Ozon zur Desodorierung von Abgasen aus kommunalen Kläranlagen (ARA)

Autor(en): **Kyas, A. / Dyer-Smith, P. / Darpin, C.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizer Ingenieur und Architekt**

Band (Jahr): **106 (1988)**

Heft 16

PDF erstellt am: **29.03.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-85689

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Die Ringflüssigkeit in der Pumpe stellt dabei das auskondensierte Lösemittel dar.

Hier liegt ebenfalls ein geschlossener Kreislauf vor, sodass kein Lösungsmittel ins Abwasser gelangt, sondern durch eine automatische Entnahmeeinrichtung ausgeschleust und zurückgewonnen wird. Bei Flüssigkeitsgemischen kann der Ringflüssigkeitsbehälter als Dekanter konzipiert werden. Die leichter flüchtige Phase wird jeweils entnommen.

Die Pumpe mit Kondensator und Wärmetauscher ist als komplette Anlage in verschiedenen Grössen auf dem Markt.

Beim Entlasten der Nutsche könnte der entweichende lösungsbeladene Gasstrom (Bild 12) in einem Kompressor verdichtet, in einem Kondensator sodann bei hohem Druck Lösungsmittel auskondensiert und schliesslich das Gasvolumen in einem Druckbehälter gespeichert werden [4]. Zum wiederholten Abdrücken der Suspension wird das Gasvolumen wieder auf die Nutsche gegeben.

Schlussfolgerung

Es hat sich gezeigt, dass durch eine systematische Überarbeitung von bestehenden verfahrenstechnischen Operationen, hinsichtlich Emissionsminderung, mit verhältnismässig geringem Aufwand Lösungsmittelverluste bis zu 70% reduziert werden können. Neben den zurückgewonnenen Lösungsmitteln ist dadurch im Einzelfall eine erhebliche Betriebskosteneinsparung durch den reduzierten Inertgasverbrauch erreichbar.

Eventuell notwendige prozessnachgeschaltete Abgasreinigungsanlagen können dadurch kostengünstiger konzipiert werden.

Als Ideallösung zur Verhinderung von Lösungsmittelverlusten bieten sich allenfalls geschlossene Systeme an. Sofern diese realisierbar sind, wird bei niedrigen Investitions- und Betriebskosten der effektivste Beitrag im Sinne von umweltgerechten Produktionsprozessen geliefert.

Literatur

[1] *Schaaf R.:* Lösungsmittelemissionen und ihre Auswirkung auf die Umwelt, wlb, 3, S. 36/38 (1984)

[2] *ZSA-Bericht, 0586, 11.145 XX. 32, H. Mühleisen:* Lokalisierung der Lösungsmittelemissionen, Apparate- und Quellenabluft CPPS, Bau 145 (1986) (Sandoz intern)

[3] *VT-Bericht, 9330/86/005, G. Hauk:* Lösungsmittelemissionen aus Zentrifugen (1986) (Sandoz intern)

[4] *VT-Bericht, 9330/86/66, A. Lagnaz:* Konzept zur primärseitigen Abluftsanierung Bau 935 (1986) (Sandoz intern)

[5] *Köblitz R., Bergauer G.; Körblein G., Ehrhardt L.* Einsatz einer Rückgewinnungsanlage für Lösungsmittel beim Filmcoating, Ind. 44, 11, 1161/1165 (1982)

Adresse des Verfassers: Dr. *G. Hauk*, Engineering VT, Sandoz, Basel.

Ozon zur Desodorierung von Abgasen aus kommunalen Kläranlagen (ARA)

Beim Betreiben von Abwasserreinigungsanlagen muss der Problematik der Geruchsemissionen vermehrt Rechnung getragen werden. Eine der zahlreichen Möglichkeiten dazu ist die chemische Oxidation der Geruchskomponenten mit Ozon. Für dieses Verfahren wurden mit Versuchen an einer mobilen Pilotanlage gesicherte Auslegungsgrundlagen erarbeitet, in einer zweiten Versuchsphase in einer ARA erhärtet und in danach ausgeführten grosstechnischen Anlagen in der praktischen Anwendung bestätigt.

