

BERICHT ZUR AUFBEREITUNG VON LEIM- UND KLEBMITTELABWÄSSERN

Teil 2: Entfernung gelöster Bestandteile



Inhalt:

1. Zusammenfassung und Ausblick	2
2. Einleitung	3
3. Abwässer nach Vorreinigung durch Fällung/Flockung und Separation	4
4. Abbau von Organik durch membrangestützte Photokatalyse	5
5. Adsorption und Filtration der Fest- und Gelöststoffe	18
6. Wirtschaftlichkeitsrechnung	22
7. Literatur	23

1. Zusammenfassung und Ausblick

Während der vorliegenden Arbeiten konnte das System der Photokatalyse mit Titandioxid durch die Immobilisierung des Katalysators in einer Membran gegenüber den gängigen Einsatzmöglichkeiten dieses Systems deutlich verbessert werden. Dieses konnte sowohl durch die gesteigerte Photonenausbeute als auch durch den Vergleich des Absolut-Abbaus mit Literaturdaten belegt werden, wobei im Gegensatz zum Suspensions-Reaktor das Problem der Abtrennung des Katalysators entfällt. Die Art der Reaktionsführung ist bereits auf wissenschaftliches Interesse gestoßen, war Thema eines Vortrages auf dem „International Symposium on Multifunctional Reactors“ im Juni 2001 in Nürnberg und ist in „Chemical Engineering Science“ erschienen [12].

Bezogen auf die Aufreinigung des Ablaufs der Feststoff-Entfernung aus Abwässern der Leim- und Klebemittelproduzierenden Industrie kämpft dieses System allerdings mit Problemen. Zwar kann der grundlegende Effekt auf die Organik belegt werden, allerdings ist die Kinetik des TOC-Abbaus zu langsam, als dass im gegenwärtigen Zustand eine wirtschaftliche Behandlung der Abwässer gewährleistet wäre. Problematisch ist darüber hinaus eine Ansammlung der Polymere auf der Membran.

Eine Alternative zur Entfernung der Organik besteht in der adsorptiven Behandlung des Ablaufs mit Aktivkohle. Die vollständige Entfernung des gesamten Kohlenstoffgehalts durch diese Methode konnte im Experiment nachgewiesen werden. Eine wirtschaftliche Menge an Aktivkohle reicht dabei aus, um eine Absenkung des TOC auf eine vertretbare Restmenge bewerkstelligen und das gereinigte Abwasser wiederverwerten zu können. Hingegen ist eine Adsorption an Braunkohle nicht erfolgreich.

In einem Großversuch bei einem Leim- und Klebemittelproduzierenden Betrieb ist die Effizienz des Verfahrens zu belegen.

2. Einleitung

Die Abwässer, die in Produktionsbetrieben der Leim- und Klebemittelindustrie entstehen, verursachen in gängigen Aufbereitungssystemen nach wie vor Probleme. Aufgrund der schwierigen Natur der Abwasserinhaltsstoffe können zum Beispiel biologische, filtrative sedimentative oder rein oxidative Verfahren nicht ausreichend effektiv arbeiten oder überschreiten schnell den ökonomisch sinnvollen Aufwand. So wurden mit den Rohabwässern Versuche in Bioreaktoren, mit Ultrafiltration, Destillation, Sprühtrocknung, Ozonisierung, sowie Spaltkerzenfiltern durchgeführt, die allesamt keine befriedigenden Reinigungsergebnisse lieferten [1]. Die Entwicklung einer dem Charakter des Abwassers angepassten Lösung unter Einbeziehung neuer Verfahrensschritte beziehungsweise Optimierung bekannter Verfahren verspricht neben einer Verbesserung der Ablaufqualität aus einer internen Klärung auch eine Senkung der Behandlungskosten. Im ersten Teil des Projektes konnte nachgewiesen werden, dass durch Zugabe von Fällungs- und Flockungschemikalien und Einsatz einer Dekantierzentrifuge mit anschließender Flotation der Feststoffgehalt der zu behandelnden Abwässer bis auf wenige Milligramm pro Liter zu senken ist. Eine effektive Einstellung der Chemikalienzugabe konnte vorgenommen werden [2].

Für eine weitergehende Behandlung der so vorgereinigten Abwässer muss ein Verfahren gewählt werden, das eine effiziente Entfernung der gelösten organischen Belastung ermöglicht, die im ersten Teil lediglich in geringem Umfang durch Adsorption an die gebildeten Feststoff-Flocken erfolgen konnte. Darüber hinaus ist das Ziel, eine Entkeimung der Klarphase zu erreichen, so dass eine sichere Wiederverwendung des gereinigten Wassers auch in produktsensiblen Bereichen (Spülung der Reaktoren, Rezeptwasser) ermöglicht wird. Zu diesem Zweck wurde eine neue Verfahrensidee, die photokatalytische Behandlung des Abwassers mittels eines in einer Mikrofiltrations-Membran immobilisierten Photokatalysators, untersucht. Zusätzlich dazu wurden adsorptive Verfahren auf ihre Wirksamkeit getestet.

3. Abwässer nach Vorreinigung durch Fällung/Flockung und Separation

Nach der Fällung/Flockung und Feststoffseparation durch Dekantierzentrifuge und Flotation besteht die verbleibende Abwasserbelastung zunächst aus der gelösten Organik, welche im Wesentlichen durch Mono- und Oligomere der zur Klebstoffherstellung eingesetzten Verbindungen, darüber hinaus durch Kolloidbildner sowie Harze, Wachse und Weichmacher gebildet wird. Die verbleibende Feststoff-Fracht setzt sich aus längerkettigen Einheiten der Klebstoffpolymere und anorganischen schwerlöslichen Verbindungen zusammen, die den Leim- und Klebemittelprodukten als Füllstoffe zugesetzt werden (im Wesentlichen Kreide und Schwerspat). Außerdem spielen noch im Abwasser gelöste Salze eine Rolle. Wichtig ist hierbei die Beachtung der unterschiedlichen Masse an Feststoff im Abwasser, welche im Betrieb je nach Tagesproduktion schwankt. Es können im Rohabwasser Feststoffanteile zwischen 30 und 150 g/l ermittelt werden, wobei allerdings die Art und Zusammensetzung der Feststoffe keiner Variation unterliegt. Für die in diesem Bericht ermittelten Werte wurde ein durchschnittliches Abwasser mit einem suspendierten Feststoffgehalt von 60 g/l zugrundegelegt.

Der anorganische Anteil an der verbliebenen Feststoffbelastung von 4.500 mg/l nach der ersten Fällungsstufe, der Dekantierzentrifuge, konnte durch Ausglühen des Trockenrückstandes zu insgesamt 1.800 mg/l ($\approx 40\%$) bestimmt werden. Der verbleibende Gehalt an fester Organik, Polyvinylacetat und Polyurethane, beziffert sich damit auf 2.700 mg/l (60 % der Feststoffbelastung).

Problematisch ist die Veränderung der Kettenlängen der Polymere, welche je nach Alter der Lösung sowie den Bedingungen im Medium variieren kann und durch die gelöste Bestandteile in Feststoffe überführt oder Feststoffe kolloidal oder echt gelöst werden können. Somit ist ein ständiger Wechsel des festen Anteiles zu beobachten. Als zuverlässiger Parameter kann die Bestimmung des absoluten organischen Kohlenstoffgehaltes (TOC) eingesetzt werden, der Aufschluss über die insgesamt verbleibende Verunreinigung gibt.

4. Abbau von Organik durch membrangestützte Photokatalyse

4.1. Photokatalyse zum Abbau von gelöster Organik

Das Ziel des Projektteils 2 bestand in einer rückstandsfreien Entfernung aller organischen Wasserinhaltsstoffe sowie der Desinfektion des Abwasserstromes, um einen unkritischen Wiedereinsatz des Wassers zu ermöglichen. Eine Aufbereitung dieser Art wird von chemischen Oxidationsverfahren geleistet. Diese Verfahren haben als gemeinsame Grundlage den Einsatz radikalischer Intermediate, die ein hohes Oxidationspotential besitzen und somit in der Lage sind, organische Belastung effektiv abzubauen, also CSB und TOC zu senken, und das Bakterienwachstum zu verhindern. Darüber hinaus handelt es sich um einfache Verfahren, die wenig Wartung benötigen und den Erfordernissen anpassbar sind.

