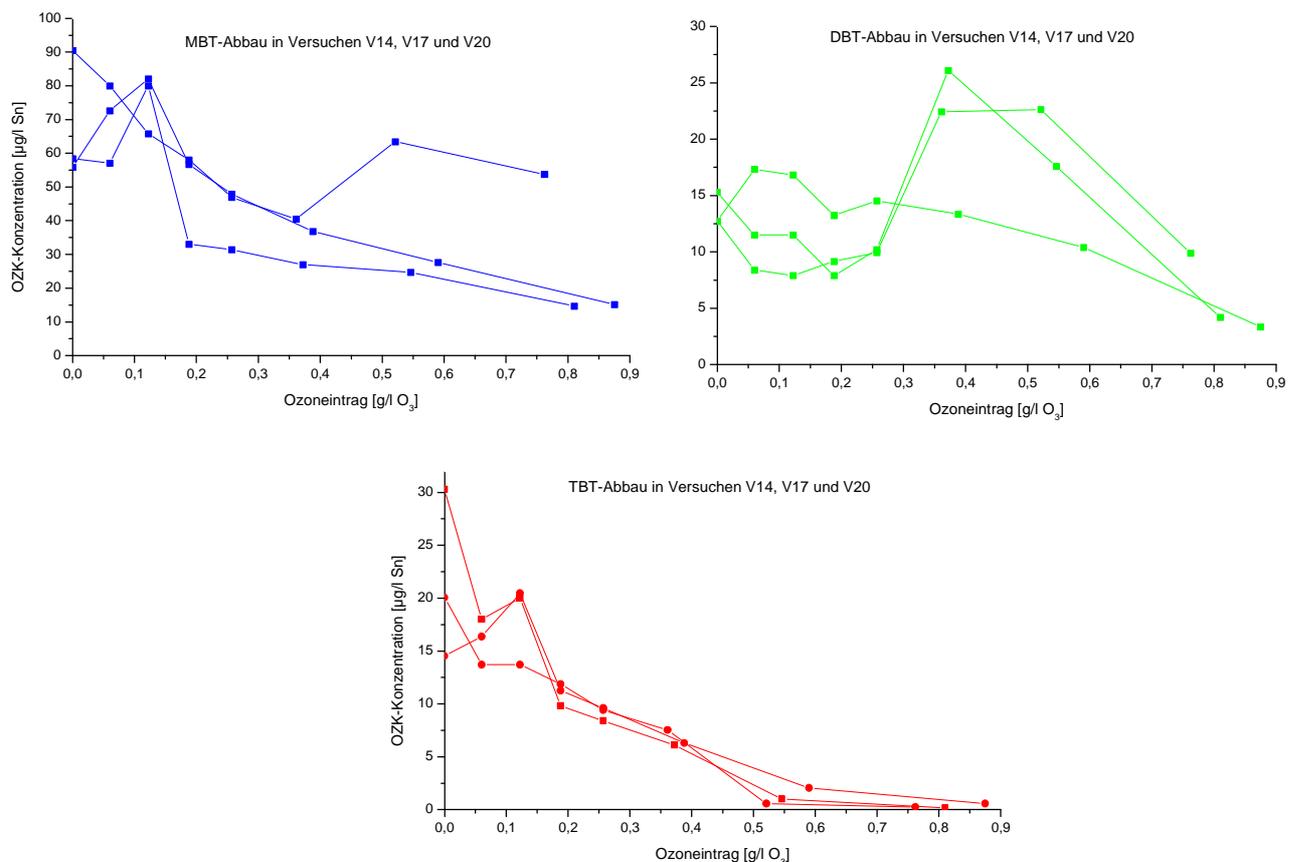


Abbildung 9.5: Vergleich der OZK-Einzelspezies-Elimination in den Versuchen V14, V17 und V20 in Abhängigkeit des pH-Wertes

Über die Erfassung der AOX-Konzentrationen im wässrigen Medium ergab sich allerdings ein neuer Aspekt in Bezug auf die pH-Einstellung im Reaktionsraum.

In Abbildung 9.6 ist die Entwicklung der AOX-Konzentrationen im Laufe der Versuche V13, V16 und V19 dargestellt. Diese zeigt, dass die AOX-Bildung in dem mit Chlorid und organischen Substanzen belastetem Abwasser unter schwach alkalischen Bedingungen wirkungsvoll unterdrückt werden kann, während die AOX-Konzentrationen unter neutralen bis sauren Bedingungen Werte erreichen können, die ggf. eine Nachbehandlung erforderlich machen könnten.

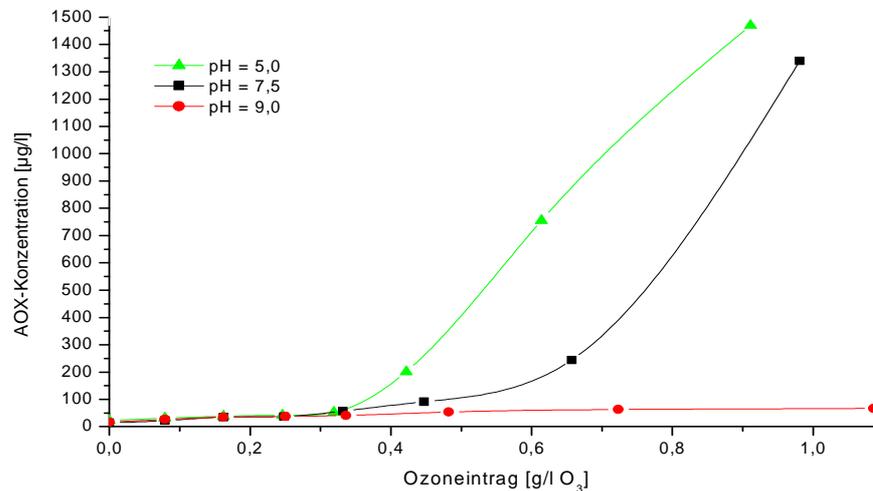


Abbildung 9.6: AOX-Bildung während der Ozonung in Abhängigkeit des pH-Wertes

Die Erkenntnisse aus der ersten Versuchsserie berücksichtigend wurde daher entschieden, die weiteren Untersuchungen zum OZK-Abbau mittels Ozon im alkalischen Milieu in einem pH-Bereich um pH = 9,0 durchzuführen.

Im weiteren Verlauf der Laboruntersuchungen sollte geklärt werden, inwieweit Veränderungen in der Zusammensetzung des Abwassers – berücksichtigend die Parameter DOC, OZK-Konzentration und elektrische Leitfähigkeit (Salzgehalt) – Auswirkungen auf die OZK-Eliminationsleistung mittels Ozon bzw. den spezifischen Ozonbedarf haben würden (Versuchsserie 3).

Zu diesem Zweck wurden über einen Zeitraum von drei Wochen insgesamt 21 Abwasserproben gesammelt und auf o.a. Parameter analysiert. Aus diesen 21 Proben wurden insgesamt sechs Proben ausgewählt, die möglichst weit differierende DOC-, OZK- und Salzgehalte aufwiesen. Diese sechs Proben wurden nach o.a. Vorgehensweise in der Labor-Ozonungsanlage behandelt.

Die Belastungswerte der sechs ausgewählten Proben sowie das Versuchsprogramm der Versuchsserie 3 sind in nachfolgenden Tabellen 9.7 und 9.8 zusammengestellt:

Tabelle 9.7: Belastungswerte der sechs ausgewählten Abwasserproben in Versuchsserie 3

Probe	DOC [mg/l]	elektr. Lf. [mS/cm]	MBT [µg/l]	DBT [µg/l]	TBT [µg/l]	TTBT [µg/l]
1	376	120,1	60,0	940,0	670,0	4,0
2	325	144,4	27,5	925,0	73,5	3,3
3	276	198,3	68,9	312,7	27,4	1,9
4	395	176,2	25,2	394,8	42,1	12,9
5	155	101,2	33,2	958,0	663,0	2,0
6	685	83,0	47,5	963,0	595,5	7,5

Tabelle 9.8: Variation der Betriebsparameter in Versuchsserie 3

Versuch	Abwasserprobe	Gaseintragsystem	Reaktionsvolumen	pH-Wert	Produktgaskonzentration	Produktgasvolumenstrom
V22	1	Blasensäule	5 l	9,0	105,0 g/Nm ³ O ₃	30 l/h
V23	1	Blasensäule	5 l	9,0	105,0 g/Nm ³ O ₃	30 l/h
V24	1	Venturidüse	5 l	9,0	105,0 g/Nm ³ O ₃	30 l/h
V25	1	Venturidüse	5 l	9,0	105,0 g/Nm ³ O ₃	30 l/h
V26	2	Blasensäule	5 l	9,0	105,0 g/Nm ³ O ₃	30 l/h
V27	2	Venturidüse	5 l	9,0	105,0 g/Nm ³ O ₃	30 l/h
V28	3	Blasensäule	5 l	9,0	105,0 g/Nm ³ O ₃	30 l/h
V29	3	Venturidüse	5 l	9,0	105,0 g/Nm ³ O ₃	30 l/h
V30	4	Blasensäule	5 l	9,0	105,0 g/Nm ³ O ₃	30 l/h
V31	4	Venturidüse	5 l	9,0	105,0 g/Nm ³ O ₃	30 l/h
V32	5	Blasensäule	5 l	9,0	105,0 g/Nm ³ O ₃	30 l/h
V33	5	Venturidüse	5 l	9,0	105,0 g/Nm ³ O ₃	30 l/h
V34	6	Blasensäule	5 l	9,0	105,0 g/Nm ³ O ₃	30 l/h
V35	6	Venturidüse	5 l	9,0	105,0 g/Nm ³ O ₃	30 l/h

Auf eine Darstellung sämtlicher Analysenergebnisse der Einzelversuche wird wiederum verzichtet und stattdessen eine tabellarische Übersicht (Tabellen 9.9a und 9.9b) der Abbauergebnisse der Versuche V22 – V35 unter Angabe der Start- und Endkonzentrationen sowie der für das erreichte Reinigungsergebnis eingetragenen Ozonmenge angegeben.

Tabelle 9.9a.: Ergebnisse der Ozonierungsversuche in Versuchsserie 3 (OZK-Konzentrationen)

Versuch	DOC ₀ [mg/l]	DOC _E [mg/l]	DOC _{el} [%]	MBT ₀ [µg/l]	MBT _E [µg/l]	DBT ₀ [µg/l]	DBT _E [µg/l]	TBT ₀ [µg/l]	TBT _E [µg/l]	TTBT ₀ [µg/l]	TTBT _E [µg/l]	O ₃ -Dosis [g/l]
V22	376,2	336,1	10,7	32,4	15,0	881,5	54,0	628,0	2,5	3,6	n.d.	0,89
V23	360,6	341,2	5,4	43,6	6,4	939,0	42,1	665,5	0,5	3,4	n.d.	0,88
V24	356,0	342,5	3,8	47,0	3,7	939,0	10,4	560,5	1,0	1,0	n.d.	0,85
V25	376,8	332,6	11,7	59,5	2,6	939,0	11,0	558,0	1,0	1,0	n.d.	0,85
V26	325,0	284,0	12,6	25,8	3,1	853,5	18,7	68,8	0,8	2,2	n.d.	0,54
V27	317,8	258,1	18,8	26,5	0,4	921,5	4,6	70,8	1,0	2,9	n.d.	0,63
V28	276,2	235,9	14,6	41,1	4,0	265,0	16,8	25,2	4,4	1,6	0,4	0,50
V29	271,0	235,3	13,1	65,3	0,5	303,5	3,9	12,0	n.d.	0,90	n.d.	0,50
V30	395,0	357,5	9,5	20,5	2,4	313,0	11,7	38,0	1,0	12,2	0,4	0,55
V31	395,0	347,0	12,2	23,7	2,3	383,5	5,7	33,8	n.d.	12,5	n.d.	0,47
V32	155,5	119,0	23,4	15,2	4,9	950,0	28,7	641,0	3,0	1,5	n.d.	0,63
V33	152,0	86,5	43,1	28,1	0,6	950,0	5,5	611,0	2,0	1,5	n.d.	0,80
V34	686,0	622,5	9,3	45,2	79,7	950,0	13,5	598,5	3,2	6,9	3,9	0,97
V35	661,0	568,5	14,0	42,6	21,1	950,0	13,0	589,5	3,5	6,1	0,6	1,27

Tabelle 9.9b.: Ergebnisse der Ozonierungsversuche in Versuchsserie 3 (Sn-Konzentrationsangaben)

Versuch	MBT ₀ [µg/l Sn]	MBT _E [µg/l Sn]	DBT ₀ [µg/l Sn]	DBT _E [µg/l Sn]	TBT ₀ [µg/l Sn]	TBT _E [µg/l Sn]	TTBT ₀ [µg/l Sn]	TTBT _E [µg/l Sn]	ΣOZK ₀ [µg/l Sn]	ΣOZK _E [µg/l Sn]	AOX [mg/l]
V22	21,9	10,1	449,3	27,5	257,1	1,0	1,2	n.d.	729,5	38,6	0,15
V23	29,4	4,3	478,6	21,4	272,4	0,2	1,2	n.d.	781,6	25,9	0,16
V24	31,7	2,5	478,6	5,3	229,4	0,4	0,3	n.d.	740,1	8,2	0,15
V25	40,2	1,8	478,6	5,6	228,4	0,4	0,3	n.d.	747,5	7,7	0,15
V26	17,4	2,1	435,0	9,5	28,1	0,3	0,8	n.d.	481,3	11,9	0,22
V27	17,9	0,3	469,7	2,3	29,0	0,4	1,0	n.d.	517,5	3,0	0,20
V28	27,8	2,7	135,1	8,5	10,3	1,8	0,5	0,1	173,7	13,1	0,46
V29	44,1	0,3	154,7	2,0	4,9	n.d.	0,3	n.d.	204,0	2,3	0,51
V30	13,8	1,6	159,5	6,0	15,6	0,4	4,2	0,1	193,1	8,1	0,12
V31	16,0	1,6	195,5	2,9	13,8	n.d.	4,3	n.d.	229,6	4,5	0,24
V32	10,3	3,3	484,2	14,6	262,4	1,2	0,5	n.d.	757,4	19,1	0,13
V33	18,9	0,4	484,2	2,8	250,1	0,8	0,5	n.d.	753,7	4,0	0,12
V34	30,5	53,8	484,2	6,9	245,0	1,3	2,4	1,3	762,1	63,3	0,15
V35	28,8	14,3	484,2	6,6	241,3	1,4	2,1	n.d.	756,4	22,3	0,09

Während der Versuchsserie 3 wurden der pH-Wert im Reaktionsraum und die Ozonkonzentration im Produktgas durchgängig konstant gehalten. Die Variation des Gaseintragsystems diente einem weiteren Leistungsvergleich dieser Reaktortypen.

Anhand der Versuche V22/V23 und V24/V25 sollte zudem die Reproduzierbarkeit der Abbauergebnisse ermittelt werden. Das über das Produktgas zugeführte Ozon wurde durchgängig nur teilweise zur Reaktion genutzt. Die Ozonkonzentrationen im Offgas erreichten beim Blasensäulensystem Werte im Bereich um $c_{(O_3, \text{Offgas})} = 50 \text{ g/Nm}^3 \text{ O}_3$, beim Venturisystem im Bereich um $c_{(O_3, \text{Offgas})} = 35 \text{ g/Nm}^3 \text{ O}_3$.

Die OZK-Abbaukurven der Versuche V22 + V23 sowie V24 + V25 sind in den Abbildungen 9.7 und 9.8 dargestellt. Diese belegen die gute Reproduzierbarkeit der Versuchsserie 3 durchgeführten Ozonungsversuche. Die dargestellten Kurvenverläufe sind weitgehend repräsentativ für alle Versuche.

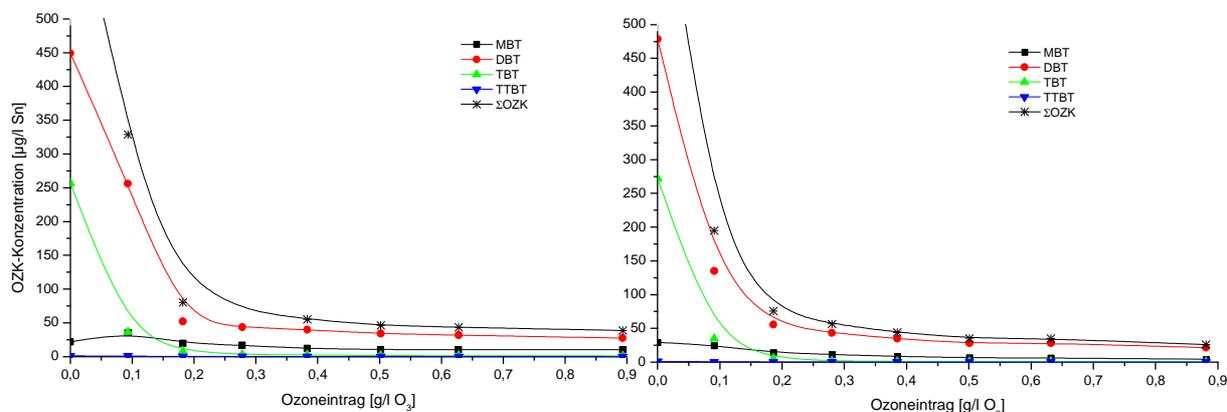


Abbildung 9.7: Reproduzierbarkeit der OZK-Elimination durch Ozonolyse im Blasensäulensreaktor (V22 + V23)

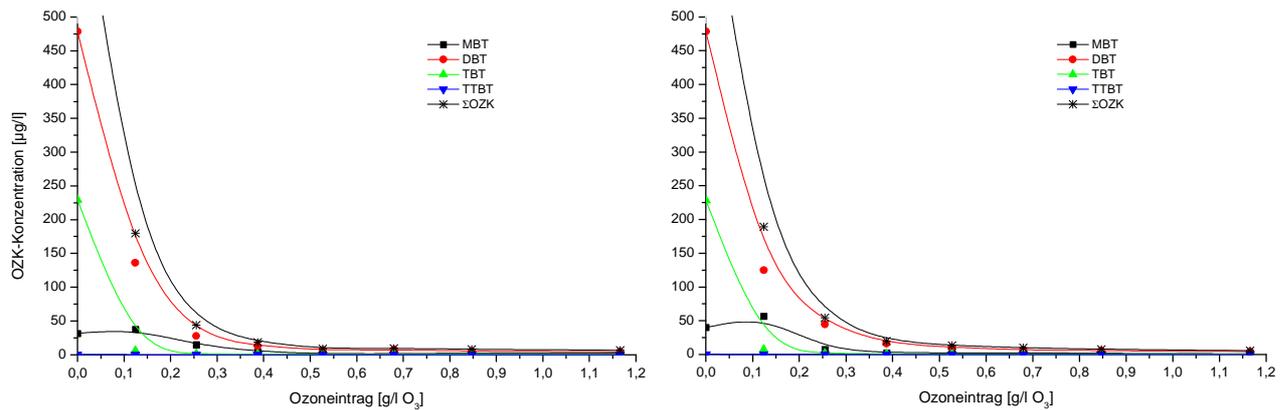


Abbildung 9.8: Reproduzierbarkeit der OZK-Elimination durch Ozonolyse im Venturireaktor (V24 + V25)

Die Ergebnisse in Tabellen 9.9a/b bestätigen durchgängig die gute Wirksamkeit der Ozonolyse für die OZK-Elimination in einem Ozon-Dosierbereich zwischen $D(O_3) = 0,5 - 1,0$ g/l.