Einleitung

Die Problematik der Geruchsemissionen aus Kläranlagen findet zunehmend Beachtung. Eine in der BRD vom Institut für Siedlungswasserwirtschaft durchgeführte Umfrage unter 103 Betreibern von Kläranlagen ergab: 78% der Befragten sind der Ansicht, dass die Probleme, die infolge Geruchsemissionen auf die Betreiber zukommen, in Zukunft eher zunehmen werden; 19% meinen, es verändere sich nichts, und nur 3% glauben, sie werden abnehmen [1]. Die Ursachen für das verschärfte Problembewusstsein sind zu sehen bei:

VON DR. A. KYAS,
P. DYER-SMITH,
C. DARPIN,
BADEN

- steigender Belastung der Abwasserreinigungsanlagen,
- Aneinanderrücken von Bebauung und Kläranlage,
- sinkender Toleranzgrenze bei der Bevölkerung.

Neben Kläranlage sind als bedeutende Geruchsemittenten zu erwähnen:

- Intensivtierhaltung, - Tierkörperverwertungsanstalten,
- Gerbereibetriebe, - chemische Industrie, - Lebensmittelindustrie.

In der schweizerischen Luftreinhalteverordnung von 1985 heisst es: «Diese Verordnung soll Menschen, Tiere, Pflanzen, ihre Lebensgemeinschaften und Lebensräume sowie den Boden vor schädlichen oder lästigen Luftverunreinigungen schützen. Steht fest oder ist zu erwarten, dass übermässige Immissionen auftreten, so erstellt die Behörde einen Plan der Massnahmen, die zur Verhinderung oder Beseitigung der übermässigen Immissionen nötig sind (Massnahmenplan).» [2].

Eine der zahlreichen Möglichkeiten die Geruchsemissionen zu beseitigen, ist die chemische Oxidation der Geruchskomponenten mit Ozon.

Das Ozon ist ein gewinkeltes, diamagnetisches aus drei Sauerstoffatomen aufgebautes Molekül. Sein Normalpotential beträgt +2,07 V und wird nur noch durch Fluor und einigen kurzlebigen Radikalen wie OH° übertroffen. Hergestellt wird Ozon aus Sauerstoff oder Luft in einer stillen elektrischen Entladung. Die erzeugten Ozonkonzentrationen liegen zwischen 2 und 7% in Sauerstoff bzw. 1 und 3,5% in Luft. Als eines der stärksten Oxidationsmittel greift Ozon die meisten Verbindungen an. Im Gegensatz zur Chlor entstehen dabei keine toxischen chlororganischen Verbindungen, sondern biologisch leicht abbaubare Oxidationsprodukte, so dass das anfallende Abwasser keine zusätzliche Belastung der ARA verursacht. Durch die Erzeugung vor Ort entfallen jegliche Transport- und Lagerprobleme.