Als vielversprechendes Verfahren in diesem Bereich hat sich die Halbleiter-Photokatalyse gezeigt, bei der in einem Photo-Halbleiter, üblicherweise Titandioxid in der Anatas-Modifikation, durch UV-A-Strahlung der Wellenlänge 360 nm Elektronen angeregt werden. Das Licht dieser Wellenlänge entspricht der Bandlücke von 3,2 eV im Halbleiter Titandioxid und erzeugt unter Generierung positiver Ladungsfehlstellen freie Elektronen, die durch Spezies im umgebenden Medium, z.B. dem aufzubereitenden Abwasser, aufgenommen werden können (Abb. 1). Die Fehlstellen ihrerseits stehen für Oxidationsprozesse zur Verfügung, entweder direkt an organischen Molekülen oder über den Umweg der Radikalbildung an Wassermolekülen. Das so entstehende Hydroxylradikal ($\text{OH}\cdot$) hat nach Fluor das höchste Oxidationspotential aller chemischen Oxidantien. Das Verfahren der Photokatalyse umgeht den Einsatz von oxidativen Frischchemikalien wie Wasserstoffperoxid oder Ozon. Die Erzeugung der hochreaktiven Radikale erfolgt energiesparend; die eingesetzte Anregungs-Strahlung kann vergleichsweise günstig hervorgerufen werden. Diese Art der chemikalienlosen Erzeugung oxidativer Spezies hat in den letzten Jahren zunehmend Aufmerksamkeit erregt; die Zahl der Veröffentlichungen zu diesem Thema übersteigt gegenwärtig hundert Artikel pro Jahr [3]. Entscheidend für die Wirksamkeit dieses Verfahrens ist die schnelle Ausnutzung dieses angeregten Zustandes, denn in Konkurrenz zur Oxidation externer Spezies steht eine Rekombination des angeregten Elektrons mit der positiven Fehlstelle unter bloßer Wärmeentwicklung.

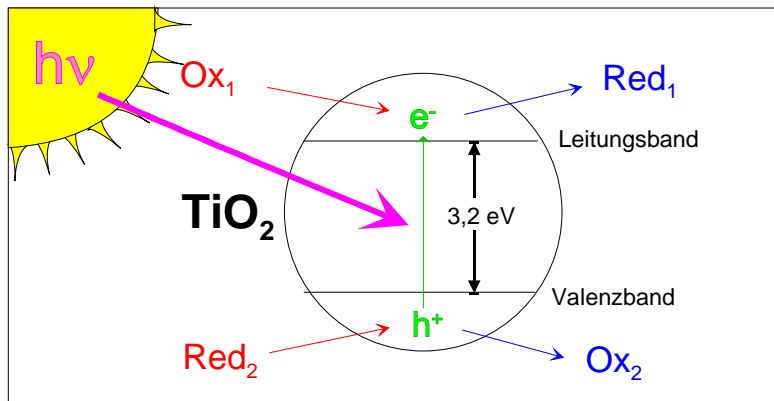


Abb. 1: Prinzip der Oxidation durch Photokatalyse

Das allgemeine Problem dieser Art von Aufbereitungsprozesse war bisher die Konstruktion eines geeigneten Reaktors. Die Kombination von UV-Strahlung und Katalysator erfordert eine Reaktorgeometrie, bei der die Beleuchtung direkt auf den Katalysator fällt. Bisher wurden in der Praxis zwei verschiedene Reaktionsprinzipien eingesetzt. Die erste basiert auf der feinen Suspendierung des pulverförmigen Katalysators im Reaktionsmedium, welches als Gesamtheit bestrahlt wird. Problematisch ist hier die Abtrennung des Titandioxids nach der Behandlung, welches aufgrund der geringen Partikelgröße nur sedimentativ erfolgen kann. Versuche, diese Problematik zu lösen, resultieren in komplizierten Bauformen, welche eine wechselnde Reaktions- und Sedimentationsphase vorsehen [4]. Darüber hinaus kann in größerer Tiefe im Medium die UV-Strahlung nur in zum Teil stark verminderter Intensität eindringen, resultierend in Beleuchtungs- und somit Reaktions-Totzonen, welche von den abzubauenen Verbindungen passiert werden können.

Die zweite Bauform sieht zur Umgehung des Abtrennproblems eine Immobilisierung des Katalysators auf einem Träger, üblicherweise auf einer Glasoberfläche, vor [5, 6]. Die Problematik dieses Verfahrens liegt in der sehr kurzen Lebensdauer der erzeugten Radikale sowie der Konkurrenz zum Rückfall des Elektrons. Somit findet eine Reaktion ausschließlich in räumlich unmittelbarer Umgebung des Katalysators statt. Bei der beschriebenen Bauform wird das Abwasser die Katalysatorschicht mit einem bestimmten Flüssigvolumen überströmen, durch welches organische Moleküle nur diffusiv in den Reaktionsbereich gelangen können. Somit kann eine geeignete Reaktorform nur dadurch erreicht werden, dass die Katalysatorschicht durch einen dünnen Film überströmt wird. Als Konsequenz daraus finden sich aufwendige Geometrien, die im Verhältnis zur Größe des Reaktionsraumes nur einen geringen Volumenstrom zulassen. Als weitere Schwierigkeit hat sich in der Praxis die Herstellung einer stabilen Katalysatorschicht herausgestellt, da sich das anorganische Katalysatormaterial nur schwer chemisch an Oberflächen binden lässt die rein adhäsive

Oberflächenbindung unter den gegebenen Strömungsbedingungen keine ausreichende Langzeitstabilität aufweist.

4.2. Membrangestützte Photokatalyse

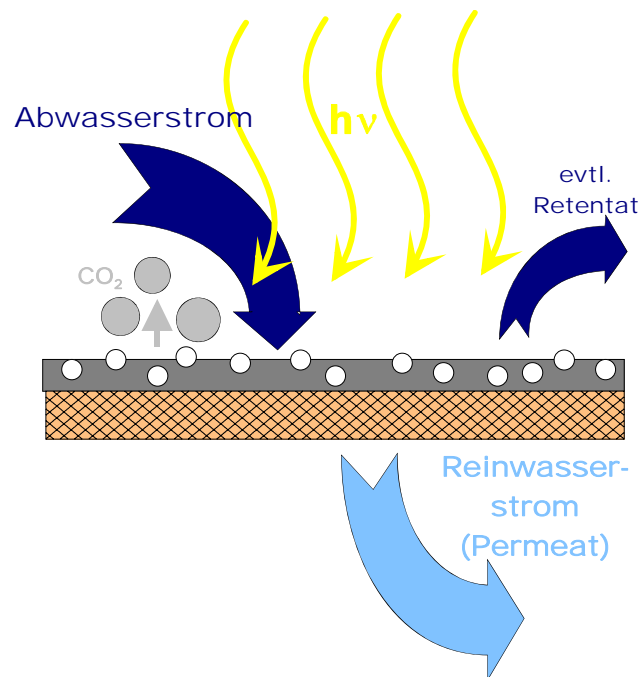


Abb. 2: Schematisches Funktionsprinzip der dotierten Membran

Zur Umgehung der genannten Schwierigkeiten wurde der Katalysator in eine organische Mikrofiltrations-Membran eingelagert. Gewählt wurde ein hydrophiles Membranmaterial mit einem hohen Permeat-Fluss, Polyacrylnitril. Es erfolgt ein konvektiver Transport der belasteten Abwässer zum Reaktionsraum, der in oder in unmittelbarer Umgebung der Membranporen zu finden ist. Somit entstehen keine Zonen, die für die Reaktion irrelevant sind und vom Substrat passiert werden können. Das Prinzip dieser Vorgehensweise ist in Abb. 2 dargestellt. Durch die Einbindung in die Polymermatrix der Membran entfällt das Problem der Abtrennung. Außerdem ermöglicht diese Art der Reaktionsführung eine vergleichsweise einfache Modulkonstruktion mit definierten Schichtdicken und kontrollierter Strömungsführung. Die Herstellung dieser dotierten Membranen erfolgt analog der üblichen Membranproduktion durch Nassfällung; die Katalysatorpartikel werden vor der Polymerisierung unter das Monomer gemischt. Die Membranen sind somit einfach und preisgünstig herzustellen. Als Katalysator wurde hauptsächlich das Titandioxid der Firma Degussa, Produktname Degussa P25, eingesetzt. Zu Vergleichszwecken kam auch ein Produkt der Sachtleben Chemie, Hombikat UV 100, zum Einsatz. Diese Produkte bestehen aus etwa 70 % Anatas und 30 % Rutil, wobei die Beimengung der Rutil-Modifikation nachweislich die Leistungsfähigkeit des Katalysators erhöht. Vermutet wird in diesem Zusammenhang eine stabilisierende Wirkung auf den

angeregten Zustand durch Einbringen des separierten Elektrons in einen energetisch günstigeren Zustand.

