

Möglichkeiten und Grenzen des chemisch-oxidativen Abbaus von bromierten organischen Verbindungen in Abwässern

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt der
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(Ingenieurwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von
Holger Brüggemann
geboren am 26. August 1967 in Halle/Saale

Dekan der Fakultät:	Prof. Dr.-Ing. H. Altenbach
Gutachter:	Prof. Dr.-Ing. H. Köser
	Prof. Dr.-Ing. T. Hahn
	Prof. Dr.-Ing. A. Vogelpohl

Halle/Saale, 10. April 2002

Beiträge zum Umweltschutz

Band 2/2003

Holger Brüggemann

**Möglichkeiten und Grenzen des chemisch-oxidativen
Abbaus von bromierten organischen
Verbindungen in Abwässern**

Shaker Verlag
Aachen 2003

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Brüggemann, Holger:

Möglichkeiten und Grenzen des chemisch-oxidativen Abbaus von bromierten organischen Verbindungen in Abwässern/Holger Brüggemann.

Aachen : Shaker, 2003

(Beiträge zum Umweltschutz ; Bd. 2003,2)

Zugl.: Halle, Univ., Diss., 2003

ISBN 3-8322-1649-9

Copyright Shaker Verlag 2003

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 3-8322-1649-9

ISSN 1611-8057

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von März 1998 bis Januar 2002 am Institut für Umwelttechnik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. H. Köser für die Betreuung und wohlwollende Förderung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. T. Hahn und Herrn Prof. (em.) Dr.-Ing. habil. A. Vogelpohl danke ich für die freundliche Übernahme der Koreferate.

Für Hinweise und hilfreiche Diskussionen bedanke ich mich sehr herzlich bei Herrn Dr. habil. K.-P. Wendtland.

Frau Dr. habil. M. Martienssen vom Institut für Biotechnologie danke ich für die analytische Hilfestellung und die fördernde Diskussion der Arbeitsergebnisse.

Mein Dank gilt weiterhin den Mitarbeitern der ZABA der Boehringer Ingelheim Pharma KG für die intensive Zusammenarbeit, durch die erst ein Großteil dieser Arbeit möglich wurde.

Dies gilt in besonderer Weise für Herrn Dr. E. Meyer und Herrn Dr. R. Dach, die in zahlreichen Diskussionen mit ihren betrieblichen und abwassertechnischen Wissen den Fortgang der Arbeiten maßgeblich bestimmt haben.

Mein Dank gilt ferner den Studenten, die im Rahmen von Projekt- und Diplomarbeiten einen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben.

Bedanken möchte ich mich vor allem auch bei den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Umweltschutztechnik, insbesondere bei Frau R. Kretschmer und Frau Dipl.-Chem. D. Großmann für die freundschaftliche Zusammenarbeit, die wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat.

meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Einleitung	1
1.1 Hintergrund und Aufgabenstellung	1
1.2 Methoden zur AOX-Minderung	3
2. Grundlagen der chemisch-oxidativen Abwasserbehandlung	6
2.1 Oxidationsmittel	6
2.2 Reaktionsmechanismen	9
2.2.1 Ozonung	9
2.2.2 Peroxonung	15
2.2.3 Oxidation mittels Fenton's Reagenz	17
2.2.4 Photochemische Oxidationsprozesse	22
2.2.5 Sonolyse	28
2.3 AOX-Bildung bei der chemischen Oxidation	30
2.4 Kenngrößen zur vergleichenden Bewertung der chemisch-oxidativen Verfahren	36
3. Material und Methoden	39
3.1 Abwassercharakteristik und Modellsubstanzen	39
3.2 Aufbau der Versuchsanlagen und Versuchsdurchführung	41
3.2.1 Ozonung/Peroxonung	41
3.2.2 Oxidation mittels Fenton's Reagenz	43
3.2.3 Photochemische Oxidation	43
3.2.4 Sonolyse	45
3.3 Verwendete Methoden und Messverfahren	46
3.3.1 Experimentelle Ermittlung des Strahlenflusses	46
3.3.2 Experimentelle Bestimmung des Wirkungsgrades der Sonolyseapparatur	48
3.3.3 Bestimmung von Abwasserparametern	49
3.3.4 Spezielle Analytik	50

4.	Ergebnisse und Diskussion zu den Modelllösungen	53
4.1	Oxidation mittels Fenton's Reagenz	53
4.1.1	Kinetische Betrachtung	53
4.1.2	AOX-Abbau	55
4.1.3	AOX-Neubildung	62
4.2	Photochemische Oxidation	70
4.2.1	Strömungstechnische Charakterisierung des Fallfilmreaktors	70
4.2.2	Bestimmung des Strahlungsflusses der verwendeten Strahlenquelle	71
4.2.3	AOX-Abbau	72
4.2.4	AOX-Neubildung	75
4.3	Oxidation mittels Ozon	77
4.3.1	Ozonzug	77
4.3.2	Peroxonung	82
4.3.3	AOX-Neubildung	84
4.4	Sonolyse	85
4.4.1	Kalorimetrische Bestimmung der abgegebenen Ultraschallenergie	85
4.4.2	AOX-Abbau	86
4.4.3	AOX-Neubildung	89
4.5	Biologische Nachbehandlung	90
4.6	Diskussion und Bewertung	92
4.6.1	Vergleich von Abbauleistung, Selektivität und AOX-Bildungspotenzial	92
4.6.2	Ökonomische Aspekte	96
4.7	Fazit	98
5.	Ergebnisse und Diskussion zum Prozessabwasser	100
5.1	Übertragung der Modelluntersuchungen auf Praxisbedingungen	100
5.2	Technische Umsetzung	102
5.2.1	Verfahrensschaltung	102
5.2.2	Behandlungskosten	104
5.3	Fazit	106

6.	Zusammenfassung	110
7.	Literatur	113
8.	Anhang	125
8.1	Tabellen	125
8.2	Abbildungen	132
8.3	Aufarbeitungsvorschrift der anfallenden essigsäuren Mutterlauge (Originallauge) bei der Ambroxolherstellung	134
8.4	Tabellenverzeichnis	135
8.5	Abbildungsverzeichnis	137
8.6	Symbolverzeichnis	140