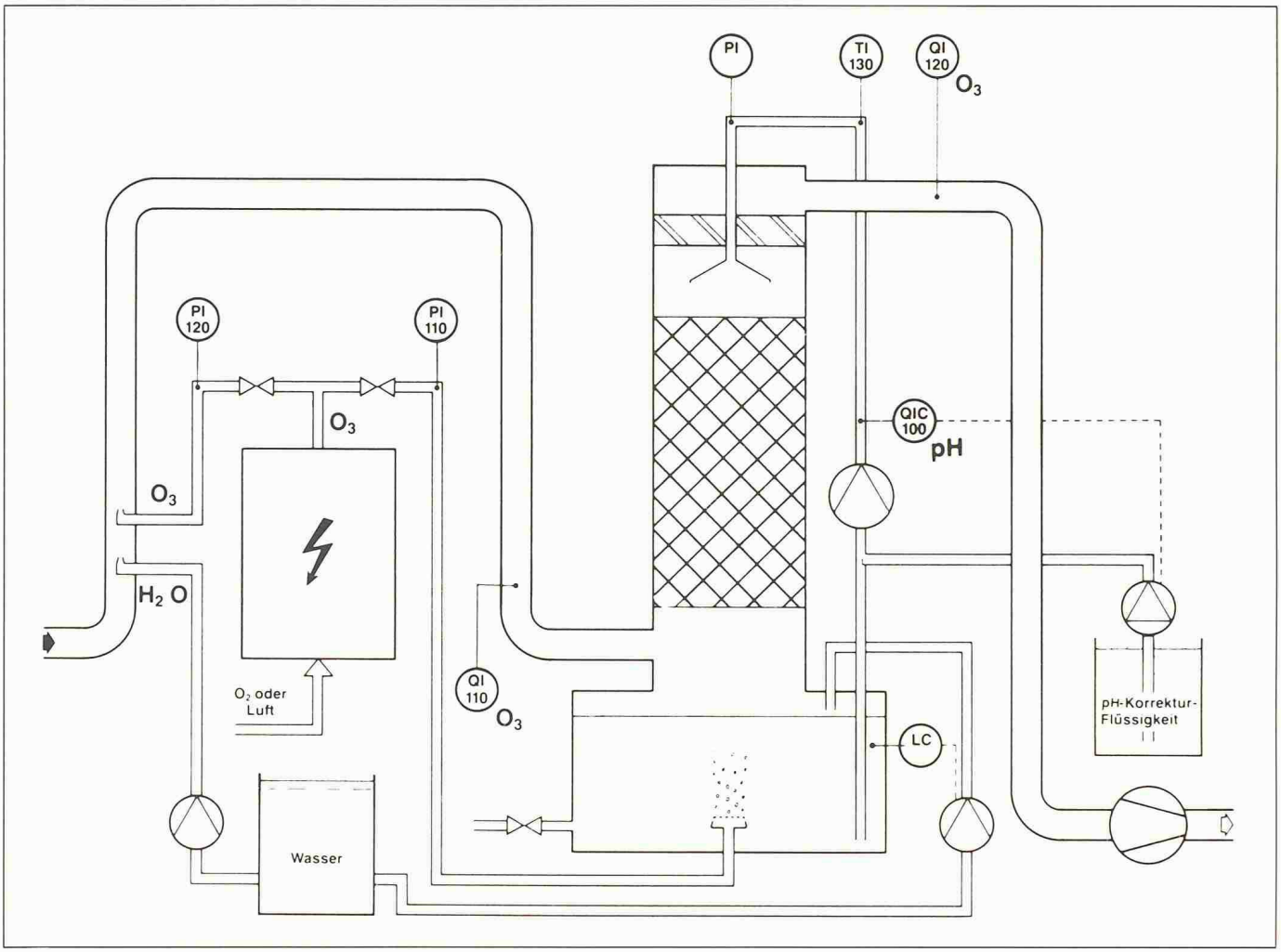


Bild 1. Schema der Pilotanlage zur Desodorierung von Abgasen mit Ozon

Versuchsbeschreibung

Um gesicherte Auslegungsgrundlagen zu erhalten, wurden mit einer mobilen Pilotanlage Versuche durchgeführt. Die Hauptkomponenten der einstufig arbeitenden Anlage (Bild 1) sind:

- Gegenstromwäscher mit einer Füllkörperpackung, die einen innigen Kontakt zwischen dem Waschwasserfilm und dem aufsteigenden ozonhaltigen Abluftstrom und die damit den Ablauf der chemischen Reaktion an der Grenzfläche gewährleistet.
- Kontaktbecken, in das soviel ozonhaltiges Gas eingeleitet wird, dass am Ausgang der Anlage noch Ozon in der behandelten Abluft gemessen werden kann. In dem Becken wird die Oxidation von absorbierten Geruchsstoffen vervollständigt.
- Pumpe zur Zirkulation des Waschwassers,
- Behälter mit pH-Korrekturflüssigkeit,
- Ventilator mit einer Leistung von 140...800 m³/h,
- Ozongenerator, Leistung max. 60 g/h bei Luft als Speisegas.

Das ozonhaltige Gas kann entweder in den Abluftstrom oder in die Waschflüssigkeit eingeleitet werden.