Zur Anregung des Katalysators wurden gängige Schwarzlichtröhren eingesetzt, da diese ihr Strahlungsmaximum im Bereich von 340-370 nm emittieren. Dieser Wellenlängenbereich entspricht beim Auftreffen auf dem Halbleiter der notwendigen Anregungsenergie von 3,2 eV, ist also in der Lage, für den gewünschten Elektronen-Shift zu sorgen. Somit sind die eingesetzten 18-W-Schwarzlichtröhren der Firma Philips in der Lage, die Lichtenergie im geforderten Spektrenbereich zur Verfügung zu stellen. Zum Vergleich bei höherer Bestrahlungsintensität wurden außerdem Röhren der Baureihe Philips CLEO Performance mit einer Energieaufnahme von 40 W eingesetzt, die gewöhnlich Anwendung in Solarien finden und daher im nahen UV-Bereich, ähnlich scharf wie die Schwarzlichtröhren, emittieren.

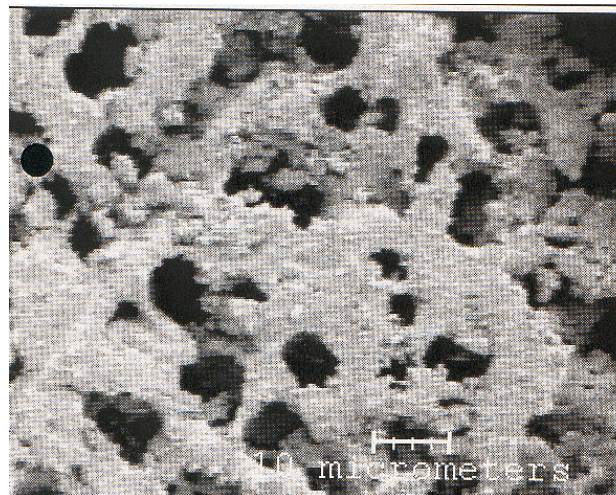


Abb. 3: REM-Aufnahme der dotierten Membran

Durch Belastung über mehrere Wochen konnte der Nachweis erbracht werden, dass die eingesetzten organischen Membranen im Aufbereitungs-Betrieb stabil sind und durch die im Membranvolumen stattfindenden Oxidationsprozesse nicht angegriffen werden. Abb. 3 zeigt eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer dotierten Membran nach einer Betriebsdauer von mehreren Wochen. In den Poren ist der aktivierbare Photokatalysator zu erkennen.

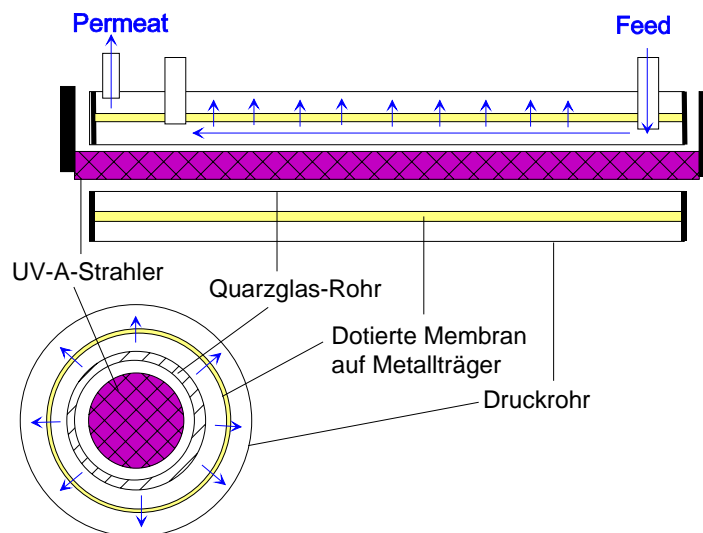


Abb. 4: schematischer Aufbau eines Rohrmoduls

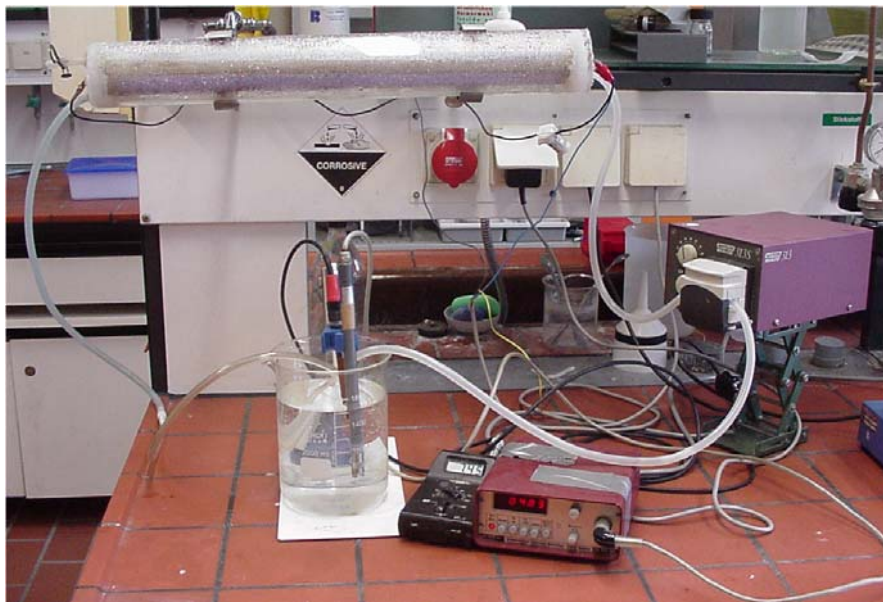


Abb. 5: Versuchsaufbau mit Rohrmodul

Die Membranen wurden in mehreren Modul-Bauformen getestet. Als effektivste und sinnvollste Bauform hat sich dabei ein Rohrmodul herausgestellt, bei dem die Membran konzentrisch in geringem Abstand um die Strahlungsquelle angeordnet ist, getrennt durch UV-durchlässiges Glas. Das zu behandelnde Abwasser wird von der Innenseite über die Membran geleitet und unterliegt an der Membran-Oberfläche dem Oxidationsprozess. Längs der inneren Achse dieses Moduls kann auch ein Retentat-Strom entfernt werden, während das behandelte Abwasser durch die Membran nach außen abströmt. Das für die Untersuchungen benutzte Membranmodul hatte eine Länge von 600 mm, die röhrenförmig angeordnete Membran hatte einen Innendurchmesser von etwa 50 mm, woraus eine bestrahlte Membranfläche von 92700 mm^2 resultiert. Das zu behandelnde Abwasser wurde im 2-1-

Maßstab vorgelegt und mit einer Schlauchpumpe (feedseitiger Druck etwa 1 bar) über die Membran zirkuliert. Abb. 4 stellt den schematischen Aufbau eines Rohrmoduls dar.

4.3. Test der Membranen mittels synthetischer Abwässer

Die Leistungsfähigkeit der katalysator-dotierten Membranen wurde zunächst an Abwässern mit gelöster Organik getestet. Als Modell-Belastungen wurden aromatische Verbindungen wie Kaliumhydrogenphthalat und 4-Chlorphenol eingesetzt, da diese aufgrund ihrer chemischen Natur einen „harten“, schwer abbaubaren organischen Kohlenstoffgehalt bilden. Lösungen dieser Komponenten mit unterschiedlichen Konzentrationen wurden unter unterschiedlichen Bedingungen in den beschriebenen Membran-Systemen behandelt und der Abbau über Messung der photometrischen Absorption sowie durch die Bestimmung des totalen Kohlenstoffgehaltes verfolgt. Beispielfhaft sollen hier vor allem die Ergebnisse mit 4-Chlorphenol dargestellt werden. Die Ausgangskonzentration der organischen Belastungen wurde standardmäßig zu 100 mg/l gesetzt. Der Abbau der 4-Chlorphenol-Konzentration konnte vollständig durch Detektion mit Hochleistungs-Flüssig-Chromatographie (HPLC) verfolgt werden. Dieses Verfahren erlaubt auch die Verfolgung der Entstehung und des Abbaus der primären Zwischenprodukte, als welches beim 4-Chlorphenol vor allem Hydrochinon zu nennen ist.