Überschreitungen der gesetzten OZK-Zielwerte waren in der Versuchsserie 3 (mit einer Ausnahme) nur in Bezug auf den Parameter TBT zu verzeichnen. Die Überschreitungen fielen dabei stets sehr geringfügig aus und betrafen lediglich stark TBT- und/oder DOC-belastete Proben (V32 – V35).

In Einzelfällen (V28, V32 – V33) hätte eine mäßig höhere Ozondosis, die dennoch unterhalb $D(O_3) = 1,0$ g/l gelegen hätte, ein verbessertes OZK-Eliminationsergebnis geliefert. Lediglich bei der Abwasserprobe 6, die gleichzeitig durch hohe DOC- und OZK- bzw. TBT-Konzentrationen gekennzeichnet war, reichte eine Ozondosis unterhalb $D(O_3) = 1,0$ g/l nicht mehr aus, um den TBT-Zielwert einhalten zu können.

Die in Abbildungen 9.7 und 9.8 dargestellten und für alle Ozonisierungsversuche V22 – V25 repräsentativen Abbaukurven zeigen, dass mit zunehmender Annäherung speziell der TBT-Restkonzentration an den zu erreichenden Zielwert, d.h. unterhalb ca. $20 \mu\text{g/l}$ TBT, ein überproportional hoher Ozonbedarf für eine weitergehende TBT-Elimination erforderlich ist.

In der Regel wurden mehr als 80% des in die Flüssigphase eingetragenen Ozons für die weitergehende Absenkung der OZK- bzw. TBT-Belastungen in diesem Spurenkonzentrationsbereich verwendet. Der Leistungsvergleich zwischen Blasensäulenreaktor und Venturi-System fiel in geringem Umfang zu Gunsten des Venturi-Systems aus.

In Bezug auf die Bildung adsorbierbarer organischer Halogenverbindungen (AOX-Bildung) bestätigten sich die Beobachtungen aus Versuchsserie 2. Unter den schwach alkalischen pH-Bedingungen im Reaktionsraum ($\text{pH} = 9,0$) wurde die AOX-Bildung effektiv unterdrückt. Die geringfügig höheren AOX-Werte der Versuche V28 + V29 waren auf Betriebsprobleme der Natronlauge-Dosierpumpe zurückzuführen.

Auf Grund der insgesamt sehr positiven Erfahrungen zur OZK-Elimination mittels Ozonolyse wurde die Weiterführung diesbezüglicher Untersuchungen im (halb-)technischen Maßstab.

9.3. Ozonisierungsversuche im (halb-)technischen Maßstab

Die Ozonisierungsversuche im (halb-)technischen Maßstab erfolgten, über einen Zeitraum von insgesamt fünf Monaten.

Für die Untersuchungen wurde von Seiten der Fa. WEDECO Umwelttechnologie GmbH, eine anschlussfertige Mietanlage des Typs LWO-300 in Containerbauweise zur Verfügung gestellt. Die Containeranlage besaß eine Ozonproduktionskapazität von 250 g/h aus Sauerstoff, bei einer Kühlwassertemperatur von 5°C. Sie wurde mit technischem Sauerstoff aus einer mobilen Sauerstofftankanlage betrieben. Die Anlage war betriebsfertig in einem isolierten 10-ft Container aufgebaut und umfasste folgende Baugruppen:

- Ozonerzeugungsanlage Typ LWO-300, bestehend aus Ozonerzeuger und Elektroschaltschrank
- Ozoneintragssystem, bestehend aus Druckerhöhungspumpe, Injektor in Edelstahlausführung, zwei Absorptionsbehälter mit je 200 l Volumen in Edelstahlausführung, Verrohrung in Edelstahlausführung
- eine regelbare Zulaufpumpe (Q = 10 - 1000 l/h)
- zwei Dosierstationen inkl. Dosierpumpen + Vorlagebehälter
- Wärmetauscher im Kreislaufstrom für Batchversuche
- Mess-, Steuer- und Regelungstechnik
- ein Ozonmeßgerät für das Produktgas (umschaltbar auf Offgas-Messung)
- Sicherheits- und Überwachungseinrichtung bestehend aus Raumluftüberwachung und Restozonvernichter

In den Abbildungen 9.9 und 9.10 sind die wesentlichen Bauteile der Anlage photographisch dokumentiert, Abbildung 9.11 zeigt ein Blockschaltbild der Containeranlage.



Abbildung 9.9: Ozonerzeugungsanlage Typ LWO 300 (links: Ozongenerator; rechts: Elektroschaltschrank)



Abbildung 9.10: Ozoneintragsystem (links: Injektor, Druckerhöhungpumpe und Absorptionsbehälter; rechts: Absorptionsbehälter)

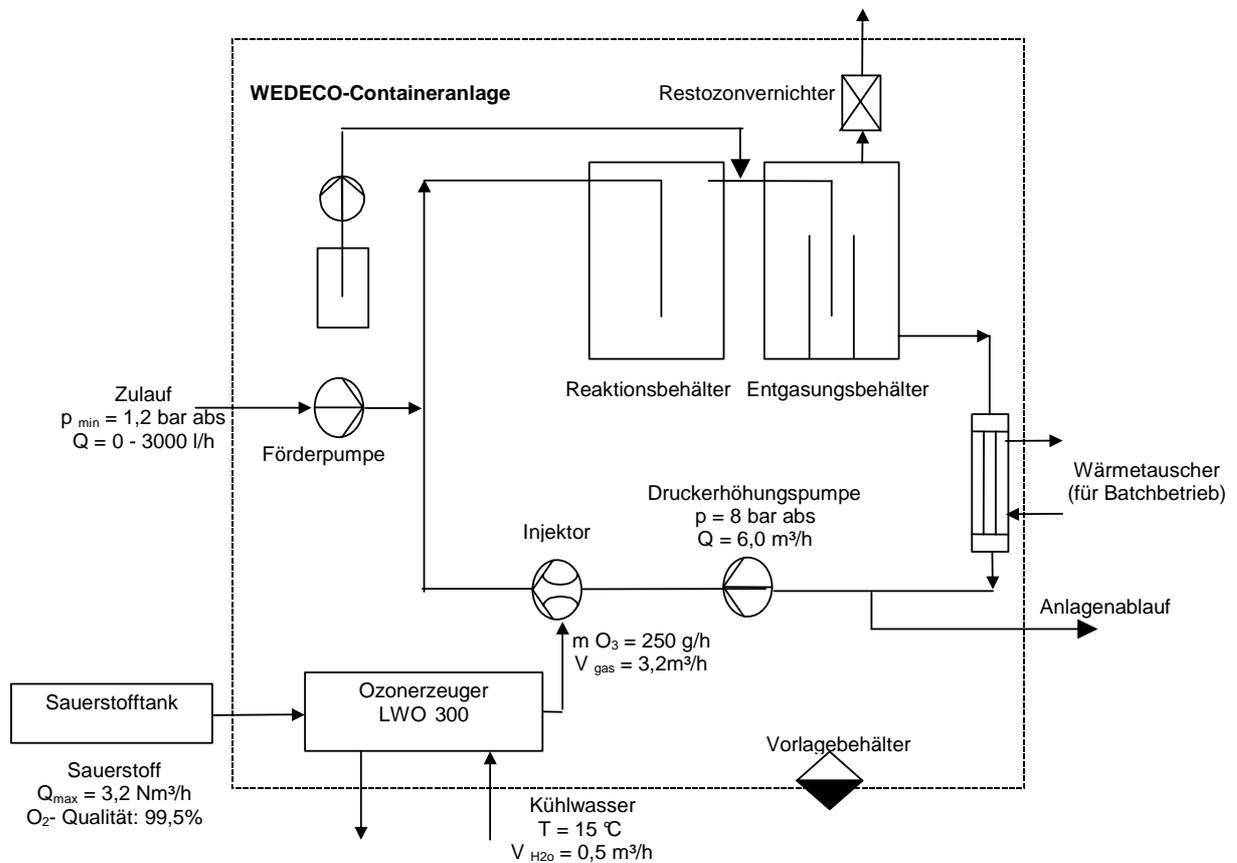


Abbildung 9.11: Blockschaubild der Ozonungs-Containeranlage

Der Ozonerzeuger der WEDECO-Containeranlage stellte die für die Wasserreinigung erforderliche Ozonmenge aus technischem Sauerstoff nach dem Prinzip der stillen

elektrischen Entladung her. Die hergestellte Ozonmenge konnte durch Regeln der Generatorspannung und des Gasdurchsatzes der Ozonzehrer angepasst werden.

Das Ozoneintragssystem saugte das im Ozonerzeuger hergestellte Ozon-Gas-Gemisch mit Hilfe eines Injektors an. Der notwendige Treibdruck für die Vermischung des Abwasserstroms mit dem Gasstrom im Injektor wurde durch die entsprechend ausgelegte Druckerhöhungspumpe erzeugt. In den nachgeschalteten Reaktions- und Entgasungsbehältern wurde das Ozon vom Wasser absorbiert und reagierte mit den Wasserinhaltsstoffen. Nicht absorbiertes Gas konnte am oberen Ausgang des Druckbehälters entweichen. Das im entweichenden Gas noch vorhandene Restozon wurde im Restozonvernichter katalytisch zu molekularem Sauerstoff umgewandelt und aus dem Container herausgeführt.

Im Entgasungsbehälter regelte eine Behälterstandsregelung die Abgabe des mit Ozon aufgeladenen Kreislaufwassers. Die Anlage konnte sowohl in einem Bereich von 50 - 1000l/h kontinuierlich als auch batchweise betrieben werden. Die Anlage überwachte alle wichtigen Funktionen und Betriebszustände der Ozonproduktion, des Ozoneintrages mit Betrieb von Pumpe und Injektor und die Ozonkonzentration der Raumluft automatisch.

Für die Beschickung der Anlage diente ein großvolumiger Abwasser-Puffertank.

9.3.1. Ozonisierungsversuche im Batch-Betrieb

Zu Beginn der Ozonisierungsversuche im (halb-)technischen Maßstab wurde in Abstimmung mit der Fa. Wedeco Umwelttechnik GmbH ein Versuchsprogramm aus neun Einzelversuchen zur batchweisen Behandlung einer OZK-belasteten Abwasserprobe festgelegt und abgearbeitet,

- mit dem die Leistungsfähigkeit der Containeranlage für die vorliegende Reinigungsaufgabe eruiert werden sollte,
- mit dem ein Vergleich bzw. eine Bestätigung der Abbauergebnisse der Labor-Batch-Versuche bei einer Ozondosis bis $D(O_3) \approx 1 \text{ g/l}$ ermöglicht werden sollte und
- mit dem ein geeigneter Anlagenbetriebspunkt durch Variation der Betriebsparameter „Produktgasvolumenstrom“ und „Ozonkonzentration im Produktgas“ (über Änderung der Generatorleistung) aufgefunden werden sollte, dabei im Besonderen eine möglichst vollständige Nutzung des zugeführten Ozons berücksichtigend (Ozon-Konzentration im Offgas nahe $c(O_{3, \text{Offgas}}) = 0 \text{ g/Nm}^3$).

Da allerdings mit Beginn des (halb-)technischen Maßstabversuches die OZK-Belastungswerte im Vergleich zu den in durchgeführten Laborversuchen erheblich anstiegen (siehe Kap. 5.3), waren nunmehr veränderte Rahmenbedingungen gegeben, die die Verwertbarkeit der erarbeiteten Laborergebnisse beeinträchtigten.

Weil die Veränderungen in der Abwasserbeschaffenheit erst nach analytischer Auswertung der Messproben aus den Batch-Versuchen erkannt wurden, konnte das Versuchsprogramm zunächst nur zeigen, welche OZK-Eliminationsleistungen mit der bisher als notwendig erkannten Ozondosis von $D(O_3) \approx 1 \text{ g/l}$ bei stark OZK-belastetem Abwasser erzielbar waren.

Weiterhin wurde festgestellt, dass trotz Verwendung derselben Abwassercharge enorme Schwankungen in den OZK-Konzentrationen der zu Versuchsbeginn entnommenen Nullproben zu verzeichnen waren. Auf Grund dieser stets unterschiedlichen Startbedingungen

war daher keine eindeutige Interpretation der Versuchsergebnisse möglich, im Besonderen hinsichtlich der bisher noch offenen Frage, inwieweit über die Veränderung des Ozoneintrags eine effektivere Ausnutzung des Ozons zu Gunsten der OZK-Elimination möglich ist.

Die Belastungsschwankungen müssen auf Schichtungen von Abwasserchargen im nicht durchmischten Puffertank und/oder auf das Vorhandensein feinst suspendierter bzw. kolloidaler, optisch nicht erkennbarer Partikel im Abwasser zurückgeführt werden.

Nachfolgend sind die Versuchsergebnisse der vier Abbauprobieren dargestellt, die unter hoher Ozon-Eintragsleistung und nahezu vollständiger Ozon-Absorption durchgeführt wurden. Im Rahmen dieses Batch-Versuchsprogrammes wurde mit einer geringeren Messwertdichte im Vergleich zu den vorangegangenen Laborversuchen gearbeitet.

Versuche 1 + 2:

Vorgelegtes Abwasservolumen: 300 l; pH-Wert: 9,0

Produktgasvolumenstrom: $Q_{\text{Produktgas}} = 1,0 \text{ m}^3/\text{h}$

mittlere Ozonkonzentration im Produktgas: $c_{(\text{O}_3, \text{Produktgas})} = 162 \text{ g}/\text{Nm}^3 \text{ O}_3$

maximale Ozonkonzentration im Offgas: $c_{(\text{O}_3, \text{Offgas})} = 4,2 - 4,7 \text{ g}/\text{Nm}^3 \text{ O}_3$

Tabelle 9.10: Abbauergebnisse zur Ozonolyse im technischen Maßstab (Batch-Versuch 1)

	Nullprobe	0,264 g/l O ₃	0,523 g/l O ₃	1,032 g/l O ₃
DOC [mg/l]:	403	390	370	343
AOX [mg/l]:	-	0,27	0,29	0,25
MBT [µg/l]:	142,0	403,0	163,3	92,4
DBT [µg/l]:	1.480,0	423,5	286,6	221,6
TBT [µg/l]:	1.914,0	167,5	49,8	16,4
TTBT [µg/l]:	20,0	4,5	0,4	n.d.
MBT [µg/l Sn]:	95,9	272,1	110,3	62,4
DBT [µg/l Sn]:	754,3	215,9	146,1	112,9
TBT [µg/l Sn]:	783,5	68,6	20,4	6,7
TTBT [µg/l Sn]:	6,8	1,5	0,1	n.d.
ΣOZK [µg/l Sn]:	1.640,5	558,1	276,9	182

Tabelle 9.11: Abbauergebnisse zur Ozonolyse im technischen Maßstab (Batch-Versuch 2)

	Nullprobe	0,258 g/l O ₃	0,510 g/l O ₃	0,993 g/l O ₃
DOC [mg/l]:	398	382	372	335
AOX [mg/l]:	-	0,04	0,10	0,12
MBT [µg/l]:	336,0	858,0	521,0	90,0
DBT [µg/l]:	1.574,0	424,5	307,6	217,8
TBT [µg/l]:	2.290,0	483,5	203,0	16,2
TTBT [µg/l]:	16,0	11,0	8,6	0,6
MBT [µg/l Sn]:	226,9	579,3	351,8	60,8
DBT [µg/l Sn]:	802,2	216,4	156,8	111,0
TBT [µg/l Sn]:	937,4	197,9	83,1	6,6
TTBT [µg/l Sn]:	5,5	3,8	2,9	0,2
ΣOZK [µg/l Sn]:	1.972	997,4	594,6	178,6

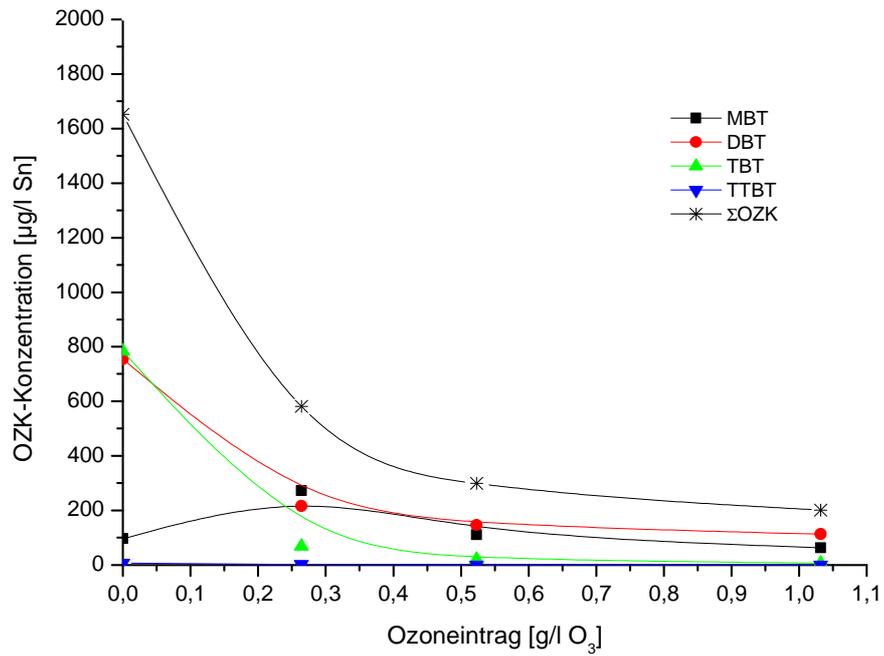


Abbildung 9.12: Abbaukurven zur Ozonolyse im technischen Maßstab (Batch-Versuch 1)