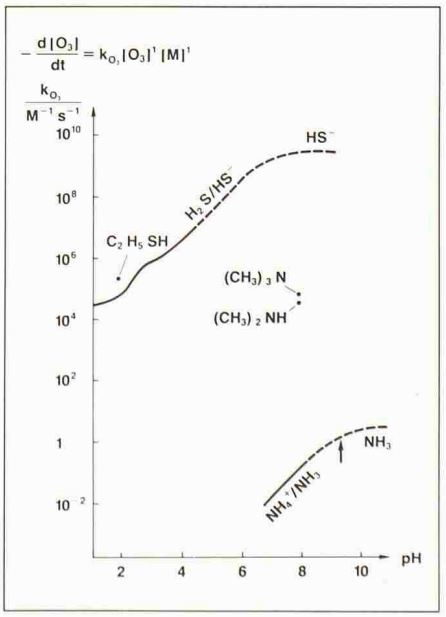
Versuchsergebnisse und Diskussion

Modellversuche

Die Zuverlässigkeit des Anlagenkonzeptes wurde zuerst über den Abbau der für Kläranlagen typischen Osmogene Schwefelwasserstoff und Trimethylamin nachgewiesen. Die schwefel- und stickstoffhaltigen Geruchsstoffe entstehen durch den bakteriellen Abbau organischer Abwasserinhaltsstoffe.
Als Zielkriterium für die Vorversuche haben wir uns den maximalen Abbau der beiden Osmogene bei geringsten Restozonkonzentrationen in der gereinigten Abluft gesetzt. Es wurden die Betriebsparameter: pH-Wert der Waschflüssigkeit, Berieselungsdichte, Abluftdurchsatz und die notwendige Ozondosis variert.

Hoigné [4] hat festgestellt, dass die Geschwindigkeitskonstante k_{03} für die Reaktion zwischen Ozon und Schwefelwasserstoff oberhalb des pH 8,2 unverändert bei $3*10^9\ M^{-1}s^{-1}$ bleibt, Bild 2. Es handelt sich um eine sehr schnelle Reaktion, die damit allein durch den

Bild 2. Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen zwischen Ozon und Geruchskomponenten in Abhängigkeit vom pH-Wert (nach J. Hoigné)



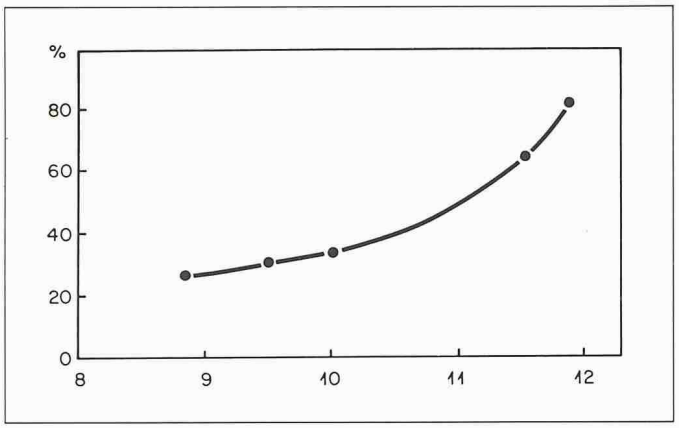


Bild 3. Zersetzung von Ozon im Gaswäscher in Abhängigkeit vom pH-Wert der Waschflüssigkeit

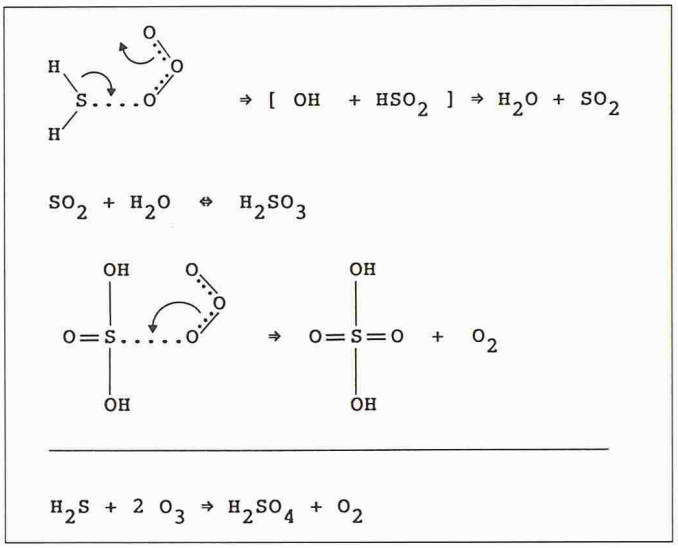


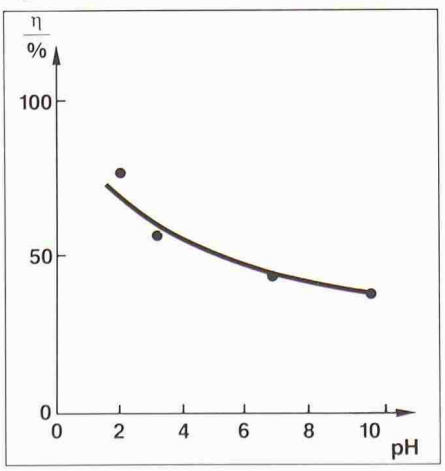
Bild 4. Mechanismus der Reaktion zwischen H_2S und Ozon (nach J. Young)