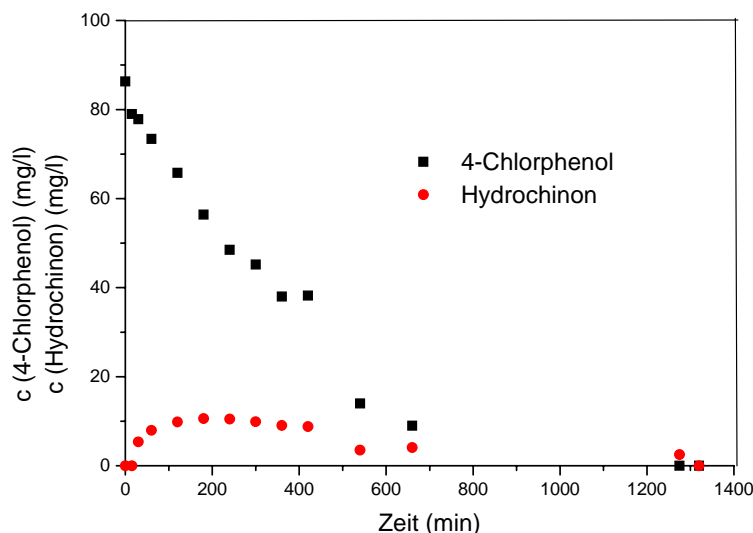


Abb. 6: Abbau von 4-Chlorphenol

Über ein Rohrmodul der zuvor beschriebenen Bauform wurden etwa 1,5 l der 4-Chlorphenol-Lösung im Kreislauf zirkuliert. Hier konnte eine Reduktion sowohl des 4-Chlorphenols als auch des Hydrochinons unter die 10-mg/l-Grenze innerhalb von 800 min

beobachtet werden. Abb. 6 zeigt den Abbau des 4-Chlorphenol sowie des genannten Intermediats Hydrochinon.

Der Gesamt-Kohlenstoffgehalt dieser Lösung ist in derselben Zeit um mehr als 75 % reduziert worden. Somit konnte sichergestellt werden, dass keine Akkumulation stabiler Intermediate auftreten und die gesamte organische Materie zu Kohlendioxid, Wasser und Chlorid abgebaut wird (Abb. 7).

Die Photonenausbeute während dieser Zeit, welche den Anteil der von der Strahlungsquelle emittierten Photonen angibt, der tatsächlich zur Oxidation führt, konnte im Durchschnitt zu $\Phi = 7,0 \%$ bestimmt werden. In der Literatur werden zur Oxidation organischer Belastungen mit Suspensionen oder immobilisiertem Katalysator Photonen-Effizienzen von 1-3 % angegeben [5,6,7]. Die leistungsbezogene Reaktionsgeschwindigkeit für den 4-Chlorphenol-Abbau innerhalb der ersten Stunde betrug $139,3 \mu\text{mol}/\text{min kW}$, während beim Abbau derselben Verbindung über einer Halbleiter-Schicht auf einem anorganischen Träger ein Wert von $8,0 \mu\text{mol}/\text{min kW}$ nicht überschritten wurde [8]. Tabelle 1 stellt den erreichten leistungsbezogenen Anfangs-Abbaugeschwindigkeiten im Membran-Modul vergleichbare Werte aus der Literatur gegenüber.

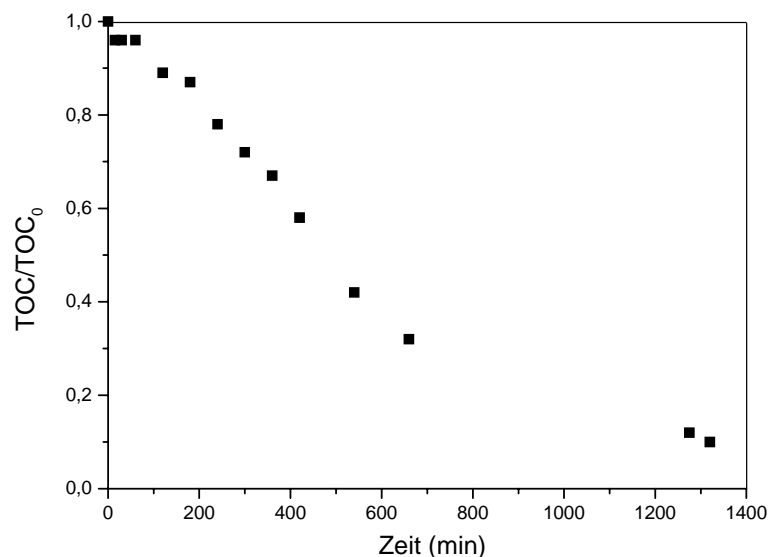


Abb. 7: Kohlenstoffreduzierung beim photokatalytischen 4-Chlorphenol-Abbau

Als Verbesserungs- und Variations-Parameter für den Abbau sowie die Aufklärung der Vorgänge an der katalytischen Membran wurden Variationen des pH-Wertes, der Ausgangskonzentration der Belastung, der Sauerstoffkonzentration in der Lösung sowie der

Katalysatorform eingesetzt. Beispielhaft werden einige Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt.

<u>Verbindung</u>	<u>Reaktionstyp</u>	<u>Anfangs-Abbaugeschwindigkeit</u>
<u>Experimentell bestimmte Abbaugeschwindigkeiten</u>		
4-Chlorphenol	Membranreaktor	139,3 $\mu\text{mol} / \text{min kW}$
Kaliumhydrogenphthalat	Membranreaktor	81,7 $\mu\text{mol} / \text{min kW}$
TNT	Membranreaktor	80,8 $\mu\text{mol} / \text{min kW}$
<u>Reaktionsgeschwindigkeiten aus der Literatur</u>		
p-Kresol [9]	Suspension	28,8 $\mu\text{mol} / \text{min kW}$
TNT [10]	Suspension	1,0 $\mu\text{mol} / \text{min kW}$
4-Chlorphenol [8]	Immobilisierung	8,0 $\mu\text{mol} / \text{min kW}$
Anilide [11]	Suspension	2,1 $\mu\text{mol} / \text{min kW}$

Tab. 1: Vergleich von erreichten Abbaugeschwindigkeiten

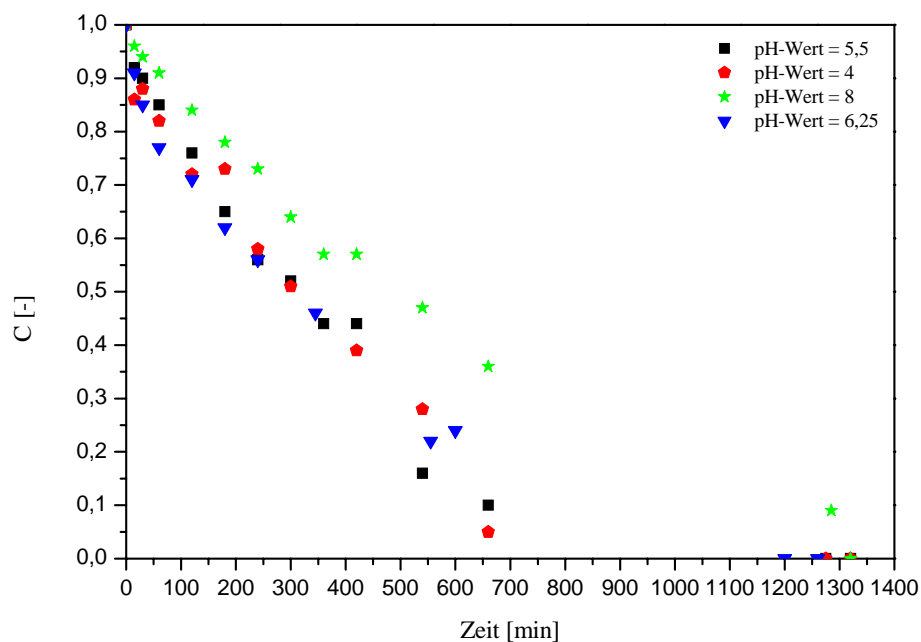


Abb. 8: pH-Abhängigkeit des Abbaus von 4-Chlorphenol

Der Effekt einer pH-Wert-Modifikation liegt vor allem in der Veränderung der Oberflächengruppen des Katalysators (Ti-OH – Gruppen), was in einer veränderten Bereitschaft zur Abspaltung hochreaktiver Hydroxylradikale und Adsorption von

Fremdmolekülen resultiert. In den Abbildungen 8 und 9 ist zu erkennen, dass durch die Umladung dieser Oberflächengruppen eine wesentlich höhere Abbaugeschwindigkeit im sauren Bereich ermittelt werden kann. Oberhalb des pH-Wertes von 6,25, der den durchschnittlichen Nicht-Ladungspunkt der Oberfläche darstellt, ist die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich geringer.

