

Fortschritt-Berichte VDI

Reihe 15

Umwelttechnik

Dipl.-Ing. Anja Kornmüller,
Berlin

Nr. 231

**Ozonisierung
von höherkernigen
polycyclischen
aromatischen Kohlen-
wasserstoffen in
Öl/Wasser-Emulsionen**

VDI Verlag

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	3
2.1 Entstehung	3
2.2 Stoffeigenschaften und Transformationsreaktionen	4
2.3 Konzentrationen in der Umwelt und Grenzwerte	9
2.4 Verfahren zur Elimination von PAK	10
3 Eigenschaften von Tensiden und Öl/Wasser-Emulsionen	12
4 Ozonisierung	16
4.1 Eigenschaften von Ozon	16
4.2 Reaktionsmechanismen von Ozon mit Wasserinhaltsstoffen	17
4.3 Haupteinflußgrößen der Ozonisierung	23
4.3.1 Ozonlöslichkeit	23
4.3.2 Ionenstärke	25
4.3.3 pH-Wert	25
4.3.4 Temperatur	26
4.3.5 Gelöste organische Stoffe	26
4.4 Filmtheoretische Betrachtung der Ozonisierung in heterogenen Systemen	28
4.5 Formalkinetische Grundlagen von Ozonisierungsreaktionen	33
4.6 Ozonisierung von PAK in Wasser und/oder Lösungsmitteln	35
4.7 Ozonisierung in Gas/Wasser/Lösungsmittel-Systemen	38
4.8 Grundlagen zu weitergehenden Oxidationsverfahren	39
4.9 Kombination der Ozonisierung mit dem biologischen Abbau	41
5 Material und Methoden	43
5.1 Beschreibung der verwendeten Stoffe	43
5.2 Herstellung der synthetischen Öl/Wasser-Emulsionen	43
5.2.1 Rohölsubstanzen und Rohöl	45
5.2.2 Synthetisches und reales Teeröldestillationsabwasser	45
5.2.3 Aufgestockte PAK-haltige Kühlschmieremulsion	46
5.3 Beschreibung der verwendeten Anlagen und Reaktoren	47
5.3.1 Versuchsanlagen für Batch-Versuche zur Ozonisierung	47
5.3.2 Versuchsanlage für kontinuierliche Versuche	48
5.3.3 Schüttelkolben und Reaktoren für biologische Abbauversuche	49
5.4 Meßverfahren	50

5.4.1 Probenahme und Aufbereitung	50
5.4.2 Messung der Modell-PAK	50
5.4.3 Messung von EPA-PAK	50
5.4.4 Messung von Oxidationsprodukten	51
5.4.5 Messung der Dodecankonzentration	51
5.4.6 Messung von Rohöl-/Mineralölbestandteilen	52
5.4.7 Messung des Chemischen Sauerstoffbedarfs	52
5.4.8 Messung des organischen Kohlenstoffes	52
5.4.9 Aufnahme von UV/Vis-Spektren	53
5.4.10 Messung der Biomassekonzentration	53
5.4.11 Bestimmung der Toxizität und der Mutagenität	53
5.4.12 Messung der Oberflächenspannung	54
5.4.13 Trübungsmessungen	54
5.4.14 Messung der Ozonflüssigkonzentration	55
5.4.15 Messung der Redoxspannung	56
5.5 Bestimmung des volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten gasförmig/flüssig	56
5.6 Bilanzierung und Auswertung der Ozonversuche	58
5.7 Bestimmung der Reaktionskinetik	59
5.8 Weitere Berechnungsgrößen	60
6 Ergebnisse und Diskussion	60
6.1 Modellvorstellung zur Ozonisierung von PAK in Öl/Wasser-Emulsionen	60
6.2 Batch-Ozonisierung von höherkernigen PAK in synthetischen Öl/Wasser-Emulsionen	64
6.2.1 Stabilität der Öl/Wasser-Emulsionen und Reproduzierbarkeit der Ozonisierung	64
6.2.2 Selektivität der PAK-Ozonisierung	70
6.2.3 Untersuchungen zu den Stoffübergängen und zur Kinetik der Ozonisierung von BeP und BkF	73
6.2.3.1 Sorptionscharakteristik gasförmig/flüssig	73
6.2.3.2 Einfluß des Stoffüberganges Gas/Wasser von Ozon	78
6.2.3.2.1 Einfluß der Rührerdrehzahl	78
6.2.3.2.2 Einfluß des Gasvolumenstroms	79
6.2.3.2.3 Einfluß der Ozonzugaskonzentration	81
6.2.3.3 Einfluß des Stoffüberganges Öl/Wasser von Ozon	82
6.2.3.4 Stoffübergangscharakteristik an flüssig/flüssig Grenzflächen	86
6.2.3.5 Diffusionseinfluß im Öltröpfchen	88
6.2.3.6 Betrachtungen zum Stoffdurchgang und zum Reaktionsbereich	89

6.2.4 Kinetische Beschreibung der Ozonisierung von BeP und BkF	92
6.2.5 Weitere Haupteinflußgrößen	95
6.2.5.1 Abhängigkeit von der Ionenstärke	95
6.2.5.2 pH-Abhängigkeit	96
6.2.5.3 Einfluß von Scavenger	97
6.2.5.4 Temperaturabhängigkeit	100
6.2.6 Einfluß nichtionischer Emulgatoren	101
6.2.6.1 Einfluß von verschiedenen nichtionischen Emulgatoren	101
6.2.6.2 Einfluß der Emulgatorkonzentration	105
6.2.6.3 Reaktionsbereich beim Emulgator ET5	108
6.2.7 Ozonisierung von nieder- und höherkernigen PAK	109
6.2.7.1 Gegenwart von niederkernigen PAK	109
6.2.7.2 Vergleich zu Perylen	113
6.3 Bildung und weitere Transformation der Oxidationsprodukte von Benzo(e)pyren ..	113
6.3.1 Bildung und Weiteroxidation der BeP-Oxidationsprodukte durch Ozonisierung	114
6.3.2 Bildung und Weiteroxidation der BeP-Oxidationsprodukte durch weitergehende Oxidationsverfahren	116
6.3.2.1 UV und UV/H ₂ O ₂	117
6.3.2.2 Ozon/UV	117
6.3.2.3 Ozon/H ₂ O ₂	117
6.3.3 Transformation der BeP-Oxidationsprodukte	118
6.4 Nachgeschalteter biologischer Abbau von ozonisierten Öl/Wasser-Emulsionen ...	118
6.5 Toxizität und Mutagenität der synthetischen Öl/Wasser-Emulsionen	119
6.6 Ozonisierung von Modell- und realen Abwässern in Batch-Versuchen	121
6.6.1 Synthetische und reale Rohölemulsionen	122
6.6.2 Synthetisches und reales Teeröldestillationsabwasser	123
6.6.3 Aufgestockte PAK-haltige Kühlschmieremulsion	126
6.7 Kontinuierliche PAK-Ozonisierung in synthetischen Öl/Wasser-Emulsionen	127
6.7.1 Chemische und fluiddynamische Einflußgrößen	128
6.7.2 Oxidation von Benzo(e)pyren und seiner Oxidationsprodukte	129
6.7.3 Kontinuierliche Ozonisierung mit nachgeschaltetem biologischen Abbau ...	130
7 Zusammenfassung	131
 Anhang	
Literaturverzeichnis	