Stoffübergang von Ozon aus der Gasphase in die wässrige Phase kontrolliert wird. Weiterhin zeigen unsere Experimente, dass bei entsprechenden Betriebsbedingungen mit Ozon als einziger Luftkomponente erst ab pH 10 ein merklicher Ozonzerfall stattfindet, Bild 3. Bei pH 10 verlassen 70% des eingegebenen Ozons unzersetzt den Gaswäscher und bei pH 12 nur noch 20%. Die Menge der umgewälzten Waschflüssigkeit wurde variiert zwischen 1,5 und 6,0 m³/h, der Abluftdurchsatz zwischen 130 und 800 m³/h.

Für die Reaktion zwischen H_2S und Ozon in der wässrigen Phase gibt J. Young [5] den Mechanismus gemäss Bild 4 an.

Zur Oxidation von 1 Mol H_2S werden theoretisch 2 Mol Ozon benötigt, was durch unsere Versuche bestätigt wird. Dabei konnten über 99% H_2S aus der Abluft abgebaut werden. Die Restozonkonzentrationen lagen unter 1 mg/m³ am Ausgang des Wäschers. Die Versuche wurden mit H_2S-Konzentrationen in der Rohluft zwischen 8 und 45 mg/m³ durchgeführt. Das Ozon wurde direkt in das Waschwasser eingeleitet. Gasphasenreaktionen allein führten nicht zu den gesteckten Zielen. Die Absalzung war so gewählt, dass der Sulfatgehalt im Abwasser den gesetzlichen Vorschriften genügte. Der Sulfidgehalt lag deutlich unter 1 g/m³. Hier zeigt sich der grosse Vorteil des Verfahrens gegenüber solchen, die rein mit alkalischer Absorbtion arbeiten und bei denen durch Neutralisation des anfallenden Abwassers erneut H_2S freigesetzt wird.

Bild 5. Abbau der Geruchsintensität als Funktion des pH-Wertes der Waschflüssigkeit



Ausgehend von den für den Abbau von Schwefelwasserstoff festgelegten Betriebsbedingungen, wurden Abbauversuche mit Trimethylamin (TMA) als alleiniger Abluftkomponente durchgeführt. Von den drei möglichen Methylaminen verursacht das TMA die stärkste Geruchsbelästigung (Geruchsschwellenwert (GSW) 4,5 mg/m³[3]). Einen wesentlichen Einfluss auf die Eliminierung von TMA hat die Wahl des richtigen pH-Wertes des Waschmediums. Im sauren Bereich wurde das TMA bei Eingangskonzentrationen von 10 ppm vollständig aus der Abluft beseitigt.

Pilotversuch an ARA

Die zweite Versuchsphase führten wir im kommunalen Teil der ARA Basel (Pro Rheno Betriebs AG) durch, wobei die bereits gewonnenen Erfahrungen die Grundlage für das weitere Vorgehen bildeten. Desodoriert wurde gesammelte Abluft aus dem Bereich Pumpenwerk, Rechen und Sandfang. Der technische Wirkungsgrad des Verfahrens wurde über die sensorische Geruchsbestimmung ermittelt. Die Messungen führte das Inst. für Hygiene und Arbeitsphysiologie der ETH Zürich durch. Bei dieser Methode werden die Geruchsproben soweit verdünnt, bis die menschliche Nase keinen Geruch mehr wahrnimmt. Die Verdünnungszahl bis zur Geruchsschwelle entspricht dem Wert der Geruchsstoffkonzentration mit der Einheit GE/m³(GE Geruchseinheit) [6]. Bei jeder Geruchsprobe wurde eine Gesamtkohlenwasserstoffmessung (TOC) mit einem Flammenionisationsdetektor durchgeführt. Es sollte geprüft werden, ob eine Kontrolle des Prozesses über die einfachere FID-Messung möglich ist.