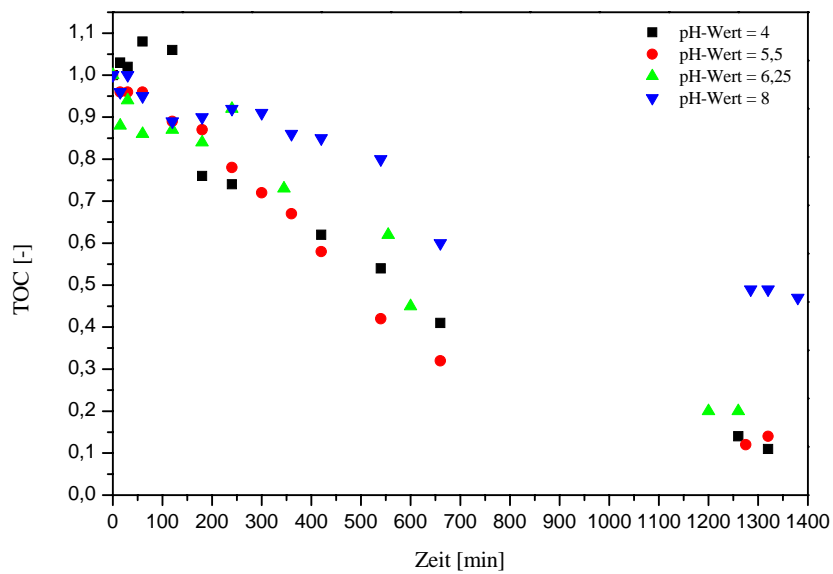


Abb. 9: pH-Abhängigkeit der TOC-Reduktion einer 4-Chlorphenol-Lösung

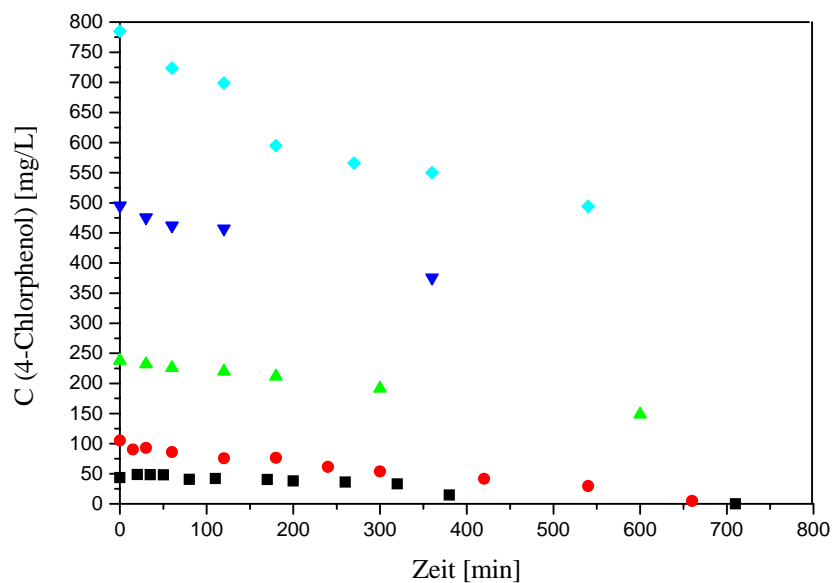


Abb. 10: Vergleich verschiedener Ausgangskonzentrationen

Bei der Veränderung der Ausgangskonzentration geht es darum, die Auswirkung einer Erhöhung der Schadstoffkonzentration auf die Reaktionsmechanismen und damit auf die Reaktionskinetik festzustellen. Es wurden daher Reaktionslösungen mit Startkonzentrationen zwischen 50 mg/l und 800 mg/l eingesetzt. Bei Betrachtung von Abb. 10 zeigt sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit näherungsweise unabhängig von der Ausgangskonzentration ist, die Schadstoffkonzentration im untersuchten Bereich also keine Rolle spielt, bis sehr geringe Konzentrationen durch den Abbau erreicht sind.

Angesichts des eingangs erwähnten Reaktionsmechanismus der photokatalytischen Oxidation spielt neben der Konzentration der abzubauenen Spezies auch die Konzentration an gelöstem Sauerstoff eine wichtige Rolle, da dieser üblicherweise die angeregten Elektronen aus dem Leitungsband entfernt (Abb. 11).

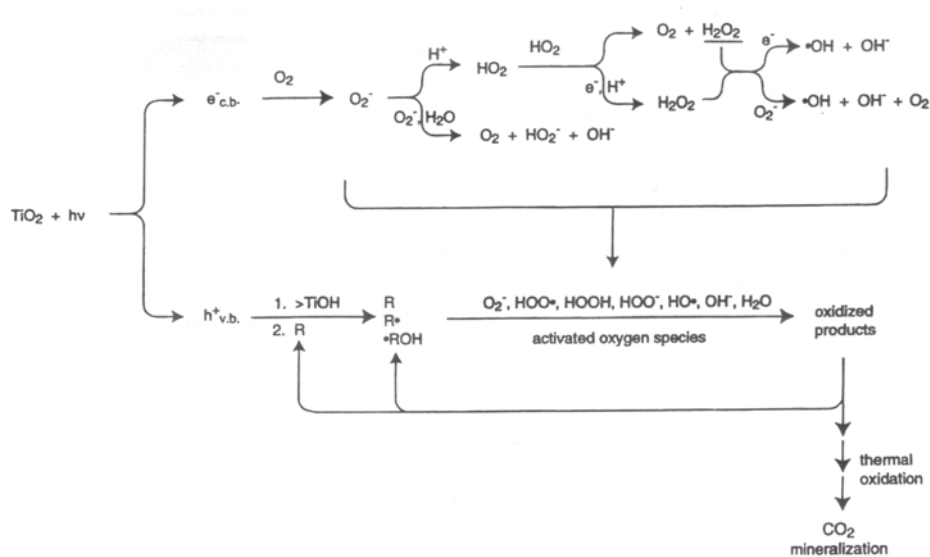


Abb. 11: Reaktionswege beim Abbau organischer Komponenten [7]

Die bisherigen Versuche wurden mit gelöstem Luftsauerstoff vollzogen, dessen Konzentration im System sich nicht ändert, sondern durch die Sättigungskonzentration bestimmt ist. Um den Einfluss des Sauerstoffs nachvollziehen zu können, wurde die durchschnittliche Sauerstoffkonzentration von 7 mg/l O_2 durch Begasung mit Stickstoff um 1 mg/l gesenkt sowie durch Kühlung und zusätzliche Begasung mit Druckluft um 1 mg/l angehoben. Die Ergebnisse sind in Abb. 12 für die Konzentration der Komponente 4-Chlorphenol und in Abb. 13 für den organischen Kohlenstoffgehalt dargestellt.