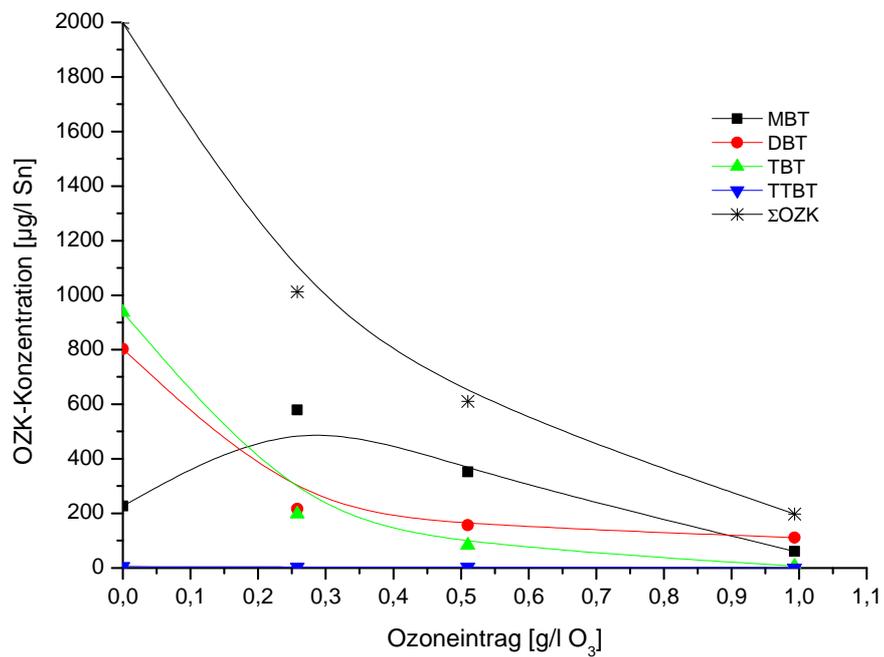


Abbildung 9.13: Abbaukurven zur Ozonolyse im technischen Maßstab (Batch-Versuch 2)

Versuche 3 + 4:

Vorgelegtes Abwasservolumen: 300 l; pH-Wert: 9,0

Produktgasvolumenstrom: $Q_{\text{Produktgas}} = 1,5 \text{ m}^3/\text{h}$ mittlere Ozonkonzentration im Produktgas: $c_{(\text{O}_3, \text{Produktgas})} = 138 \text{ g/Nm}^3 \text{ O}_3$ maximale Ozonkonzentration im Offgas: $c_{(\text{O}_3, \text{Offgas})} = 5,0 - 5,5 \text{ g/Nm}^3 \text{ O}_3$ **Tabelle 9.12:** Abbauergebnisse zur Ozonolyse im technischen Maßstab (Batch-Versuch 3)

	Nullprobe	0,439 g/l O ₃	0,859 g/l O ₃	1,294 g/l O ₃
DOC [mg/l]:	407	390	360	323
AOX [mg/l]:	-	0,12	0,21	0,26
MBT [µg/l]:	226,0	291,5	78,4	49,8
DBT [µg/l]:	1.968,0	252,0	163,2	106,2
TBT [µg/l]:	2.634,0	123,5	13,6	6,2
TTBT [µg/l]:	22,0	1,5	n.d.	n.d.
MBT [µg/l Sn]:	152,6	196,8	52,9	33,6
DBT [µg/l Sn]:	1.003,1	128,4	83,2	54,1
TBT [µg/l Sn]:	1.078,2	50,6	5,6	2,5
TTBT [µg/l Sn]:	7,5	0,5	n.d.	n.d.
ΣOZK [µg/l Sn]:	2.241,4	376,3	141,7	90,3

Tabelle 9.13: Abbauergebnisse zur Ozonolyse im technischen Maßstab (Batch-Versuch 4)

	Nullprobe	0,449 g/l O ₃	0,862 g/l O ₃	1,281 g/l O ₃
DOC [mg/l]:	405	381	352	316
AOX [mg/l]:	-	0,12	0,14	0,26
MBT [µg/l]:	130,0	278,0	82,4	60,6
DBT [µg/l]:	1.532,0	287,5	184,6	125,2
TBT [µg/l]:	1.532,0	111,5	13,6	5,0
TTBT [µg/l]:	8,0	3,0	n.d.	n.d.
MBT [µg/l Sn]:	87,8	187,7	55,6	40,9
DBT [µg/l Sn]:	780,8	146,5	94,1	63,8
TBT [µg/l Sn]:	627,1	45,6	5,6	2,0
TTBT [µg/l Sn]:	2,7	1,0	n.d.	n.d.
ΣOZK [µg/l Sn]:	1.498,4	380,8	155,3	106,7

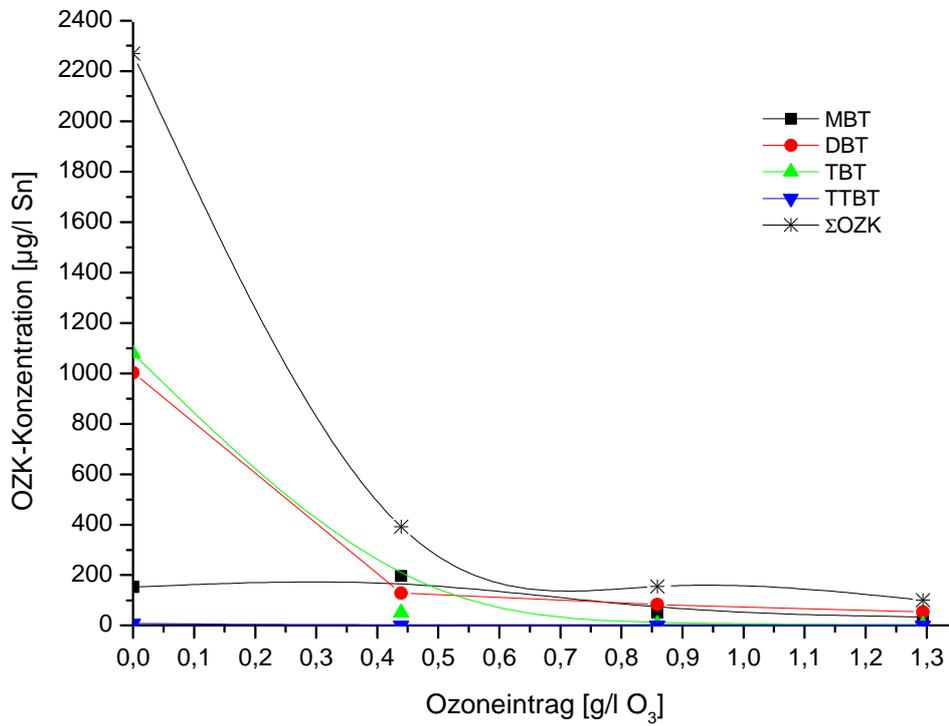


Abbildung 9.14: Abbaukurven zur Ozonolyse im technischen Maßstab (Batch-Versuch 3)

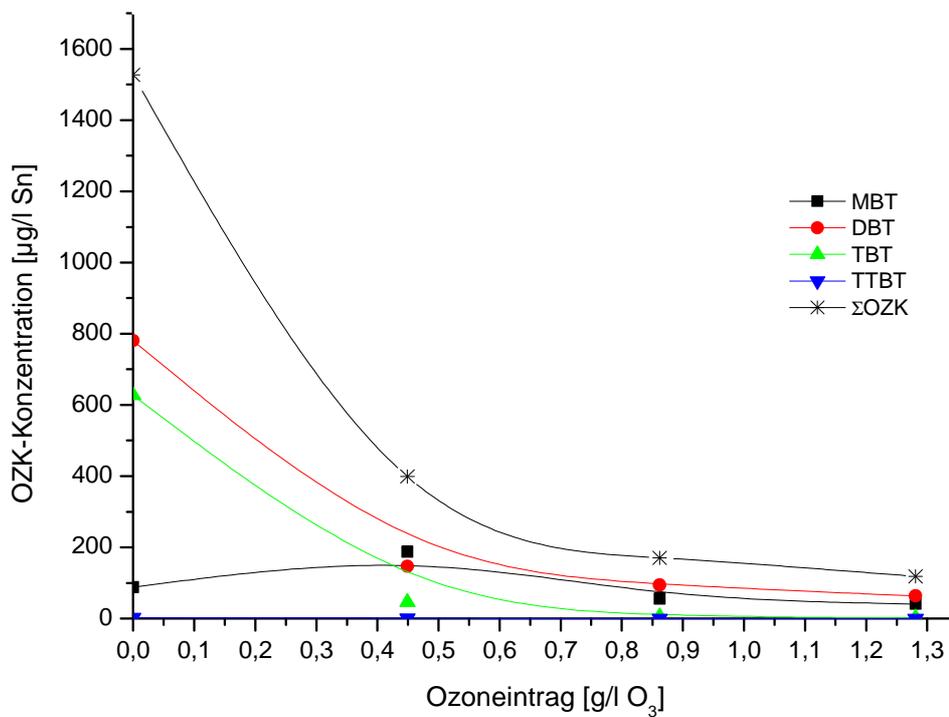


Abbildung 9.15: Abbaukurven zur Ozonolyse im technischen Maßstab (Batch-Versuch 4)

Auf Grund der hohen OZK-Anfangskonzentrationen reichten die eingetragenen Ozondosen im Bereich $D(O_3) = 1,0 - 1,3 \text{ g/l}$ nicht mehr aus, um die OZK-Zielwerte einzuhalten. Jedoch fielen die Zielwertüberschreitungen trotz mehrfach höherer OZK-Startkonzentrationen moderat bis gering aus.

Die hohen OZK-Startkonzentrationen begünstigten die OZK-Abbaukinetik im ersten Drittel eines jeweiligen Batch-Versuches, in dem bereits der größte Teil (ca. 80%) der vorhandenen Organozinnspezies zu anorganischen Zinnverbindungen abreagierte. In den verbleibenden zwei Dritteln der Behandlungszeit ähnelten die Versuchs-/Konzentrationsbedingungen denjenigen in den vorangegangenen Laborversuchen, d.h. mit zunehmender Annäherung an die OZK-Zielwerte verlief der OZK-Abbau unter sukzessive ungünstiger werdenden kinetischen Bedingungen.

Auf Basis der bisherigen Erfahrungen zur satzweisen Ozonisierung des Abwassers konnte davon ausgegangen werden, dass bei den diskutierten Batchversuchen eine Ozondosis im Bereich $D(O_3) = 1,3 - 1,5 \text{ g/l}$ zur Einhaltung der OZK-Zielwerte ausgereicht hätte.

In den vier diskutierten Batchversuchen konnte die AOX-Bildung durch Einstellung und Konstanthaltung eines schwach alkalischen Reaktionsmilieus wirkungsvoll unterdrückt werden. Die AOX-Konzentrationen lagen durchgängig in einem Wertebereich $AOX < 0,3 \text{ mg/l}$. Im Vergleich dazu resultierten unter schwach sauren Reaktionsbedingungen (Absinken des pH-Wertes in zwei Batch-Versuchen bis auf $pH = 4,7$ auf Grund einer Störung an der pH-Steuerung) bei einer Ozondosis $D(O_3) = 0,65 - 0,7 \text{ g/l}$ AOX-Belastungswerte im Bereich $AOX = 9,5 - 15,0 \text{ mg/l}$. Dies rechtfertigte nachdrücklich die Einstellung eines schwach alkalischen Reaktionsmilieus während der Ozonisierung.

9.3.2. Ozonisierungsversuche unter kontinuierlicher Betriebsweise

Im weiteren Verlauf der Ozonisierungsversuche im (halb-)technischen Maßstab wurde die Versuchsanlage auf kontinuierliche Betriebsweise umgestellt. Da die Versuchsanlage bezüglich Reaktoraufbau und -betriebsweise im wesentlichen CSTR-Charakteristik aufwies sollte primär geprüft werden, welche Auswirkungen die kontinuierliche Betriebsweise vor dem Hintergrund ungünstiger OZK-Abbaukinetiken im zu erreichenden Spurenkonzentrationsbereich auf die OZK-Eliminationsleistung und den Ozonbedarf haben würde.

Die Versuchsanlage wurde zunächst auf einen Abwasservolumenstrom von $Q_{Abw.} = 200 \text{ l/h}$ eingestellt, entsprechend einer mittleren Abwasserverweilzeit $\tau_{Abw.} = 1,5 \text{ h}$. Zur Unterdrückung der AOX-Bildung war der pH-Wert im Reaktionsraum durchgängig auf $pH = 9,0$ einreguliert.

Die Einstellung des Ozongenerators erfolgte auf Basis der Batch-Versuche mit denjenigen Einstellungen, die einen höchstmöglichen Ozoneintrag bei (nahezu) vollständiger Ozonabsorption gewährleisteten (Generatorleistung $P_{Gen.} = 2,5 \text{ kW}$, $Q_{Produktgas} = 1,5 \text{ m}^3/\text{h}$, $c(O_{3,Produktgas}) \approx 140 \text{ g/Nm}^3 O_3$). Daraus resultierte eine Ozon-Dosis von $D(O_3) \approx 1,0 \text{ g/l}$.

Mit diesen Einstellungen wurden insgesamt 6 unterschiedliche Abwasserchargen unter kontinuierlicher Betriebsweise ozonisiert. Die erste Probenahme am Reaktorablauf erfolgte jeweils nach Ablauf von vier bis fünf hydraulischen Verweilzeiten (Einstellung eines stationären Betriebszustandes). Eine weitere Probenahme zur Bestätigung stationärer Betriebszustände folgte nach weiteren zwei- bis drei Verweilzeiten. Die Versuchsergebnisse sind der Tabelle 9.14 zu entnehmen.

Tabelle 9.14: Ergebnisse der ersten sechs Ozonierungsversuche K1 – K6 unter kontinuierlicher Anlagenbetriebsweise mit $D(O_3) = 1,0 \text{ g/l}$ (oben: OZK-Konzentrationen; unten: Konzentrationsangaben bez. auf Sn)

Probe	Lf. [mS/cm]	DOC ₀ [mg/l]	AOX [mg/l]	MBT [µg/l]	DBT [µg/l]	TBT [µg/l]	TTBT [µg/l]	
Zulauf K1	105,9	389,5	-	34,0	1.270	2.362	4,0	
Ablauf K1	105,9	347,0	0,11	147,0	221,0	118,6	0,4	
Zulauf K2	113,8	467,0	-	150,0	824,0	1.100	4,0	
Ablauf K2	113,9	405,5	0,11	140,8	170,4	96,4	0,6	
Zulauf K3	134,2	527,5	-	116,0	746,0	863,0	10,0	
Ablauf K3	134,2	466,0	0,09	104,8	164,8	66,0	1,2	
Zulauf K4	132,8	647,0	-	56,00	830,0	626,0	6,0	
Ablauf K4	132,8	562,0	0,10	92,6	114,2	62,4	1,0	
Zulauf K5	110,8	721,0	-	38,0	908,0	2.540	210,0	
Ablauf K5	110,8	670,0	0,15	303,2	203,6	302,6	46,8	
Zulauf K6	110,7	717,5	-	36,0	978,0	2.598	216,0	
Ablauf K6	110,7	649,0	0,17	303,4	222,2	289,6	45,6	
Probe	Lf. [mS/cm]	DOC [mg/l]	AOX [mg/l]	MBT [µg/l Sn]	DBT [µg/l Sn]	TBT [µg/l Sn]	TTBT [µg/l Sn]	ΣOZK [µg/l Sn]
Zulauf K1	105,9	389,5	-	23,0	647,3	966,8	1,4	1.638,5
Ablauf K1	105,9	347,0	0,11	99,3	112,6	48,5	0,1	260,5
Zulauf K2	113,8	467,0	-	101,3	420,0	450,3	1,4	973,0
Ablauf K2	113,9	405,5	0,11	95,1	86,9	39,5	0,2	221,7
Zulauf K3	134,2	527,5	-	78,3	380,2	352,8	3,4	814,7
Ablauf K3	134,2	466,0	0,09	70,8	84,0	27,0	0,4	182,2
Zulauf K4	132,8	647,0	-	37,8	423,0	256,2	2,1	719,1
Ablauf K4	132,8	562,0	0,10	62,5	58,2	25,5	0,3	146,5
Zulauf K5	110,8	721,0	-	25,7	462,8	1.039,7	71,8	1.600
Ablauf K5	110,8	670,0	0,15	204,7	103,8	123,9	16,0	448,4
Zulauf K6	110,7	717,5	-	24,3	498,5	1.063,4	73,8	1.660
Ablauf K6	110,7	649,0	0,17	204,9	113,3	118,5	15,6	452,3

Die in der Tabelle 9.14 angegebenen Analysenwerte wurden bei der zweiten Probenahme mit guter Übereinstimmung bestätigt, d.h. die Versuchsanlage wurde stets unter weitgehend stationären Betriebsbedingungen betrieben.

Die OZK-Restbelastungen im Ablauf der Versuchsanlage lagen bei einer Ozondosis von $D(O_3) = 1,0 \text{ g/l}$ durchgängig deutlich oberhalb der OZK-Zielwerte. Die erzielten Gesamt-OZK-Eliminationsleistungen entsprachen größenordnungsmäßig denjenigen, die bei satzweisem Betrieb mit ca. 30 – 40% dieser Ozondosis erreicht wurden (siehe Kapitel 9.3.1).

Bedingt durch den CSTR-Charakter des Ozonungsreaktors erfolgten die OZK-Abbaureaktionen – im Vergleich zu den Batch-Versuchen – bei durchgängig niedrigen und kinetisch sehr ungünstigen OZK-Konzentrationen im Reaktionsraum. Der Abbau dieser Spurenstoffe bis in den Zielkonzentrationsbereich ist in einem CSTR-artigen Ozonungsreaktor daher nur mit erhöhtem Oxidationsmitteleinsatz realisierbar.