In dem Wäscher wurde zwischen 130 und 320 m³/h Abluft mit einer Geruchsbelastung zwischen 200 und 1500 GE und einem TOC zwischen 16 und 26 ppm behandelt. Der Desodorierungsgrad wurde wesentlich von dem Gasdurchsatz und dem pH-Wert der Rieselflüssigkeit bestimmt. Im Gegensatz zu den Vorversuchen musste im sauren Bereich gearbeitet werden, um eine wirkungsvolle Geruchsminderung zu erreichen. Der Zusammenhang zwischen der Desodorierung und dem pH-Wert der Waschflüssigkeit ist in Bild 5 dargestellt.

Schwefelwasserstoff konnte in der Rohluft nicht nachgewiesen werden. Der maximal, olfaktometrisch erzielte Wirkungsgrad lag bei 75% bei einer gleichzeitigen Ozonkonzentration unterhalb 1 mg/m³im behandelten Abgas am Ausgang der Anlage. Das Ozon wurde in die Waschflüssigkeit eingeleitet, Gasphasenreaktionen führten zu keinem positiven Ergebnis. Ein Zusammenhang zwischen der Geruchsintensität, dem Geruchsabbau und dem TOC der Abluft konnte nicht hergestellt werden.

Die Versuche ergaben, dass für die Behandlung von 1000 m³/h Abluft folgende Betriebsmittel erforderlich sind:

Ozon	3 bis 10 g/h
Wasser	0,15 bis 0,3 m³/h
Säure (konz. HCl)	1 bis 5 L/h.

Bei der Behandlung von der Abluft aus

den Schlammeindickern mit einer typischen Belastung:

- Schwefelwasserstoff bis 40 ppm,
- Dimethylthioether bis 15 ppm,
- Amine bis 2 ppm
- Geruchsbelastung bis zu 6660 GE,
- TOC 6 bis 45 ppm

wurde unter geeigneten Betriebsbedingungen mit alkalischer Waschflüssigkeit unter Zusatz eines Aktivators ein Wirkungsgrad von 90% erzielt.

Grosstechnische Anlagen

Gestützt auf die ausgedehnten Pilotversuche wurden 9 Abluftreinigungsanlagen mit einer Kapazität von je 1250 bzw. 2500 m^3/h nach Saudiarabien, geliefert. Es handelt sich um einstufige Gegenstromwäscher mit Füllkörpern und Ozon als Oxidationsmittel. Behandelt wird Abluft aus Pumpensümpfen kommunaler Abwässer, die im Zentrum bzw. am Stadtrand gelegen sind. Die Hauptgeruchskomponente der aus den Pumpensümpfen abgesaugten Abluft ist Schwefelwasserstoff in Konzentrationen zwischen 3 und 135 mg/m^3, Alkylamine sind nicht vorhanden. In April betrug die Temperatur der Abluft 29 °C. Der pH-Wert des alkalischen Waschmediums wird über eine Laugendosierung und pH-Regelung konstant gehalten. Jede Anlage ist mit einem Ozongenerator mit Luftaufbereitung ausgestattet. Zur Abfuhr von Wärme, die während der stillen elektrischen Entladung entsteht, wird durch den Generator Kühlwasser geleitet. Ein Kühler gewährleistet die erforderliche Wassertemperatur. Die ozonhaltige Luft wird über Edelstahlleitungen in das Waschwasser eingeleitet. Die Ozonproduktion wird über die Restozonkonzentration (< 1 mg/m^3 am Ausgang des Wäschers gesteuert.