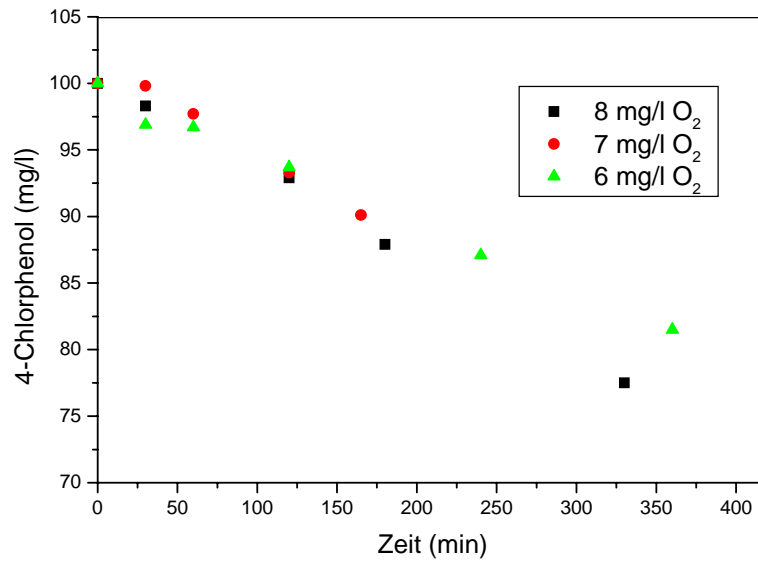


Abb. 12: 4-Chlorphenolabbau bei verschiedenen Sauerstoff-Konzentrationen

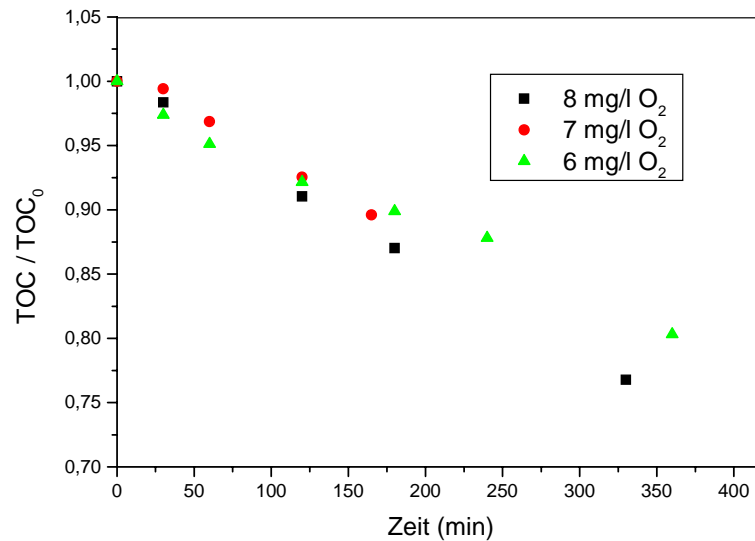


Abb. 13: TOC-Reduktion bei Variation des Sauerstoffgehalts

Die Betrachtung der aufgenommenen Kurven zeigt, dass die Sauerstoffkonzentration nur einen geringen Einfluss auf die Abbauleistung hat. Eine Erhöhung des Sauerstoffanteils um 2 mg/l führt nach 5 Stunden (300 Minuten) Abbauleistung zu 6% mehr abgebautem 4-Chlorphenol.

Inwieweit sich Katalysatorprodukte von verschiedenen Firmen, die diese Verbindung speziell zu den angegebenen Katalyse Zwecken anbieten, unter den gegebenen Umständen unterschiedlich verhalten, ist für das System ebenfalls von Interesse. Eingesetzt wurden die üblichen und meistbenutzten Präparate, Titandioxid P25 von Degussa sowie das Produkt

Hombikat UV 100 der Sachtleben Chemie. Beide wurden in identischen Mengen in einer Polyacrylnitril-Membran immobilisiert. Aus Abb. 14 wird ersichtlich, dass die Modifikation des P25 unter den gegebenen Bedingungen höhere Abbaugeschwindigkeiten erreicht.

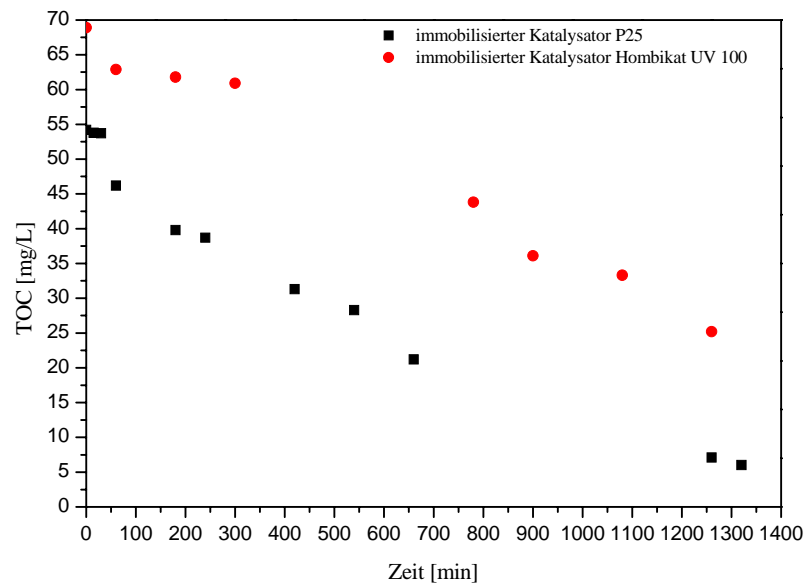


Abb. 14: Vergleich verschiedener Titandioxid-Produkte

4.4. Abbau der gelösten Inhaltsstoffe aus den Leim- und Klebemittelabwässern

Eine direkte Oxidation des Klarlaufes aus der Feststoffabtrennung an der katalysator-dotierten Membran stieß auf Schwierigkeiten. Wie zuvor erwähnt wurde, verändert sich die Zusammensetzung der festen Phase in den Abwässern je nach äußeren Bedingungen, was sehr schnell in der Bildung eines stabilen Filmes (Deckschichten) auf den zur Behandlung eingesetzten Membranen resultierte. Die Abbaugeschwindigkeit des gelösten TOC in den Leim- und Klebemittelabwässern war aus diesem Grund sehr langsam (vgl. Abb. 15). In diesem Abbauversuch wurde das Abwasser 1:10 verdünnt, um eine Verklebung der Membran zu umgehen. Der TOC war nicht deutlicher als um 5 mg/l h abzusenken, obwohl der Abbau einen linearen Verlauf aufwies, was darauf hinweist, dass die gesamte organische Materie oxidiert werden kann und keine stabilen Metabolite zurückbleiben. Abb. 16 zeigt die Membran nach einem Aufbereitungsversuch mit den vorbehandelten Abwässern aus der Leim- und Klebemittelproduktion.

Mit der Zielsetzung einer weitergehenden Entfernung der Feststoffpartikel und der Vermeidung von Deckschichtbildungen im Photokatalysesystem wurde die Eignung eines vorgeschalteten Sandfilters untersucht. Dazu wurde eine Säule mit Quarzsand definierter

Korngröße und Korngrößenverteilung in einer Schichthöhe von 300 mm gefüllt und mit dem Klarlauf der Dekanterbehandlung beaufschlagt. Es stellte sich heraus, dass aufgrund der feinen Beschaffenheit der suspendierten Feststoffe, die teilweise kolloidal gelöst sind, gängige Filterkorngrößen bei weitem zu grob sind und eine Korngröße zwischen 0,2 und 0,05 mm eingesetzt werden musste, um einen ausreichenden Rückhalteeffekt zu bewirken. Im Bereich dieser Korngrößen war jedoch ein erheblicher Vordruck für eine praxisgerechte Durchströmung des Sandfilters erforderlich. Zudem war auch dieser Filter innerhalb weniger Minuten verklebt und mit einer vertretbaren Pumpenleistung nicht mehr passierbar.