Die Abbildung 9.16 zeigt dazu beispielhaft für drei der sechs Konti-Versuche (K2, K5 und K6), wie begrenzt sich die Verdopplung der Ozondosis von $D(O_3) = 0,5 \text{ g/l}$ auf $D(O_3) = 1,0 \text{ g/l}$ in den erzielbaren OZK-Eliminationsleistungen niederschlugen.

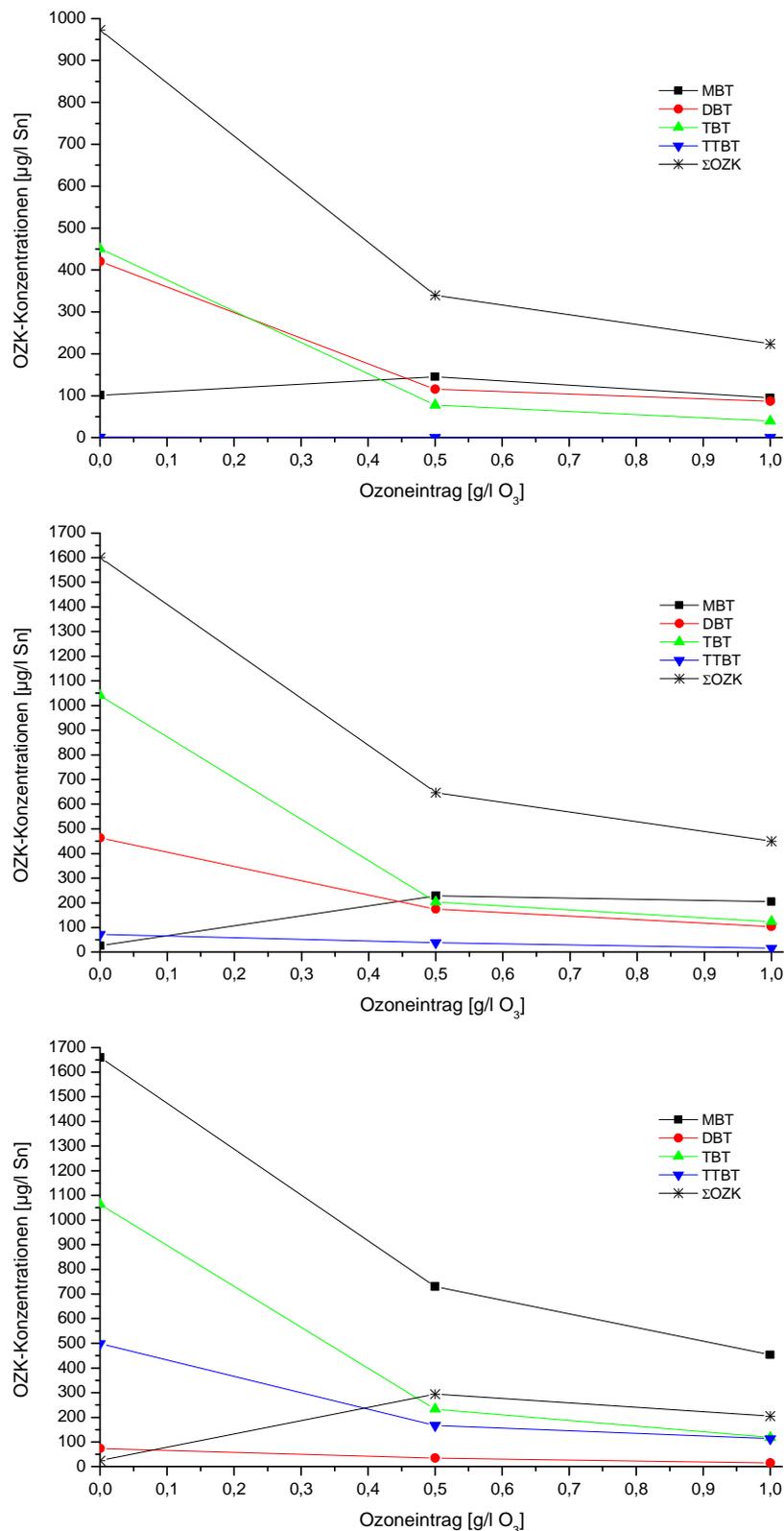


Abbildung 9.16: OZK-Abbau unter kontinuierlichen Betriebsbedingungen bei Steigerung der Ozondosis von $D(O_3) = 0,5 \text{ g/l}$ auf $D(O_3) = 1,0 \text{ g/l}$

Die Untersuchungen zur Ozonisierung bei kontinuierlicher Betriebsweise der Containeranlage wurden mit zwei Zielstellungen fortgesetzt:

- Überprüfung, ob durch veränderten Ozoneintrag die Selektivität des OZK-Abbaus gegenüber dem Abbau der organischen Begleitmatrix erhöht werden kann (die bisherigen Untersuchungen lieferten diesbezüglich keine belastbaren Ergebnisse)
- Eruiierung des unter kontinuierlichen Betriebsbedingungen erforderlichen Ozonbedarfs zur Einhaltung der OZK-Zielwerte

Für diese Untersuchungen wurde in dem bauseits verfügbaren Puffertank eine über mehrere Tage angesammelte ca. Mischabwasserprobe vorgelegt, die durch permanentes Umwälzen möglichst homogen gehalten wurde. Trotz dieser Maßnahme wiesen die Zulaufproben schwankende OZK-Belastungswerte auf. Die OZK-Belastungswerte der Mischabwasserprobe lagen in dieser Phase zudem ungewöhnlich niedrig und entsprachen in etwa denjenigen der Laborversuche in Arbeitsphase II. Dies ließ sich darauf zurückführen, dass im Zuge der mehrtägigen Sammlung und Umwälzung der Mischabwasserprobe bereits erhebliche OZK-Mengen im Pufferbehälter adsorbiert wurden.

In Bezug auf den Punkt a) waren keine signifikanten Abhängigkeiten des OZK-Abbaus vom Ozoneintrag erkennbar. Dazu muss einschränkend angemerkt werden, dass die Containeranlage über die diesbezüglich maßgebenden Stellgrößen „Ozonkonzentration im Produktgas“ und „Abwasservolumenstrom“ nur in begrenztem Maße Variationsmöglichkeiten hinsichtlich des Ozoneintrages bot. Tabelle 9.15 zeigt beispielhaft drei vergleichende OZK-Abbauergebnisse bei unterschiedlicher Applikation einer Ozondosis von jeweils $D_{(O_3)} = 1,0 \text{ g/l}$.

Tabelle 9.15: Vergleichende OZK-Abbauergebnisse bei Variation des Ozoneintrages (kontinuierliche Betriebsweise)

	$Q_{\text{Produktgas}} = 1,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ $c(O_{3,\text{Produktgas}}) = 140 \text{ g/Nm}^3$ $Q_{\text{Abw.}} = 200 \text{ l/h} / \tau = 1,5 \text{ h}$		$Q_{\text{Produktgas}} = 1,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ $c(O_{3,\text{Produktgas}}) = 66 \text{ g/Nm}^3$ $Q_{\text{Abw.}} = 100 \text{ l/h} / \tau = 3,0 \text{ h}$		$Q_{\text{Produktgas}} = 1,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ $c(O_{3,\text{Produktgas}}) = 50 \text{ g/Nm}^3$ $Q_{\text{Abw.}} = 75 \text{ l/h} / \tau = 4,0 \text{ h}$	
	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf
DOC [mg/l]:	369	290	379	299	382	293
MBT [µg/l]:	22,25	37,20	26,00	25,90	26,00	18,30
DBT [µg/l]:	531,25	34,50	671,00	50,20	556,00	34,90
TBT [µg/l]:	244,75	11,30	381,00	15,90	244,00	10,00
TTBT [µg/l]:	8,25	0,20	12,00	0,40	11,00	0,40
MBT [µg/l Sn]:	15,0	25,1	17,6	17,5	17,6	12,4
DBT [µg/l Sn]:	270,8	17,6	342,0	25,6	283,4	17,8
TBT [µg/l Sn]:	100,2	4,6	156,0	6,5	99,9	4,1
TTBT [µg/l Sn]:	2,8	0,1	4,1	0,1	3,8	0,1
ΣOZK [µg/l Sn]:	388,80	47,40	519,6	49,7	404,6	34,4

In Bezug auf den Punkt b) wurde die Ozondosis durch schrittweise Absenkung des Zulaufvolumenstromes in die Containeranlage bzw. schrittweise Steigerung der hydraulischen Verweilzeit auf Werte von $D(O_3) = 1,125 \text{ g/l}$, $D(O_3) = 2,25 \text{ g/l}$ und $D(O_3) = 3,0 \text{ g/l}$ erhöht. Die Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse wurde durch Wiederholung der Einzelversuche ermittelt.

Abschließend wurde untersucht, inwieweit sich eine Absenkung des pH-Wertes in den Neutralbereich ($\text{pH} \approx 7,5$ für Einsparungen beim Natronlaugeverbrauch) auf die AOX-

Bildung auswirken würde. Die zu Punkt b) durchgeführte Versuchsserie ist in Tabelle 9.16 zusammengefasst dargestellt. Die Versuchsergebnisse sind den Tabellen 9.17 und 9.18 zu entnehmen.

Tabelle 9.16: Variation der Betriebsparameter in Versuchsserie K7 – K15

Versuch	Produktgasvolumenstrom	Produktgaskonzentration	pH-Wert	Abwasservolumenstrom	Hydraulische Verweilzeit	Ozondosis $D(O_3)$
K7	1,5 Nm ³ /h	150 g/Nm ³ O ₃	9,0	200 l/h	1,5 h	1,125 g/l O ₃
K8	1,5 Nm ³ /h	150 g/Nm ³ O ₃	9,0	100 l/h	3,0 h	2,25 g/l O ₃
K9	1,5 Nm ³ /h	150 g/Nm ³ O ₃	9,0	75 l/h	4,0 h	3,0 g/l O ₃
K10	1,5 Nm ³ /h	150 g/Nm ³ O ₃	9,0	200 l/h	1,5 h	1,125 g/l O ₃
K11	1,5 Nm ³ /h	150 g/Nm ³ O ₃	9,0	100 l/h	3,0 h	2,25 g/l O ₃
K12	1,5 Nm ³ /h	150 g/Nm ³ O ₃	9,0	75 l/h	4,0 h	3,0 g/l O ₃
K13	1,5 Nm ³ /h	150 g/Nm ³ O ₃	7,5	200 l/h	1,5 h	1,125 g/l O ₃
K14	1,5 Nm ³ /h	150 g/Nm ³ O ₃	7,5	100 l/h	3,0 h	2,25 g/l O ₃
K15	1,5 Nm ³ /h	150 g/Nm ³ O ₃	7,5	75 l/h	4,0 h	3,0 g/l O ₃

Tabelle 9.17: Abbauergebnisse der Versuche K7 – K12 bei pH = 9,0

	K7 (1.125 g/l O ₃)		K8 (2.25 g/l O ₃)		K9 (3.0 g/l O ₃)	
	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf
DOC [mg/l]:	369	290	371	217	390	177
DOC _{elim.} [%]:	-	21,4	-	41,5	-	54,6
AOX [mg/l]:	-	0,12	-	0,09	-	0,08
MBT [µg/l]:	22,3	37,2	26,0	3,8	23,0	1,0
DBT [µg/l]:	531,3	34,5	512,3	6,2	505,4	2,6
TBT [µg/l]:	244,8	11,3	340,5	1,0	490,3	0,6
TTBT [µg/l]:	8,3	0,2	9,0	n.d.	0,2	n.d.
MBT [µg/l Sn]:	15,0	25,1	17,6	2,6	15,5	0,7
DBT [µg/l Sn]:	270,8	17,6	261,1	3,2	257,6	1,3
TBT [µg/l Sn]:	100,2	4,6	139,4	0,4	200,7	0,2
TTBT [µg/l Sn]:	2,8	0,1	3,1	n.d.	0,1	n.d.
ΣOZK [µg/l Sn]:	388,8	47,4	421,2	6,2	473,9	2,2
	K10 (1.125 g/l O ₃)		K11 (2.25 g/l O ₃)		K12 (3.0 g/l O ₃)	
	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf
DOC [mg/l]:	387	294	375	218	384	186
DOC _{elim.} [%]:	-	24,0	-	41,9	-	51,6
AOX [mg/l]:	-	0,07	-	0,07	-	0,07
MBT [µg/l]:	20,3	36,0	27,0	5,1	25,0	1,4
DBT [µg/l]:	508,0	38,9	505,5	11,3	532,0	3,8
TBT [µg/l]:	575,8	18,4	358,5	1,8	518,8	0,5
TTBT [µg/l]:	10,0	n.d.	9,5	n.d.	9,8	n.d.
MBT [µg/l Sn]:	13,7	24,3	18,2	3,4	16,9	0,9
DBT [µg/l Sn]:	258,9	19,8	257,6	5,8	271,2	1,9
TBT [µg/l Sn]:	235,7	7,5	146,7	0,7	212,3	0,2
TTBT [µg/l Sn]:	3,4	n.d.	3,2	n.d.	3,3	n.d.
ΣOZK [µg/l Sn]:	511,7	51,6	425,7	9,9	503,7	3,0

Die beiden ersten Versuchsblöcke zeigten, dass bei der gegebenen OZK-Belastung der Mischabwasserprobe lediglich auf Grund der hohen Eliminationsanforderungen an den Parameter TBT eine im Vergleich zur diskontinuierlichen Betriebsweise wesentlich höhere Ozondosis aufzuwenden war.

Die in der CSTR-Anordnung erforderliche Ozondosis zur Unterschreitung des TBT-Zielwertes belief sich auf ca. $D(O_3) = 2,5 \text{ g/l}$ und lag damit um einen Faktor 2 – 2,5 über dem Ozonbedarf bei diskontinuierlicher Betriebsweise und vergleichbar belastetem Abwasser.

Tabelle 9.18: Abbauergebnisse der Versuche K13 – K15 bei $\text{pH} = 7,5$

	K13 (1,125 g/l O_3)		K14 (2,25 g/l O_3)		K15 (3,0 g/l O_3)	
	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf
DOC [mg/l]:	380	306	378	226	378	203
DOC_{elim.} [%]:	-	19,5	-	40,2	-	46,3
AOX [mg/l]:	-	0,17	-	0,23	-	0,16
MBT [$\mu\text{g/l}$]:	21,0	30,9	22,8	7,0	25,0	4,6
DBT [$\mu\text{g/l}$]:	510,3	45,3	622,5	10,9	599,5	5,2
TBT [$\mu\text{g/l}$]:	604,8	7,1	637,0	1,1	653,0	0,7
TTBT [$\mu\text{g/l}$]:	10,5	n.d.	9,0	n.d.	9,0	n.d.
MBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	14,2	20,9	15,4	4,7	16,9	3,1
DBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	260,1	23,1	317,3	5,6	305,6	2,7
TBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	247,5	2,9	260,7	0,5	267,3	0,3
TTBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	3,6	n.d.	3,1	n.d.	3,1	n.d.
ΣOZK [$\mu\text{g/l Sn}$]:	525,4	46,9	596,5	10,8	592,9	6,1

In Bezug auf die Entwicklung adsorbierbarer organischer Halogenverbindungen (AOX) zeigt Tabelle 9.18, dass bereits ein leicht oberhalb des Neutralpunktes eingestellter pH-Wert im Reaktionsraum ($\text{pH} = 7,5$) ausreichte, um die AOX-Bildung auf ein unkritisches Niveau zu limitieren.

Bereits bei geringfügigem Unterschreiten des Neutralpunktes ($\text{pH} = 6,5$) wurden innerhalb der Behandlungszeit des Abwassers AOX-Konzentrationen im Bereich $\text{AOX} = 2,6 - 6 \text{ mg/l}$ erreicht, wie in vergleichenden Versuchen ohne Auswertung der OZK-Belastungen festgestellt wurde (auf eine separate Darstellung wird hier verzichtet).

Die Absenkung des pH-Wertes im Reaktionsraum hatte zudem Einfluss auf die Ozonabsorption im wässrigen Medium. Im Unterschied zu den Versuchen K7 – K12 waren im Offgas der Versuche K13 – K15 bei gleicher Einstellung der Betriebsparameter nachfolgend zusammengestellte Restozonkonzentrationen unter stationären Betriebszuständen messbar, wodurch die tatsächliche Ozondosis niedriger als vorgesehen ausfiel:

- K13: $c(O_{3,\text{Offgas}}) = 19,5 \text{ g/Nm}^3 \Rightarrow D(O_{3,\text{real}}) = 0,98 \text{ g/l}$
- K14: $c(O_{3,\text{Offgas}}) = 23,9 \text{ g/Nm}^3 \Rightarrow D(O_{3,\text{real}}) = 1,89 \text{ g/l}$
- K15: $c(O_{3,\text{Offgas}}) = 31,9 \text{ g/Nm}^3 \Rightarrow D(O_{3,\text{real}}) = 2,36 \text{ g/l}$

Die in der CSTR-Anordnung erforderliche Ozondosis zur Unterschreitung des TBT-Zielwertes bei $\text{pH} = 7,5$ belief sich somit auf rund $D(O_3) = 2,0 \text{ g/l}$ und lag damit nur um einen Faktor 2,0 über dem Ozonbedarf bei diskontinuierlicher Betriebsweise und vergleichbar belastetem Abwasser.

Die Erklärung für den höheren spezifischen Ozonverbrauch im alkalischen Milieu ($\text{pH} = 9,0$) liegt in der vermehrten Bildung von Hydroxylradikalen (OH-Radikalen) aus Ozon, die durch Hydroxidionen initiiert bzw. katalysiert wird. Diese OH-Radikale können

- im Vergleich zum Ozon sehr schnell mit umgebenden organischen Inhaltsstoffen abreagieren,
- zum Zerfall gelösten Ozons in Sauerstoff und Wasser beitragen oder auch
- von Radikalfängern wie Hydrogencarbonat- und Carbonat-Anionen, die sich im Laufe der Ozonisierung durch Totaloxidation organischer Substanzen zu CO_2 bilden abgefangen werden.

Insgesamt resultiert daraus eine höhere Ozonzehrung als im neutralen oder sauren Milieu [79, 91, 92].