Für die Aufbereitung der Abluft bei vollständigem H_2S-Abbau werden an Betriebsmitteln benötigt:

Strom (Ozonerzeugung, Kühlung, Wasserumwälzung, MSR-Technik):	4–7 kWh
Frischwasser:	0,2–0,4 m^3/h
Lauge als NaOH:	0,1–0,5 kg/h

Literatur

[1] *F. B. Frechen:* VDI-Berichte 561
[2] Luftreinhalte-Verordnung (LRV), 16.12.85
[3] *H. W. Hennig:* Chemiker-Zeitung, 110 Nr. 2 (1986) 63
[4] *J. Hoigné:* Gaz - eaux - eaux usees, 65 no 12 (1985) 773
[5] *J.Y. Young:* Sec. Intern. Symp. on Ozone Techn., Montreal, 1975
[6] *M. Hangartner:* Umweltschutz/Gesundheitstechnik, 1 (1987) 5

Schlussfolgerung

Zur Auslegung von Reinigungsanlagen für Abluft aus Bereichen, die ausserhalb von Kläranlagen oder Abwasserpumpensümpfen liegen, sind entsprechende Pilotversuche notwendig. Hierzu steht die hier beschriebene Pilotanlage zur Verfügung, die je nach Problemstellung durch andere Verfahrensstufen ergänzt wird.

Adresse der Verfasser: Dr. *A. Kyas, P. Dyer-Smith, C. Darpin,* c/o ABB Asea Brown Boveri AG, 5401 Baden.

Elektrochemische Verfahren zur industriellen Schwermetallentsorgung

Konzepte, Apparate und Kosten

Bei vielen technischen Prozessen treten Schwermetallemissionen auf, deren Verminderung und Beseitigung hohe Anforderungen an die Entsorgungsanlagen stellen.
Die Abscheidung dieser toxischen Metalle in konventionellen Kläranlagen, die teilweise in der Vorklärung und in der biologischen Stufe stattfindet, stellt keine befriedigende Lösung, sondern nur eine Verschiebung dieses Problems dar. Die Schwermetalle belasten in der Folge den Klärschlamm bzw. dessen Asche und machen eine weitere Behandlung an diesen Stellen notwendig. Als Schluss daraus ergibt sich die Forderung nach einer speziellen Vorreinigung derartig belasteter Abwässer am Ort ihres Entstehens.
Die Elektrochemie, die zu den ältesten Methoden der chemischen Technik gezählt werden kann, zeigt für diese Aufgabe einen sehr interessanten Lösungsweg auf. Bekanntlich können in elektrochemischen Prozessen Metalle selektiv aus ihren Lösungen abgetrennt werden. Die Frage ist hier, ob diese Technologie für die industrielle Reinigung von Prozessabwässern herangezogen werden kann und inwieweit die Kosten bei diesen Reinigungsprozessen den Entscheid für diese Verfahren auch rechtfertigen.

Einleitung

In vielen Produktionsverfahren der chemischen und insbesondere der metallverarbeitenden Industrie fallen Abwässer an, die Metalle mit teils hoher Toxizität enthalten. Zur Kontrolle dieser Abwasseremissionen haben mehrere Staaten bereits seit einigen Jahren nationale Richtlinien erlassen, die bei der Ableitung dieser Abwässer einzuhalten sind. Daneben existieren diverse internationale und übernationale Vereinbarungen (z. B. Rheinschutzabkommen, EG-Richtlinie), die der Verschmutzung der Fliessgewässer entgegenwirken sollen. In der Tabelle 1 sind beispielsweise die für die Schweiz geltenden gesetzlichen Einleitbestimmungen für einige Schwermetalle zusammengestellt.

VON W. SAMHABER, BASEL

Die Einhaltung dieser gesetzlichen Vorschriften ist für die Industrie, speziell was die Reduzierung dieser Schwermetallemissionen betrifft, mit hohen Kosten verbunden. Es hat sich gezeigt, dass die meisten konventionellen Abwasserreinigungsanlagen diese toxischen Metalle nur ungenügend entfernen bzw. dass sich die abgeschiedenen Metalle im Klärschlamm ansammeln. Daraus erwachsen Probleme bei der Verbrennung des Schlammes. Aus diesen Gründen sind zusätzliche dezentrale Reinigungsanlagen einzurichten, die jedoch zu erheblichen Kostenbelastungen der Produktion und damit zwangsläufig auch zu einer Verminderung der Rentabilität der betroffenen Betriebe führen. Da bekanntlich Umweltschutzanlagen unproduktiv sind, müssen die dafür notwendigen Investitionen so niedrig wie möglich gehalten werden. Neben den Investitionen, die zur Errichtung derartiger Entsorgungsanlagen aufzuwenden sind, nehmen aber auch die Betriebskosten bei der Auswahl der Verfahren eine bedeutende Stellung ein.