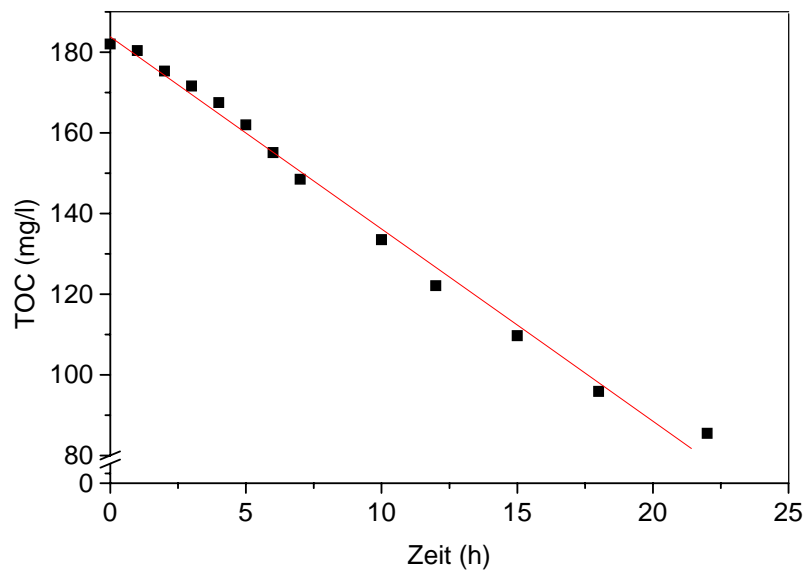


Abb. 15: Abbau des TOC von Leim- und Klebemittelabwässern nach Feststoffentfernung



Abb. 16: Membran nach Aufbereitung der realen Abwässer (mit Ausschnittsvergrößerung)

5. Adsorption und Filtration der Fest- und Gelöststoffe

5.1. Adsorption und Filtration an Aktivkohle



Abb. 17: Säule zur Aktivkohle-Adsorption

Als Alternative zu einer chemischen Oxidation der gelösten organischen Materie wurde die Adsorption der Organik an Aktivkohle untersucht, um unabhängig von wechselndem Fest- und Gelöststoffzustand zu sein. Darüber hinaus bietet dieses Verfahren noch die Möglichkeit eines Filtrationseffektes bezogen auf die verbliebene anorganische Feststoff-Fracht.

Aktivkohle der Firma Chemviron Carbon wurde in zwei verschiedenen Formen eingesetzt: zum Einen fein gemahlen als Suspension im Rührkesselreaktor, um die reine Adsorptionswirkung der Aktivkohle zu evaluieren, zum Anderen als grobkörnige Filterpackung in eine Durchfluss-Säule, wobei auch der Filtrations-Effekt eine Rolle spielen sollte. Eingesetzt wurde der Dekanter-Ablauf aus dem ersten Untersuchungs-Teil ohne nachfolgende Flotation.

Die Adsorptionsversuche im Rührkessel führten bei einer Aktivkohlezugabe = 50 g/l zu einer nahezu vollständigen Reduktion des TOC-Gehaltes (Abb. 18) bei einem verbleibenden Feststoff-Anteil von ca. 1,8 g/l, welcher der durch die Glühprobe als dem anorganischen Teil der Belastung identifizierten Fraktion entspricht (Abb. 19). Filtration

dieses Abwasserstromes über eine gepackte Säule von 50 bzw. 100 cm Länge lieferte ähnliche Ergebnisse; der verbliebene Feststoffanteil betrug weniger als 2,0 g/l und dürfte sich aus den anorganischen Bestandteilen der Absolut-Belastung zusammensetzen. Der TOC-Gehalt dieser Versuche war wieder im Rahmen der Messgenauigkeit unbedeutend. Zu lösen im Zusammenhang mit dieser Behandlungsweise wäre das Problem der sicheren Entkeimung des geklärten Abwassers, welche durch eine zusätzliche Stufe gewährleistet werden müsste. Anzumerken ist noch, dass die Bestimmung der Feststoff-Masse durch Eindampfen erfolgte, da Filterpapiere von den Abwässern regelmäßig verklebt wurden und eine Filtration somit nicht möglich war. Bei den geklärten Abwässern wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit dasselbe Verfahren angewendet.

Abb. 20 stellt die Berechnung zur Auslegung eines Aktivkohle-Adsorbers dar. Hier wird die maximal erreichbare Beladung der Aktivkohle in Abhängigkeit des TOC in Lösung zugrundegelegt, um durch Extrapolation auf den tatsächlich vorhandenen TOC in den aufgereinigten Abwässern ermitteln zu können, welche spezifische Menge Aktivkohle benötigt wird. Hier konnte durch lineare Regression auf eine Menge von 3 kg Aktivkohle pro m^3 aufzubereitenden Abwassers geschlossen werden.

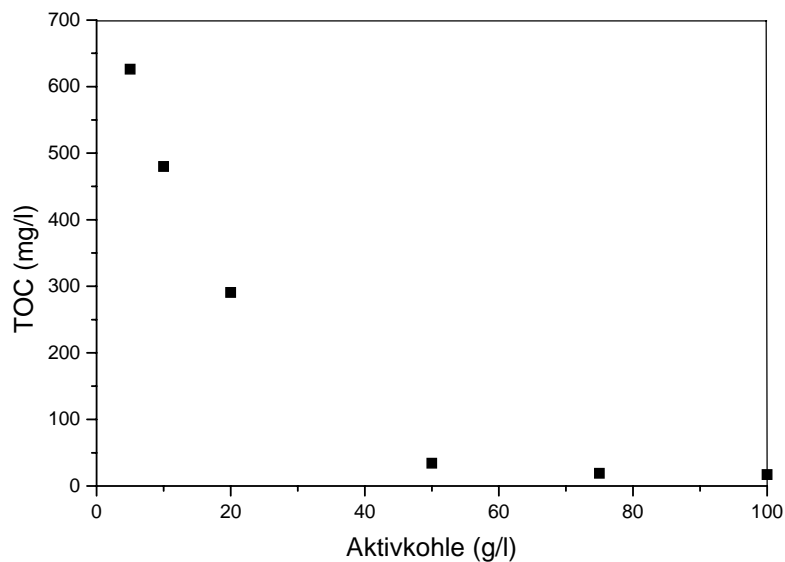


Abb. 18: Absenkung des TOC in Abhängigkeit von der Aktivkohlezugabe

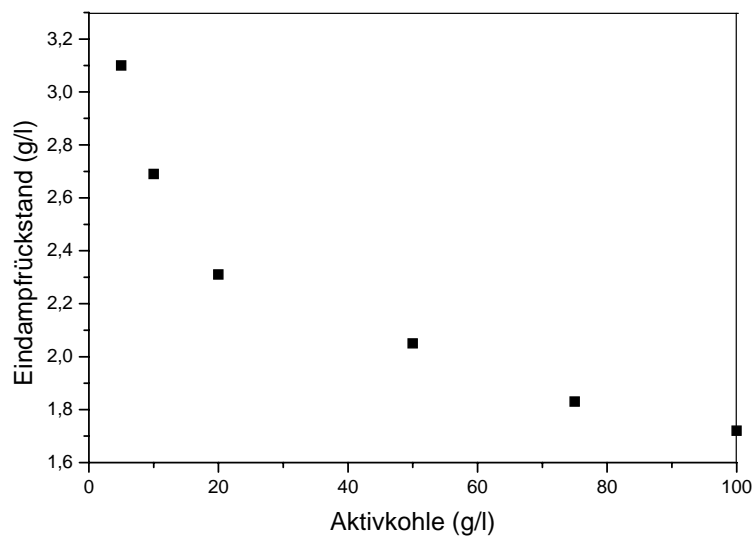


Abb. 19: Abhängigkeit des Eindampfrückstandes von der Aktivkohlezugabe

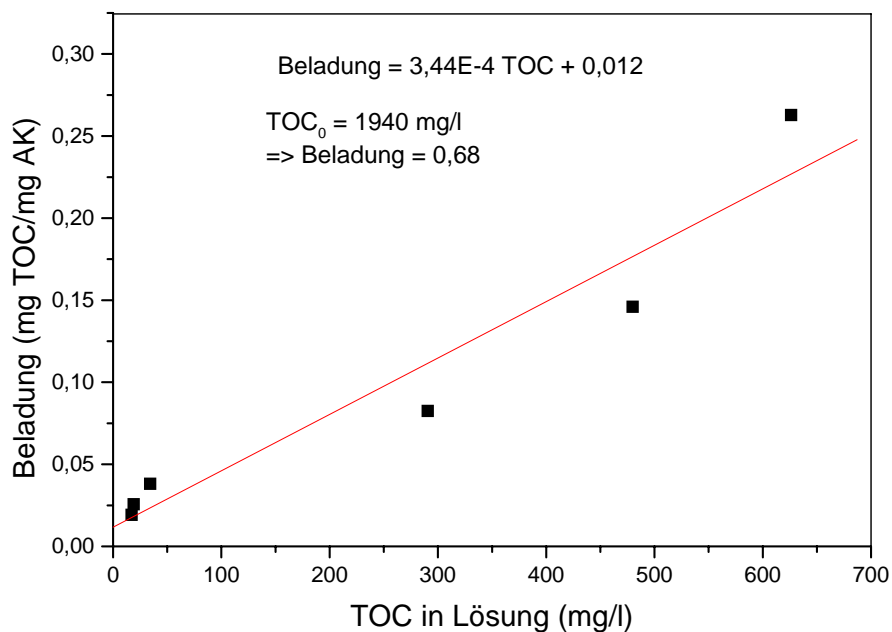


Abb. 20: Beladung in Abhängigkeit des gelösten TOC

5.2. Adsorption und Filtration an Braunkohle

Alternativ zur Aktivkohle wurden Adsorptionsversuche an vergleichsweise kostengünstigerer Braunkohle durchgeführt. Hierzu wurden sowohl Rohfeinkohle, wie sie bergmännisch abgebaut wird, als auch verkockte Braunkohle, der Feinkoks, von der Firma RWE Rheinbraun, eingesetzt. Die Abbildungen 21 und 22 zeigen die Verminderung des TOC in den vorgereinigten Abwasserströmen nach einer Behandlung mit der Rohfeinkohle und dem Feinkoks.