Da das in den Versuchen K7 – K15 verwendete Mischabwasser deutlich niedrigere als die zur aktuellen Phase typischen OZK-Belastungswerte aufwies, wurde zum Abschluss der Ozonisierungsversuche im (halb-)technischen Maßstab bei kontinuierlicher Betriebsweise der Containeranlage geprüft, wie hoch der Ozonbedarf in der CSTR-artigen Ozonisierungsanlage bei den im (halb-)technischen Maßstabversuche üblichen Belastungswerten ausfallen musste.

Für diese abschließenden Untersuchungen wurde nicht auf eine einzelne Mischabwasserprobe zurückgegriffen, stattdessen wurde am jeweiligen Versuchstag eine Abwasserstichprobe am Zulauf zur Aktivkohleadsorptionsanlage entnommen und in der Ozonungsanlage aufbereitet.

Die Ozondosis wurde wiederum nur über die hydraulische Abwasserverweilzeit im System verändert. Der Produktgasvolumenstrom und die Produktgaskonzentration wurden wie in den vorangegangenen Versuchen konstant auf diejenigen Werte eingestellt, die unter alkalischen Bedingungen ($\text{pH} = 9,0$) zu einer nahezu vollständigen Ozonabsorption führten ($Q_{\text{Produktgas}} = 1,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$, $c_{(\text{O}_3, \text{Produktgas})} = 150 \text{ g/Nm}^3$).

In Tabelle 9.19 sind die weiteren Versuchsparameter, die unter stationären Bedingungen gemessenen Ozonkonzentrationen im Offgas sowie die Ozondosen angegeben, die Versuchsergebnisse sind den Tabellen 9.20 und 9.21 zu entnehmen.

Tabelle 9.19: Variation der Betriebsparameter in Versuchsserie K16 – K23

Versuch	pH-Wert	Abwasser- volumenstrom	Hydraulische Verweilzeit	Offgas- Konzentration	Ozondosis $D(\text{O}_3)$
K16	9,0	200 l/h	1,5 h	6,0 g/Nm ³ O ₃	1,10 g/l O ₃
K17	9,0	200 l/h	1,5 h	9,7 g/Nm ³ O ₃	1,05 g/l O ₃
K18	7,2	200 l/h	1,5 h	29,3 g/Nm ³ O ₃	0,91 g/l O ₃
K19	7,2	200 l/h	1,5 h	31,7 g/Nm ³ O ₃	0,90 g/l O ₃
K20	7,2	100 l/h	3,0 h	31,0 g/Nm ³ O ₃	1,83 g/l O ₃
K21	7,2	100 l/h	3,0 h	26,8 g/Nm ³ O ₃	1,92 g/l O ₃
K22	7,2	75 l/h	4,0 h	26,6 g/Nm ³ O ₃	2,53 g/l O ₃
K23	7,2	75 l/h	4,0 h	22,8 g/Nm ³ O ₃	2,53 g/l O ₃

Tabelle 9.20: Abbauergebnisse der Versuche K16 – K19 mit $D(O_3) \approx 1,0$ g/l

	K16 (pH = 9,0)		K17 (pH = 9,0)		K18 (pH = 7,2)		K19 (pH = 7,2)	
	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf
DOC [mg/l]:	366	287	240	189	259	202	270	218
DOC _{elim.} [%]:	-	21,6	-	21,3	-	22,0	-	19,3
AOX [mg/l]:	-	0,12	-	0,10	-	0,48	-	0,58
MBT [μ g/l]:	20,0	52,0	30,0	48,0	25,0	91,0	35,0	69,5
DBT [μ g/l]:	1.320	161,0	1.465	109,5	1.425	203,0	1.020	139,5
TBT [μ g/l]:	3.040	67,0	4.705	31,0	4.365	10,0	3.150	6,0
TTBT [μ g/l]:	20,0	n.d.	15,0	n.d.	5,0	n.d.	n.d.	n.d.
MBT [μ g/l Sn]:	13,5	35,1	20,3	32,4	16,9	61,4	23,6	46,9
DBT [μ g/l Sn]:	672,8	82,1	746,7	55,8	726,3	103,5	519,9	71,1
TBT [μ g/l Sn]:	1.244,4	27,4	1.925,9	12,7	1.786,7	4,1	1.289,4	2,5
TTBT [μ g/l Sn]:	6,8	n.d.	5,1	n.d.	1,7	n.d.	n.d.	n.d.
Σ OZK [μ g/l Sn]:	1.937,5	144,6	2.698,0	100,9	2.531,6	169,0	1.832,9	120,5

Tabelle 9.21: Abbauergebnisse der Versuche K20 – K23 mit $D(O_3) \approx 1,9$ g/l bzw. $D(O_3) \approx 2,5$ g/l

	K20 (pH = 7,2)		K21 (pH = 7,2)		K22 (pH = 7,2)		K23 (pH = 7,2)	
	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf
DOC [mg/l]:	253	123	360	179	183	42,5	221	47,5
DOC _{elim.} [%]:	-	51,4	-	50,3	-	76,8	-	78,5
AOX [mg/l]:	-	0,26	-	0,34	-	0,07	-	0,11
MBT [μ g/l]:	70,0	20,6	40,0	32,6	75,0	3,8	85,0	3,4
DBT [μ g/l]:	2.090	31,4	1.690	58,8	1.975	8,2	1.700	8,0
TBT [μ g/l]:	5.230	2,0	4.985	7,6	5.390	1,4	4.720	2,2
TTBT [μ g/l]:	45,0	n.d.	20,0	0,2	45,0	n.d.	n.d.	n.d.
MBT [μ g/l Sn]:	47,3	13,9	27,0	22,0	50,6	2,6	57,4	2,3
DBT [μ g/l Sn]:	1.065,2	16,0	861,4	30,0	1.006,6	4,2	866,5	4,1
TBT [μ g/l Sn]:	2.140,8	0,8	2.040,5	3,1	2.206,3	0,6	1.932,1	0,9
TTBT [μ g/l Sn]:	15,4	n.d.	6,8	0,1	15,4	n.d.	n.d.	n.d.
Σ OZK [μ g/l Sn]:	3.268,7	30,7	2.935,7	55,2	3.279,0	7,3	2.855,9	7,3

Trotz der weitaus höheren OZK-Belastungswerte im Vergleich zu der in den Versuchen K7 – K15 eingesetzten Mischabwasserprobe waren mit Ozondosen zwischen $D(O_3) = 2,0 - 2,5$ g/l ähnlich niedrige OZK-Restbelastungen bei einer gleichzeitig höheren Gesamt-OZK-Eliminationsleistung zu verzeichnen.

Lediglich beim Parameter TBT waren noch sehr geringfügige Zielwertüberschreitungen ermittelt worden, wobei die Analyseergebnisse vor dem Hintergrund der gegebenen analytischen Ungenauigkeit des OZK-Bestimmungsverfahrens zu bewerten sind.

Die Versuche K16/K17 sowie K20/K21 zeigen in erster Näherung, dass der Gehalt organischer Abwasserinhaltsstoffe, ausgedrückt über den Summenparameter DOC, die Gesamt-OZK-Eliminationsleistung wie auch die Elimination der TBT-Kationen durch vermehrte Ozonzehrung beeinflusst.

Die AOX-Bildung blieb bei $\text{pH} = 7,2$ durchweg unkritisch. Wie der Verlauf der AOX-Gehalte mit steigender Ozondosis zeigt, erreichen diese einen Maximalwert und nehmen mit zunehmenden Ozoneintrag bzw. DOC-Eliminationsgrad wieder ab.

Insgesamt bleibt festzuhalten, dass mittels eines kontinuierlich betriebenen Ozonreaktors mit hohem CSTR-Charakter eine effektive und zielführende OZK-Elimination erreicht werden kann, diese aber auf Grund der sehr ungünstigen Abbaukinetik im vorliegenden Spurenkonzentrationsbereich (gilt speziell für den Parameter TBT) nur mit einem hohen Ozonbedarf realisierbar ist.

Eine chargenweise Ozonierung des Abwassers in einem gut durchmischten batch-Reaktor oder die Ozonierung in einem kontinuierlich betriebenen Ozonungsreaktor mit hoher Strömungrohrcharakteristik (PFR-Reaktor) würden unter kinetischen Gesichtspunkten die besseren Reaktoralternativen darstellen.

9.3.3. Abschließende, weitergehende Untersuchungen zur Ozonapplikation

Die in den Ozonungsversuchen im Labor- und Technikumsmaßstab eingesetzten Versuchsanlagen waren hinsichtlich der Variationsmöglichkeiten der Betriebsparameter innerhalb der durch die Anlagenkomponenten vorgegebenen Kenndaten begrenzt, so dass bis dato nicht alle Aspekte zum OZK-Abbau mittels Ozonisierung betrachtet werden konnten.

Bei den im Labor- und (halb-)technischen Maßstab durchgeführten Versuche im Satzbetrieb und bei kontinuierlicher Betriebsweise limitierte das Verhältnis von Ozonproduktionskapazität des Ozongenerators zu Reaktionsvolumen bzw. Abwasservolumenstrom die Reaktionszeit bis zum Eintrag der notwendigen Ozondosis bzw. bis zum Erreichen der OZK-Zielwerte auf $t_{\text{Reak.}} > 2 \text{ h}$.

Gegenstand der abschließenden Untersuchungen zur OZK-Elimination mittels Ozonierung war daher die Durchführung von Abbauversuchen bei deutlich reduzierter Reaktionszeit. Diese Untersuchungen sollten Erkenntnisse zu einem u.U. veränderten OZK-Eliminationsverhalten bei kürzeren Reaktionszeiten und unter Variation der Applikation des Ozongases liefern.

Für diese abschließende Versuchsreihe wurde im Laboratorium der Fa. Wedeco Umwelttechnik GmbH die nachfolgend dargestellte Versuchsanlage in Batch-Betriebsweise installiert (Abbildungen 9.17 und 9.18).



Abbildung 9.17: Versuchsanlage zur satzweisen Ozonierung bei kürzeren Reaktionszeiten

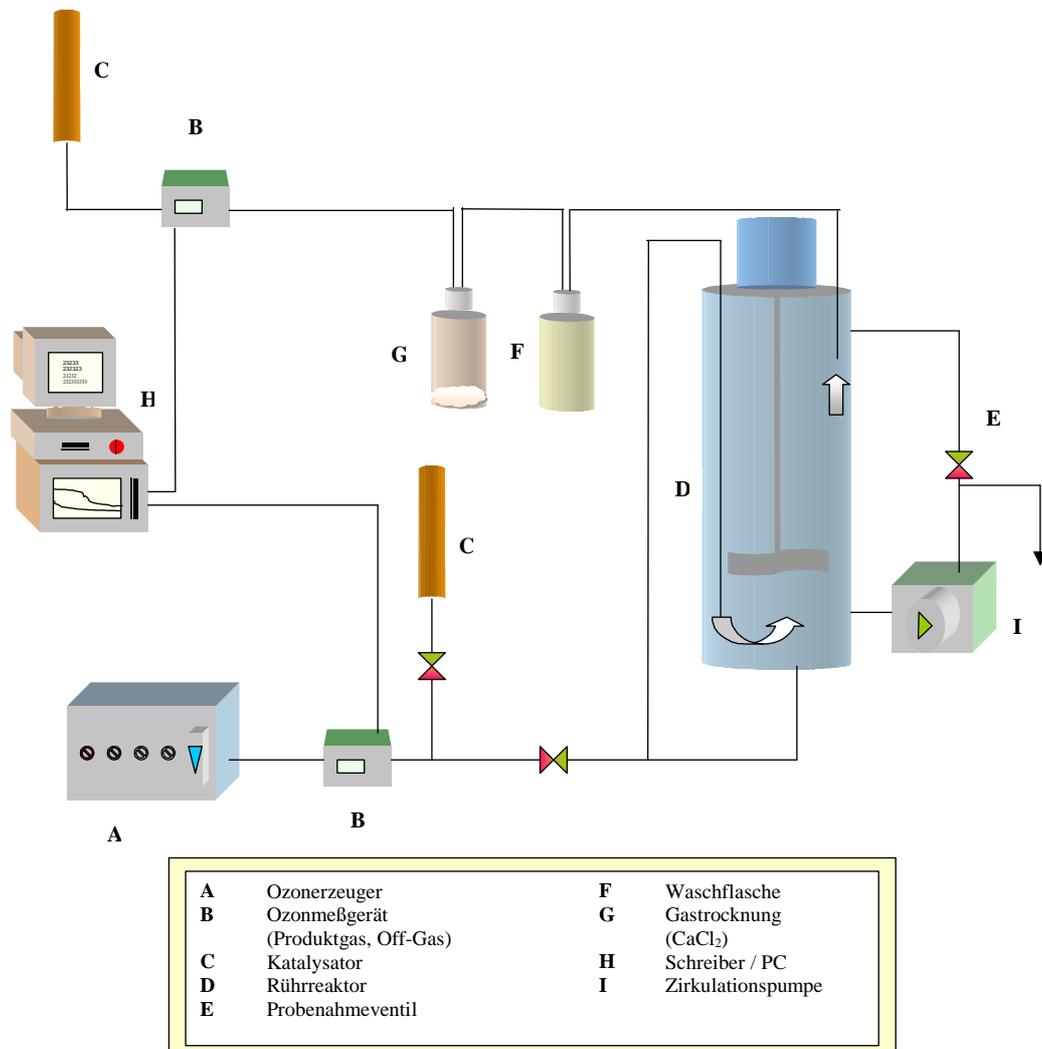


Abbildung 9.18: Fließschema der Versuchsanlage zur satzweisen Ozonierung

Für diese abschließende Untersuchungsreihe standen 1 m^3 einer stichprobenartig bei entnommenen Abwassercharge zur Verfügung.

Vor jedem Einzelversuch wurde der Rührreaktor mit ca. 25 l der Abwassercharge intensiv ausgespült, um Restwasser aus dem vorangegangenen Versuch möglichst vollständig zu entfernen. Der Rührreaktor wurde anschließend mit 30 l der Abwassercharge neu befüllt, entsprechend einem Füllgrad von ca. 80%. Zum Ausschluss von Adsorptionseffekten an der Behälterwandung wurde der Reaktorinhalt ca. 2 min. ohne Ozonzugabe durchmischt und eine Nullprobe entnommen.

Nach der Konditionierung der Anlage wurde der Ozongenerator mit vordefiniertem Gasvolumenstrom und Generatorleistung (Produktgaskonzentration) zugeschaltet. Die Ozonkonzentration im Produktgas wurde mittels eines Ozonmessgerätes kontinuierlich aufgezeichnet.

Das Produktgas wurde unterhalb des Rührorgans in den Rührreaktor eingebracht, durch die dort vorherrschenden Scherkräfte sehr fein dispergiert und mit dem Abwasser vermischt. Zu definierten Zeitpunkten wurden dem Reaktor Proben für die analytischen Untersuchungen am Probenahmeventil entnommen. Die Probenahmeleitung wurde mittels einer Zirkulationspumpe permanent mit dem Reaktorinhalt durchgespült.

Ein zweites Ozonmessgerät diente der kontinuierlichen Aufzeichnung der Ozonkonzentration in dem aus dem Reaktor austretenden Offgasstrom. Die Zerstörung des Restozons im Offgas erfolgte mittels eines katalytischen Restozonvernichters. Die abschließende Untersuchungsreihe umfasste insgesamt sechs Einzelversuche, die innerhalb eines engen Zeitfensters abzarbeiten waren, um möglichst einheitliche OZK-Belastungswerte bei allen Versuchen gewährleisten zu können (Adsorption der Organozinnspezies an die Behälterwandungen des Transportbehälters führen zu einem signifikanten Absinken der OZK-Belastungswerte der Abwassercharge innerhalb von 24 – 48 h).

Um dieses Zeitfenster einhalten zu können, mussten die Einzelversuche in zeitlich verkürzter Form geplant und durchgeführt werden. Als primärer Auslegungsparameter für die Versuche diente die applizierte, d.h. die in den Reaktor eingetragene Ozonmenge, die jeweils auf 1 g Ozon pro Liter Reaktionsvolumen festgelegt wurde. Unter der Annahme eines Ozon-Ausnutzungsgrades im Rührreaktor von ca. 30% würden die Einzelversuche daher bei einer Ozondosis von ca. $D(\text{O}_3) = 0,30 \text{ g/l}$ beendet werden. Da im Satzbetrieb der Großteil der Organozinnspezies bereits im ersten Drittel der Behandlungszeit eliminiert wird (siehe vorangegangene Kapitel), war die Verkürzung der Abbauversuche unter Berücksichtigung der hier zu untersuchenden Zusammenhänge hinreichend zu rechtfertigen.

In Tabelle 9.22 sind zunächst die gewählten Betriebsparameter der Einzelversuche aufgeführt.

Tabelle 9.22: Variation der Betriebsparameter in Versuchsserie RV1 – RV6

Versuch	Reaktionsvolumen	Produktgaskonzentration	Produktgasvolumenstrom	Reaktionszeit	applizierte Ozonmenge
RV1	30 l	150 g/Nm ³ O ₃	0,6 m ³ /h	20 min.	1 g/l O ₃
RV2	30 l	150 g/Nm ³ O ₃	0,4 m ³ /h	30 min.	1 g/l O ₃
RV3	30 l	150 g/Nm ³ O ₃	0,3 m ³ /h	40 min.	1 g/l O ₃
RV4	30 l	90 g/Nm ³ O ₃	1,0 m ³ /h	20 min.	1 g/l O ₃
RV5	30 l	120 g/Nm ³ O ₃	0,75 m ³ /h	20 min.	1 g/l O ₃
RV6	30 l	180 g/Nm ³ O ₃	0,5 m ³ /h	20 min.	1 g/l O ₃

In den Versuchen RV1 bis RV3 zeigten sich deutliche Unterschiede im Ausnutzungsgrad η_{Ozon} der applizierten Ozonmenge, die von RV1 nach RV3 wie folgt anstieg:

RV1: $\eta_{\text{Ozon}} = 24,5\%$ RV2: $\eta_{\text{Ozon}} = 32,2\%$ RV3: $\eta_{\text{Ozon}} = 37,6\%$

In entsprechender Weise resultierten in der Reihenfolge RV1 → RV3 auch sukzessive niedrigere OZK-Restbelastungen zum Ende des Abbauesversuches:

Tabelle 9.23: Abbauergebnisse Versuch RV1

RV1	Applizierte Ozonmenge				
	0 g/l O ₃	0,25 g/l O ₃	0,50 g/l O ₃	0,75 g/l O ₃	1,0 g/l O ₃
D(O ₃) [g/l O ₃]:	-	0,07	0,128	0,185	0,245
η_{Ozon} [%]:	-	28,0	25,6	24,7	24,5
MBT [$\mu\text{g/l}$]:	69,0	244,0	212,5	167,5	109,6
DBT [$\mu\text{g/l}$]:	1.743,0	1.026,5	351,5	143,8	56,4
TBT [$\mu\text{g/l}$]:	2.196,0	102,5	15,5	11,0	4,0
MBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	46,6	164,8	143,5	113,1	74,0
DBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	888,4	523,2	179,2	73,3	28,7
TBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	898,9	42,0	6,3	4,5	1,6
ΣOZK [$\mu\text{g/l Sn}$]:	1.833,9	730,0	329,0	190,9	104,3

Tabelle 9.24: Abbauergebnisse Versuch RV2

RV2	Applizierte Ozonmenge				
	0 g/l O ₃	0,25 g/l O ₃	0,50 g/l O ₃	0,75 g/l O ₃	1,0 g/l O ₃
D(O ₃) [g/l O ₃]:	-	0,085	0,164	0,243	0,322
η_{Ozon} [%]:	-	34,0	32,8	32,4	32,2
MBT [$\mu\text{g/l}$]:	35,0	234,0	177,0	119,5	81,6
DBT [$\mu\text{g/l}$]:	1.665,0	944,0	251,0	114,0	51,0
TBT [$\mu\text{g/l}$]:	1.985,0	78,0	18,0	12,5	6,6
MBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	23,6	158,0	119,5	80,7	55,1
DBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	848,6	481,1	127,9	58,1	26,0
TBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	812,5	31,9	7,4	5,1	2,7
ΣOZK [$\mu\text{g/l Sn}$]:	1.684,7	671,0	254,8	143,9	83,8

Tabelle 9.25: Abbauergebnisse Versuch RV3

RV3	Applizierte Ozonmenge				
	0 g/l O ₃	0,25 g/l O ₃	0,50 g/l O ₃	0,75 g/l O ₃	1,0 g/l O ₃
D(O ₃) [g/l O ₃]:	-	0,098	0,191	0,284	0,376
η_{Ozon} [%]:	-	39,2	38,2	37,9	37,6
MBT [$\mu\text{g/l}$]:	35,0	208,0	156,0	94,0	61,2
DBT [$\mu\text{g/l}$]:	1.465,0	622,0	151,0	74,0	23,2
TBT [$\mu\text{g/l}$]:	1.925,0	34,0	13,0	12,0	2,8
MBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	23,6	140,4	105,3	63,5	41,3
DBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	746,7	317,0	77,0	37,7	11,8
TBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	788,0	13,9	5,3	4,9	1,1
ΣOZK [$\mu\text{g/l Sn}$]:	1.558,3	471,4	187,6	106,1	54,3

Bei Auftragung der OZK-Konzentrationen gegen die abreagierte Ozonmenge (Ozondosis) wird – unter Berücksichtigung der Genauigkeit des Analyseverfahrens – deutlich, dass die Art und Weise der Ozonapplikation bei diesen Versuchen keine Auswirkungen auf die Selektivität der konkurrierenden Abbaureaktionen (OZK- und DOC-Abbau) hatte.

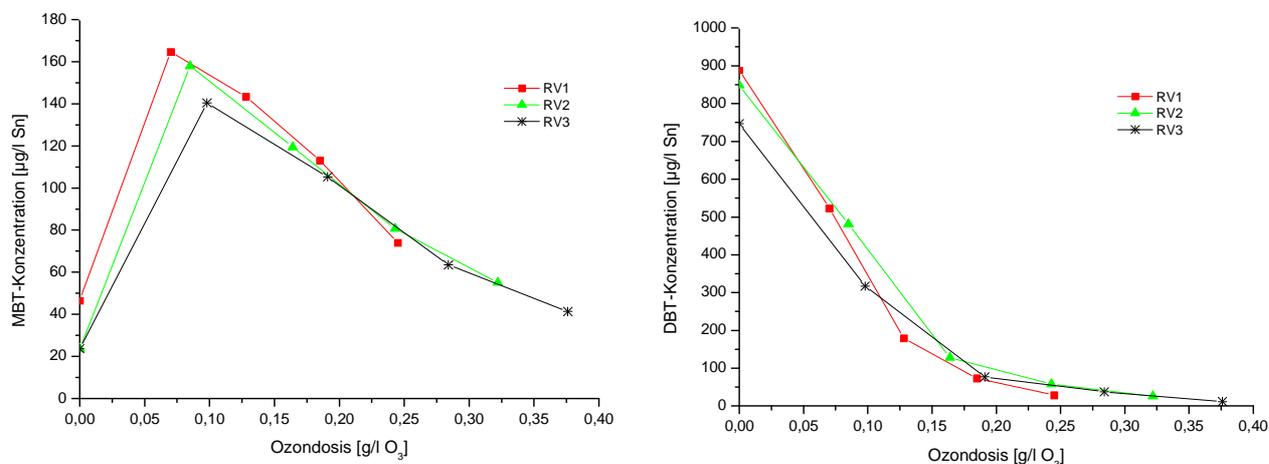


Abbildung 9.19: Vergleich der MBT- und DBT-Elimination in den Versuchen RV1 bis RV3

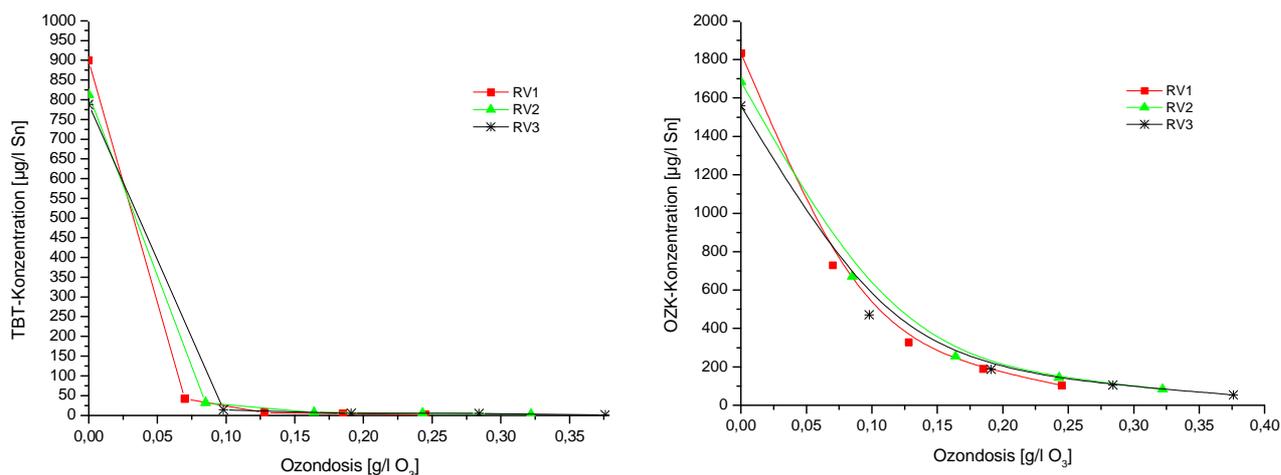


Abbildung 9.20: Vergleich der TBT- und Gesamt-OZK-Elimination in den Versuchen RV1 bis RV3

Sehr ähnliche Ergebnisse resultierten aus den Versuchen RV4 bis RV6 (einschließlich RV1). Auch hier waren in Abhängigkeit der Produktgaskonzentration und des Produktgasvolumenstromes unterschiedliche Ausnutzungsgrade η_{Ozon} und Eliminationsleistungen zu verzeichnen, wobei steigende Produktgaskonzentrationen und sinkende Produktgasvolumenströme die besten Ausnutzungsgrade / Eliminationsergebnisse lieferten:

$$\text{RV4: } \eta_{\text{Ozon}} = 15,7\% \quad \text{RV5: } \eta_{\text{Ozon}} = 19,3\% \quad \text{RV1: } \eta_{\text{Ozon}} = 24,5\% \quad \text{RV6: } \eta_{\text{Ozon}} = 26,0\%$$

Gemäß den Abbildungen 9.19 und 9.20 konnte wiederum keinerlei Beeinflussung der OZK-Elimination durch Variation des Ozoneintrags festgestellt werden.

Im Vergleich zu den bisherigen satzweisen Abbauersuchen im Labor- und (halb)technischen Maßstab zeigten die Versuche RV1 bis RV6 eine signifikante Auffälligkeit. Trotz der sehr hohen OZK-Belastungswerte der verwendeten Abwasserprobe war bereits mit einer Ozondosis von $D(\text{O}_3) = 0,4 - 0,5 \text{ g/l}$ ein den Anforderungen entsprechendes OZK-

Eliminationsergebnis unter Einhaltung der geforderten Zielwerte nahezu erreicht worden. Dies sei am Beispiel des Versuches RV6 verdeutlicht, dessen Versuchsdauer um 10 Minuten verlängert wurde:

Tabelle 9.26: Abbauergebnisse Versuch RV6 (TTBT und Octylverbindungen waren nicht nachweisbar)

RV6	Applizierte Ozonmenge					
	0 g/l O ₃	0,25 g/l O ₃	0,50 g/l O ₃	0,75 g/l O ₃	1,0 g/l O ₃	1,5 g/l O ₃
D(O ₃) [g/l O ₃]:	-	0,073	0,135	0,197	0,266	0,382
η_{Ozon} [%]:	-	29,2	27,0	26,3	26,6	25,5
MBT [$\mu\text{g/l}$]:	25,0	224,0	189,0	155,0	106,8	70,8
DBT [$\mu\text{g/l}$]:	1.585,0	1.024,0	312,0	133,0	76,8	18,8
TBT [$\mu\text{g/l}$]:	2.185,0	34,0	5,0	7,5	5,4	1,2
MBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	16,9	151,2	127,6	104,7	72,1	47,8
DBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	807,8	521,9	159,0	67,8	39,1	9,6
TBT [$\mu\text{g/l Sn}$]:	894,4	13,9	2,0	3,1	2,2	0,5
EOZK [$\mu\text{g/l Sn}$]:	1.719,1	687,1	288,7	175,5	113,5	57,9

Im Vergleich zum Blasensäulenreaktor und zur Containeranlage waren im verwendeten Rührkesselreaktor wesentlich veränderte Reaktionsbedingungen gegeben, die zu einer Verschiebung der Selektivitäten der konkurrierenden Abbaureaktionen zu Gunsten der OZK-Eliminationsreaktionen führten.

Bei komplexen Parallelreaktionen in Gas-Flüssig-Systemen wird die Selektivität stark vom Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit zur Stoffübergangsgeschwindigkeit beeinflusst. Je nach Reaktionsschema kann die Selektivität durch die Erhöhung des Stoffüberganges erhöht oder erniedrigt werden [92].

Im vorliegenden Fall gewährleistete der Rührreaktor durch die intensive Vermischung der Flüssigphase und Feindispersierung der Gasphase bei einem gleichzeitig sehr hohen Ozondargebot in der Gasphase einen deutlich höheren Stoffübergang des Ozons in die Flüssigphase und zudem eine wesentlich bessere konvektive Vermischung der Flüssigphase (geringerer Segregationsgrad). Bei im Vergleich zum Stofftransport hoher Reaktionsgeschwindigkeit muss eine große Austauschfläche erzeugt werden, um höhere Umsatzleistung zu erzielen. Da sich der beschleunigende Effekt bei den Organozinnkationen stärker als bei der organischen Begleitmatrix (charakterisiert über den Summenparameter DOC) ausprägte, verschob sich die Selektivität der Parallelreaktionen in o.a. Weise.

In Anbetracht des geringen Ausnutzungsgrades $\eta_{\text{Ozon}} = 26,0\%$ ist diese Reaktionsführung allerdings als nicht wirtschaftlich zu bewerten.

9.4. Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen zur Ozonolyse

Wie in den vorangegangenen Kapiteln erläutert wurde, sollte die Ozonolyse des Abwassers wahlweise in einem satzweise betriebenen Reaktionssystem oder in einem kontinuierlich betriebenen Reaktionssystem mit hoher Strömungsrohrcharakteristik durchgeführt werden.

Von Seiten der Fa. Wedeco Umwelttechnologie GmbH wird ein kontinuierlich betriebenes Reaktionssystem favorisiert, da sich dieses in Bezug auf die Investitionskosten als deutlich günstigere Variante darstellt.

Für die vorliegende Aufgabenstellung wird eine Gegenstrom-Füllkörperkolonne als geeignetes, kontinuierlich zu betreibendes Reaktionssystem bewertet. Die Füllkörperkolonne wird besonders für Absorptionsprozesse eingesetzt, die von schnellen chemischen Reaktionen begleitet werden [92].

Auf Grund der einfachen Bauart ist die Füllkörperkolonne ein weit etabliertes Gas-Flüssig-Reaktionssystem. Die Flüssigkeit wird gleichmäßig auf der obersten Schicht des Füllkörpers verteilt und rieselt als dünner Film von oben nach unten über Füllkörper mit möglichst hoher spezifischer Oberfläche. Das Gas wird im Gegenstrom zur Flüssigphase geführt, um im unteren Teil der Kolonne durch ein hohes Ozondargebot die gemäß den Vorgaben zu erzielende OZK-Eliminationsleistung gewährleisten zu können. Die Verweilzeitverteilung beider Phasen ist zumeist eng und entspricht weitgehend der eines idealen Strömungsrohres für das Propfenströmung angenommen wird.

Die nachfolgende Wirtschaftlichkeitsbetrachtung basiert auf der Konzeptionierung einer Ozonungsanlage in der Ausführung einer Gegenstrom-Füllkörperkolonne mit einer Ozoneintragsleistung von $D(\text{O}_3) = 2,0 \text{ kg/m}^3$. Hierbei ist anzumerken, dass die Dimensionierung der Füllkörpersäule in Ermangelung entsprechender, qualifizierender Vorversuche an diesem System nicht hinreichend abgesichert ist, so dass sich bei der Umsetzung des Verfahrens gegebenenfalls konstruktive Veränderungen und Abweichungen in der Investitionssumme ergeben können. Die Konzeptionierung auf eine Ozondosis von $D(\text{O}_3) = 2,0 \text{ kg/m}^3$ ist zudem mit höheren Invest- und Betriebskosten verbunden, bietet aber im Gegenzug ausreichende reaktionstechnische Sicherheiten und Anpassungsmöglichkeiten an den realen Ozonbedarf. Die angegebenen Betriebskosten sind daher als Maximalkosten zu verstehen.

Zum Vergleich wurde auch eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für eine entsprechend konzipierte Ozonungsanlage mit einer Ozondosis von $D(\text{O}_3) = 1,0 \text{ kg/m}^3$ vorgenommen. Die sich daraus ergebenden Werte sind in der Zusammenfassung ergänzend dargestellt.

Basisdaten:

Abwassermengen:	$V_{\text{Abwasser}} =$	120	m^3/d	$= 24.000 \text{ m}^3/\text{a}$
Tagesbetriebsstunden:	$t_{\text{h,d}} =$	24	h/d	
Jahresbetriebstage:	$t_{\text{d,a}} =$	200	d/a	
Jahresbetriebsstunden:	$t_{\text{h,a}} =$	4.800	h/a	
Mittlerer Abwasserdurchsatz:	$Q_{\text{mittel}} =$	5,0	m^3/h	

Kapitaldienst der Anlagentechnik:

Ozonerzeuger:	$K_{\text{O}_3\text{-Erz.}} =$	220.000	€
Füllkörperkolonne:	$K_{\text{Füllk.}} =$	100.000	€
Peripherie:	$K_{\text{Peri.}} =$	30.000	€
(Kühlaggregat, Instrumentenluft, O_3 -Messung)			
	$K_{\text{Invest}} =$	350.000	€
Gesamtlaufzeit:	$t_{\text{Laufzeit}} =$	10	a
Zinsfuß:	$p_{\text{Zins}} =$	8	%
Zinsfaktor:	$q_{\text{Zins}} =$	1,08	
Annuität:	$K_{\text{Annuität}} =$	52.160	€/a

Wartungs- und Reparaturkosten:

$K_{\text{W+R}} =$	2,5%	K_{Invest}
$K_{\text{W+R}} =$	8.750	€/a

Personalkosten:

Personalaufwand für Gesamtanlage:	$t_{\text{Wartung}} =$	1,00	h/d
Kosten pro Mannstunde:	$K_{\text{Mannstunde}} =$	35,00	€/h
	$K_{\text{Personal}} =$	7.000	€/a

Versicherungskosten:

	$\eta_{\text{Vers.}} =$	0,50%	der Investitionssumme
	$K_{\text{Vers.}} =$	1.750	€/a

Sauerstoffkosten:

spezifische Ozondosis:	$D_{\text{O}_3} =$	2,00	kg/m ³
Ozonbedarf:	$M_{\text{O}_3} =$	10,00	kg/h
Sauerstoffbedarf (@ 13 Gew.%):	$M_{\text{O}_2} =$	53,88	Nm ³ /h
spezifische Kosten Sauerstoff:	$K_{\text{O}_2, \text{spez.}} =$	0,10	€/Nm ³ (inkl. Tankmiete)
	$K_{\text{O}_2} =$	25.861	€/a

Energiekosten:

Energiebedarf Ozonerzeugung:	$E_{\text{O}_3\text{-Erz.}} =$	150,0	kW
Energiebedarf Ozoneintrag:	$E_{\text{O}_3\text{-Eintrag}} =$	1,4	kW
spezifische Energiekosten:	$K_{\text{el., spez.}} =$	0,08	€/kWh
	$K_{\text{Energie}} =$	58.138	€/a

Zusammenfassung:

Jährliche Gesamtkosten mit Kapitaldienst:	$K_{\text{ges, mKT}} =$	153.659	€/a
Jährliche Gesamtkosten ohne Kapitaldienst:	$K_{\text{ges, oKT}} =$	101.498	€/a
spezifische Kosten mit Kapitaldienst:	$K_{\text{spez, mKT}} =$	6,40	€/m³
spezifische Kosten ohne Kapitaldienst:	$K_{\text{spez, oKT}} =$	4,23	€/m³

Zum Vergleich: Ergebnis einer Ozonungsanlage mit $D(\text{O}_3) = 1,0 \text{ kg/m}^3$:

Jährliche Gesamtkosten mit Kapitaldienst:	$K_{\text{ges, mKT}} =$	100.805	€/a
Jährliche Gesamtkosten ohne Kapitaldienst:	$K_{\text{ges, oKT}} =$	59.822	€/a
spezifische Kosten mit Kapitaldienst:	$K_{\text{spez, mKT}} =$	4,20	€/m³
spezifische Kosten ohne Kapitaldienst:	$K_{\text{spez, oKT}} =$	2,49	€/m³

10. Zusammenfassung und Ausblick

Die Stoffgruppe der Organozinnverbindungen, speziell der triorganischen Zinnverbindungen, ist auf Grund ihres z.T. sehr hohen ökotoxikologischen Potentials zunehmend Gegenstand öffentlicher Diskussionen geworden.