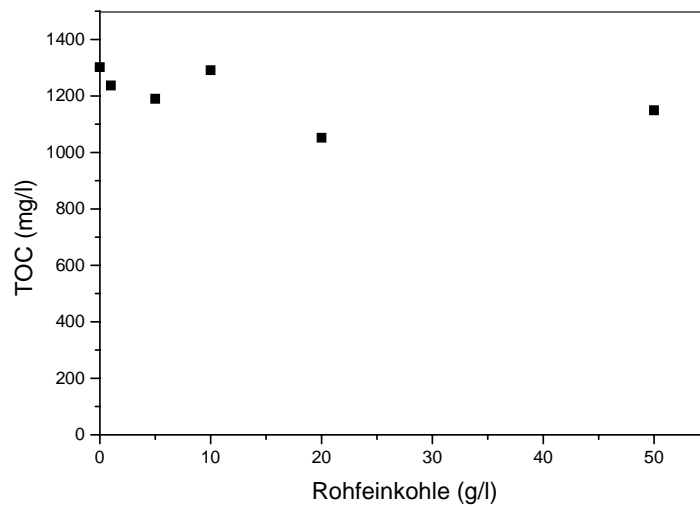


Abb. 21: Adsorption des TOC an Rohfeinkohle

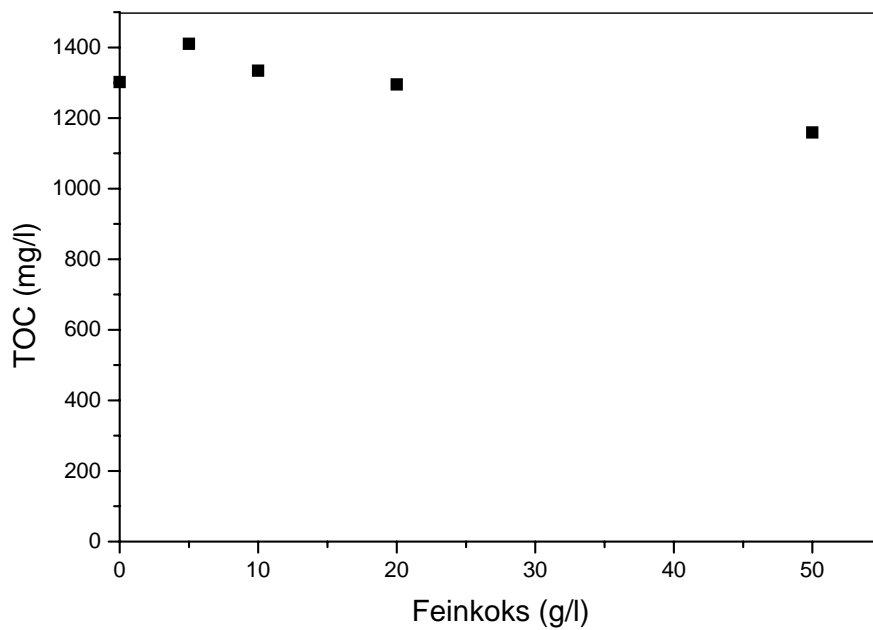


Abb. 22: Adsorption des TOC an Feinkoks

Die beiden Abbildungen zeigen, dass die Affinität des TOC der vorgereinigten Leim- und Klebemittelabwässer zu den verkokten oder nicht verkokten Braunkohlederivaten sehr gering ist. Diese Art der Reinigung stellt also keine Alternative zu den zuvor dargestellten Verfahren dar.

6. Wirtschaftlichkeitsrechnung

Auf der Grundlage der ermittelten Daten wurde eine Wirtschaftlichkeitsrechnung für eine Aufbereitungsanlage erstellt, die eine Abtrennung der festen Bestandteile und eine adsorptive Entfernung der gelösten Organik beinhaltet.

Kostenpunkt	Spezifische Kosten
Kapitaldienst Anlagentechnik - Abschreibungsdauer: 8 Jahre - Zinssatz: 8%	13,00 €/m ³
Kapitaldienst Bautechnik - Abschreibungsdauer: 10 Jahre - Zinssatz: 8%	0,75 €/m ³
Versicherungskosten (0,5% der Investitionssumme)	0,40 €/m ³
Wartungs- und Reparaturkosten - 3,0% der Investkosten für Anlagentechnik - 1,0 % der Investkosten für Bautechnik	2,30 €/m ³
Personalkosten (4,0 h/d à 15,00 €/h)	3,00 €/m ³
Kosten für Betriebsmittel (Aktivkohle, Fällungsmittel, Flockungsmittel,...)	11,20 €/m ³
Kosten für elektrische Energie (Energiepreis: 0,10 €/kWh)	2,15 €/m ³
Kosten für die Feststoffentsorgung (spezifische Entsorgungskosten: 100 €/t)	17,20 €/m ³
Kalkulierte Gesamtkosten	50,00 €/m³ inkl. Kapitaldienst 36,25 €/m³ ohne Kapitaldienst

Tab. 2: Wirtschaftlichkeitsrechnung für ein zweistufiges Verfahren

7. Literatur

- [1] Versuchsberichte Fa. JOWAT, Lobers & Frank, persönliche Mitteilung
- [2] Ergebnisbericht zur Aufbereitung von Leim- und Klebemittelabwässern – Teil 1: Abtrennung der festen Bestandteile (2000).
- [3] Ollis, D.F., & Al-Ekabi, H., Ed. (1993). *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Amsterdam: Elsevier.
- [4] Institut für Solarenergieforschung GmbH (1997). *Tätigkeitsbericht 1997*. 16-18.
- [5] Bideau, M., Claudel, B., Dubien, C., Faure, L., & Kazouan, H. (1995). On the "immobilization" of titanium dioxide in the photocatalytic oxidation of spent waters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 91, 137-144.
- [6] Peill, N.J., & Hoffmann, M.R. (1995). Development and Optimization of a TiO₂-Coated Fiber-Optic Cable Reactor: Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol. *Environmental Science & Technology*, 29, 2974-2981.
- [7] Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., & Bahnemann, D.W. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95, 69-96.
- [8] Vinodgopal, K., Stafford, U., Gray, K.A., & Kamat, P.V. (1994). Electrochemically Assisted Photocatalysis. *The Journal of Physical Chemistry*, 98, 6797-6803.
- [9] Brezová, V., Brandsteterová, E., Ceppan, M., & Pies, J. (1993). Photocatalytic Oxidation of p-Cresol in Aqueous Titanium Dioxide Suspension. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 58, 1285-1293.
- [10] Wang, Z., & Kutal, C. (1995). Photocatalytic Mineralization of 2,4,6-Trinitrotoluene in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide. *Chemosphere*, 30, 1125-1136.
- [11] Sturini, M., Fasani, E., Prandi, C., & Albani, A. (1997). Titanium Dioxide-Photocatalysed Degradation of some Anilides. *Chemosphere*, 35, 931-937.

[12] Kleine, J.; Peinemann, K.-V.; Schuster, C., & Warnecke, H.-J. (2002). Multifunctional system for treatment of wastewaters from adhesive-producing industries: Separation of solids and oxidation of dissolved pollutants using doted microfiltration membranes. *Chemical Engineering Science*, 57, 1661-1664.