Zum Schutze des aquatischen Ökosystems ist es daher geboten, Einträge von Organozinnverbindungen aus den einschlägigen Quellen so weit als möglich zu minimieren. Da hinsichtlich der Reduktion von Organozinnbelastungen bis in den Spurenbereich kaum Erfahrungswerte zu geeigneten und leistungsfähigen Behandlungsverfahren vorliegen, war es das Ziel dieser Arbeit, diesbezüglich Aufbereitungstechnologien mit einem hohem OZV-Eliminationspotential eingehend zu untersuchen und unter verfahrenstechnischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten vergleichend zu bewerten.

Da die Auswertung der wenigen literaturbeschriebenen Erkenntnisse zur Eliminierung von Organozinnverbindungen in wässrigen Medien sowie der Informationen von Herstellern bzw. Anwendern von Organozinnverbindungen, die großtechnische Behandlungsanlagen zur OZV-Elimination betreiben, die Adsorption an Aktivkohle, das UV-Photolyseverfahren und das H₂O₂/UV-Photooxidationsverfahren als vielbenutzte und wirksame Verfahren ausweisen, waren diese Verfahren auch Gegenstand der Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit. Ergänzend wurden die Abwasser ozonierung und das Nanofiltrationsverfahren in die Untersuchungen aufgenommen, da Sie ebenfalls Erfolg versprechende Ansätze für eine wirkungsvolle Behandlung und Detoxifizierung organozinnbelasteter Wässer aufweisen. Das Wirkpotential beider Verfahren wurde anhand erster orientierender Voruntersuchungen bestätigt.

Die Untersuchungen erfolgten schwerpunktmäßig am spezifischen Fall eines ausgewählten industriellen Abwassers sowie ergänzend anhand synthetischer Modellmedien.

Die Beschaffenheit des verwendeten Abwassers, die Schwankungen in der Abwasserzusammensetzung (organische und anorganische Begleitmatrix) und in der OZV-Belastung (bedingt durch kurz- oder langfristige Veränderungen in den Betriebsabläufen) sowie die analytische Bestimmung der Organozinnspezies spielten bei der Abwicklung der verschiedenen Arbeitsphasen eine wichtige Rolle, da diese die Interpretation der Ergebnisse entscheidend beeinflussten.

In dieser Arbeit wurden ausschließlich die Butylzinnverbindungen Monobutylzinn (MBT), Dibutylzinn (DBT), Tributylzinn (TBT) und Tetrabutylzinn (TTBT) analytisch erfasst, wobei das Hauptaugenmerk auf das Tributylzinn gelegt wurde.

Für die Eliminationsleistung des Aufbereitungsverfahrens wurden auf Basis der Toxizitätsabschätzung und des Kalibrierbereiches des analytischen Messverfahrens, folgende Zielkonzentrationswerte festgelegt:

- Monobutylzinn (MBT): 75 µg/l
- Dibutylzinn (DBT): 75 µg/l
- Tributylzinn (TBT): 0,75 µg/l
- Tetrabutylzinn (TTBT): 7,5 µg/l

Im Verlaufe der Arbeiten veränderten sich die Butylzinnverbindungen-Konzentrationen im Abwasser signifikant. Mit der TBT-Konzentration c_{TBT} als Referenzwert können drei Phasen mit folgenden Wertebereichen unterschieden werden:

- niedrige TBT-Konzentrationen ($c_{\text{TBT}} < 200 \mu\text{g/l}$) jeweils in der zweiten Hälfte der Arbeitsphasen 1 und 2.
- hohe TBT-Konzentrationen ($200 \mu\text{g/l} < c_{\text{TBT}} \leq 1500 \mu\text{g/l}$) jeweils in der ersten Hälfte der Arbeitsphasen 1 und 2
- sehr hohe TBT-Konzentrationen in Arbeitsphase 3 ($1500 \mu\text{g/l} < c_{\text{TBT}} \leq 6000 \mu\text{g/l}$)

Sämtliche der vorgenannten Behandlungsverfahren haben ihre Wirksamkeit zur Elimination der gelösten Organozinnverbindungen grundsätzlich bestätigt, allerdings bestehen deutliche Unterschiede im Hinblick auf

- die Zuverlässigkeit des Verfahrens zur Einhaltung der vorgegebenen Zielwerte bei schwankenden Belastungswerten und
- den zu betreibenden verfahrenstechnischen und / oder wirtschaftlichen Aufwand.

Bei den Untersuchungen zur Aktivkohleadsorption ergab sich aus der Aufnahme der Adsorptionsisothermen, dass der erforderliche Aktivkohlebedarf in einem wirtschaftlich verträglichen Bereich liegen sollte.

Die Laboruntersuchungen zur Aktivkohleadsorption in Adsorberkolonnen zeigten, dass die Spezies MBT und DBT gegenüber der Spezies TBT ein besseres Adsorptionsvermögen in den haben und zudem sehr schnell TBT-Zielwertüberschreitungen zu verzeichnen waren. Der schwierige TBT-Rückhalt kann in einer sehr langsamen Adsorptionskinetik dieser Spezies begründet sein oder auch auf Störeinflüsse der organischen Begleitstoffmatrix zurückgeführt werden (Verdrängungsreaktionen an Aktivkohleoberfläche oder Minderung des OZV-Adsorptionsvermögens durch „Komplexbindung“ mit organischen Substanzen) [27].

Es konnte gezeigt werden, dass das Aktivkohleadsorptionsverfahren in der Ausführung als Suspensionsverfahren unter Einsatz feinpulvriger Aktivkohle zielführend eingesetzt werden kann, während das verfahrenstechnisch leichter umsetzbare Kolonnenverfahren mit gekörnter Aktivkohle allenfalls unter Einsatz sehr großvolumiger Adsorberkolonnen (Verweilzeiten $\tau \geq 10 \text{ h}$) hätte realisiert werden können.

Bei der technischen Realisierung des Suspensionsverfahrens mit Gesamt-Organozinnbelastungen im Bereich bis $S_{\text{org.,ges.}} = 200 - 500 \mu\text{g/l}$ könnten die vorgegebenen Zielwerte bei einem Aktivkohleverbrauch von ca. $M_{\text{A-Kohle}} = 1,0 \text{ kg/m}^3$ sicher eingehalten werden. Dabei ist zu bemerken, dass auch bei der zwischenzeitlichen Behandlung von Abwässern mit deutlich höheren Gesamt-Organozinnbelastungen bis $S_{\text{org.,ges.}} = 5.000 - 7.000 \mu\text{g/l}$ ein Reinigungsergebnis gemäß den o.a. Vorgaben zu erzielen ist. Das Verfahren weist somit eine hohe Verlässlichkeit auf.

Die Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen weisen für dieses Verfahren Betriebskosten in Höhe von $K_{\text{AK}} = 4,02 \text{ €/m}^3$ (ohne Kapitaldienst) bzw. $K_{\text{AK}} = 5,88 \text{ €/m}^3$ (mit Kapitaldienst) aus.

In Bezug auf das Nanofiltrationsverfahren wurde in der ersten Arbeitphase mittels einer Membranscreening-Versuchsreihe unter Verwendung der kommerziell gängigsten

Membranmaterialien das Organozinn-Rückhaltevermögen verschiedenster organischer Nanofiltrationsmembranen ermittelt. Lediglich eine Membran war erfüllt das Kriterium eines möglichst vollständigen Organozinnkation-Rückhaltes.

Im Rahmen der Nanofiltrations-Laborversuche im Satzbetrieb wurde zunächst festgestellt, dass bei dem verwendeten Abwasser ein Aufkonzentrierungsfaktor von 10 (90% Permeatentnahme) auf Grund einsetzenden Scalings nicht überschritten werden kann. Desweiteren waren für Nanofiltrationsverfahren gängige bzw. wirtschaftlich akzeptable Permeatflüsse von $J_v = 20 - 25 \text{ l/m}^2\cdot\text{h}$ nur unter erhöhtem energetischen Aufwand (Betriebsdruck $p_{\text{Feed}} = 40 \text{ bar}$) erzielbar. Bei einstufiger Aufbereitung der Abwasserchargen mit unterschiedlichen Abwassermatrizes konnte der TBT-Zielwert bei einer Permeatausbeute von 90% durchgängig unterschritten werden.

Eine Versuchsphase unter kontinuierlichen Betriebsbedingungen ergab, dass die im Abwasser enthaltenen organischen Inhaltstoffe zu einer relativ raschen Verblockung der Nanofiltrationsmembran führten und häufige Membranreinigungszyklen erforderlich machten. Die kurzen Membranstandzeiten schienen vom jeweiligen Gehalt spezifischer, stark Membran verblockender organischer Einzelsubstanzen in den Abwasserchargen abhängig zu sein. Über den Summenparameter DOC konnten keine Abschätzungen zur Membranstandzeit erfolgen.

Bei höher OZV-belasteten Abwasserchargen reichte eine einstufige Nanofiltration nicht mehr zur Unterschreitung vor allem der TBT-Zielkonzentration aus, d.h. das Nanofiltrationsverfahren wäre bei großtechnischer Anwendung für das betrachtete Abwasser zweistufig auszulegen.

Ein zweistufiges Nanofiltrationsverfahren bietet auf Grund des physikalischen Rückhaltes der Organozinnspezies („Barrierefunktion“) zwar ein sehr hohes Gewährleistungsvermögen für die Einhaltung der OZK-Zielwerte, ist aber in diesem spezifischen Anwendungsfall bedingt durch die sehr komplex zusammengesetzte organische Begleitmatrix (hoher Reinigungsaufwand wegen Membranverblockung) und den hohen Salzgehalt des Abwassers (hoher transmembraner Druck, Energieaufwand) nur mit einem hohen wirtschaftlichen Aufwand zu realisieren und zu betreiben (Betriebskosten: $K_{\text{Membran}} = 9,15 \text{ €/m}^3$ ohne Kapitaldienst bzw. $K_{\text{Membran}} = 11,50 \text{ €/m}^3$ mit Kapitaldienst).

Hinsichtlich der Anwendbarkeit der UV-basierten Behandlungsverfahren (Photolyse, Photooxidation) ergaben UV-Transmissionsmessungen ein variierendes und durchweg starkes Absorptionsvermögen der organischen Begleitstoffe im UV-Bereich zwischen $\lambda = 200 - 400 \text{ nm}$. Das Absorptionsverhalten zeigte dabei keine Korrelation mit dem DOC-Gehalt des Abwassers. Auf Grund dessen war ein hoher Energiebedarf für die Elimination der OZK, speziell des TBT-Kations, zu erwarten, dieses wurde durch mehrere Versuchsreihen im Labor bestätigt (mit den OZK-Belastungswerten aus Arbeitsphase II resultierte ein Energiebedarf $E \geq 100 \text{ kWh/m}^3$).

Im Leistungsvergleich eines UV-Röhrenreaktors mit einem UV-Flachbettreaktor mit variabel einstellbarer Schichtdicke des zu behandelnden Abwassers zeigten sich kaum signifikante Leistungsunterschiede. Die Belagbildung auf dem UV-Quarzrohr stellte sich allerdings als negatives Kriterium für den Röhrenreaktor heraus.

Eine Effektivitätssteigerung sowohl des Photolyseverfahrens als auch des Photooxidationsverfahrens konnte durch eine vorgeschaltete Aktivkohlebehandlung erzielt werden, indem stark UV-absorbierend wirkende organische Abwasserinhaltsstoffe vorab adsorptiv aus dem Abwasser entfernt und somit das UV-Transmissionsverhalten wesentlich

verbessert werden konnte. Simultan konnte die Belagbildung auf dem Quarzhüllrohr des Röhrenreaktors wurde durch die H_2O_2 -Zugabe vollständig unterbunden werden.

Im Vergleich der UV-Photolyse und der UV-Photooxidation konnte durch die H_2O_2 -Zugabe lediglich eine leichte Beschleunigung des OZK-Abbaus sowie eine geringfügige Steigerung der Gesamt-OZK-Elimination erreicht werden. Allerdings reichte die verbesserte OZK-Eliminationsleistung nicht aus, um eine sichere Unterschreitung des TBT-Zielwertes gewährleisten zu können.

Für die UV-basierten Behandlungsverfahren war trotz eines hohen verfahrenstechnischen und wirtschaftlichen Aufwandes keine ausreichende Zuverlässigkeit gegeben.

Durch die Nachschaltung einer Aktivkohleadsorptionsstufe könnte ein leistungsfähigeres und zuverlässigeres Kombinationsverfahren etabliert werden. Unter Berücksichtigung der spezifischen Ausprägungen der zu kombinierenden Verfahren und des jeweils verbleibenden Personal-, Energie- und Hilfsmiteileinsatzes würden sich allerdings kaum verfahrenstechnische und wirtschaftliche Vorteile ergeben, die das Kombinationsverfahren konkurrenzfähiger machen könnten.

Das Ozonisierungsverfahren stellte sich in den orientierenden Versuchen der ersten Arbeitsphase als ein qualifiziertes und zielführendes Verfahren für die Eliminierung von Organozinnverbindungen dar.

Im Rahmen der Laborversuchsphase (Arbeitsphase II) wurde festgestellt, dass mit einer Ozondosis von $D(\text{O}_3) \approx 1 \text{ g/l}$ die Unterschreitung aller gesetzten OZK-Zielwerte bei allen Ausgangskonzentrationen erreicht werden konnte. Die Anwendung eines Ozonreaktors mit Ozoneintrag über eine Venturidüse erbrachte im Vergleich zu einem Blasensäulenreaktor sehr ähnliche Abbauergebnisse bei vergleichbaren, in das Abwasser einzutragenden Ozondosen.

Die AOX-Bildung in dem mit Chlorid und organischen Substanzen belasteten Abwasser konnte unter schwach alkalischen Bedingungen wirkungsvoll unterdrückt werden.

Mit zunehmender Annäherung speziell der TBT-Restkonzentration an den zu erreichenden Zielwert, d.h. unterhalb ca. $20 \mu\text{g/l}$ TBT, stieg der Ozonbedarf für eine weitergehende TBT-Elimination überproportional an, was durch die sehr ungünstige TBT-Abbaukinetik und dem Vorhandensein einer umfangreichen organischen Begleitmatrix zu erklären war.

Anhand der Ozonisierungsversuche (Batch) im (halb-)technischen Maßstab (Arbeitsphase III) wurde nachgewiesen, dass auf Grund der nunmehr vorliegenden hohen OZK-Anfangskonzentrationen die eingetragenen Ozondosen im Bereich $D(\text{O}_3) = 1,0 - 1,3 \text{ g/l}$ nicht mehr ausreichten, um die OZK-Zielwerte einzuhalten. Jedoch fielen die Zielwertüberschreitungen trotz mehrfach höherer OZK-Startkonzentrationen moderat bis gering aus. Im weiteren Verlauf der Ozonisierungsversuche im (halb-)technischen Maßstab wurde die Versuchsanlage auf kontinuierliche Betriebsweise umgestellt. Es wurde festgestellt, dass auf Grund der ungünstigen OZK-Abbaukinetik im Spurenkonzentrationsbereich (gilt vor allem für TBT) nur eine satzweise Ozonisierung oder eine Ozonisierung in einem kontinuierlich betriebenen Reaktorsystem mit Strömungrohrcharakteristik (PFR-Charakteristik) zielführend ist. Unter Berücksichtigung der Investitionskosten ist dem kontinuierlich zu betreibenden Reaktorsystem der Vorrang zu geben.

In Abhängigkeit der Reinigungsleistung der chemisch-physikalischen Vorbehandlungsstufe sind die OZV-Zielwerte mit einem Ozonbedarf von $D(\text{O}_3) = 1 - 2 \text{ kg/m}^3$ i.d.R. sicher einzuhalten. Die anhand der vorgenommenen Wirtschaftlichkeitsbetrachtung errechneten maximalen Betriebskosten (Auslegung auf den maximalen Ozonbedarf von $D(\text{O}_3) = 2 \text{ kg/m}^3$)

belaufen sich auf $K_{\text{Ozon}} = 4,23 \text{ €/m}^3$ (ohne Kapitaldienst) bzw. $K_{\text{Ozon}} = 6,40 \text{ €/m}^3$ (mit Kapitaldienst).

Die Ozonolyse und das Aktivkohleadsorptionsverfahren haben sich als erfolgreiche, zuverlässige und wirtschaftlich einsetzbare Verfahren erwiesen.

Ein Kombinationsverfahren aus Ozonolyse und nachgeschalteter Aktivkohleadsorption könnte die Zuverlässigkeit des Verfahrens geringfügig erhöhen, würde jedoch unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten kaum Veränderungen bringen (Annahme: Ozonolyse mit einer Ozondosis von $D(\text{O}_3) = 0,5 \text{ kg/m}^3$ und Aktivkohleadsorptionsanlage mit einem spezifischen Aktivkohleverbrauch von $M_{\text{A-Kohle}} = 0,2 - 0,25 \text{ kg/m}^3$).

11. Anhänge

Anhang A: Analytische Methoden

- *Bestimmung der DOC-Konzentration*

Die Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) erfolgte mit einem automatischen Kohlenstoffanalysator DIMA-TOC 100, Fa. Dimatec.

- *Bestimmung der CSB-Konzentration*

Die Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) erfolgte gemäß DIN 38409-H41 mittels photometrischem Küvettentestsystem der Fa. Merck (Photometer Typ SQ 118).

- *Bestimmung der AOX-Konzentration*

Die Bestimmung der adsorbierbaren (an Aktivkohle) organischen gebundenen Halogene (AOX) erfolgte gemäß DIN EN-1485-H14 mittels einer Komplettapparatur (Verbrennung und volumetrische Titrationseinheit) der Fa. Metrohm.

Anhang B: Messgeräte und UV Spektrometer

- *pH- und Leitfähigkeitsmessgerät*

pH-Wert und Leitfähigkeit wurden mittels eines Taschenmessgerätes Typ Multi 340 i der Fa. WTW gemessen.

- *Ozonmessgerät*

Die Ozonkonzentrationen in der Gasphase (Ongas und Offgas) wurden mittels zweier Ozonmessgeräte Typ BMT 964 der Fa. BMT Messtechnik online gemessen.

- *UV Spektrometer*

Die UV-Transmissionsspektren wurden mittels eines UV/VIS-Spektrometers Typ Lambda 5 der Fa. Perkin-Elmer aufgenommen.

Anhang C: Analytik von Organozinnverbindungen

- *GC-MS-Messsystem:*

GC-Gerät der Fa Agilent Technologies Typ 6890N mit massenspezifischem Quadrupol-Detektor der Fa Agilent Technologies Typ 5973N

- *Umrechnungsfaktoren von Sn-Konzentrationen auf Spezieskonzentrationen:
[µg/l Sn] ⇒ [µg/l OZV-Kation]*

Umrechnungsfaktor MBT:	1,481
Umrechnungsfaktor DBT:	1,962
Umrechnungsfaktor TBT:	2,444
Umrechnungsfaktor TTBT:	2,925

12. Literaturverzeichnis

- [1] Loewig, C.: Liebigs Annalen der Chemie. 84, 308 (1852)
- [2] Frankland, E.: Liebigs Annalen der Chemie. 85, 329 (1853)
- [3] Bericht des Umweltbundesamtes und des Bundesinstituts für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin „*Fachöffentliche Anhörung vom 14. März 2000 zu Produktion und Verwendung zinnorganischer Verbindungen in Deutschland*“ (2000)
- [4] Eisch, J.J. King, R.B. „*Organometallic Synthesis*“ (1981)
- [5] Krause, Norbert: „*Metallorganische Chemie*“ (1996), Spektrum Akademischer Verlag.
- [6] Hoch, “*Review: Organotin compounds in the environment - an overview*” Applied Geochemistry 16 719-743 (2001).
- [7] Van der Kerk, G.J.M. Luijten, L.G.A. Journal of Applied Chemistry 4,301 (1954)
- [8] Luijten, J.G.A., van der Kerk, G.J.M.: *Investigations in the Field of Organotin Chemistry*, Tin Research Institute, Greenford (1955)
- [9] Evans, S.M. “*Marine Antifoulants*” Seas at the Millenium: An environmental Evaluation, Vol. III: Global Issues and Processes (2000).
- [10] Mathews, G. “*PVC: Production, Properties and Uses*”. The Institute of Materials, London (1996)
- [11] Yngve, V. Chem. Abstr., 35, 1145 (1941)
- [12] Nitsche, S. Wick, M. Kunststoffe 47, 431 (1957)
- [13] Antler, M. Ind. Eng Chem. 51, 753 (1959)]
- [14] Fent, K.; Hunn, J “*Organotins in Freshwater Harbors and Rivers: Temporal Distribution, Annual Trends and Fate*” Environmental Toxicology and Chemistry Vol. 14 (7), pp. 1123-1132 (1995)
- [15] Yebra D.M., Kiil, S., Dam-Johansen, K., “*Antifouling technologie-past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings*” Progress in organic Coatings 50, 75-100 (2003)
- [16] Nicholson, G. J. and Evans, S. M. “*Anthropogenic Impacts on the Stock of the Common Whelk Buccinum undatum*” Marine Environmental Research, Vol. 44, 3, 305-314 (1997)
- [17] Stewart, C. and de Mora, S.J. “*A rewiew of the degradation of tri(n-butyl)tin in the marine environment*” Environmental Technology Vol. 11, 565-570 (1990).

- [18] Chagot, D., Alzieu, C., Sanjuan, J. & Grizel, H. "Sublethal and histopathological effects of trace levels of tributyltin fluoride on adult oysters *Crassostrea gigas*" *Aquat. Living Resour.* 3, 121-130 (1990)
- [19] Brumm-Scholz, M., Fioroni, P., Ide, I., Liebe, S., Stroben, E., Oehlman, J. & Watermann, B. „Durch Organozinnverbindungen (TBT) aus Unterwasseranstrichen hervorgerufene Schäden bei der Strandschnecke *Littorina littorea*“ In: Lozan, J., Rachor, E., Reise, K., Westernhagen, H. v. & Lenz, W. (Hrsg.). Warnsignale aus dem Wattenmeer. Blackwell Wissenschaftsverlag, Berlin, 159-163 (1994)
- [20] ten Haller-Tjabbes, C.C., Everaarts, J.M., Mensink, B.P. and Boon, J.P. "The Decline of the North Sea Whelk (*Buccinum undatum* L.) Between 1970 and 1990: A Natural or a Human-Induced Event?" *Marine Ecology*, 17 (1-3), pp. 333-343 (1996)
- [21] Skarphédinsdóttir, H., Ólafsdóttir, K., Svavarsson, J. and Jóhannesson, T.: *Seasonal Fluctuations of Tributyltin (TBT) and Dibutyltin (DBT) in the Dogwhelk, Nucella lapillus (L.) and the Blue Mussel, Mytilus edulis L., in Icelandic Waters.* *Marine Pollution Bulletin* Vol. 32, No. 4, pp. 358-361 (1996)
- [22] Berge, J.A., Berglind, L., Brevik, E.M., Følsvik, N., Green, N., Knutzen, J., Konieczny, R. and Walday, M.: *Levels and environmental effects of TBT in marine organisms and sediment from the Norwegian coast. A summary Report.* Norwegian State Pollution Monitoring Program Report No 693/97. Norwegian Institute for Water Research, pp. 1-36 (1997)
- [23] Svavarsson, J. *Imposex in dogwhelk (Nucella lapillus) due to TBT Contamination: Improvement at High Latitudes.* *Marine Pollution Bulletin* Vol. 40, No. 11, pp. 893-897 (2000)
- [24] Svavarsson, J., Gramno, Å., Ekelund, R. and Szpunar, J.: *Occurrence and Effects of Organotins on Adult Common Whelk (Buccinum undatum) (Mollusca, Gastropoda) in Harbours and in a Simulated Dredging Situation.* *Marine Pollution Bulletin* Vol. 42, No. 5, pp. 370-376 (2001)
- [25] www.imo.org
- [26] Bericht des Bundesinstituts für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin: *Tributylzinn (TBT) und andere zinnorganische Verbindungen in Lebensmitteln und verbrauchernahen Produkten* (2000)
- [27] Champ, M. *A Review of Organotin Regulatory Strategies: Pending Actions, Related Costs and Benefits.* *Science and the Total Environment.* Vol. 258 (1): 21-71 (2000)
- [28] Harino, H., Fukushima, M., Yamamoto, Y. *Organotin Compounds in Water, Sediment, and Biological Samples from the Port of Osaka, Japan.* *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 35, 558-564 (1998)
- [29] Chau, Y. K., Maguire, R. J., Brown, M., Yang, F., Batchelor, S.P. *Occurrence of Organotin Compounds in the Canadian aquatic environment five years after the regulation of antifouling uses of tributyltin.* *Water Qual. Res. J. Can.* 32, 453-521 (1997)

- [30] Reinke, H., Krinitz, J., Stachel, B. *Herkunft und Verteilung von Organozinnverbindungen in der Elbe und in Elbenebenflüssen*. Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe, Wassergütestelle Elbe, Hamburg (1999)
- [31] Fox, T.J., Beacham, T., Schafran, G.C., Champ, M.A. *Advanced Technologies from the Removing TBT from Ship Washdown and Drydock Runoff Wastewaters*. Proceedings Pollution Prevention from Ships and Shipyards. Symposium-Oceanology International (2001)
- [32] Ashcroft, P.L. Abel. „*Process Water Treatment for the Removal of TBT in Ship Washdown Waste Waters*” Proceedings Pollution Prevention from Ships and Shipyards. Symposium-Oceanology International 2001.
- [33] Schafran, G.C, Tekleab, T.M., Prasad, R. Fox, T.J., Champ, M.A., Johnson, D. *Removal of Tributyltin (TBT) from Shipyard Waters: Laboratory Evaluations and One Year of Full-scale, Shipyard-Based Treatment*. Proceedings Pollution Prevention from Ships and Shipyards. Symposium-Oceanology International 2001.
- [34] Song, Y.C., Woo, J.H., Park, S.H., Kim, I.S. *A study on the treatment of antifouling paint waste from shipyard*. Marine Pollution Bulletin (2005)
- [35] Blunden, S.J., Chapman, A.H. *The Environmental Degradation of Organotin Compounds – a Review*. Environmental Technology Letters Vol. 3, 267-272.(1982)
- [36] EU-Life-Projekt „*Bau einer großtechnischen Anlage zur Minimierung der Organozinn- und Schwermetallkontamination von einzuleitenden Dockabwässern*“ (LIFE 99 ENV / D / 000414)
- [37] McGuire, Michael J. Suffet, Irwin H. *Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase*. Volume 1 and 2. Ann Arbor Science Publishers (1980)
- [38] Kienle, H., Bäder, E. „*Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung*“ Enke, (1980)
- [39] Perrich, Jerry R. *Activated carbon adsorption for wastewater treatment*. by CRC Press, Inc (1981)
- [40] Quinlivan, Patricia A., Li, Lei, Knappe, Detlef R.U. *Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter*. Water Research 39, 1663-1673 (2005)
- [41] Lu, Qiuli, Sorial, George A. *The role of adsorbent pore size distribution in multicomponent adsorption on activated carbon*. Carbon 42, 3133-3142 (2004)
- [42] Li, Lei, Quinlivan, Patricia A., Knappe, Detlef R.U. *Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution*. Carbon 40, 2085-2100 (2002)
- [43] Ebie K., Li, F., Azuma, Y., Hagishita, T. *Pore distribution effect of activated carbon in adsorbing organic micropollutants from natural water*. Water Research 35-1, 167-179 (2001)

- [44] Newcombe, G., Drikas, M., Hayes R. *Influence of characterised natural organic matter on activated carbon adsorption: II. Effect on pore volumen distribution and adsorption of 2-methylisoborneol*. Water Research 31 (5) 1065- 1073 (1997)
- [45] Mündliche Mitteilung von Herrn Dr. Becker.
- [46] Henley M. *UF, NF and RO uses range from high-purity and industrial water to potable and reclaim applications*. Ultrapure Water.2001,-Mulder, M. *Basic Principles of Membrane Technology*, 2nd Ed., Kluwer Academic Publishers Dordrecht (1997)
- [47] Rautenbach, R. *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, Springer Verlag Berlin (1996)
- [48] Singh R. "A review of membrane technologies: Reverse Osmosis, Nanofiltration and Ultrafiltration". Ultrapure Water. (1997)
- [49] Mulder, M. *Basic Principles of Membrane Technology*, 2nd Ed., Kluwer Academic Publishers Dordrecht (1997)
- [50] Rautenbach R. "Waste water Treatment by membrane processes – New development in ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis". Desalination 108, 247-253 (1996)
- [51] M.C. Mickley: „A charged ultrafiltration membrane process for the water softening“, JDA-Journal 1, (1985)
- [52] G. Schneider: „Trennverhalten von Nanofiltrationsmembranen“, ITV Aachen, (1993)
- [53] www.lehrgrube.tu-freiberg.de/lg_forschung
- [54] S.J. Duranceau, J.S. Taylor: „SOC rejection by nanofiltration“, Proc. Ann. Conf., Am. Water Works Ass., p. 1375, (1989)
- [55] B.M. Watson, C.D. Nornburg: "Low energy membrane nanofiltration for removal of color, organics and hardness from drinking water supplies", Desalination 72, 11-22 (1989)
- [56] J. Fritsch: „Untersuchungen der Aufbereitung von Abwässern aus Textilbleichereien mittels Nanofiltration“, amk-Preprints 1993, S. 53-64, GVC Düsseldorf, (1993)
- [57] D. Pepper: „RO-Fractionation membranes“, Desalination, (1988)
- [58] Klukas, K. „Rückgewinnung von Tensiden aus salzhaltigen Industrieabwässern“, amk-Preprints 1993, S. 197-212, GVC Düsseldorf, (1993)
- [59] J.K. Liou: „Development of industrial separation processes using mineral nanofiltration membranes“, Aachener Membran Kolloquium, (1999)

- [60] Jakobs, D. „*Stofftransport durch Nanofiltrationsmembranen unter Berücksichtigung von Biofilmen*“ Dissertation Universität Paderborn (2001)
- [61] Konyucu, I., Topacik, D. Wiesner, M. *Factors influencing flux decline during nanofiltration of solutions containing dyes and salts*. Water Research 38, 432-440 (2004)
- [62] Staude, E. „*Membranen und Membranprozesse*“ VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1992)
- [63] Ripperger, S. „*Mikrofiltration mit Membranen – Grundlagen, Verfahren, Anwendungen*“ VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1992)
- [64] Voßenkaul, R. „*Konzepte für Ultrafiltrationsanlagen – Modulbauformen und Betriebsweisen*“ Möglichkeiten und Perspektiven der Membrantechnik bei der kommunalen Abwasserbehandlung und Trinkwasseraufbereitung, 1. Aachener Tagung Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik, (1997)
- [65] „*Water Treatment Handbook, Degremont*“, 6th Edition. Lavoisier Publishing, Paris (1991)
- [66] Phillips, R. „*Sources and Applications of Ultraviolet Radiation*“. Academic Press Inc. New York (1983)
- [67] Demuth, R. Kober, F. „*Grundlagen der Spektroskopie*“. Diesterweg Salle Verlag, Frankfurt am Main (1977)
- [68] Calvert, J.G. and Pitts Jr., J.N. „*Photochemistry*“. Wiley, New York (1966)
- [69] O. Legrini, E. Oliveros y A.M. Braun, „*Photochemical Processes for Water Treatment*“ Chem. Rev., 93, 671-698 (1993)
- [70] Peterson, D.; Watson, D.; Winterlin, W. Bull. Environ. Contam. TOX~CO~, 44, 744-750, (1990)
- [71] Hager, D. G. Inouat. Hazard. Waste Treat. Technol. Ser., 2, 143-153 (1990)
- [72] Schlichtig, B. „*Photochemische Oxidation pflanzenschutzmittelhaltiger Abwässer mittels UV-Licht und Wasserstoffperoxyd*“ Dissertation, Universität Stuttgart (1996)
- [73] Peyton, G. R. „*Oxidative Treatment Methods for Removal of Organic Compounds from Drinking Water Supplies*“. In Significance and Treatment of Volatile Organic Compounds in Water Supplies; Ram, N. M., Christman, R. F., Cantor, K. P., Eds.; Lewis Publ.: Chelsea, (1990)
- [74] Navio, J.A., Marchena, F.J. and Cerillos, C. „*UV photolytic degradation of butyltin chlorides in water*“ J. Photochem. Photobiol. A. Chem, 71, 97-102.(1993)
- [75] Gilles Mailhot, Michel Astuc, Michele Bolte. „*Degradation of Tributyltin Chloride in Water Photoinduced by Iron*“ Appl. Organometal. Chem. 13, 53-61 (1999)

- [76] TNO, Institute of Applied Chemistry. "Evaluation of the impact of organotin compounds on the aquatic environment" Final report to EEC (1986)
- [77] Flecher, L.E. and Lewis John A. "Regulation of Shipyard in Australia and the Potential of UV Oxidation for Degradation in Washdown Waste Water" Proceedings Pollution Prevention from Ships and Shipyards. Symposium-Oceanology International (2001)
- [78] Evans, F.L. "Ozone in water and wastewater treatment", Ann Arbor, Mich. (1975)
- [79] Gottschalk, J. A. Libra, A.Saupe "Ozonation of Water and Waste water" WILEY-VCH Verlag (2000)
- [80] Reckhow, D.A.; Sibony, J. "Several Approaches to Minimizing Formations of THM and Other Hazardous Chlorination By – Products". Gruttee Seminar:"Humic Substances", Rennes, (1986)]
- [81] Hollemann, A:F., Wiberg, N. Lehrbuch der anorganische Chemie. Berlin. (1985)
- [82] Wojtowicz, J.A. "Ozone". Kirk & Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology. Wiley Inter-Science, New York. (1996)
- [83] W.H. Glaze, J.W. Kang y D.H. Chapin, "The Chemistry of Water Treatment of Processes involving Ozone, Hydrogen Peroxide, and Ultraviolet Radiation" Ozone Sci. & Technol., 9, 335-352 (1987)
- [84] Leitzke, O. „Die Reduzierung des CSB und der chlorierten Kohlenwasserstoffe im Abwasser mit Ozon und UV- Licht“ Luft und Boden, 7,8 (1990)
- [85] Hoigné J., Bader H., "Rate Constant of Reactions of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water – I. Non Dissociating Organic Compounds" Water Res., 17, 173-183 (1983)
- [86] Hoigné J., Bader H., "Rate Constant of Reactions of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water – II. Dissociating Organic Compounds" Water Res., 17, 185-194 (1983)
- [87] Hoigné J., Bader H., "Rate Constant of Reactions of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water – III. Inorganic Compounds and Radicals" Water Res., 19, 993-1004 (1985)
- [88] The AOT Handbook, Calgon Carbon Oxidation Technologies, Ontario (1996)
- [89] DIN 38407-13. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) Teil 13: Verfahren zur Bestimmung ausgewählter Organozinnverbindungen mittels Gaschromatographie (F 13)
- [90] B.I. Tarunin et.al.: „Liquid-phase Oxidation of Substituted Tributyltin Compounds with Ozone“ Russian Journal of General Chemistry, Vol. 63, No. 9, Part 1, S. 1417-1419 (1993)

- [91] B.I. Tarunin et.al.: „*Oxidation of Organotin Compounds with Ozone in Aqueous Medium*“ Russian Journal of General Chemistry, Vol. 67, No. 5, S. 756-759, (1997)
- [92] M. Baerns, H. Hoffmann, A. Renken: "*Chemische Reaktionstechnik – Lehrbuch der Technischen Chemie*" Georg Thieme Verlag, Band 1 (1987)